



ENTE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,  
L'ENERGIA E L'AMBIENTE

Dipartimento Energia

# CELLE A COMBUSTIBILE AD ELETTROLITA POLIMERICO SOLIDO

L. GIORGI, A. POZIO

Centro Ricerche Casaccia, Roma

RT/ERG/95/05

**Testo pervenuto nel maggio 1995**

**I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA  
rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Ente.**

## SOMMARIO

Le celle a combustibile ad elettrolita polimerico (SPFC) rappresentano un sistema efficiente per la produzione di energia per sistemi di trasporto, per le loro caratteristiche di leggerezza e potenza.

Il presente rapporto riassume lo stato dell'arte di questi sistemi, esaminando le caratteristiche generali degli elettrodi e dei diversi tipi di membrane. Viene inoltre esaminato il bilancio idrico e termico della cella in relazione alle condizioni di lavoro della stessa e l'influenza della pressione e della temperatura sulle prestazioni. Particolare enfasi è stata data alle caratteristiche degli elettrodi ed alle tecniche di preparazione sia degli elettrodi stessi che degli insiemi membrana/elettrodi. Sono state esaminate le problematiche collegate con la cinetica di riduzione dell'ossigeno al catodo in relazione alle tecniche di preparazione degli elettrodi ed alle condizioni operative della cella.

Infine sono stati passati in rassegna i possibili catalizzatori alternativi per l'anodo e il catodo in funzione di una riduzione dell'avvelenamento anodico e di un miglioramento delle prestazioni catodiche.

## ABSTRACT

The solid polymer electrolyte fuel cells (SPFCs) are an efficient system for energy production to be used in electrical vehicles, due to their lightness and power characteristics.

The report summarizes the state of art of such a systems, looking into the general characteristics of electrodes and membranes. The water and thermal balance of the cell in relation to operative conditions, the pressure and temperature influence on the performance are examined.

Special emphasis is given to the electrode characteristics/fabrication techniques and assembly of membrane electrodes. The problems related to the oxygen reduction kinetics at the cathode are examined, in relation to the fabrication techniques and to the operative conditions of the cell.

Finally, the possible alternative catalyzers for anode and cathode are reviewed.

## Indice

<b>SOMMARIO</b>	<b>3</b>
<b>1 - Generalità sulle celle a combustibile ad elettrolita polimerico solido (SPFC)</b>	<b>4</b>
<b>2 - La membrana polimerica.</b>	<b>8</b>
<b>2.1 - Umidificazione della membrana.</b>	<b>16</b>
<b>3 - Bilancio idrico e termico in una SPFC.</b>	<b>17</b>
<b>4 - Influenza della pressione e della temperatura.</b>	<b>27</b>
<b>5 - Gli elettrodi.</b>	<b>31</b>
<b>5.1 - Preparazione degli elettrodi.</b>	<b>32</b>
<b>5.2 - Realizzazione di un elettrodo per SPFC.</b>	<b>42</b>
<b>6 - Cinetica di riduzione dell'ossigeno.</b>	<b>47</b>
<b>7 - Catalizzatori alternativi al platino per anodo e catodo.</b>	<b>60</b>
<b>8 - Criteri per l'ottenimento di alte densità di energia.</b>	<b>67</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>69</b>

## 1 - Generalità sulle celle a combustibile ad elettrolita polimerico solido (SPFC).

Le celle a combustibile ad elettrolita polimerico (SPFC, solid polymer fuel cell) [1] sono generatori elettrochimici capaci di convertire direttamente ed in modo continuo l'energia chimica di un combustibile e di un ossidante in energia elettrica. In questo tipo di celle l'elettrolita è costituito da una membrana solfonica a scambio ionico, che deve essere un eccellente conduttore di protoni. Sia il catodo che l'anodo sono strutture porose a base di carbone, che funge da supporto, su cui viene depositato, con diversi metodi, il catalizzatore, costituito generalmente da platino. L'unico liquido in questo tipo di celle è l'acqua, per cui i problemi di corrosione sono minimi. L'intervallo della temperatura di funzionamento è compreso tra 50°C e 104°C; il valore minimo è dovuto a problemi di conducibilità mentre quello massimo alla disidratazione della membrana. Nella fig 1 è rappresentato uno schema di principio (nella realtà non esiste separazione fra elettrodi e membrana) del sistema SPFC e delle reazioni elettrodiche.

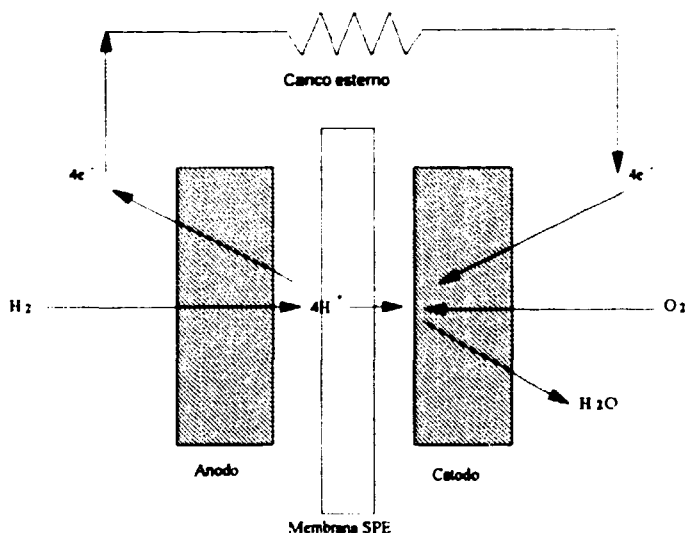


Fig. 1 - Schema delle reazioni in una SPFC.

Una SPFC viene alimentata con  $H_2$  e  $O_2$  e le reazioni elettrodiche, che avvengono all'interfaccia elettrodo/membrana, sono le seguenti:



Gli ioni  $H^+$  che si formano all'anodo sono trasportati, attraverso la membrana, al catodo. L'indice membrana sottolinea che per entrambe le reazioni deve essere presente la membrana a scambio ionico cioè nelle SPFC non esiste elettrolita libero. Inoltre per il principio di elettroneutralità ogni protone deve essere adiacente ad un gruppo carico negativamente (ad esempio  $-SO_3^-$ ). L'unica fase elettronicamente conduttiva del sistema elettrodo/membrana è il carbone catalizzato su cui devono reagire i gas. La regione contenente queste differenti fasi (membrana, gas, carbone catalizzato) ha uno spessore minore di  $10 \mu m$  e questo è ciò che comunemente si chiama strato attivo.

Sebbene il risultato netto delle due reazioni elettrodiche sia la generazione di acqua, a causa della temperatura di funzionamento della SPFC, si ha una progressiva disidratazione della membrana ed una concomitante perdita di conducibilità protonica a meno che non venga ripristinata continuamente la quantità di acqua persa dal sistema. Durante il funzionamento della cella anche l'acqua viene trasportata attraverso la membrana verso il catodo per effetto elettrosmotico. A  $100^\circ C$  circa 3,5÷4 molecole di acqua vengono trasportate da ogni ione  $H^+$ . Il trasporto di quantità ben definite di acqua attraverso la membrana comporta un problema di bilancio dell'acqua prodotta. L'anodo ha una tendenza alla disidratazione che si ripercuote in una riduzione della conducibilità ionica ed una conseguente diminuzione dell'energia ottenibile dal sistema. Una soluzione a questo problema consiste nell'umidificare il gas combustibile che entra nella cella; tuttavia un'aggiunta eccessiva di  $H_2O$  può risultare nociva a causa della formazione di un film liquido sull'elettrocatalizzatore che ostacola la necessaria ossidazione rapida del combustibile ( $H_2$ ). Al catodo, al contrario, l'acqua prodotta deve essere rapidamente rimossa per evitare "allagamento" dell'elettrodo che sarebbe di ostacolo al trasporto di ossigeno gassoso verso l'interfase catalizzatore/elettrolita.

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

1. Conducibilità protonica della membrana
2. Conducibilità elettronica degli elettrodi
3. Disponibilità del catalizzatore ai reagenti
4. Diffusione dei reagenti verso i siti di reazione
5. Diffusione dei prodotti dai siti di reazione
6. Attività del catalizzatore

I parametri da 1 a 5 possono essere controllati in una certa misura, attraverso il rapporto dei costituenti elettrodici e le condizioni di preparazione. In linea di massima incrementando il tenore di carbone nell'elettrodo poroso, crescerà la conducibilità elettronica tridimensionale a causa

dell'aumento del numero di particelle di carbone in contatto con altre particelle. Tuttavia questo produrrà una diminuzione della conducibilità ionica nell'elettrodo a causa del minor numero di canali, che rendono possibile il trasporto dei protoni dall'elettrodo alla membrana [2].

L'elenco seguente riassume brevemente i principali vantaggi e svantaggi delle SPFC.

**Vantaggi:**

- Elettrolita che impedisce il passaggio di gas, anche per spessori dell'ordine dei 50  $\mu\text{m}$
- Elettrolita polimerico non volatile
- Problemi minimi riguardo la corrosione (assenza di liquidi corrosivi)
- Alta resistenza a elevate differenze di pressione
- La cinetica elettrodica di ossidazione dell'idrogeno è veloce ( $\eta_a=20$  mV a 2 A/cm<sup>2</sup>)
- Cinetica elettrodica di riduzione dell'ossigeno più rapida che in qualsiasi altro elettrolita acido
- Densità di potenza elevate (1 W/cm<sup>2</sup>)

**Svantaggi:**

- Alto contenuto di Pt come catalizzatore
- L'anodo di Pt viene avvelenato dal CO
- Problemi di gestione dell'acqua prodotta all'interno della membrana
- Costo elevato delle membrane a scambio ionico richieste (800 \$/m<sup>2</sup>)
- L'idrogeno è l'unico combustibile adatto per l'ossidazione diretta su Pt
- Prestazioni a lungo termine con bassi contenuti di Pt da dimostrare
- Instabilità delle membrane ad alta temperatura (>100 °C)
- Costo molto elevato degli elettrodi a diffusione gassosa catalizzati (10<sup>4</sup> \$/m<sup>2</sup>)

A causa della bassa temperatura di funzionamento (80°C) sia l'anodo che il catodo devono possedere un contenuto di catalizzatore più elevato rispetto alle PAFC (l'effetto catalitico infatti aumenta con la temperatura) inoltre si deve utilizzare gas combustibile ricco di idrogeno e povero di CO che proprio a bassa temperatura avvelena il catalizzatore.

Questo tipo di cella è stato utilizzato per la prima volta nei programmi spaziali (modulo di cella a combustibile nel programma Gemini: 31,7 cm diametro, 63,5 cm altezza, 30 kg, 1 kW, a 23,3÷26,5 V; cella funzionante a 37 mA/cm<sup>2</sup> a 0,78 V con H<sub>2</sub> ed O<sub>2</sub> puri a 1,3÷2 atm e -35°C) ma non sono convenienti per la realizzazione di centrali di produzione di energia che utilizzano gas di reforming come combustibile. Del resto il fatto di utilizzare gas di alimentazione O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> puro, consente di ottenere elevate densità di energia che rendono questi sistemi utili per applicazioni in cui peso e volume sono parametri importanti (trasporto, sottomarini, spazio). Piccole celle a combustibile portatili (da 1 a 100 W) sono dunque una alternativa attraente alle batterie per usi a lungo termine. Nella tab.1 viene fornito uno schema che riassume i progressi fatti dal 1960 ad oggi nel campo delle SPFC [3].

Tab. 1 - Progressi nella tecnologia delle SPFCs dal 1960.

Organizzazione (periodo di attività)	Prestazioni	Progressi ottenuti	Problemi incontrati
1. General Electric/Hamilton Standards-UTC (1958 - oggi)	Cella Gemini - 1 kW, 30 Kg, 100 mA/cm <sup>2</sup> a 0,5 V Incremento significativo nelle prestazioni utilizzando come elettrolita Nafion invece di polistirene solfonato.	E' la prima principale applicazione di questo tipo di cella.	Quantità di Pt (4 mg/cm <sup>2</sup> ); difficoltà nella gestione del bilancio dell'acqua; limitazioni dovute al trasporto di massa a densità di corrente più basse di quelle aspettate con H <sub>2</sub> /aria.
2. Ballard Technologies Corporation, Vancouver, Canada (1980 - )	Migliori prestazioni: 6 A/cm <sup>2</sup> a 0,5 V con H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> ; (pendenza della regione lineare della curva E-i 0,08 cm <sup>2</sup> ); con H <sub>2</sub> /aria 2 A/cm <sup>2</sup> a 0,55 V.	Unità da 1,5 kW costruita e provata; l'utilizzo di membrane Dow incrementa le prestazioni.	Quantità di Pt (4 mg/cm <sup>2</sup> ); tempo di vita non conosciuto.
3. Siemens, Erlangen Germania (1986 - )	Tecnologie simili ad 1; densità di energia simile a 2.	Dimostrazione di densità di energia elevate.	
4. Ergenics Power Systems, Inc. (1984 - )	Costruzione e sperimentazione di unità da 200 W con serbatoio di idrogeno - per l'energia richiesta dagli astronauti; migliori prestazioni riportate 0,4 A/cm <sup>2</sup> a 0,7 V.	Approccio diverso per la gestione dell'acqua - trasporto interno di acqua dal carbone poroso dietro l'elettrodo, per umidificazione dei gas reagenti e della membrana; prodotta una unità da 1,5 kW.	Alto contenuto di Pt (4 mg/cm <sup>2</sup> ); buone prestazioni con H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> ; limitazioni dovute al trasporto di massa usando H <sub>2</sub> /aria, a densità di corrente minori di quanto aspettato.
5. Laboratori Nazionale di Los Alamos (LANL) (1981 - )	Ottengono 2 A/cm <sup>2</sup> a 0,5 V in una cella di 5 cm <sup>2</sup> usando H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> come reagenti; disegnata e sperimentata cella da 50 cm <sup>2</sup> ; le membrane Dow danno le migliori prestazioni.	Basso contenuto di Pt (0,4 mg/cm <sup>2</sup> ); localizzazione del Pt sulla superficie attiva dell'elettrodo per ottenere alte densità di energia; ottimizzazione delle condizioni di umidificazione della cella; prestazioni previste teoricamente con aria superiori a 1 A/cm <sup>2</sup> .	Programma troppo orientato verso la ricerca elettrochimica; necessità di enfatizzare gli aspetti ingegneristici - gestione termica dell'acqua.
6. Università del Texas A&M (1987 - )	2 A/cm <sup>2</sup> a 0,6 V in una cella da 5 cm <sup>2</sup> alimentata con H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> ; cella da 50 cm <sup>2</sup> 2 A/cm <sup>2</sup> a 0,38 V; design migliorato; le membrane Dow offrono le prestazioni migliori.	Sviluppano metodi alternativi e più economici per la localizzazione del Pt; iniziano un'analisi della gestione termica e dell'acqua.	Necessario un incremento delle prestazioni nella regione ad alta densità di corrente per raggiungere l'obiettivo di 3 A/cm <sup>2</sup> a 0,8 V.



## **2 - La membrana polimerica.**

Una membrana polimerica ottimale per una SPFC deve godere delle seguenti proprietà [1]:

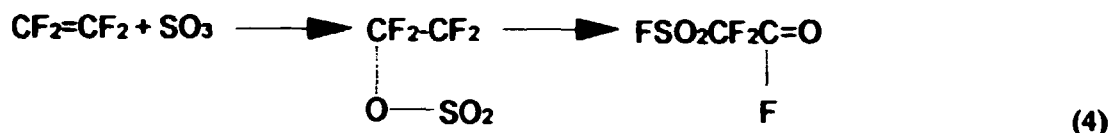
- buona conducibilità dello ione  $H^+$  per ottenere una bassa resistenza interna e una elevata densità di corrente
- numero di trasporto di  $H^+$  pari ad uno (questo richiede l'assenza di altri ioni mobili) e bassa velocità di trasporto elettrosmotico di  $H_2O$  per prevenire la formazione di gradienti di concentrazione estesi
- solubilità del polimero nell'acqua pari a zero, ma solubilità dell'acqua nel polimero molto elevata
- bassa permeabilità da parte di  $O_2$  e  $H_2$  per ottenere efficienze di corrente elevate
- trasporto di acqua rapido e idratazione reversibile per mantenere il più possibile uniforme il contenuto di  $H_2O$  e per prevenire disseccamenti localizzati
- adeguata integrità meccanica e solidità strutturale per assicurare stabilità dimensionale sotto tensione
- stabilità chimica ed elettrochimica adeguata in presenza di catalizzatori e nell'ambiente della cella
- adattabilità nel contatto tra elettrodi e superficie della membrana

Le resine sintetiche a scambio cationico a base di polimeri organici degli acidi solfonici sono disponibili fin dal 1945. Tali resine insieme con le resine a scambio anionico contenenti gruppi amminici, vennero impiegate per la deionizzazione dell'acqua e per diverse separazioni.

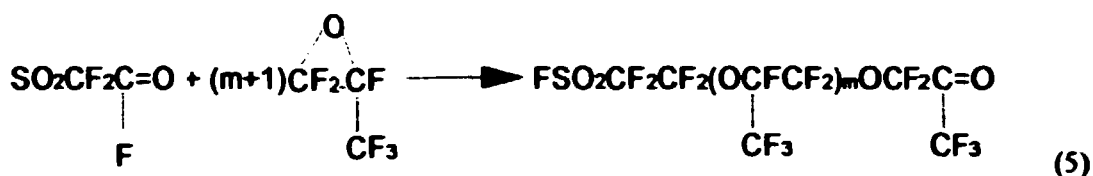
Le prime celle usavano molti tipi di membrane incluse fenolformaldeide solfonata (programma Gemini) e composti polivinilici. Nelle prime SPFC il tempo di vita era limitato dalla degradazione ossidativa dell'elettrolita polimerico. I polimeri idrocarburici sono instabili a causa della scissione dei legami C-H, in modo particolare quelli relativi agli idrogeni in posizione  $\alpha$ , dove sono inseriti gruppi funzionali. Quando questi polistireni furono rimpiazzati da polistireni sostituiti con fluoro (acido solfonico del politrifluorostirene) la vita delle SPFC aumentò di circa cinque volte. Tuttavia la temperatura operativa delle SPFC con il polistirene sostituito con fluoro, era limitata a temperature inferiori a  $75^\circ C$ . Le ricerche iniziate negli anni 60 portarono allo sviluppo del Nafion (marchio registrato dalla Dupont de Nemours per le membrane di perfluorocarbonsolfonato); si tratta di membrane di acidi perfluorosolfonici che sono elettrochimicamente stabili nelle SPFC fino a temperature superiori a  $100^\circ C$ .

La membrana di base, nel 1984, è stata il Nafion 1170, il cui spessore tipico nello stato secco è 0,175 mm. Membrane precedenti non fluorurate avevano uno spessore di 0,75 mm e di conseguenza mostravano una caduta ohmica maggiore.

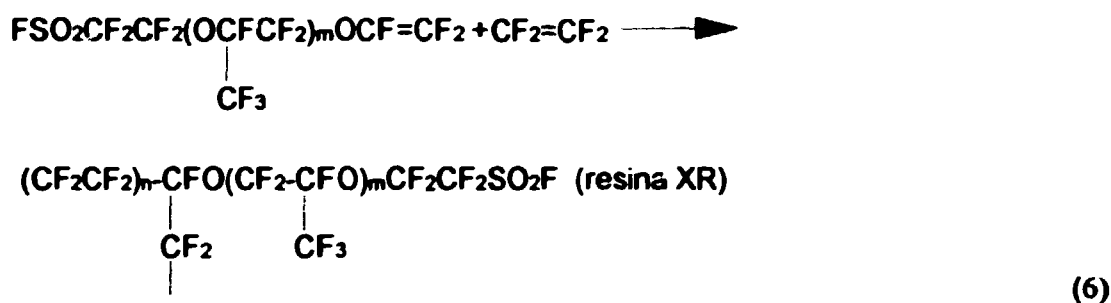
Uno schema della sintesi di questo materiale viene fornito nelle reazioni seguenti. Il tetrafluoroetilene reagisce con anidride solforica per formare un sultone ciclico:



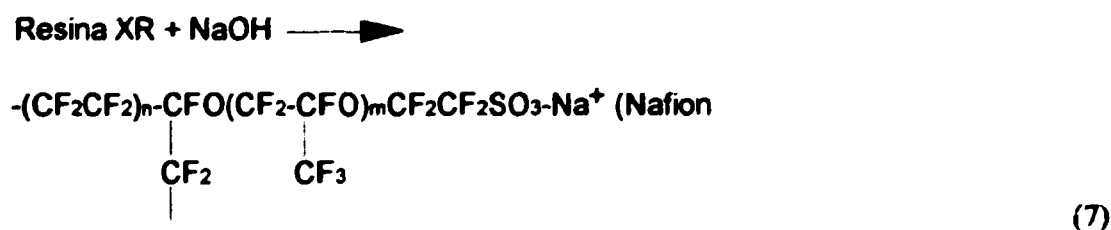
Dopo riarrangiamento, il sultone può reagire con l'epossido del esafluoropropilene per produrre l'addotto sulfonil-fluoruro, in cui  $m \geq 1$ :



Quando questo addotto viene scaldato con carbonato di sodio, si forma l'etere vinilica corrispondente che viene poi copolimerizzata con il tetrafluoroetilene per formare la resina XR:



Tale polimero ad alto peso molecolare può essere lavorato per fusione e realizzato in diverse forme (a foglio o a tubo). Per idrolisi basica, la resina viene trasformata nel polimero perfluorosolfonato (Nafion) in cui  $n = 6+10$  ed  $m \geq 1$ :



Il Nafion 1170 ha un peso equivalente pari a 1100 e appartiene alla famiglia dei polimeri Du Pont il cui numero di codice si riferisce al peso equivalente a cui viene sommato lo spessore espresso in mils x 10 (1 mils = 25  $\mu\text{m}$ ).

Chimicamente i polimeri di questa famiglia possiedono uno scheletro di Teflon (PTFE) che forma statisticamente segmenti di alcune unità di lunghezza, e vinil polietere perfluorurato, lungo pochi legami eteri, che è legato a questi segmenti e forma rami flessibili e pendenti dalle catene principali fluorurate e possiede un gruppo terminale solfonico che garantisce la capacità di scambio cationico.

I deboli concatenamenti nella struttura sono costituiti da legami etere che sono stabili in acidi e basi forti e stabili all'azione del cloro, dell'idrogeno e dell'ossigeno a temperature oltre 150°C. Tipici pesi equivalenti (basati su  $\text{H}^+$ ) sono compresi tra 1000 e 1500 e la loro formula di struttura approssimata è  $(\text{CF}_2)_{18-28}\text{SO}_3\text{H}$ . I gruppi idrofili (idratati)  $-\text{SO}_3\text{H}$  tendono ad attrarsi fra loro per formare una struttura micellare all'interno dello scheletro di Teflon del tipo a "spina dorsale" (fig.2), cosicchè queste micelle creano canali ionici all'interno del materiale che determinano le proprietà di trasporto.

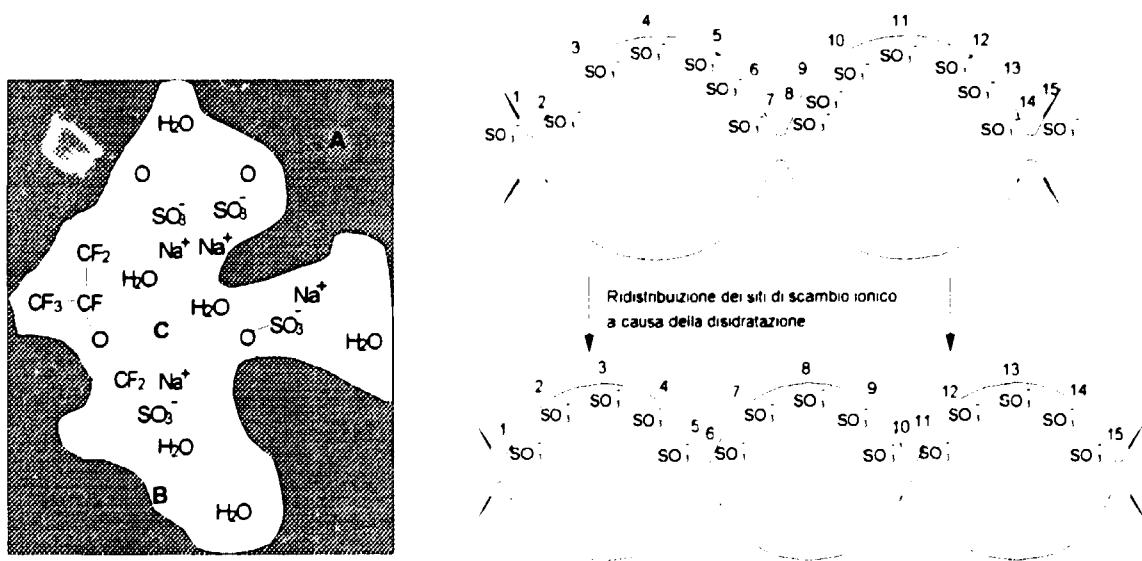


Fig. 2 - Struttura micellare del Nafion, a sinistra (in cui A è la zona idrofobica, C la zona idrofilica e B l'interfaccia) e canali ionici a "spina dorsale", a destra [1].

Il Nafion presenta quindi una struttura micellare basata su "cluster" sferici di circa 40 Å di diametro [68], (contenenti i siti carichi, il solvente e i controioni) separati da canali di circa 10 Å di lunghezza che contengono la soluzione elettrolitica concentrata. I "clusters" sono circondati dal materiale polimerico organico non conduttore. L'estensione e la lunghezza di questi canali, dipende dallo stato di solvatazione del polimero.

Al crescere della temperatura e in presenza di acqua, le forze osmotiche che tendono ad incrementare le dimensioni dei cluster, aumentano mentre si indeboliscono le forze dei legami della matrice

polimerica, tali forze tenderebbero a ridurre le dimensioni dei cluster. A temperatura ambiente i legami della componente idrofobica della membrana sono elastici, mentre al punto di ebollizione dell'acqua, a causa di un aumento della viscosità tale elasticità diminuisce. La conseguenza è una riduzione del volume occupato della componente idrofobica del Nafion. Per questa ragione un campione di Nafion dopo idratazione con acqua alla temperatura di 100°C o maggiore, aumenta la sua capacità di assorbimento dell'acqua stessa, e mantiene tale capacità sia dopo raffreddamento che dopo essiccamento a temperatura ambiente [64].

A temperature al di sopra dei 220°C la componente polimerica è essenzialmente fusa [64] e diventa possibile una completa inversione di fase (fig.3). In presenza di grosse quantità di solvente, è termodinamicamente favorita la morfologia micellare; il cambiamento da una morfologia all'altra richiede una temperatura sufficientemente alta da creare una certa mobilità delle catene principali del fluoropolimero. La stessa mobilità delle catene è richiesta per ripristinare la morfologia originale del Nafion.

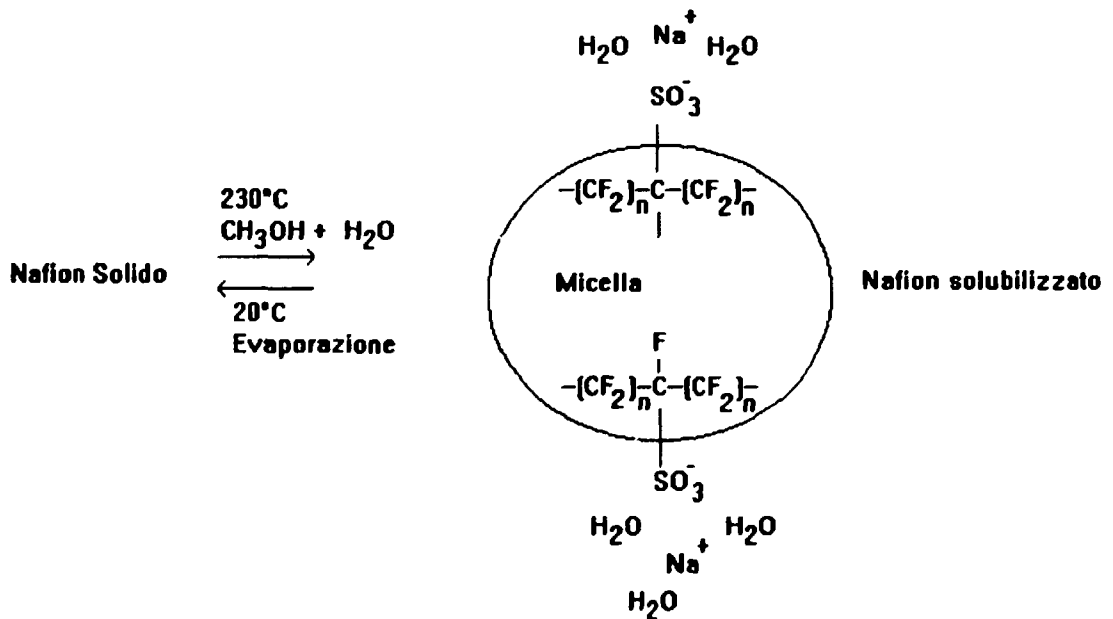


Fig. 3 - Inversione di fase del Nafion per solubilizzazione ad alta temperatura in alcool metilico. Le catene principali formano micelle e i gruppi ionici si dispongono verso l'esterno a contatto della soluzione [64].

Questo significa che l'evaporazione a temperatura ambiente del solvente da un campione di Nafion in forma liquida, produrrà un polimero in cui la struttura micellare viene largamente conservata. L'assenza di una fase fluoropolimerica continua, rende il polimero prodotto in tal modo, facilmente solubile in metanolo. Al contrario se il solvente viene evaporato a caldo o se il disseccamento del polimero viene effettuato a temperature comprese tra 90°C e 130°C allora il polimero diventa insolubile in metanolo.

Il Nafion è stabile fino alla temperatura di "sinterizzazione" del Teflon stesso (360°C) e possiede tutte le caratteristiche richieste per le membrane a scambio ionico nelle celle a combustibile; è stato usato per la prima volta nel 1966 in una cella a combustibile ed è ancora la membrana più largamente sperimentata nelle SPFC.

Nella tab.2 sono riassunte le proprietà chimico-fisiche tipiche delle membrane di Nafion. Una buona conduttività ionica è assicurata dall'alto grado di dissociazione degli ioni  $H^+$ , oltre che da un'elevata concentrazione degli stessi ioni mobili ( $> 4 m$ ); si considera accettabile per l'uso in una cella a combustibile, una conducibilità  $>0,05 S/cm$ . L'intervallo di pesi equivalenti del Nafion di maggiore interesse per un uso nelle SPFC, definito come il peso del polimero che neutralizza un equivalente di base ed è inversamente proporzionale alla capacità di scambio ionico, è compreso tra 1100 e 1350. In tale intervallo è assicurato un elevato ambiente acido (comparabile a una soluzione di  $H_2SO_4$  al 10%<sub>p</sub>) nella membrana idratata.

Tabella 2 - Proprietà chimico-fisiche di una tipica membrana di Nafion a 25°C (equilibrata con  $H_2O$  a 100°C).

Spessore	0,3 mm
Peso equivalente	1200
Capacità di scambio ionico	0,83 meq/g polimero secco
Resistenza ionica	0,46 ohm-cm <sup>2</sup>
Resistenza alla tensione fino alla rottura	170 atm
Allungamento fino alla rottura	150%
Contenuto di acqua (rel. al polimero secco)	28%
Permeabilità al $H_2$	$5,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{-cm/cm}^2 \text{ h-atm}$
Permeabilità al $O_2$	$3,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{-cm/cm}^2 \text{ h-atm}$
Permeabilità idrodinamica all'acqua	$2,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^3\text{-cm/cm}^2 \text{ h-atm}$
Permeabilità elettrosmotica	$7,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/C$

I parametri di trasporto richiesti per descrivere completamente il trasferimento delle specie mobili ( $H^+$  e  $H_2O$ ) in una SPFC sono essenzialmente tre:

- 1) conducibilità protonica
- 2) coefficiente di diffusione dell'acqua
- 3) coefficiente di trascinamento elettrosmotico

Si definisce coefficiente di trascinamento elettrosmotico il rapporto:

$$\xi = \frac{N_0}{N_+} \quad (8)$$

che rappresenta il numero di molecole d'acqua che si muovono con ogni ione idrogeno in assenza di gradiente di concentrazione e in cui  $N_0$  è il flusso molare dell'acqua ed  $N_+$  è il flusso molare degli ioni  $H^+$ . Il termine può essere correlato al numero di trasferimento e al numero di trasporto dell'acqua. Un altro parametro importante è il fattore  $\lambda$  che rappresenta il numero di molecole d'acqua per gruppo solfonico ( $H_2O/R-SO_3H$ ) che è un indice del grado di idratazione della membrana stessa.

La Dow Chemical recentemente ha prodotto e messo sul mercato una nuova serie di ionomeri perfluorurati che rappresentano una valida alternativa alle membrane di Nafion nelle SPFC [5,6]. L'impulso principale del programma Dow Chemical sulle membrane a scambio ionico, è lo sviluppo di una membrana perfezionata per la produzione industriale cloro-soda. Questi nuovi polimeri derivati del Teflon (PTFE) hanno una struttura simile al Nafion, ma la parte di catena mobile, contenente i gruppi acidi solfonici, è più corta ( $-OCF_2-CF_2-SO_3H$ ) ovvero l'indice  $m$  nell'eq.7 è uguale a zero.

Le proprietà di scambio ionico di questi polimeri sono simili a quelle del Nafion con una forza acida più elevata e un peso equivalente più basso (600-950). Anche a pesi equivalenti così bassi, le membrane Dow possiedono una buona resistenza meccanica e non si idratano eccessivamente, mentre le membrane di Nafion dello stesso peso equivalente formerebbero un polimero altamente gelatinoso con una scarsa resistenza meccanica.

La quantità di acqua assorbita è il principale fattore che determina le proprietà fisiche e di trasporto delle membrane a scambio ionico; la resistenza della membrana infatti dipende dalla concentrazione e dalla natura degli ioni liberi di muoversi sotto il campo elettrico, dalla loro mobilità e dal contenuto in acqua del polimero. Più è elevata la frazione di volume occupata dal polimero (che costituisce la componente non conduttrice della membrana), minore è la solvatazione e più è alta la resistenza. Il contenuto di acqua della membrana si può riferire sia al peso del sistema idratato ( $w\%$ ) che al peso del sistema secco ( $w'\%$ ) secondo le relazioni seguenti:

$$w\% = \frac{P_0 - P}{P_0} \quad (9a)$$

$$w'\% = \frac{P_0 - P}{P} \quad (9b)$$

in cui  $P_0$  è il peso iniziale del polimero idratato e  $P$  il peso del polimero secco. La quantità relativa di  $H_2O$  assorbita cresce con il diminuire del peso equivalente della membrana a scambio ionico, e per un determinato peso equivalente, aumenta con il crescere della temperatura. Inoltre tale quantità, è

funzione del processo di attivazione del polimero e per il Nafion, è stata proposta la seguente relazione semi-empirica [68]:

$$w'\% = 1,2 \cdot A \cdot B \cdot \exp(3980 / PE) \quad (10)$$

in cui PE rappresenta il peso equivalente del polimero, A è una costante funzione del controione, e B una costante che dipende dalla procedura di pretrattamento della membrana (attivazione).

Nelle condizioni di lavoro delle celle cloro-soda, i polimeri Dow assorbono circa il 50% in più di H<sub>2</sub>O rispetto al Nafion, ma possiedono conducibilità ionica paragonabile e una permeabilità ai gas più bassa. I polimeri Dow hanno una temperatura di transizione vetrosa più alta (165°C contro 110°C per il Nafion) e quindi consentono di raggiungere temperature operative più alte nella SPFC.

Le membrane Dow rispetto alle membrane Nafion hanno una resistività specifica più bassa (alta conducibilità) a causa del maggior numero di gruppi acidi solfonici. Srinivisan et al. hanno mostrato [3] attraverso curve di polarizzazione sperimentali (tab.3b) che le membrane Dow influiscono sul valore della resistenza ohmica della cella riducendolo drasticamente ma non influiscono sulla cinetica delle reazioni elettrodeiche; inoltre le SPFC con membrane Dow mostrano un comportamento lineare della curve di polarizzazione suddette, fino a densità di corrente più elevate rispetto a celle con membrane Nafion dello stesso spessore. Le deviazioni dalla linearità ad alta densità di corrente sono associate a processi controllati dal trasporto di massa ovvero limitazioni da parte dei reagenti nel giungere sui siti di reazione o dei prodotti nell'allontanarsi dai siti elettrocatalitici. Nelle SPFC le specie in movimento sono i protoni che migrano dall'anodo al catodo trascinando per elettrosmosi da tre a sei molecole d'acqua. Questo significa che le limitazioni dovute al trasporto di massa causate dal gradiente di concentrazione delle molecole di acqua, sono molto minori in questo tipo di membrane. E' stato ipotizzato per le membrane Dow un meccanismo di conduzione protonica tipo Grotthus contro il trasporto protonico classico in soluzione nel Nafion.

Un altro tipo di membrana utilizzata nelle SPFC è quella nota come Aciplex-S della Asahi Chemical Industry Company, con un peso equivalente pari a 1000 ed uno spessore di 125 µm. Le curve tensione/corrente ottenute su una singola cella di 5 cm<sup>2</sup> a 95°C e (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> pari a 5/5 atm) con questo tipo di membrana sono paragonabili a quelle ottenute con membrane Dow [7]. Riferendoci all'eq. 7 la membrana Aciplex-S ha un valore di m tra 0 e 2.

Recentemente sono state prodotte dalla Du Pont membrane di Nafion di spessore minore come il Nafion 105 con spessore di 125 µm e PE pari a 1000 e dunque paragonabile all'Aciplex-S, il Nafion 112 con spessore 50 µm e peso equivalente 1100 ed infine il Nafion 115 con lo stesso peso equivalente e spessore 125 µm. I requisiti essenziali per una membrana di separazione in una SPFC sono l'elevata conducibilità ionica e una bassa velocità di diffusione dei gas attraverso la membrana

stessa. La diminuzione dello spessore della membrana comporta sicuramente un incremento della conducibilità ma non può essere inferiore ad un certo valore a causa della diffusione dei gas all'interno. Il valore ottimale dello spessore deve essere compreso tra 50 e 100  $\mu\text{m}$  [64].

Dhar [65] ha analizzato le prestazioni di SPFC di differenti membrane di Nafion (Nafion 115, 112, 105 e sistema Membrana/Elettrodo avvolto da un film di Nafion 105 definito come sistema Nafion plasticizzato). La tab. 3b riporta i risultati ottenuti:

Tab. 3a - Confronto tra membrane di Nafion, con spessore o peso equivalente diverso, sulle prestazioni di una SPFC: celle con elettrodi di area  $25\text{ cm}^2$  e contenuto di platino di  $0,5\text{ mg/cm}^2$ . Temperatura  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . alimentazione  $\text{H}_2/\text{O}_2$  o  $\text{H}_2/\text{aria}$  a pressione atmosferica, senza umidificazione [65].

Tipo di membrana	Densità di corrente a 0,7 V ( $\text{mA/cm}^2$ )	
	$\text{H}_2/\text{Aria}$	$\text{H}_2/\text{O}_2$
Nafion 115 (125 m) PE=1100	280	360
Nafion 105 (125 m) PE=1000	300	470
Nafion 112 (50 m) PE=1100	320	550
Nafion plasticizzato	400	725

Tab. 3b - Effetto dello spessore della membrana di Nafion e del tipo di membrana sulla cinetica dell'elettrodo per una SPFC alimentata con  $\text{H}_2/\text{O}_2$  con un elettrodo Prototech (20% Pt/C,  $0,4\text{ mg Pt/cm}^2$ ) su cui è stato spruzzato uno strato sottile di Platino ( $0,05\text{ mg/cm}^2$ ) [3].

Tipo di membrana e spessore	Temperatura di cella	Pressione $\text{H}_2/\text{O}_2$	Parametri cinetici per gli elettrodi			Densità di corr. a 0,9 V ( $\text{mA/cm}^2$ )
			$E_0$ (V)	b(V/dec)	R ( $\text{ohm cm}^2$ )	
Nafion 117 175 $\mu\text{m}$	50	1/1	0.946	0.049	0.475	7
"	50	3/4	1.003	0.048	0.428	50
"	80	3/4	0.951	0.037	0.437	61
"	85	3/4	1.007	0.046	0.298	70
Sweded Nafion 115 (100 $\mu\text{m}$ )	50	1/1	0.964	0.052	0.339	12
"	50	4/5	0.956	0.048	0.301	48
"	70	4/5	1.024	0.059	0.252	10
"	85	4/5	1.008	0.045	0.201	61
"	95	4/5	1.005	0.044	0.189	35
Nafion 112 50 $\mu\text{m}$	50	1/1	0.833	0.061	0.188	<1
Memb. Dow 125 $\mu\text{m}$	50	1/1	0.955	0.061	0.195	7
"	50	4/5	0.995	0.053	0.157	42
"	70	1/1	0.912	0.062	0.153	1.6
"	70	4/5	0.994	0.053	0.116	43
"	85	4/5	1.002	0.053	0.111	62
"	95	4/5	1.000	0.549	0.110	54



Le prestazioni migliori si ottengono nel caso di una membrana di Nafion 112 e nel caso di un sistema elettrodo/membrana plasticizzato su cui però gli autori riportano informazioni assai scarse.

Anche Paganin et al. [66] hanno analizzato le prestazioni di SPFC con differenti membrane di Nafion (Nafion 117, 115, 112), alla temperatura di 80°C, alimentando con H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Anche nel loro caso le prestazioni migliori si ottengono utilizzando una membrana di Nafion 112.

## **2.1 - Umidificazione della membrana.**

Come è stato già detto in precedenza è necessario mantenere la membrana umida nelle condizioni operative per garantire la conducibilità protonica che diminuisce al diminuire del contenuto di acqua. Il contenuto di acqua può variare per uno dei seguenti motivi:

1. Trasporto di molecole d'acqua dall'anodo al catodo (elettrosmosi): disidratazione anodica
2. Formazione di acqua al catodo: allagamento catodico
3. Perdita di acqua dalla membrana per evaporazione, tanto maggiore quanto più sale la temperatura: disidratazione

L'umidificazione (indiretta) interna del gas reagente in una camera separata è una delle possibili soluzioni al problema della disidratazione. Un'alternativa valida sembra essere quella dell'umidificazione diretta [8] in cui vengono impiegati stoppini ottenuti utilizzando fili intrecciati di fibre di poliestere porosi per fornire direttamente acqua alla membrana. Il rifornimento diretto attraverso gli stoppini riduce sufficientemente la resistività della membrana e la sovratensione anodica e catodica, cosicché la membrana può rispondere rapidamente a variazioni di energia della cella a combustibile. Watanabe et al. [8] hanno provato diversi tipi di assemblaggi:

- Tipo A: Fascio intrecciato (diametro 80 µm) di fibre semplici.
- Tipo B: Fascio intrecciato (diametro 60 µm) di fibre porose.
- Tipo C: Tessuti (trama 1,5 mm) di fasci intrecciati (diametro 80 µm) di fibre porose.

Le fibre porose hanno un foro centrale collegato alla superficie per mezzo di molti pori secondari in direzione radiale. Questi pori hanno una elevata capacità di rifornimento di acqua e rispondono rapidamente alle necessità della membrana. Infatti la capacità di rifornimento di acqua del tipo A è pari a 80 ml/h o 22 g/s di acqua mentre per il tipo C è tre volte superiore.

I fili di fibre separati di 1 mm fra loro o il tessuto di fibre viene collocato tra un foglio di Nafion 117 e un film sottile di Nafion 117 (spessore 50 µm), il tutto viene pressato a caldo 50 kg/cm<sup>2</sup> a 150°C per unire i film con le fibre all'interno. Prima della pressatura a caldo i film di Nafion vengono

protonati con trattamento acido. Nella fig 4 viene rappresentato uno schema di una cella realizzata secondo i criteri suddetti.

All'interno della membrana esiste una variazione spaziale del contenuto di acqua a causa della umidificazione indiretta del gas  $H_2$ , della produzione di acqua al catodo e del fenomeno elettrosmotico. La perdita netta di acqua viene compensata dal rifornimento attuato dalle corde di fibre intrecciate. L'umidificazione diretta della membrana presenta il vantaggio, rispetto al metodo indiretto, di non dover fornire il calore latente necessario per l'evaporazione di  $H_2O$ . Le misure effettuate da Watanabe ed al. [8] mostrano una riduzione della resistenza ionica della membrana e della sovratensione elettroica assai marcata per un assemblaggio del tipo C.

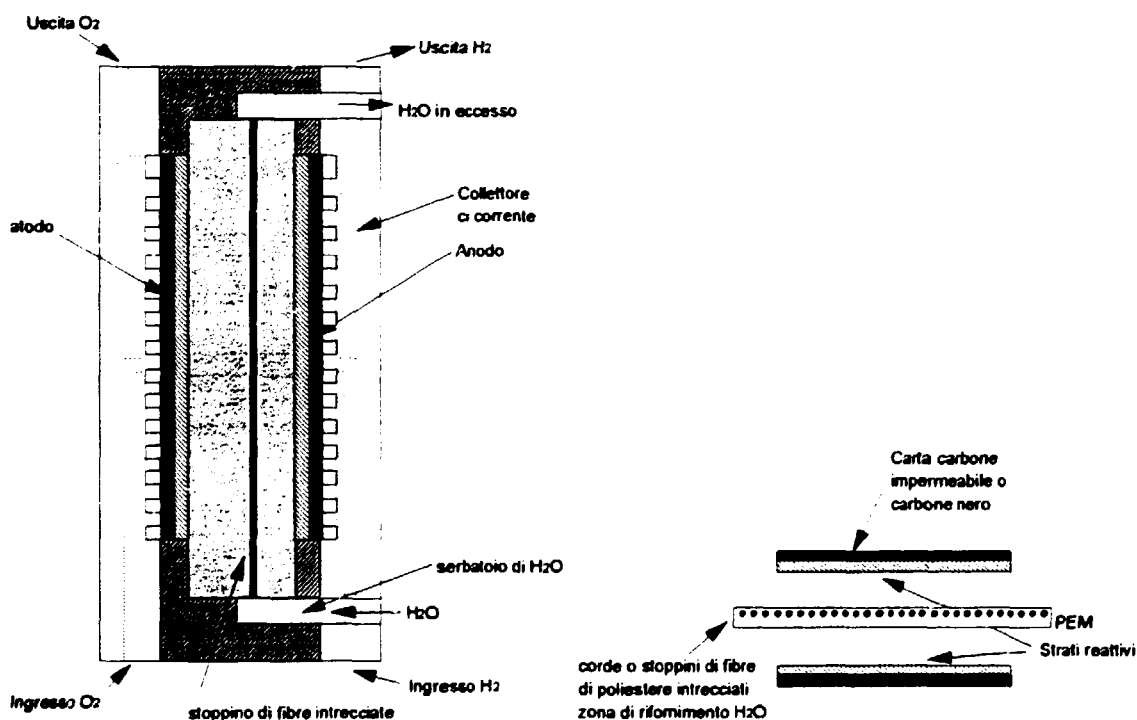


Fig. 4 - Sezione di una cella con sistema di rifornimento di acqua diretto [8].

### 3 - Bilancio idrico e termico in una SPFC.

Le proprietà della membrana polimerica sono fortemente influenzate dalla quantità di acqua assorbita durante il funzionamento della cella. Per assicurare un appropriato bilancio dell'acqua che garantisca prestazioni ottimali della SPFC, sono necessarie condizioni di funzionamento in cui non si abbia ne disidratazione, ne allagamento. Nel caso in cui si abbia il fenomeno dell'elettrosmosi dall'anodo al catodo, è necessario ad esempio un'ulteriore umidificazione dell'elettrodo.

Il contenuto totale di acqua ( $\text{gr/cm}^2/\text{s}$ ) nella cella ( $W_T$ ) è la somma dei contributi provenienti dal gas combustibile umidificato ( $W_f$ ), dal gas ossidante umidificato ( $W_{ox}$ ), dalla semireazione elettrochimica del catodo ( $W_{el}$ ), ed infine dall'acqua prodotta al catodo ( $W_c$ ) e all'anodo ( $W_a$ ) per reazione chimica diretta (reaz.3), a causa del passaggio dei reagenti gassosi attraverso la membrana ( $W_{chim}=W_c+W_a$ ) [9]. Il bilancio globale sarà dunque (fig.5):

$$W_T = W_f + W_{ox} + W_{el} + W_{chim} \quad (11)$$

La quantità di acqua prodotta dalla reazione chimica diretta (reaz.3) per l'attraversamento dei gas, è funzione della permeabilità gassosa della membrana. Per una membrana di Nafion 117 di spessore 1 cm ed area 1  $\text{cm}^2$ , i valori di permeabilità di  $\text{H}_2$  ed  $\text{O}_2$  sono rispettivamente  $1,86 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  e  $7,57 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  [9], da cui si ricava una quantità di acqua prodotta pari a  $4 \times 10^{-6}$  moli  $\text{cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  dal lato anodico e di  $3 \times 10^{-5}$  moli  $\text{cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  dal lato catodico. Questi valori sono di due tre ordini di grandezza inferiori agli altri contributi implicati nell'eq.11, quindi  $W_{chim}$  può essere considerato trascurabile.

L'acqua diffonde all'interno della cella a causa del gradiente di concentrazione tra anodo e catodo e allo stesso tempo partecipa al meccanismo di trasporto ionico dall'anodo al catodo come acqua di coordinazione (acqua trasportata per effetto elettrosmotico  $W_{te}$ ). L'acqua che si diffonde dall'anodo ( $D_a$ ) e l'acqua che diffonde all'indietro dal catodo ( $D_c$ ), possono essere espresse dalla forma integrata della legge di Fick:

$$D_{a,c} = \left( \frac{KS}{\mu l} \right) \Delta P \quad (12)$$

in cui  $K$  è il coefficiente di permeabilità,  $\mu$  la viscosità del liquido,  $S$  l'area geometrica ed  $l$  la distanza attraverso cui esiste una differenza di pressione  $\Delta P$ . La quantità di acqua  $W_{te}$ , dipende dalla densità di corrente ed è funzione del numero di molecole di acqua associate con la migrazione protonica.

Definiamo coefficiente di trasporto di acqua " $\Phi$ ", la quantità totale di acqua trasportata dall'anodo al catodo e viceversa, che è dunque la combinazione di  $W_{te}$  e di  $D_a$  o di  $D_c$ :

$$\Phi = \frac{(W_{te} + D_a)}{[H^+]} \quad (13a)$$

se la diffusione è dall'anodo al catodo

$$\Phi = \frac{(W_c - D_c)}{[H^+]} \quad (13b)$$

se la retro diffusione avviene dal catodo.  $[H^+]$  sono gli equivalenti di ioni idrogeno che prendono parte al processo. Si tratta quindi del coefficiente elettrosmotico che tiene conto della diffusione. Dalle eq. 11, 13a, 13b, assumendo  $W_{chim} = 0$ , la quantità totale di acqua dalla parte del catodo è:

$$W_{tc} = W_{ox} + W_{el} + \Phi \cdot [H^+] \quad (14a)$$

mentre dalla parte dell'anodo:

$$W_{ta} = W_r - \Phi \cdot [H^+] \quad (14b)$$

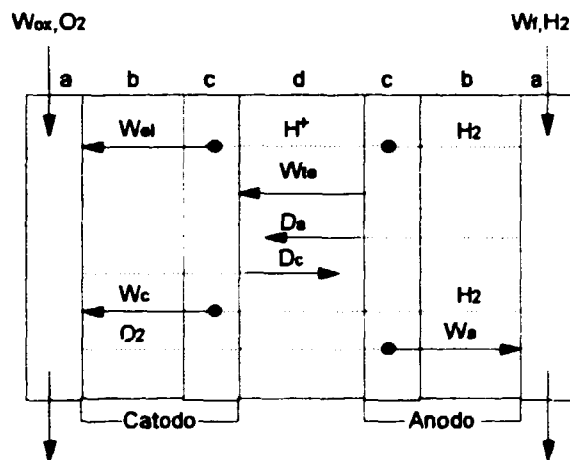


Fig. 5 - Diagramma schematico dei diversi contributi al trasporto di acqua in una SPFC. (a) zone di alimentazione dei gas umidificati, (b) strato diffusivo, (c) strato catalitico, (d) membrana.

Nel caso in cui si alimenta la cella con  $O_2$  anidro ( $W_{ox}=0$ ), dall'eq. 14a si può ottenere il coefficiente come:

$$\Phi = \frac{(W_c - W_{el})}{[H^+]} \quad (15)$$

In condizioni in cui la cella eroga corrente costante (galvanostatiche), sia  $W_{el}$  che  $[H^+]$  si possono ottenere dalla quantità di energia elettrica generata, cioè:

$$W_{el} = \frac{Jt}{2F} \quad (16)$$

$$[H^+] = \frac{Jt}{F} \quad (17)$$

dove,  $J$  è la corrente in A,  $t$  il tempo in secondi ed  $F$  la costante di Faraday.

Staiti et al. [9] hanno determinato il coefficiente elettrosmotico, in una SPFC con elettrodi di area  $5 \text{ cm}^2$  ad una temperatura di  $50^\circ\text{C}$ , con alimentazione  $\text{H}_2/\text{O}_2$  1 atm, umidificando il gas anodico e al contrario inviando ossigeno non umidificato sul catodo. L'acqua prodotta al catodo durante il funzionamento della cella è stata raccolta con gel di silice disidratato. In tali condizioni, imponendo al sistema una densità di corrente stabilità di  $200 \text{ mA/cm}^2$  (condizioni galvanostatiche), attraverso le eq.16 e 17 si possono calcolare la quantità di acqua ( $W_{e1}$ ) e la quantità di ioni  $\text{H}^+$  prodotti in un tempo determinato  $t$ . Infine attraverso l'eq.15 conoscendo la quantità di acqua generata al catodo ( $W_{1c}$ ), si può ottenere il valore del coefficiente elettrosmotico  $\Phi$ .

Consideriamo un sistema membrana-elettrodo che operi in stato stazionario con aria e idrogeno prodotto ad esempio per reforming del metanolo. I reagenti combustibile ed aria vengono scaldati ed umidificati prima di entrare nei rispettivi comparti anodico e catodico dove si consumano a contatto degli elettrodi per la reazione elettrochimica.

L'idrogeno diffonde attraverso l'elettrodo poroso e si ossida sui siti catalitici in una regione trifasica formata da elettrolita polimerico, reagenti gassosi e matrice di carbone. L'ossigeno arriva, attraverso l'elettrodo a diffusione gassosa al catodo, dove reagisce con gli ioni idrogeno sui siti catalitici per formare acqua. L'acqua a sua volta viene assorbita nella membrana o evapora a secondo della sua pressione parziale.

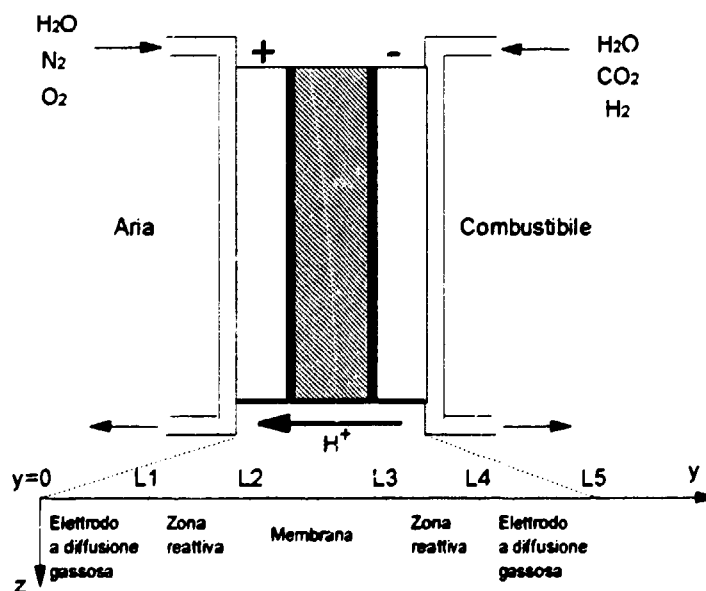


Fig. 6 - Assemblaggio elettrodo/membrana [10].

E' stato sviluppato un modello matematico da Fuller e Newman [10] per analizzare il bilancio di acqua, la gestione termica e il fattore di utilizzo del combustibile in una SPFC. Viene considerato un assemblaggio elettrodo membrana bidimensionale in cui si utilizzano le equazioni relative al trasporto solo nella direzione  $y$  e per valori di  $z$  determinati, mentre la diffusione dei gas fuori dall'elettrodo si considera variabile in funzione di  $z$  e uniforme in funzione di  $y$  (fig.6).

Dai loro studi si traggono alcune conclusioni:

- L'equilibrio di distribuzione dell'acqua tra la fase gassosa e l'elettrolita polimerico, dipende fortemente dalla temperatura.
- Bilancio termico e bilancio del contenuto di acqua sono correlati tra loro.
- La velocità di rimozione del calore prodotto è un parametro critico.
- La velocità di trasferimento del calore dal sistema all'esterno può essere espressa dall'equazione:

$$q = -h(T - T_A) \quad (18)$$

in cui  $T_A$  è la temperatura esterna ed  $h$  rappresenta il coefficiente di trasferimento di calore; applicando la prima legge della termodinamica al sistema SPFC otteniamo:

$$-F_T \Delta H = \int_0^z h(T - T_A) dz + \int_0^z V i dz \quad (19)$$

in cui  $H$  è la variazione di entalpia per mole di gas,  $F_T$  è la velocità di flusso del gas per unità di larghezza del sistema elettrodo-membrana,  $V$  ed  $i$  sono rispettivamente tensione e corrente della cella. Quindi l'energia prodotta dalla reazione chimica si divide in: lavoro elettrico, variazione di entalpia (e quindi di temperatura) dei flussi gassosi e calore trasferito all'esterno.

- Se il calore di scarto prodotto non viene rimosso con una certa velocità si verifica un aumento della temperatura ed una conseguente disidratazione della membrana per evaporazione dell'acqua contenuta
- L'umidificazione dei gas di alimentazione ha lo scopo di mantenere la membrana costantemente satura di acqua.
- Il contenuto di acqua nel gas di alimentazione (aria, ossigeno o idrogeno) dipende sia dalla temperatura che dalla pressione della miscela: a pressioni basse, più aumenta la temperatura più aumenta la pressione di saturazione dell'acqua (ad 80°C il rapporto  $p_{H_2O}/p_{aria}$  è circa tre volte superiore del valore a 60 °C) e questo spiega perchè la temperatura dei gas di alimentazione viene mantenuta 5-10 °C sopra la temperatura di cella.
- La velocità di trasferimento di calore ( $h$ ) richiesta per mantenere costante la temperatura ad una certa tensione di cella e flusso dei gas, può essere calcolata dall'eq.19 conoscendo il calore

prodotto e considerando anche il calore di vaporizzazione dell'acqua. Se viene aumentata la densità di corrente dovrà aumentare anche il trasferimento di calore ed in più vi sarà un significativo trasporto di acqua dall'anodo al catodo.

- La rimozione di acqua e calore può essere effettuata facendo passare un flusso di aria in eccesso rispetto al valore stechiometrico, ma questo aumenterà il trasporto di acqua attraverso la cella. Aumentare la pressione dell'aria può servire per controbilanciare il trascinamento elettrosmotico dell'acqua ma non è un metodo pratico se la SPFC è utilizzata per il trasporto.

Srinivasan et al. [11] riferiscono di recenti misure che mostrano l'assenza dell'effetto elettrosmotico cioè il trasporto di acqua da parte dei protoni nella membrana. Dal momento che il trasporto di acqua non è più un requisito elettrochimico, non è possibile utilizzare il metodo del raffreddamento della cella per evaporazione, in cui l'acqua liquida all'interno del sistema evapora a causa del calore prodotto e viene portata via dal gas fluente in eccesso, senza correre il rischio dell'allagamento dell'elettrodo (anodo). Un modo per migliorare la corretta gestione dell'acqua in tali casi, può essere l'applicazione di un conduttore elettronico essiccante sulla parte esterna dell'elettrodo. Esiste un brevetto di J.F. McElroy [11] che descrive questo metodo di raffreddamento per evaporazione dalla membrana in una SPFC. L'acqua liquida a goccioline introdotta all'anodo, si dirige all'interno della membrana per mezzo di un materiale essiccante (che funge come una pompa). L'evaporazione di una parte dell'acqua prodotta e dell'acqua fornita al sistema, raffredda la cella ed elimina la necessità di una camera di raffreddamento separata. Sia la membrana che il materiale essiccante, sono Nafion 117; l'essiccante inoltre aiuta ad evitare allagamenti locali della superficie anodica. In aggiunta a ciò, i gas reagenti che riforniscono il sistema eccedono la richiesta stechiometrica in modo da mantenere sempre un flusso uniforme attraverso la cella.

Si rende necessario determinare la quantità di gas reagenti richiesta per un allagamento adeguato dell'area superficiale anodica e per il mantenimento di un flusso uniforme.

La quantità di acqua prodotta dalla reazione di cella, per unità di tempo e di area elettrodica, si ricava dall' eq.16 che può essere riscritta nella forma:

$$m_w^p = \epsilon_f \cdot \frac{PM_w}{2F} \cdot i \quad (20)$$

in cui  $PM_w$  è il peso molecolare dell'acqua,  $\epsilon_f$  l'efficienza faradica che si assume pari ad 1, ed  $i$  la densità di corrente in  $A/cm^2$ .

In rapporto all'acqua prodotta, la quantità o flusso di gas stechiometrico reagente per unità di tempo e di area all'anodo e al catodo (moltiplicando in tal caso il termine a destra per due) è data dalla relazione:

$$m'_g = m'_w \cdot \frac{PM_g}{PM_w} \quad (21)$$

ovvero per  $n$  moli di acqua prodotta sono necessarie  $n$  moli di gas idrogeno; se definiamo il rapporto tra flusso di gas entrante e flusso stechiometrico come:

$$f = \frac{m'_g}{m'_s} \quad (22)$$

allora la quantità di gas uscente nell'unità di tempo sarà data dall'equazione seguente:

$$m''_g = m'_g - m'_s = m'_s \cdot (f - 1) \quad (23)$$

gli apici "s", "i" ed "o" indicano se il flusso di reagente a cui ci riferiamo è stechiometrico, di ingresso o di uscita mentre gli indici "g" e "w" indicano se si tratta di gas o acqua.

Il bilancio dell'acqua al catodo e all'anodo può essere espresso dalle equazioni:

$$m'_w + m'_w + m''_{w^{pp}} = m''_w \quad \text{Catodo} \quad (24)$$

$$m'_w = m''_w + m''_{w^{pp}} \quad \text{Anodo} \quad (25)$$

dove l'apice "pp" indica che si tratta di acqua trasportata per elettrosmosi (pompa protonica), anche se come abbiamo detto sono stati sollevati dubbi sul fatto che questo fenomeno avvenga.

L'acqua può essere liquida, vapore o una miscela di entrambe le fasi. Il trasporto di acqua dentro e fuori la cella è reso possibile dall'uso di gas umidificati che assicurano l'umidificazione, in particolare all'anodo, e il drenaggio dell'acqua, in particolare al catodo, cioè l'evaporazione (infatti la temperatura del gas anodico è 10-15°C superiore alla temperatura di cella per avere una pressione di saturazione dell'acqua maggiore, mentre la differenza è di solo 5°C al catodo in cui la funzione è anche di drenaggio) e il trasporto del vapore fuori dalla cella.

La densità del vapore è funzione della pressione parziale del vapore stesso che ad una determinata temperatura può assumere un ben preciso valore massimo definito come tensione di vapore. L'equilibrio liquido/vapore, in prima approssimazione, non è influenzato dalla presenza di altri gas (semprechè questi non reagiscano chimicamente) come dimostra la relazione seguente [12]:



$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \bar{V}_1 \frac{(p_1 - p_2)}{RT} \quad (26)$$

in cui  $P_1$  e  $P_2$  sono i valori della pressione di vapore dell'acqua alle pressioni del gas  $p_1$  e  $p_2$  a temperatura costante del liquido e  $\bar{V}_1$  è il volume parziale molare del liquido: ad esempio la pressione di vapore dell'acqua, in un recipiente inizialmente vuoto ( $p_1=0$ ), a  $50^\circ\text{C}$  è  $P_1=0,1220$  atm, se la pressione dell'aria viene portata ad  $p_2=1$  atm, considerando che  $\bar{V}_1=18$  ml, avremo:

$$\ln \frac{0,122}{P_2} = \frac{0,018 \cdot (-1)}{0,0820 \cdot 323,16} \quad (27)$$

ovvero  $P_2=0,1221$  atm con una variazione percentuale di vapore pari allo 0,1%. Questo significa che la densità del vapore non è funzione della pressione totale e che la velocità di rimozione dell'acqua evaporata dalla cella è semplicemente una funzione della velocità di flusso dei gas reagenti.

Utilizzando il modello di Dalton per una miscela ideale gas-vapore, la quantità di ossigeno o aria richiesta in entrata (nell'unità di tempo e di area) per rimuovere l'acqua prodotta come miscela satura in uscita è data dalla relazione<sup>1</sup>:

$$m_g^i = f \cdot m_g^s = \frac{\omega^o \cdot m_g^s + m_w^p}{(\omega^o - \omega^i)} \quad (28)$$

in cui  $\omega^o$  ed  $\omega^i$  sono rispettivamente l'umidità relativa del flusso di ingresso e di uscita definite come il rapporto tra pressione di vapore dell'acqua e pressione del flusso ( $P_w/P$ ), (di aria o di ossigeno); dalla eq.28 si ricava che,

$$f = \frac{\omega^o \cdot m_g^s + m_w^p}{m_g^s(\omega^o - \omega^i)} = \frac{\omega^o + \frac{m_w^p}{m_g^s}}{(\omega^o - \omega^i)} = \frac{P_w^o + \frac{PM_w^p}{PM_g^s} P}{(P_w^o - P_w^i)} \quad (29)$$

dunque conoscendo i valori di umidità di uscita (anche come frazioni molari), si possono ricavare i grafici di  $f$  in funzione della temperatura di cella per diversi valori di umidità di ingresso, o avendo fissato la pressione del flusso di ingresso. Srinivasan et al. [11] presentano questi grafici per  $P$  pari ad 1 atm e 5 atm ed umidità relativa di ingresso variabile. Ad esempio è richiesta una quantità di

<sup>1</sup>Non si tiene conto in questo caso dell'acqua dovuta alla pompa protonica (elettrosmosi).

ossigeno tre volte quella stechiometrica, per rimuovere l'acqua prodotta come vapore ad 85°C ed 1 atm, mentre a 5 atm f è pari a circa 15 e si riduce a tre solo a temperatura di 125°C.

La reazione di formazione dell'acqua è una reazione esotermica ( $\Delta H < 0$ ) e in condizioni di reversibilità, a temperatura e pressione costante potremo scrivere l'equazione di Gibbs-Helmoltz:

$$\Delta G_{rev} = \Delta H - T\Delta S_{rev} = -nFE_{rev} = -L_{max\ utile} \quad (30)$$

Il termine entropico  $\Delta S_{rev}$ , è minore di zero, di conseguenza il lavoro utile ottenibile come lavoro elettrico, è dato dalla tonalità termica della reazione di formazione dell'acqua a cui viene sottratto una quantità di calore pari a  $T\Delta S_{rev}$ .

In condizioni di passaggio di corrente (irreversibilità) la tensione di cella è minore del valore a corrente zero ( $E_{irrev} < E_{rev}$ ), di conseguenza il lavoro elettrico ottenibile è minore del valore teorico in condizioni di equilibrio. L'eq. 30 diventa:

$$\Delta G_{irrev} = \Delta H - T\Delta S_{rev} + T\Delta S_{irrev} = -nFE_{irrev} = -L_{utile} \quad (31)$$

si aggiunge il nuovo termine  $T\Delta S_{irrev}$ , positivo ( $\Delta S_{irrev} > 0$ ), che viene sommato al termine entropico reversibile in modo da ottenere la grandezza  $T\Delta S_{Tot}$  che rappresenta l'entalpia che viene trasformata in calore, generato a discapito del lavoro elettrico. Il calore generato aumenta al crescere della densità di corrente in quanto la tensione di cella diminuisce e quindi diminuisce il lavoro elettrico. Il calore che il sistema genera va continuamente rimosso affinché la temperatura rimanga costante.

Nel caso es.remo in cui non avviene reazione elettrochimica (combustione diretta dell'idrogeno), tutto il contenuto entalpico viene rilasciato come calore di combustione.

Una semplice analisi termodinamica consiste nel riportare il calore di reazione di formazione dell'acqua non trasformato in lavoro elettrico, che si può calcolare in base all'acqua prodotta, in funzione della densità di corrente di cella. La pendenza di tale curva si può correlare all'efficienza termica della cella, che è appunto il rapporto tra energia libera (lavoro utile) ed entalpia di combustione, che per una cella reale deve assumere il massimo valore possibile.

Uno dei metodi di raffreddamento della SPFC è attraverso l'evaporazione dell'acqua la cui reazione è endotermica con un entalpia molare pari a  $\Delta H_m = 40,7$  kJ/mole a  $T = 100^\circ\text{C}$ :



Tale reazione può essere sfruttata per assorbire il calore prodotto durante l'erogazione di corrente. La quantità di acqua che deve evaporare per raffreddare il sistema può essere espressa come multiplo ( $f_w$ ) dell'acqua prodotta nella reazione di cella attraverso l'equazione seguente:

$$m_w^{\text{Tot}} \cdot h_{fg} = m_w^p \cdot f_w \cdot h_{fg} = (q_w^r)_l = (q_w^r)_v + m_w^p \cdot h_{fg} \quad (33)$$

dove  $h_{fg}$  rappresenta il calore latente di evaporazione dell'acqua (funzione soltanto della temperatura di cella) e  $(q_w^r)_l, (q_w^r)_v$  rispettivamente la quantità di calore da rimuovere se l'acqua è in forma liquida o se è in forma vapore. Dall'eq.33 si ottiene che:

$$f_w = \frac{(q_w^r)_v}{m_w^p \cdot h_{fg}} + 1 = \frac{(q_w^r)_l}{m_w^p \cdot h_{fg}} \quad (34)$$

un valore di  $f_w$  pari ad 1 implica che l'energia richiesta per vaporizzare l'acqua prodotta sarebbe sufficiente a raffreddare la cella. Conoscendo  $f_w$  (cioè conoscendo l'acqua prodotta nell'unità di tempo e il calore generato nell'unità di tempo), è possibile calcolare la quantità di ossigeno o aria richiesti per un raffreddamento per evaporazione a temperatura costante come multiplo della quantità stechiometrica necessaria di gas ossidante. Srinivasan et al. [11] riportano tali curve per diverse umidità del gas d'ingresso, (a una pressione di cella di 5 atm, tensione 0,73V, densità di corrente 1 A/cm<sup>2</sup>), in funzione della temperatura. A 140°C per rimuovere l'acqua prodotta ed effettuare il raffreddamento per evaporazione, è necessario un flusso di ossigeno, pari ad otto volte la quantità stechiometrica.

Oltre il metodo di raffreddamento appena considerato esistono una serie di metodi alternativi per il raffreddamento che riportiamo brevemente:

- Raffreddamento ad aria che fluisce attraverso alette all'esterno dello stack.
- Circuito di raffreddamento a circuito chiuso che utilizza un liquido refrigerante sensibile al calore, di solito fluidi dielettrici come oli a base di silicone o di fluoruro di carbonio.
- Circuito di raffreddamento a circuito chiuso che utilizza il calore latente di evaporazione di un liquido refrigerante, nel caso di un refrigerante non dielettrico può essere utilizzata acqua.
- Sistema di raffreddamento a distribuzione del gas; l'eccesso dei gas di processo viene distribuito nella cella attraverso particolari piatti di raffreddamento appositamente disegnati.

Qualunque metodo di raffreddamento venga utilizzato in una cella polimerica singola o in uno stack di celle, vanno considerate le seguenti linee guida:

1. All'interno del sistema devono essere minimizzati i gradienti di temperatura.
2. L'energia ausiliaria richiesta per la rimozione del calore non deve superare il 3-5% dell'energia elettrica prodotta.
3. Lo schema di gestione termica e del bilancio dell'acqua, deve essere semplice, realizzabile e di basso costo.

#### 4 - Influenza della pressione e della temperatura.

L'equazione di Nernst per la reazione globale nella SPFC in condizioni di reversibilità è:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_a x_{H_2}}{x_{H^+}^2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_c^{1/2} x_{O_2}^{1/2} x_{H_2}^2}{x_{H_2O}} \quad (35)$$

dove alle pressioni parziali sono state sostituite le frazioni molari mentre  $P_c$  e  $P_a$  sono le pressioni totali catodica ed anodica.

Poichè la costante di equilibrio  $K_x$ , relativa alle frazioni molari, non varia con la pressione anche se variano le singole frazioni, se modifichiamo le pressioni anodica e catodica ad un nuovo valore  $P_a'$  e  $P_c'$  otterremo una variazione di potenziale:

$$\Delta V_p = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_c'}{P_c} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_a'^{1/2}}{P_a^{1/2}} \quad (36)$$

se catodo e anodo sono alla stessa pressione totale cioè  $P = P_a = P_c$  e  $P' = P_a' = P_c'$  allora potremo scrivere l'espressione precedente come:

$$\Delta V_p = \frac{3RT}{4F} \ln \frac{P'}{P} \quad (37)$$

per  $T = 93^\circ\text{C}$   $V_p = 54 \log P'/P$

nel caso venga incrementata soltanto la pressione catodica l'eq.36 diventa:

$$\Delta V_p = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P'_c}{P_c} \quad (38)$$

per  $T = 93^\circ\text{C}$   $V_p = 18 \log P'_c/P$

Quindi un incremento di 10 volte della pressione catodica comporta un incremento pari a circa 18 mV nel potenziale della cella reversibile.

L'aumento di voltaggio della cella per aumento di pressione catodica da 2 atm a 9 atm, mantenendo quella anodica a 2 atm, è pari a 42 mV [13], mentre secondo l'eq. 38, l'incremento dovrebbe essere di 12 mV. Se la temperatura viene portata a  $104^\circ\text{C}$  l'incremento del potenziale di cella è di a 54 mV contro il valore teorico di 12,2 mV. Il  $\Delta V_p$  è considerevolmente più grande di quello previsto termodinamicamente. Questo indica che l'aumento di pressione riduce la sovratensione e quindi aumenta la differenza di potenziale della cella. In particolare un aumento della pressione di  $\text{O}_2$  si riflette in una notevole riduzione della sovratensione catodica. E' da notare che la variazione di potenziale per variazione di pressione totale di cella è indipendente dalla composizione gassosa.

Derouin et al. [14] hanno constatato migliori prestazioni ad alta densità di corrente per una SPFC che lavori con 1 atm di  $\text{O}_2$  rispetto allo stesso sistema con 5 atm di aria. La pressione parziale di  $\text{O}_2$  nei due casi è la stessa e questo significa che si è in presenza di una barriera alla diffusione gassosa. Alla stessa considerazione arrivano Kim e Srinivasan [15], che lavorando su una cella di  $50 \text{ cm}^2$  (elettrodo Etek 20% Pt/C,  $0,4 \text{ mg/cm}^2$ , impregnato con Nafion e pressato a caldo su una membrana Asahi Chemicals Aciplex-S 1004), a  $70^\circ\text{C}$  e a pressione atmosferica con reagenti  $\text{H}_2/\text{aria}$  o  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , hanno stabilito che ad alta densità di corrente, l'aumento del flusso di aria influisce sul potenziale di cella, aumentandolo, mentre l'aumento del flusso di  $\text{O}_2$  non influisce. Sono due possibili spiegazioni:

1. esiste un effetto "barriera" dell'azoto che non è presente utilizzando  $\text{O}_2$  puro, mentre appare adoperando aria e si minimizza aumentando o il flusso o la pressione.
2. mentre il flusso aumenta, si trasforma da laminare in turbolento

Per ottenere elevate densità di corrente è necessario lavorare almeno 3 atm sopra la pressione atmosferica e a temperature elevate per i seguenti motivi (vedi tab.4 e 5) [16]:

- ad alta pressione e adeguata umidificazione dei gas reagenti (temperatura di  $5^\circ\text{C}$  per l'ossidante e  $10-15^\circ\text{C}$  per il combustibile più alte della temperatura di cella) le perdite di acqua da parte della

membrana per evaporazione o trascinamenti da parte dei gas reagenti, sono minori a temperatura elevata

- ad alta pressione e temperatura le prestazioni della cinetica elettrodoica nella cella aumentano
- ad alta temperatura aumenta la tolleranza dell'anodo al monossido di carbonio

Tab. 4- Parametri cinetici per l'elettrodo in una SPFC alimentata con  $H_2/O_2$  a diverse temperature e pressioni [16].

Temperatura di cella (°C)	Pressione $H_2/O_2$ (atm)	Parametri cinetici per gli elettrodi (Area elettrodi 50 cm <sup>2</sup> )			Densità di corr. a 0,7 V (mA/cm <sup>2</sup> )
		$E_0$ (V)	b(V/dec)	R (ohm cm <sup>2</sup> )	
50	1	0,920	0,066	0,509	120
50	2,3	0,944	0,067	0,470	180
50	3,7	0,956	0,060	0,484	210
50	5	0,971	0,061	0,465	250
70	2,3	0,956	0,063	0,382	240
70	3,7	0,972	0,066	0,387	300
70	5	0,980	0,057	0,376	340
80	2,3	0,954	0,066	0,350	240
80	3,7	0,972	0,063	0,332	310
80	5	0,981	0,059	0,333	360

Tab. 5 Parametri cinetici per l'elettrodo in una SPFC alimentata con  $H_2$ /aria a diverse temperature e pressioni [16].

Temperatura di cella (°C)	Pressione $H_2/O_2$ (atm)	Parametri cinetici per gli elettrodi (Area elettrodi 50 cm <sup>2</sup> )			Densità di corr. a 0,7 V (mA/cm <sup>2</sup> )
		$E_0$ (V)	b(V/dec)	R (ohm cm <sup>2</sup> )	
50	1	0,902	0,047	0,898	60
50	2,3	0,929	0,046	0,930	120
50	3,7	0,945	0,043	1,012	140
50	5	0,959	0,061	1,035	150
70	2,3	0,929	0,053	0,919	120
70	3,7	0,940	0,045	0,884	150
70	5	0,948	0,040	0,944	160
80	2,3	0,920	0,046	0,666	120
80	3,7	0,940	0,053	0,577	160
80	5	0,949	0,041	0,756	190

Vale la pena fare un'ulteriore considerazione sulla pressione: se infatti un aumento di questa comporta una diminuzione della sovratensione, è anche vero che aumentare la pressione riduce l'efficienza energetica del sistema (energia persa per la compressione 25% a 5 atm). Utilizzando invece flussi di aria elevati, ottenibili con aspiratori il cui consumo energetico è certamente minore dei compressori, è possibile comunque ridurre la sovratensione causata dal trasporto di massa [15].

Il problema dell'innalzamento della temperatura è invece legato alle proprietà delle membrane tipo Nafion per temperature al di sopra dei 100°C.

Le membrane sono chimicamente stabili fino a circa 200 °C, anche in condizioni ossidanti (almeno in assenza di agenti radicali liberi depolimerizzanti). Nell'uso comune tuttavia i limiti di temperatura sono:

- 85°C, utilizzando reagenti a pressione atmosferica (tensione di vapore dell'acqua 0,25 atm)
- 105°C, utilizzando reagenti ad alta pressione (7 atm, con tensione di vapore dell'acqua pari ad 1 atm)

Al di sopra di questi limiti diventa estremamente difficile mantenere l'umidificazione della membrana al 100% di umidità relativa, anche utilizzando un gas catodico altamente umidificato, a causa dell'elevato volume di aria che passa sul catalizzatore e che trascina via l'acqua dalla membrana. La presaturazione dell'aria con acqua ad alta temperatura e pressione non è un sistema pratico. Se la membrana si secca si indebolisce, può rompersi e comunque la sua conducibilità diminuisce. Questa caratteristica è comune all'intera famiglia dei polimeri degli acidi solfonici fluorurati e in genere di tutti i polimeri contenenti acidi forti. L'eccezione è l'acido fosforico e le sue specie condensate che invece mostrano un'elevata conducibilità in soluzione concentrata e ad alta temperatura. La differenza tra acido solforico e fosforico è determinata dal tipo di specie ioniche che sono presenti ad alta temperatura.

Gli acidi solfonici e i sistemi simili del tipo membrane acide si basano sulla conduzione dello ione solvatato idronio ( $H_9O_4^+$ ) con un meccanismo di conduzione ionica e del tipo di Grotthus. Quest'ultimo meccanismo dipende fortemente dalla disponibilità di acqua necessaria per creare questo tipo di canali di conduzione<sup>2</sup>. Se il contenuto di acqua diminuisce, entrambi i meccanismi di conduzione diventano inefficaci. Al contrario nell'acido fosforico concentrato, il protone è solvatato con  $H_3PO_4$  nella forma  $H_4PO_4^+$  anche quando non è presente acqua, per questo motivo la conduzione è assicurata sia dagli ioni  $H_3O^+$  e  $H_4PO_4^+$ , per conduzione ionica, sia da catene di  $H_3PO_4$  e  $H_2O$  con il meccanismo di Grotthus. Ad alte concentrazioni di  $H_3PO_4$  diventa predominante quest'ultimo, e questo spiega l'elevata conducibilità ad alte temperature.

---

<sup>2</sup>Il meccanismo di Grotthus si basa su un movimento di elettroni attraverso catene di  $H_2O$  unite da legami idrogeno. Il movimento di ioni  $H^+$  si ha soltanto agli estremi di queste catene, quindi di fatto la conduzione è di tipo elettronico cioè molto rapida.

L'impregnazione della membrana di Nafion con  $H_3PO_4$  dovrebbe consentire un incremento nella temperatura operativa della SPFC: O'Sullivan ed al. [17] hanno riscontrato una conducibilità accettabile con questo tipo di membrana lavorando a  $140^\circ C$ . Savinell et al. [18] hanno ottenuto valori di conducibilità di circa  $0,02 S/cm$  a temperature di  $120^\circ C$ ,  $130^\circ C$  e  $175^\circ C$  in assenza di acqua.

## 5 - Gli elettrodi.

Nelle SPFC gli elettrodi porosi vengono legati alla superficie della membrana a scambio ionico (spessore  $0,12-0,25 mm$ ) sotto pressione e ad una temperatura che è di solito compresa tra la temperatura di transizione vetrosa e la temperatura di degradazione termica della membrana stessa. Queste condizioni creano una situazione in cui si forma un intimo contatto fra l'elettrocatalizzatore e la superficie della membrana.

Le prime SPFC contenevano membrane di Nafion e circa  $4 mg/cm^2$  di platino nero sia al catodo che all'anodo. Queste combinazioni membrana/elettrodo, con collettori di corrente e strutture di supporto appropriate, sono capaci di operare a pressioni superiori a circa  $200 atm$ , differenze di pressione superiori a  $35 atm$ , e densità di corrente di  $2000 mA/cm^2$  [1].

Tutte le SPFC che hanno funzionato con successo sono state realizzate con catalizzatori a base di metalli nobili puri. In generale il nero di platino possiede una superficie specifica di circa  $20-25 m^2/g$ , mentre il platino disposto su un supporto appropriato, può avere un area dell'ordine di  $100 m^2/g$  o maggiore. E' chiaro che aumentare l'area superficiale del platino, utilizzando un supporto per il catalizzatore, comporta un vantaggioso incremento della corrente per unità di peso del Pt ad una determinata tensione di cella. La quantità di Pt utilizzata per gli elettrodi, incide ovviamente sul costo del sistema ed è quindi un parametro che va ottimizzato. Ad esempio nelle PAFC si usano elettrodi al  $10\%_p$  di Pt su un adatto supporto di carbone resistente alla corrosione. Per il catodo si ottiene in tal modo un carico di Pt pari a  $0,25-0,5 mg/cm^2$ . In genere lo strato di catalizzatore nelle prime SPFC era pari a  $4 mg/cm^2$  di nero di Pt sia all'anodo che al catodo.

Studi recenti [13,19] hanno mostrato che nelle SPFC, l'area interfacciale disponibile per la reazione elettrochimica può essere estesa oltre la regione di contatto trifasica gas/elettrocatalizzatore/membrana. La conseguenza pratica è la possibilità di utilizzare elettrodi a basso contenuto di platino elettrocatalitico (platino fissato su carbone) invece di elettrodi a elevato contenuto di platino. Gli elettrodi con basso tenore di platino vengono ottenuti disperdendo platino su un supporto di carbone, il quale è più efficace di altri materiali nell'aumentare la funzionalità del platino.



Con un elettrodo con una quantità di platino pari a  $0,35 \text{ mg/cm}^2$  è possibile raggiungere una velocità di riduzione di  $\text{O}_2$  a temperatura ambiente e pressione atmosferica, pari a  $600 \text{ mA/cm}^2$  a  $570 \text{ mV/NHE}$  [6]. Prove su celle singole a  $55^\circ\text{C}$  con quantità di platino ridotte (anodo  $0,5 \text{ mg/cm}^2$  e catodo  $2 \text{ mg/cm}^2$ ) hanno fornito tensioni di  $0,67 \text{ V}$  a  $215 \text{ mA/cm}^2$  con aria ed idrogeno dopo 120 h di funzionamento.

### 5.1 - Preparazione degli elettrodi.

La preparazione degli elettrodi catalizzati a diffusione gassosa per le SPFC può essere fatta con metodi diversi che vengono descritti nel seguito:

#### 1) Miscela nero di Pt/Teflon pressato a caldo direttamente sulla membrana polimerica.

Con questo metodo larghe porzioni del catalizzatore (Pt) non sono in contatto con lo ionomero. Inoltre la presenza del Teflon, usato come legante idrofobico blocca molti siti catalitici.

#### 2) Elettrodo Pt/C/Teflon racchiuso da feltro di carbone o carta di carbone dalla parte non reattiva mentre la parte catalitica dell'elettrodo viene impregnata con una soluzione di ionomero e pressata a caldo sulla membrana polimerica stessa.

Si tratta di una precatalizzazione di polvere di carbone ad elevata superficie con platino (Pt/C): il carbone catalizzato viene poi miscelato con un polimero legante (PTFE) per formare l'elettrodo a diffusione gassosa (nell'elettrodo Prototech il contenuto di Pt è variabile da 0 fino al  $40\%_p$ ).

Ahn ed Holze [20] hanno mescolato polvere metallica di catalizzatore con  $10\%$  di Teflon e per formatura hanno ottenuto strati porosi che sono stati pressati sulla membrana; in alternativa gli stessi autori hanno impiegato polveri di ossidi di metalli sinterizzate dai cloruri corrispondenti in un atmosfera di aria per 2 h a  $500^\circ\text{C}$  (nel loro caso la quantità di catalizzatore sulla membrana è pari a  $5 \text{ mg/cm}^2$ ).

Consideriamo ora uno schema di preparazione per l'elettrodo a diffusione gassosa riportato da Shukla et. al. [21] anche se la Prototech commercializza elettrodi già pronti:

- a) Carbone Vulcan XC-72 scaldato a  $930^\circ\text{C}$  in flusso di  $\text{CO}_2$  (perdita di peso del  $27\%$ )
- b) Deposizione di  $7\%_p$  di platino metallico riducendo una soluzione di acido  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  con sodio in presenza di una sospensione delle particelle di carbone
- c) Aggiunta di una sospensione del legante PTFE (ICI Fluon-GP2) in quantità pari al  $27\%_p$

- d) Preparazione di una soluzione di gel di Nafion al 14%<sub>p</sub> partendo da una soluzione di Nafion 117 in etanolo e acqua, attraverso evaporazione e concentrazione.
- e) Il gel viene mescolato con la soluzione di carbone platinizzato e PTFE, ma non viene riportato il metodo di preparazione dello strato catalitico.
- f) Elettrodi di area 2,4 cm<sup>2</sup> vengono ottenuti per pressatura a caldo fra due piastre di platino, 5 min a 95°C, applicando una pressione di 400 kg su un lato di una membrana di Nafion 117.

Si tratta di un adattamento degli elettrodi a diffusione gassosa delle PAFC. Il contenuto di Pt negli elettrodi dell'ultima generazione è circa 0,35+0,50 mg/cm<sup>2</sup>. La percentuale in peso di polimero (PTFE) nello strato catalitico è un fattore determinante da cui dipende l'idrofobicità (bagnabilità) dell'elettrodo a diffusione gassosa [22]. Aricò ed al. [23] hanno mostrato che la percentuale di PTFE ottimale deve essere pari al 30%<sub>p</sub> per il catodo, per raggiungere la minima resistenza al trasferimento di carica ed una bassa sovratensione catodica. Se il contenuto di polimero legante è troppo basso, la maggior parte dello strato catalitico si allaga, ovvero diminuisce la "porosità gassosa". Tuttavia un eccesso di polimero comporta un aumento della "porosità gassosa" ed una diminuzione della "porosità liquida" con una diminuzione della conducibilità ionica e una diminuzione dell'area superficiale del catalizzatore per unità di volume dello strato poroso. La procedura di precatalizzazione, può portare alla perdita di platino attivo a causa del ricoprimento da parte del polimero (Teflon) durante la formazione dell'elettrodo a diffusione gassosa.

La quantità di Teflon adeguata per ottenere prestazioni ottimali dipende dal metodo di preparazione dell'elettrodo; Ticianelli ed al. [66] ottengono prestazioni ottimali su un elettrodo Pt/C al 30%<sub>p</sub> e contenuto di Pt nello strato catalitico pari a 0,4 mg/cm<sup>2</sup>, con una quantità di PTFE/C 40%<sub>p</sub> nello strato diffusivo pari a 6 mg/cm<sup>2</sup>.

Ticianelli ed al. hanno seguito la procedura seguente per la preparazione di un elettrodo con area 5 cm<sup>2</sup> [4,25,66]:

- a) Un elettrodo Prototech a diffusione gassosa (0,35 mg/cm<sup>2</sup> Pt) viene spennellato o spruzzato con una soluzione di Nafion 117<sup>3</sup> (Solution Technology Incorporated) al 5% ( 85%<sub>p</sub> alcool isopropilico in acqua). L'elettrodo Prototech può avere, a parità di quantità di Pt per unità di superficie, percentuali diverse di Pt/C (10%, 20% 40%<sub>p</sub>); questo significa che lo spessore dello strato attivo negli elettrodi con il rapporto Pt/C più alto, deve essere minore rispetto a quelli con Pt/C più basso (nel caso standard Pt/C=10%<sub>p</sub> e Pt=0,4 mg/cm<sup>2</sup> allora lo spessore è 100 μm mentre nel caso in cui Pt/C=40%<sub>p</sub> allora lo spessore è 25 μm).
- b) Evaporazione del solvente dall'elettrodo a temperatura ambiente seguita da essiccamento a 70°C per 1 h sotto vuoto.

---

<sup>3</sup>La soluzione di Nafion può essere preparata tagliando a pezzetti il Nafion 117 in una soluzione 1:1 di etanolo e acqua, scaldando in autoclave a 250°C per 2h a pressione interna di 60 atm [26].

- c) Prima della pressatura la membrana viene trattata con una soluzione  $H_2O_2/H_2O$  al 5%<sub>p</sub> e scaldata fino al punto di ebollizione per eliminare impurezze organiche, lavata in acqua deionizzata ed immersa in una soluzione calda di  $H_2SO_4$  diluito al fine di ridurre eventuali impurezze metalliche. Infine trattata più volte con acqua deionizzata all'ebollizione per eliminare tracce di acido.
- d) Pressatura a caldo di due elettrodi preparati secondo i punti (a) e (b), su una membrana di Nafion preparata secondo il punto (c). I due elettrodi impregnati sono posti su entrambi i lati di una membrana di Nafion umida e il tutto viene inserito fra i due piatti di una pressa alla temperatura di circa 100°C, la temperatura viene aumentata fino a 125°C-130°C per far evaporare l'acqua e pressato a 50-60 atm per circa 30-40 s. Durante la procedura di pressaggio a caldo la membrana si disidrata ma viene reidratata dopo l'inserimento in cella ed il passaggio dei gas reagenti umidificati.

Un fattore molto importante nella preparazione dell'elettrodo è l'impregnazione dello strato catalitico con lo ionomero prima della pressatura a caldo (punto a), se l'impregnazione è eccessiva ( $> 0,9 \text{ mg/cm}^2$  [24]) si ha la formazione di un film sulla superficie esterna dell'elettrodo che provoca un aumento della resistenza in serie con la resistenza ionica. Esiste un valore massimo di quantità di ionomero (Nafion tra 0,8 e 1  $\text{mg/cm}^2$ ) a cui si ottiene la tensione di cella più alta ovvero la massima attività elettrochimica dell'elettrodo [24]. Con una quantità di Nafion pari a 0,9  $\text{mg/cm}^2$ , la resistenza ionica diminuisce; in questo intervallo di concentrazione, l'elettrolita riempie sia i micropori ( $r < 5 \mu\text{m}$ ) che i macropori ( $r > 5 \mu\text{m}$ ), mentre al di sopra di 0,9  $\text{mg/cm}^2$  l'elettrolita non riempie i pori ma copre la superficie esterna dell'elettrodo. Dunque il tempo di contatto da cui dipende l'impregnazione dell'elettrodo va valutato esattamente.

La quantità di Nafion adeguata per ottenere prestazioni ottimali dipende dal metodo di preparazione dell'elettrodo; Ticianelli ed al. [66] ottengono prestazioni ottimali su un elettrodo Pt/C al 10%<sub>p</sub> e contenuto di Pt nello strato catalitico pari a 0,4  $\text{mg/cm}^2$ , con una quantità di Nafion pari a 2  $\text{mg/cm}^2$

Una variante di questo metodo [4] consiste nel depositare mediante spruzzatura un film sottile di platino (0,05-0,1  $\text{mg/cm}^2$ ), corrispondente ad uno spessore di 50 nm su una superficie liscia, sull'elettrodo Prototech (Pt/C da 10 a 40%<sub>p</sub>). Dopodichè si procede come nel punto (b) del metodo di Ticianelli. Questo è in pratica l'elettrodo a diffusione gassosa a due strati di catalizzatore che ha il vantaggio di localizzare nella zona attiva un'ulteriore quantità di platino. Si può addirittura arrivare a utilizzare un elettrodo di carbone senza Pt (Pt/C=0) spruzzando sopra lo strato catalitico misto allo ionomero come vedremo più avanti per l'anodo di una SPFC.

Staiti et al. forniscono una procedura più dettagliata [23,24] di realizzazione di elettrodo composito invece di utilizzare un elettrodo Prototech già pronto:

- a) La parte dell'elettrodo in cui diffondono i gas viene preparata usando carta carbone (Toray TGP 90) impermeabilizzata con una soluzione di polipropilene-fluoroetilene (FEP T 120, Du Pont),

seccata a 70°C e sinterizzata a 340°C per 15 min; la quantità finale di FEP nella carta carbone è di 30%<sub>p</sub> (5 mg/cm<sup>2</sup>). Variando la quantità di FEP (come per il PTFE nel Prototech) nello strato diffusivo tra 0-60%<sub>p</sub>, è stata osservata un'influenza di quest'ultimo sul trasporto di acqua nella cella cioè un'influenza sulla resistenza ionica e sui fenomeni di diffusione; il valore 30%<sub>p</sub> di FEP fornisce la massima tensione di cella [9].

- b) L'"inchiostro" catalizzatore viene preparato mescolando e agitando (50-60°C per 15+30 min) in un bagno ad ultrasuoni il catalizzatore (l'elettrocatalizzatore impiegato nella preparazione dell'elettrodo a diffusione gassosa contiene il 20%<sub>p</sub> Pt/C della Prototech [24] o 10% Pt/C Johnson Matthey [23]), e una dispersione acquosa di PTFE (61% Teflon 30 N DuPont).
- c) Viene aggiunto alcool isopropilico alla soluzione fredda, e il flocculato viene stampato mediante serigrafia sulla carta di carbone (tecnica "Doctor Blade").
- d) Gli elettrodi vengono seccati in aria a 120°C per 1 h, trattati termicamente a 280°C per 30 min e sinterizzati in aria a 340°C per 30 min. Lo strato catalitico così ottenuto, contiene 0,5 mg/cm<sup>2</sup> di platino e 40%<sub>p</sub> di PTFE.
- e) L'impregnazione di elettrolita nello strato catalitico viene fatta facendo galleggiare l'elettrodo in una soluzione di Nafion 1100 PE al 5%<sub>p</sub> (Solution Technology Inc.: 85% propanolo e 15% H<sub>2</sub>O). Variando il tempo di contatto con la soluzione ionomerica si ottengono elettrodi con percentuali di Nafion diverse (si può anche usare una pipetta graduata [23]). Valgono ancora le considerazioni già fatte sull'impregnazione con Nafion.
- f) L'elettrodo impregnato viene seccato a temperatura ambiente per 12+15 h e poi scaldato a 130 °C per 1 h sotto vuoto. La quantità di Nafion è proporzionale al volume depositato (0,3 mg Nafion per mg di polvere Pt/C)
- g) La membrana di Nafion 117 (Du Pont), viene trattata in HNO<sub>3</sub> 1:1 e purificata con una soluzione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 5% riscaldata fino al punto di ebollizione in acido solforico caldo.
- h) Dopo umidificazione in acqua a 50°C, le membrane e gli elettrodi a due strati (strato catalitico e carta carbone) vengono assemblati e tenuti per 5 min. a 100°C a bassa pressione poi la temperatura viene innalzata a 130°C e la pressione a 50 atm per 90 s per ottenere un buon contatto tra i componenti.

Questo elettrodo è stato confrontato con il classico Prototech realizzato con un rivestimento di feltro di carbone invece che con carta di carbone. Il comportamento del primo è risultato migliore [9] e ciò è dovuto probabilmente ad una maggiore penetrazione dell'acqua nell'elettrodo senza ostacolare il flusso del gas. Un basso contenuto di acqua corrisponde ad una resistenza ionica elevata. Elettrodi con substrati catalitici diversi si comportano in maniera diversa nei confronti dei fenomeni di trasporto dell'acqua.

Nella procedura adottata da Staiti ed al. [23,24] lo strato catalitico viene creato colando direttamente una soluzione ionomero/catalizzatore in sospensione, in modo da formare un film sottile. In tal modo lo ionomero (Nafion) funge sia da legante che da conduttore ionico. (In un primo tempo questi strati

catalitici sottili venivano colati su Teflon puro, lo strato che si formava veniva pressato a caldo sulla membrana di Nafion dopodichè il Teflon veniva rimosso).

Nella procedura usata da Ticianelli ed al. invece viene utilizzato un elettrodo già pronto a cui viene aggiunto un ulteriore strato catalitico attraverso la deposizione di un film sottile di platino di 50 nm per spruzzatura su un elettrodo Pt/C al 20%<sub>p</sub> [4]. Il vantaggio consiste nel fatto che si utilizza uno strato catalitico sottile ed una elevata concentrazione superficiale del platino. Un elettrodo di questo tipo esibisce una sovratensione per trasporto di massa ed ohmica minima, anche ad alta densità di corrente. Riportiamo nelle tab.6 e 7 i risultati ottenuti da Ticianelli et al. con diversi trattamenti di localizzazione del platino, sui parametri cinetici.

Tab. 6 - Effetto della localizzazione del platino sulla superficie dell'elettrodo, della temperatura e della pressione sulla cinetica elettrodica per una SPFC. La quantità di Pt di tutti gli elettrodi è 0,4-0,45 mg/cm<sup>2</sup> [4].

Metodo di localizzazione del Pt	Temperatura di cella (°C)	Pressione H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (atm)	Parametri cinetici (ottenuti dalle curve tensione di cella vs. densità di corrente)			Densità di corr. a 0,9 V (mA/cm <sup>2</sup> )
			E <sub>0</sub> (V)	b(V/dec)	R (ohm cm <sup>2</sup> )	
10% Pt/C	80	3/5	0.977	0.057	0.35	22
"	80	3/5 H <sub>2</sub> /aria	0.937	0.070	0.35	4
10% Pt/C+50 nm film Pt	80	3/5	0.996	0.057	0.26	48
"	80	3/5 H <sub>2</sub> /aria	0.964	0.046	0.33	24
20% Pt/C	80	3/5	1.000	0.059	0.29	50
"	80	3/5 H <sub>2</sub> /aria	0.961	0.049	0.33	18
20% Pt/C+50 nm film Pt	80	3/5	1.024	0.056	0.24	164
"	50	3/5	1.014	0.054	0.32	130
"	50	1/1	0.952	0.052	0.35	10
"	80	3/5 H <sub>2</sub> /aria	0.986	0.050	0.28	52
"	50	3/5 H <sub>2</sub> /aria	0.979	0.054	0.37	29
"	50	1/1 H <sub>2</sub> /aria	0.927	0.049	0.44	4
40% Pt/C	80	3/5	1.001	0.057	0.39	59
"	80	3/5 H <sub>2</sub> /aria	0.985	0.057	0.30	31
40% Pt/C+50 nm film Pt	80	3/5	1.012	0.057	0.25	92
"	80	3/5 H <sub>2</sub> /aria	0.980	0.049	0.33	43

Tab. 7 - Effetto della localizzazione del platino sulla superficie dell'elettrodo sulla cinetica elettrodica di riduzione di  $O_2$  per una SPFC. La quantità di Pt di tutti gli elettrodi è  $0,4-0,45 \text{ mg/cm}^2$ ,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $5 \text{ atm } O_2$  [4].

Metodo di localizzazione del Pt	Parametri cinetici (ottenuti dalle curve tensione di cella vs. densità di corrente)		
	$E_0$ (V)	$b$ (V/dec)	$R$ ( $\text{ohm cm}^2$ )
10% Pt/C	0.9085	0.061	0.29
10% Pt/C+50 nm film Pt	1.006	0.061	0.24
20% Pt/C	1.001	0.059	0.17
20% Pt/C+50 nm film Pt	1.018	0.054	0.16
40% Pt/C+50 nm film Pt	1.015	0.056	0.21

Il metodo preparativo dell'elettrodo influenza in modo particolare la reazione di riduzione dell'ossigeno mentre per l'ossidazione dell'idrogeno, elettrodi preparati in modo diverso mostrano le stesse prestazioni [4]; addirittura un elettrodo non catalizzato con uno strato di platino di 100 nm ottiene le stesse prestazioni di un elettrodo catalizzato con uno strato di 50 nm (20% Pt/C+50 nm film Pt). Un contenuto di Pt all'anodo pari a  $0,1 \text{ mg/cm}^2$  è sufficiente per ottenere alte densità di corrente.

3) Gli strati sottili di catalizzatore [14,25] insieme a basse quantità di Pt, vengono applicati direttamente sulla membrana e scaldati ad alta temperatura.

La parte a diffusione gassosa dell'elettrodo è un rivestimento di carbone teflonizzato che viene posto in contatto con lo strato catalitico sottile e funge da supporto e da rete di distribuzione idrofobica dei gas. L'applicazione diretta ha come conseguenza un aumento della continuità interfacciale tra ionomero nella membrana e ionomero nello strato catalizzatore (evidente da misure di impedenza sulla cella). La continuità interfacciale, facilita il trasporto di acqua attraverso l'interfase e ciò comporta una maggiore tolleranza alle variazioni di condizione di umidificazione. Per evitare la degradazione catalizzata dall'acido dello ionomero alle elevate temperature di colata, l'applicazione diretta del film sottile alla membrana viene fatta mantenendo sia la soluzione di collaggio che la membrana nella forma salina ( $\text{Na}^+$ ).

Derouin et. al [14,67] hanno utilizzato il Nafion salificato con tetrabuttilammonio (TBA) che ha il vantaggio di essere termoplastico e quindi più adatta alla pressatura a caldo. Le membrane preparate

partendo dallo ionomero di questo sale sembrano essere più dense ed uniformi e le celle sembrano mostrare una minore diminuzione delle prestazioni nei test di lunga durata.

Il colaggio nell'intervallo di temperatura 150°C-190°C aumenta la robustezza. Il film sottile viene colato da una soluzione (inchiostro) dello ionomero e di una sospensione di particelle di carbone platinizzato. Questa tecnologia ha il vantaggio di ottenere film catalitici più sottili (3-5 µm), maggiore uniformità tra le interfacce, minore e più stabile resistenza di cella.

Derouin, Wilson e Gottesfeld partono da una soluzione con composizione [29]:

- a) Pt su C (fornito dalla Prototech)
- b) Nafion solubilizzato (Solution Technology, Inc., Mendelhall, Pennsylvania) trasformato nel sale corrispondente di Na<sup>+</sup>
- c) miscela di acqua e glicerolo

Il rapporto platino catalizzatore/Nafion è 3:1. La trasformazione nel sale di sodio viene fatta per idrolisi basica aggiungendo la quantità stechiometrica di NaOH 5%<sub>p</sub> direttamente al Nafion solubilizzato, ma poichè la soluzione tende a trasformarsi in gel, l'addizione viene fatta solo quando catalizzatore, acqua e Nafion sono ben mescolati. La struttura elettrodo/membrana viene preparata verniciando con uno strato della soluzione descritta una membrana ionomerica non idratata sempre nella forma Na<sup>+</sup>. Il tutto viene cotto a 160-190°C in modo da essiccare lo strato. La parte opposta della membrana viene trattata nello stesso modo. Si possono verificare alterazioni dell'aria verniciata se il sistema viene seccato in un forno, ciò è dovuto a rigonfiamenti causati dall'evaporazione del solvente. Quando vengono utilizzate membrane fine o applicazioni di strati intensi di inchiostro, le deformazioni possono essere eccessive, in tal caso l'elettrodo verniciato, viene scaldato sotto vuoto su superfici che mantengono la membrana ben distesa e prevengono rigonfiamenti eccessivi durante il disseccamento.

I film ottenuti per colaggio sono più robusti (migliore aderenza) se scaldati al limite dei 190°C. Ma a queste temperature sono possibili incrinature o fenomeni di ebollizione. La tecnica più efficace consiste in un riscaldamento preventivo, su un piano in condizioni di vuoto, a temperature al di sotto dei 190°C, in modo da eliminare il grosso del solvente e diminuire il pericolo di incrinature, e in un riscaldamento rapido successivo della membrana fino al valore finale di temperatura a cui vengono eliminate le ultime tracce di solvente.

Dopo questo processo le membrane catalizzate, vengono idratate e rese scambiatori ionici nella forma protonata, per immersione in una soluzione di acido solforico 0,1 M alla temperatura di ebollizione per circa 2 h. Infine viene effettuato un lavaggio esteso con acqua deionizzata e un esposizione ad aria non umida per riottenere le dimensioni originarie del sistema non idratato.

A contatto della membrana catalizzata viene posto l'elettrodo non catalitico, a diffusione gassosa e quindi idrofobico, che ha la funzione di diffondere il gas verso i siti di reazione catalitici.

La fabbricazione di membrane polimeriche direttamente catalizzate, impiegando un contenuto di platino estremamente basso, fornisce un sistema SPFC di caratteristiche superiori ai sistemi tradizionali; i miglioramenti possono essere attribuiti ad una maggiore ottimizzazione dello spessore e della struttura dello strato catalitico e ad un aumento della continuità interfacciale dello ionomero tra la membrana e lo strato catalizzante. Questo riduce la resistenza di contatto.

Questo metodo è stato utilizzato da Wilson e Gottesfeld che hanno prodotto una membrana con una resistenza di  $0,10 \text{ ohm cm}^2$  contro il valore di  $0,12-0,15 \text{ ohm cm}^2$  per il metodo 2 [29].

#### 4) Localizzazione del platino all'interno dello strato attivo del sistema membrana/elettrodo attraverso elettrodeposizione (ECC) o deposizione chimica [3,10] in una soluzione che contiene lo ione platino.

Questo procedimento equivale ad una procedura di postcatalizzazione cioè l'elettrodo a diffusione gassosa viene reso catalitico dopo che il sistema membrana/elettrodo è stato preparato.

Verbrugge [27] utilizza il sale  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  ed effettua la catalizzazione di una membrana di Nafion 117 pressata a caldo su un elettrodo a diffusione gassosa (Prototech). La deposizione selettiva del catalizzatore su un elettrodo di una SPFC deve rispettare le condizioni:

- l'unico catione dell'elettrolita deve corrispondere all'elemento catalizzante
- la concentrazione del catione deve essere molto più bassa (10 mM) di quella delle cariche fisse all'interno della membrana (per il Nafion 117 l'elettrolita è circa 1 mole/litro)
- deve essere scelto un solvente che non contrasti alla deposizione del catalizzatore

Gli aspetti positivi di questo metodo di catalizzazione effettuata dopo la formazione dell'elettrodo a diffusione gassosa, sono tre:

1. Non vi sono perdite di catalizzatore dovute alla copertura da parte del legante (PTFE).
2. La deposizione avviene solo nella regione membrana/elettrodo a diffusione gassosa che rappresenta lo strato attivo catalitico infatti tutto il catalizzatore esterno allo strato attivo non ha alcuna funzione perchè inaccessibile alla reazione elettrochimica; di conseguenza, rispetto ai comuni elettrodi preparati con i metodi tradizionali c'è un risparmio di catalizzatore che diminuisce i costi della SPFC (fig.7).
3. I siti catalitici (Pt) sono prossimi ai siti contenenti cariche fisse sulla membrana e questo aumenta la cinetica elettrodica



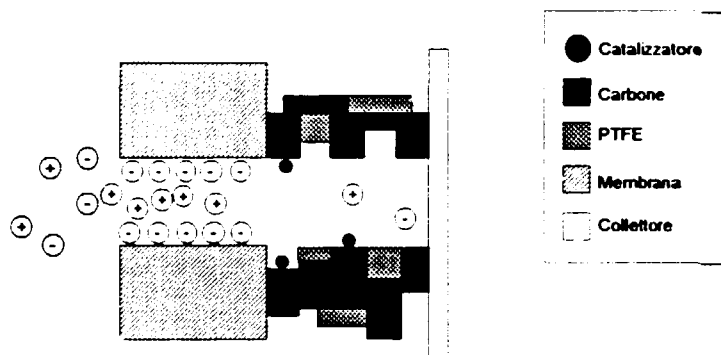


Fig. 7 - Dettaglio microscopico del interfase membrana elettrodo nella regione dello strato attivo contenente la membrana e il carbone solido

Ahn e Holze [12] hanno preparato il sistema membrana/catalizzatore, per riduzione chimica di un sale anionico del platino con idrazina, direttamente sulla membrana.

L'elettrocatalizzazione dell'elettrodo a diffusione gassosa può anche precedere l'assemblaggio membrana elettrodo. Srinivasan et al. [3] hanno effettuato la deposizione chimica del Pt ( $0,05 \text{ mg/cm}^2$ ) spennellando la superficie di un elettrodo Prototech poroso a diffusione gassosa (20% Pt/C  $0,4 \text{ mg/cm}^2$ ), con una soluzione al 1% di  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M, diluita con un volume uguale di metanolo e trattando a caldo per 3 h a  $200^\circ\text{C}$  in aria. Gli stessi hanno effettuato un elettrodeposizione di Pt ( $0,05 \text{ mg/cm}^2$ ) sulla parte attiva di un elettrodo Prototech usando la stessa soluzione di  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  al 1% diluita 1:1 con metanolo a densità di corrente costante pari a  $2 \text{ mA/cm}^2$ , usando come anodo una lamina di oro. Sempre Srinivasan et al [3] hanno paragonato gli effetti di una deposizione su un elettrodo di supporto Prototech sia per spruzzatura del Pt sia per impregnazione chimica con una soluzione Nafion/Pt sia per impregnazione con una soluzione di  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Il trattamento degli elettrodi con acido cloroplatinico fornisce un metodo soddisfacente e più economico per la formazione di uno strato sottile di Pt, alternativo alla tradizionale deposizione per spruzzatura (tab.8).

Taylor et al. [28] hanno confrontato un elettrodo ottenuto con la tecnica di deposizione elettrochimica, con un contenuto di Pt pari a  $0,05 \text{ mg/cm}^2$  ed un elettrodo standard con un rapporto Pt/C pari al 10% e un contenuto di Pt di  $0,5 \text{ mg/cm}^2$  (in questo caso non viene effettuata l'ulteriore spruzzatura del platino sulla superficie). Entrambi gli elettrodi vengono impregnati con Nafion prima dell'assemblaggio e per entrambi gli elettrodi la dimensione delle particelle di Pt risulta tra 20 e  $35 \text{ \AA}$ . Le curve tensione corrente su tali elettrodi funzionanti come catodo in ambiente  $\text{O}_2$  o aria, mostrano che le prestazioni sono equivalenti benchè il contenuto di Pt sia diverso. In termini di attività di massa (ovvero  $\text{mA/mg Pt}$ ), vi è un incremento di 10 volte per l'elettrodo preparato attraverso la catalizzazione elettrochimica rispetto ai catalizzatori tradizionali. Poichè le particelle di Pt hanno le stesse dimensioni, l'aumento del fattore di utilizzazione del catalizzatore risiede nella localizzazione selettiva del platino catalitico nella regione dell'elettrodo cosiddetta attiva.

Le diverse procedure impiegate nel metodo di fabbricazione degli elettrodi che sono state descritte, nascondono il problema centrale: non si tratta di realizzare semplici elettrodi tridimensionali, in cui l'elettrolita si ripartisce per azione capillare o per idrofobicità e idrofilicità dei siti dell'elettrodo poroso. L'elettrolita è solido e quindi è necessario che vi sia un canale di conduzione protonica dalla membrana al sito catalitico; questo comporta una continuità interfacciale che viene realizzata mischiando il polimero solubilizzato nell'elettrodo e solidificandolo per riscaldamento. Questo può essere fatto in diversi modi o durante la fabbricazione dell'elettrodo poroso o dopo, attraverso i metodi descritti. A ciò si aggiungono metodi in cui si tenta di concentrare il catalizzatore nella zona attiva.

Tab. 8 - Effetto del metodo di deposizione di uno strato sottile di platino ( $0,05 \text{ mg/cm}^2$  sulla superficie di un elettrodo Prototech (20% Pt/C,  $0,4 \text{ mg Pt/cm}^2$ ), sui parametri cinetici dell'elettrodo per una SPFC alimentata con  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , e una membrana di Nafion di spessore  $100 \mu\text{m}$  [3].

Metodo di deposizione del Platino	Temperatura di cella (°C)	Pressione $\text{H}_2/\text{O}_2$ (atm)	Parametri cinetici per gli elettrodi			Densità di corr. a 0,9 V (mA/cm <sup>2</sup> )
			$E_0$ (V)	b(V/dec)	R (ohm cm <sup>2</sup> )	
Pt spruzzato	50	1/1	0.973	0.044	0.339	7
"	50	4/5	0.993	0.047	0.301	35
"	70	4/5	0.983	0.040	0.252	46
"	85	4/5	0.999	0.450	0.201	52
"	95	4/5	0.997	0.500	0.189	61
sol Pt/Nafion spalmato	50	1/1	0.964	0.052	0.501	12
"	50	4/5	0.956	0.048	0.452	48
"	70	1/1	1.024	0.059	0.505	10
"	70	4/5	1.014	0.052	0.462	51
"	85	4/5	1.008	0.045	0.414	61
"	95	4/5	1.005	0.044	0.368	35
sol. $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ spalmato	50	1/1	0.978	0.056	0.338	19
"	50	4/5	1.024	0.053	0.341	72
"	85	4/5	1.019	0.044	0.253	80
"	95	4/5	1.020	0.056	0.189	83

## 5.2 - Realizzazione di un elettrodo per SPFC.

Descriviamo infine la realizzazione di un elettrodo composito in cui vengono seguite alcune delle procedure viste sino ad ora in maniera più dettagliata. Ci riferiamo ad un brevetto di Vanderbourgh et al. [30].

L'elettrodo composito viene inserito tra il collettore di corrente e una membrana solida a scambio ionico fig.8. Il collettore può essere realizzato con un qualsiasi materiale conduttore di corrente come nichel (resistente alla corrosione), altri metalli, grafite o un composto plastico della grafite. Nell'ultimo caso si può adoperare Carbone nero (Vulcan XC-72 della Cabot Co.) 80%<sub>p</sub> e fluoruro di polivinilidene (Kymar della Pennwalt Corp.) 20%<sub>p</sub>.

La membrana è il classico Nafion 117 (0,175 mm) mentre l'elettrodo composito è un film sottile (0,254 mm) formato da diversi elementi: polimero a scambio ionico uguale a quello della membrana, materiale conduttore elettronico simile a quello usato per il collettore di corrente, elettrocatalizzatore.

L'elettrocatalizzatore è un metallo nobile (Pt, Rh, Pd ecc.): particelle con diametro di  $100-200 \times 10^{-8}$  cm depositate su particelle di carbone più grosse.

La costruzione dell'elettrodo composito, si basa sulla creazione di una sezione dell'elettrodo in cui la velocità di trasporto degli elettroni sia approssimativamente uguale alla velocità di trasporto dei protoni e in cui sia concentrato tutto l'elettrocatalizzatore utilizzato. L'effettiva velocità con cui il materiale conduttore trasporta la corrente elettrica (cioè gli elettroni), e il polimero a scambio ionico conduce i protoni (cioè il flusso degli ioni idrogeno), sono direttamente proporzionali alla concentrazione in volume di ognuno di questi materiali nell'elettrodo.

Il flusso di elettroni (la corrente) espresso in moli/cm<sup>2</sup>/s aumenta in prossimità del collettore, mentre il flusso ionico espresso sempre in moli/cm<sup>2</sup>/s aumenta in prossimità della membrana. La concentrazione in volume del materiale conduttore di corrente e del polimero, varia in modo graduale all'interno dell'elettrodo composito in modo corrispondente alla variazione del flusso di protoni e di elettroni. Nella fig.8 si può osservare il profilo di concentrazione in volume del materiale conduttore, del catalizzatore e del polimero a scambio ionico. L'elettrocatalizzatore è concentrato sulle sezioni dell'elettrodo centrali (C), dove la velocità di trasporto degli elettroni (determinata dalla conducibilità elettronica e dalla frazione in volume del materiale), è uguale alla velocità di trasporto dei protoni (determinata dalla conducibilità protonica e dalla frazione in volume del polimero).

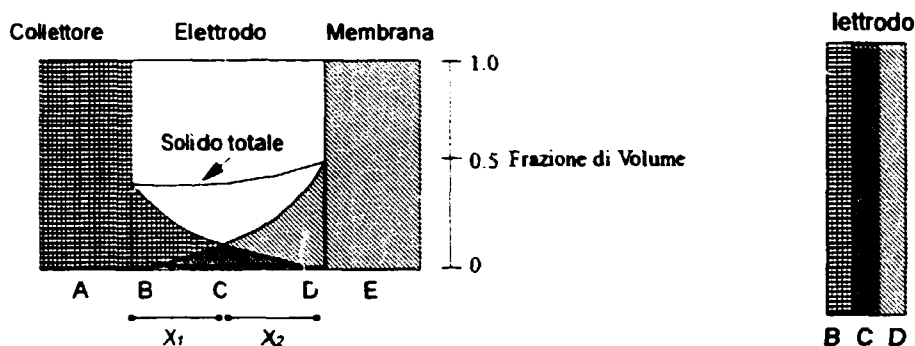


Fig. 8 - Elettrodo composto a tre strati e profilo di concentrazione delle frazioni di volume dei vari elementi che lo compongono.

La velocità di trasferimento protonico o elettronico, per un dato materiale, viene generalmente espressa utilizzando il valore della conducibilità o della sua resistività.

L'unità di misura della resistività sono  $\text{ohm} \times \text{cm}$  e la resistenza di un materiale sia al trasporto elettrico che protonico si determina misurando la caduta di tensione attraverso il materiale mentre fluisce una determinata corrente; il valore ottenuto viene moltiplicato per un fattore legato alla frazione di volume di quel materiale in una determinata composizione. La relazione tra la resistenza totale del materiale composto ( $R_b$ ) e la resistenza elettronica del singolo componente  $R_c(i)$  è espressa dall' eq.39:

$$R_c(i) = \frac{R_b}{kf} \quad (39)$$

in cui  $f$  è la frazione di volume del componente  $i$ -esimo e  $k$  un coefficiente empirico che tiene conto di effetti non lineari nel mescolamento dei volumi.

La condizione di eguaglianza della conducibilità protonica ed elettronica sarà dunque:

$$(X_1) \cdot (R_c) = (X_2) \cdot (R_p) \quad (40)$$

in cui  $X_1$  è la distanza tra l'interfaccia collettore/elettrodo e la zona di uguale conducibilità elettronica e ionica,  $X_2$  è la distanza tra l'interfaccia membrana/elettrodo e la zona di uguale conducibilità elettronica e ionica,  $R_c$  è la resistenza di trasferimento elettronico effettiva attraverso  $X_1$  ed  $R_p$  la resistenza di trasferimento protonico effettiva attraverso  $X_2$ .

$X_1$  ed  $X_2$  devono assumere valori tali da equilibrare le differenze tra  $R_c$  ed  $R_p$  per questo motivo la zona di uguale velocità di trasporto protonico ed elettronico ovvero la zona ad alto contenuto di elettrocatalizzatore, deve essere collocata più vicino alla membrana che al collettore. Gli esatti valori di  $X_1$  ed  $X_2$  dipendono dai materiali utilizzati ovvero da  $R_c$  ed  $R_p$ .

Un elettrodo composito comprende dunque un insieme omogeneo di diversi elementi: polimero a scambio ionico, conduttore elettrico, elettrocatalizzatore. Il polimero a scambio ionico (Nafion) ha la funzione sia di legante che di elettrolita per la conduzione dei cationi. Il conduttore elettrico (polvere di carbone), non solo assicura la conducibilità elettronica, ma anche serve come supporto al catalizzatore.

Nella tab.9 sono stati riassunti i parametri di composizione e dimensionali per ogni strato o zona dell'elettrodo composito di fig.8 che è suddiviso in tre zone o strati (B, C, D).

Tab. 9 - Composizione e parametri dimensionali di un elettrodo composito; le quantità sono intese per unità di area in  $cm^2$ . Carbone=carbone nero poroso Vulcan XC-72, C-Pt=platino su carbone nero 15%p, PTFE=Teflon, PFSA=Nafion.

Strato o zona	Spessore ( $\mu m$ )	Porosità	Carbone (mg)	C-Pt (mg)	PTFE	PFSA
B	5	0,60	0,233	0,171	0,066	0,021
C	9	0,40	0	2,48	0,119	0,119
D	1	0,20	0	0,069	0,079	0,422

Lo spessore totale dell'elettrodo sarà dunque 15  $\mu m$ . La preparazione segue i metodi descritti in precedenza.

Gli stessi autori forniscono anche [30] le caratteristiche di un anodo e di un catodo compositi per una SPFC. L'anodo e il catodo vengono schematizzati nella fig.9 mentre nelle tab.10 e 11 vengono fornite le caratteristiche delle varie parti o zone dell'anodo e del catodo.

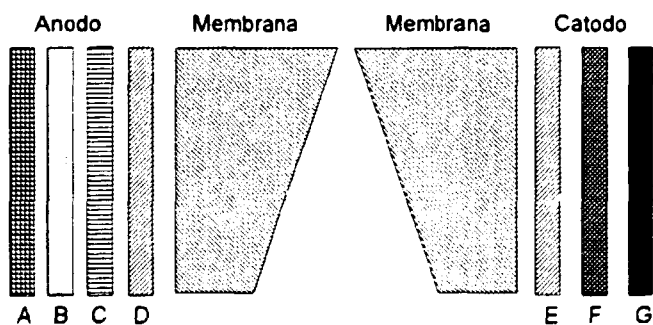


Fig. 9 - Schema di assemblaggio di anodo e catodo compositi.

Il catodo in particolare utilizza come catalizzatore la tetrametossilporfirina (TMPP) di Co.

Tab. 10 - Caratteristiche delle diverse zone dell'anodo di fig. 9.

Anodo	
1 - Collettore A	Fitta griglia di carbone grafitizzato trattata con materiale idrofobico (es. FEP), ad elevata resistenza fisica (pressione di rottura > 20 atm), spessore 0,172 cm, resistività elettrica 0,01 ohmxcn, dimensione delle maglie 50-100 µm (in modo da permettere una migrazione uniforme dei gas attraverso lo strato).
2 - Strato B	Foglio di carbone poroso di spessore 1-2 µm, realizzato per pressatura a caldo da una miscela di carbone nero e polimero non idrolizzato (Nafion) in forma di polvere con funzione di legante; la concentrazione di carbone deve essere tale che la velocità di trasporto elettronico sia due volte quella di trasporto ionico.
3 - Strato C	Composizione uguale allo strato B ma con un rapporto carbone/polimero minore in modo tale che la velocità di trasporto elettronico sia circa uguale a quella di trasporto ionico. Dopo la pressatura a caldo questo strato viene spruzzato con una soluzione alcolica di acido cloroplatinico a temperatura e pressione ambiente in quantità tale da ottenere un contenuto di Pt pari ad 1 mg/cm <sup>2</sup> o minore. Dopo di ciò il catalizzatore viene chimicamente ridotto a metallo con un moderato agente riducente applicato in forma liquida (es. idrazina).
4 - Strato D	Composizione uguale allo strato B ma con un rapporto carbone-polimero ancora minore, in modo tale che la velocità di trasporto ionico sia circa due volte quella di trasporto elettronico. La procedura è sempre la pressatura a caldo di una miscela carbone-polimero non idrolizzato, spessore 1 µm.
5 - Membrana	Gli strati A, B, C, D, vengono sovrapposti e pressati a caldo contro un foglio di Nafion non idrolizzato di spessore compreso tra 130 e 760 µm in modo da legare l'elettrodo composito alla membrana.

Il laminato che si forma viene immerso in una soluzione acquosa 6 M di NaOH ad 80-100°C per idrolizzare il polimero a scambio ionico poi si procede ad un lavaggio in acqua deionizzata e ad un immersione in una soluzione acquosa diluita di un sale di platino. Il laminato viene poi trattato con un agente chimico riducente per ridurre lo ione platino sia nella membrana che nell'elettrodo. L'elettrocatalizzatore che si deposita in questa fase è meno del 5%<sub>p</sub> di quello contenuto nello strato intermedio (C).

Tab. 11 - Caratteristiche delle diverse zone del catodo di fig. 9.

Catodo	
1 - Strato (E)	Film o foglio sottile ottenuto per hot pressing partendo da una soluzione di Nafion e di carbone catalizzato con Pt ( $0.1 \text{ mg/cm}^2$ ). La polvere di grafite viene trattata termicamente e mescolata con una soluzione di sale di platino che viene chimicamente ridotto. La concentrazione della polvere di grafite e del Nafion deve essere tale che la velocità di trasporto ionico sia due volte quella di trasporto elettronico.
2 - Strato (F)	<p>Sistema composito preparato intrecciando un tessuto di fili di Nafion in forma di fibre insieme con fibre di carbone trattate a caldo. Le fibre di entrambi i materiali sono sottili, in modo che il tessuto risultante ha un numero di intersezioni fra i due tipi di fibre relativamente elevato. La concentrazione delle fibre di carbone e di nafion deve essere tale che la velocità di trasporto elettronico sia circa pari a quella di trasporto ionico. La catalizzazione dello strato può avvenire in due modi:</p> <p>a) Una soluzione di TMPP di Co o Fe viene sciolta in THF e il tessuto viene immerso in tale soluzione ripetutamente. Il tessuto viene seccato a <math>100^\circ\text{C}</math> per rimuovere il solvente organico in eccesso e trattato a caldo per legare la porfirina al tessuto stesso. Il trattamento ad <math>850\text{-}950^\circ\text{C}</math> breve e intenso per mezzo di una sorgente IR scalda la superficie di carbone nero legando la porfirina e rendendola catalitica.</p> <p>b) Pretrattamento delle fibre di carbone che sono scaldate prima della tessitura. Le fibre di carbone sono immerse in una soluzione di TMPP-Co in THF e pirolizzate ad <math>850\text{-}950^\circ\text{C}</math>. Dopo si effettua la tessitura con le fibre di Nafion.</p>
4 - Strato (G)	Strato di feltro (tessuto) grafitizzato ad alta conducibilità contenente una piccola quantità di Nafion trattato con un basso contenuto di platino come lo strato E. La concentrazione di grafite o carbone e quella del polimero sono tali che la velocità di trasporto elettronico è circa uguale due volte quella di trasporto ionico. Questo strato può essere trattato come per lo strato A dell'anodo con FEP per renderlo idrofobico e controllare la bagnabilità
5 - Membrana	Gli strati E, F, G, vengono sovrapposti e pressati a caldo (3-5 atm) come per l'anodo finché il Nafion contenuto non fonde legandoli insieme.

Il laminato risultante viene idrolizzato come per l'anodo. Infine anodo e catodo vengono pressati a caldo fra loro spruzzando le superfici interne con una soluzione alcolica calda di polimero.

Shukla et. al. [21] hanno messo a punto un metodo statistico per ottimizzare la quantità di legante, il carico e il tempo di compattamento di un sistema elettrodo poroso contenente Pt o CoTMPP pirolizzato-membrana di Nafion.

## 6 - Cinetica di riduzione dell'ossigeno.

Come già, è stato posto in evidenza il contributo maggiore alla sovratensione di cella è dovuto alla sovratensione catodica relativa alla reazione di riduzione dell'ossigeno. Per questo motivo la cinetica di riduzione dell'ossigeno all'interfaccia Pt/Nafion assume un'importanza fondamentale e molte pubblicazioni [32,33,43,44,45,47,48,54,55] sulle SPFC sono rivolte alla determinazione dei parametri cinetici di tale reazione e dei parametri relativi al trasporto di massa dell'ossigeno nel Nafion ovvero la concentrazione o solubilità dell'ossigeno e il coefficiente di diffusione.

La riduzione dell'ossigeno avviene secondo meccanismi diversi che dipendono dal tipo di catalizzatore presente. In generale per la riduzione in soluzione acida sono stati proposti due meccanismi [31] che vengono di seguito riportati.

a) Meccanismo diretto a 4-elettroni (implica la presenza di superossido)



b) Meccanismo via perossido



seguito dalla reazione



oppure



I potenziali si riferiscono allo stato standard vs. NHE a 25°C. La somma delle reazioni 42 e 43 oppure delle reazioni 42 e 44 è l'equivalente della reazione 41. Per stabilire quale di questi meccanismi prevalga su una particolare superficie elettrodica, viene impiegata, di solito, la tecnica



dell' elettrodo a disco-anello rotante (RRDE), che permette di controllare la produzione di perossido. La distinzione fra questi due meccanismi paralleli "a" e "b" può essere tuttavia abbastanza marginale. Gli stati adsorbiti superossido  $[(O_2)_{ads}, (HO_2)_{ads}]$  e perossido  $[(O_2H^-)_{ads}, (O_2H_2)_{ads}]$  possono essere coinvolti in entrambi i meccanismi, ma il perossido adsorbito può desorbirsi molto più rapidamente da ben specifici siti in cui prevale il meccanismo perossido rispetto ad altri tipi di siti su cui prevale il meccanismo a 4 elettroni. La seguente tabella specifica a secondo del tipo di superficie elettrodica, il meccanismo predominante.

Tab. 12 - Superfici elettrodiche per la riduzione di  $O_2$  in soluzione acquosa [31].

<b>Classe 1. Riduzione per formazione di <math>HO_2^-</math> via perossido</b>	
1	Grafite, la maggior parte dei carboni
2	Metalli: oro, mercurio, la maggior parte dei metalli coperti da ossidi (Ni, Co)
3	Ossidi: la maggior parte degli ossidi dei metalli di transizione (NiO, spinelli)
4	Macrocicli dei metalli di transizione: CoTsPc, CoTMPP
<b>Classe 2. Riduzione per meccanismo tipo <math>4e^-</math> e perossido</b>	
1	Platino, composti del platino e metalli della famiglia del platino
2	Altri metalli: argento e palladio
3	Ossidi: alcune perovskiti, pirocloruri (Rutenato di piombo)
4	Alcuni macrocicli dei metalli di transizione: FeTsPc

Sul platino la tecnica RRDE evidenzia che la riduzione di  $O_2$  in ambiente acido avviene principalmente attraverso il meccanismo a 4 elettroni in condizioni in cui la presenza di impurezze sia minima. In particolare in soluzione acida concentrata di acido fosforico la pendenza della curva di Tafel [31,32,33,34] presenta un andamento caratteristico simile a quello che si riscontra nel caso del sistema Pt/Nafion.

A potenziali più negativi di 0,80 V vs NHE la pendenza di Tafel tende al valore -120 mV/decade a cui corrisponde un coefficiente di trasferimento di carica apparente di 1/2 a 25°C; mentre a valori più positivi del potenziale, la pendenza si sposta verso un valore più basso -60 mV/decade. A tali valori di potenziale, superiori a 0,80 V, la curva voltammetrica in questo elettrolita indica la presenza di un film anodico, che consiste probabilmente di  $OH^-$  adsorbito, che inibisce la riduzione di  $O_2$  e quindi modifica la pendenza della curva di Tafel.

Per capire il significato della pendenza di Tafel a potenziali più catodici di 0,80 V, cioè a potenziali minori di tale valore, è interessante valutare la sua dipendenza dalla temperatura. Yeager [31] riporta i risultati ottenuti in un intervallo di temperatura compreso tra 25+250°C utilizzando un elettrodo a disco rotante in soluzione di  $H_3PO_4$ . La pendenza di Tafel assume in questo intervallo un valore

costante; attraverso l'eq. (45) è stato valutato il coefficiente di trasferimento apparente che è risultato proporzionale alla temperatura secondo la relazione  $a+bT$  ( $a=0,08$ ,  $b=0,0012 \text{ K}^{-1}$ ).

$$b = -2,303 \frac{RT}{\alpha n F} \quad (45)$$

Parthasarathy et al. hanno studiato [33,34] la cinetica di riduzione dell'ossigeno sull'interfaccia Pt/Nafion, in particolare, gli effetti della temperatura sui parametri cinetici elettrodici ed i parametri di trasporto di massa nell'ossigeno nella membrana polimerica. Le loro misure coprono un intervallo di temperatura che va da 30-80°C mantenendo la pressione dell'ossigeno sul catodo a 5 atm. Nelle tab. 13-17 vengono riportati i dati da loro ottenuti confrontati con quelli di altri lavori:

Tab. 13 - Parametri elettrochimici per diversi sistemi platino elettrolita [34].

Elettrolita	Pendenza di Tafel (mV/dec)	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	Riferimento bibliografico
Membrana Nafion	-119	$7,8 \times 10^{-7}$	Parthasarathy [34]
	-63	$2,05 \times 10^{-9}$	
9,5M TFMSA	-118	$1,48 \times 10^{-7}$	Enayetullah [35]
6,0M TFMSA	-61	$1,4 \times 10^{-8}$	Enayetullah [35]
1,1M TFMSA	-60	$9 \times 10^{-11}$	Appleby [36]
0,1N HClO <sub>4</sub>	-60	$8 \times 10^{-11}$	Brusic [37]

La densità di corrente di scambio per la riduzione di O<sub>2</sub> assume il massimo valore nel caso del sistema Pt /Nafion e questo è dovuto probabilmente alla mancanza di effetti di adsorbimento anionico da parte dell'elettrolita [34]. La differenza nelle pendenze di Tafel già riscontrata in acido fosforico [31], in diversi elettroliti acidi acquosi e in TFMSA<sup>4</sup> [34], indica l'influenza di diverse isoterme di adsorbimento (Langmuir, Temkin) e di differenti stadi lenti nell'intervallo di potenziale considerato. La natura della superficie del platino influenza grandemente la cinetica di riduzione dell'ossigeno. La pendenza di Tafel pari a circa -60 mV/dec, corrisponde ad un intervallo di potenziale in cui la riduzione dell'ossigeno, avviene su una superficie di platino ricoperta da uno strato di ossido e in cui l'adsorbimento di ossigeno sull'elettrodo avviene in condizioni che seguono l'isoterma di Temkin. La pendenza di Tafel di circa -120 mV/dec corrisponde ad un intervallo di potenziale (< 0,8 V) in cui la riduzione di O<sub>2</sub> avviene su una superficie di platino metallico e in cui l'adsorbimento segue l'isoterma di Langmuir.

<sup>4</sup>TFMSA acidotrifluorometilsofonico F<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub>H

Tab. 14 - *Variazione dei parametri di Tafel con la temperatura per la riduzione dell'ossigeno su microelettrodo di Pt interfaccia di Nafion, a bassa densità di corrente (bd) e ad alta densità di corrente (ad) [33].*

Temperatura (°C)	$E_r$ <sup>5</sup> mV	b Pendenza di Tafel <sup>6</sup> mV/dec		log( $i_0$ ) (A/cm <sup>2</sup> )	
		bd	ad	bd	ad
30	1233,4	-65,36	-123,28	-9,77	-6,54
40	1224,9	-67,70	-113,86	-9,13	-6,48
50	1216,6	-68,33	-119,53	-8,82	-6,08
60	1208,2	-69,35	-110,49	-8,60	-6,14
70	1199,9	-71,24	-113,76	-8,25	-5,96
80	1191,7	-76,22	-115,89	-7,72	-5,85

Dalla tab.14 si ricava che nel caso del sistema Pt/Nafion, esiste una dipendenza lineare [33] della pendenza della curva di Tafel "b" dalla temperatura nella regione a bassa densità di corrente (bd); tale pendenza tende ad aumentare in accordo con l'eq.45, in cui n è il numero di elettroni,  $\alpha$  è il coefficiente di trasferimento di carica che risulta in questo caso pari ad uno. Il meccanismo di riduzione proposto, in accordo con i dati ottenuti, implica una reazione rapida di trasferimento elettronico, che è seguita dallo stadio lento (rds).

Al contrario ad alta densità di corrente (ad) si osserva, come nel caso del sistema Pt/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, una indipendenza della pendenza di Tafel dalla temperatura, da cui si deduce che  $\alpha$  dipende linearmente dalla temperatura. La dipendenza del valore di  $\alpha$  dalla temperatura è stata osservata in altri sistemi Pt/elettrolita acido e la tab.15 riassume i dati ottenuti.

<sup>5</sup>Calcolato dall'eq. di Nernst alla pressione di atm.

<sup>6</sup>Calcolato rispetto all'area geometrica (fattore di rugosità 5,2)

Tab. 15 - Velocità di cambiamento del coefficiente di trasferimento  $\alpha$  in funzione della temperatura per la reazione di riduzione dell'ossigeno in diversi sistemi Pt acido [33].

Pt/acido	$\frac{d\alpha}{dT}$	Riferimento
Pt/Nafion	$2,3 \cdot 10^{-3}$	Parthasarathy et al. [33]
Pt/9,5M TFMSA	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Enayeturillah et al. [45]
Pt/85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$3,4 \cdot 10^{-3}$	O'Grady et al. [46]
Pt/98% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	Bockris et al. [47]

Nel caso del TFMSA, la dipendenza di  $\alpha$  dalla temperatura è stata spiegata attraverso la teoria di Bockris-Gochev, che suggerisce che in presenza di specie adsorbite, tale fattore dipenda fortemente dalla configurazione delle molecole nel doppio strato. Nel TFMSA la struttura del doppio strato, è estesa perchè le molecole di acqua sono sostituite da molecole di TFMSA; l'estensione di queste sostituzioni varia con la temperatura perchè al crescere di questa si rompono i legami idrogeno che legano acqua e TFMSA. Questa spiegazione è applicabile anche all'interfaccia Pt/Nafion infatti il Nafion si può considerare una versione polimerica del TFMSA. A potenziali più positivi del potenziale di carica zero<sup>7</sup> il doppio strato all'interfaccia Pt/Nafion consiste di un eccesso di cariche positive sul metallo, bilanciato da un eccesso equivalente di gruppi (-CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>. Gli ioni solfonato tuttavia sono confinati nel Nafion all'interno di zone micellari acquose. Analogamente alla spiegazione proposta per il TFMSA, alcune delle molecole d'acqua nella regione acquosa interagiscono con i gruppi SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, attraverso legami idrogeno. Al crescere della temperatura i legami idrogeno si spezzano e da questo fenomeno dipende la dipendenza di  $\alpha$  dalla temperatura. E' importante sottolineare che la variazione di  $\alpha$  con la temperatura, è possibile anche in assenza di adsorbimenti specifici dell'elettrolita. Riarrangiamenti delle molecole solvatanti gli ioni implicati nel trasferimento di carica, possono essere dipendenti dalla temperatura, e quindi influire sul valore di  $\alpha$ . Ad esempio, la riduzione di O<sub>2</sub> in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85%, mostra una dipendenza di  $\alpha$  dalla temperatura, che è stata interpretata in termini di variazioni delle interazioni polari che implicano l'ossigeno adsorbito e i protoni estratti dall'acqua. L'indipendenza di  $\alpha$  dalla temperatura, in soluzione di H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > 98% invece è dovuta all'assenza di acqua di solvatazione nell'elettrolita.

La dipendenza dalla temperatura della densità della corrente di scambio può essere analizzata attraverso un diagramma di Arrhenius, dalla cui pendenza si ricava l'energia di attivazione attraverso la relazione seguente:

<sup>7</sup>Potenziale a cui la curva elettrocapillare assume un valore massimo cioè quando si verifica l'uguaglianza tra densità di carica sul metallo ( $m$ ) e densità di carica in soluzione ( $s$ ):  $m = s = 0$ .

$$E^* = - 2,303R \left[ \frac{d \log i_o}{d \left( \frac{1}{T} \right)} \right] \quad (46)$$

i valori ottenuti da Srinivasan [33] sul sistema Pt/Nafion sono confrontati con quelli ottenuti su altri sistemi nella tab. 16.

Tab. 16 - Confronto tra le energie di attivazione per la riduzione dell'ossigeno sull'interfaccia Pt/elettrolita in condizioni di presenza di ossido ( $b = - 60 \text{ mV/sec}$ ) [33].

Pt/sistema acido	Energia di attivazione (Kcal/mole)
Pt microelettrodo./Nafion	17,5
Pt microcristallo <sup>8</sup> /Nafion	18
Pt/85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	12,6
Pt/ 1, 1N TFMSA	13,1
Pt/ TFMSA monoidrato	20

Tab. 17 - Confronto tra le energie di attivazione per la riduzione dell'ossigeno sull'interfaccia Pt/elettrolita in condizioni di assenza di ossido ( $b = - 120 \text{ mV/sec}$ ) [33].

Pt/sistema acido	Energia di attivazione (Kcal/mole)
Pt microelettrodo./Nafion	6,6
Pt/ TFMSA monoidrato	4,1 - 5,6
Pt/6M TFMSA	4,8
Pt/ 3M TFMSA	6,9
Pt/98% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	15,5
Pt/85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,9 - 10
Pt/HClO <sub>4</sub>	10,3

Come esistono due pendenze di Tafel così si riscontrano due curve di Arrhenius a diversa pendenza per il sistema Pt/Nafion, a secondo che il Pt sia coperto o meno da ossido di platino. Il dato interessante è che l'energia di attivazione dell'interfaccia Pt microelettrodo/Nafion, è lo stesso dell'interfaccia Pt microcristallo/Nafion, caratteristica dell'elettrodo a diffusione gassosa. La differenza tra l'energia di attivazione di una superficie coperta da ossido o libera dovrebbe essere di

<sup>8</sup> Si intende un' interfaccia di microcristalli di platino di un elettrodo di un SPFC.

circa 4 Kcal/mole, secondo Sepa et. al [39], assumendo che il primo stadio di trasferimento elettronico sia quello lento in ambedue le regioni a diversa pendenza, secondo la seguente reazione:



tuttavia dalle tabelle precedenti si ricava che nel caso della riduzione di ossigeno sull'interfaccia Pt/Nafion, tale differenza è circa 11 kcal/mole. Questo indica che la pendenza di Tafel di circa -60 mV/dec può corrispondere ad uno stadio lento diverso dall' eq.47.

Una tale pendenza potrebbe corrispondere ad uno stadio lento di trasferimento di carica, nelle condizioni cosiddette di Temkin, ovvero presenza sull'interfaccia di uno strato di  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$ . Tale presenza è abbastanza probabile a sovratensioni così basse; inoltre la differenza nell'energia di attivazione, suggerisce che il primo stadio di trasferimento elettronico sia seguito da una reazione chimica che rappresenta lo stadio lento. Per la pendenza di -120 mV/dec caratteristica ad alta densità di corrente sul sistema Pt/Nafion in assenza di ossido, l'eq. 47 è lo stadio lento.

Sono stati effettuati studi dettagliati della reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) all'interfaccia Pt/Nafion, allo scopo di comprendere perchè tali sistemi presentino caratteristiche migliori, rispetto ad altri elettroliti acidi incluso l'acido fosforico. In particolare sottolineiamo gli studi abbastanza recenti di Gottesfeld et al. [44], Lawson et al. [43], Floriano et al. [47] e infine Parthasarathy et al. [33,34].

Gottesfeld [44] e Lawson [43], hanno studiato la ORR all'interfaccia Pt/membrana/elettrolita liquido ed hanno riscontrato che  $\text{H}_3\text{PO}_4$  incorporato nella membrana, può influenzare sia le proprietà superficiali del platino, che la cinetica di ORR.

Nel lavoro di Gottesfeld [44], viene misurata la corrente della ORR su un elettrodo di Platino coperto da un film di Nafion con una procedura definita di "recast". Si tratta di un procedimento in cui l'elettrodo di platino viene ricoperto da una soluzione di Nafion e alcool e successivamente sottoposto ad essiccamento a circa 70 °C.

L'obiettivo è quello di ottenere il valore della permeabilità dell' $\text{O}_2$ , la concentrazione ed il coefficiente di diffusione dell' $\text{O}_2$  per il film di Nafion. I valori ottenuti utilizzando tale elettrodo in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%<sub>p</sub> (14,7M) vengono confrontati con quelli ottenuti su un elettrodo di platino senza film di Nafion (tab.18).

Tab. 18 - Concentrazione dell'ossigeno e coefficiente di diffusione nel film di Nafion depositato per recasting su elettrodo di Pt. confronto con Pt/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Pt/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Pt/Membrana di nafion [44].

25°C	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Recast film	Nafion
10 <sup>6</sup> •C (moli/cm <sup>3</sup> )	1.13	4.2 <sup>9</sup> (3.1) <sup>10</sup>	9-16
10 <sup>6</sup> •D (cm <sup>2</sup> /s)	18	1.5 <sup>11</sup> (4.0) <sup>12</sup>	0.1-0.4
25°C	85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Recast film	Nafion
10 <sup>6</sup> •C (moli/cm <sup>3</sup> )	0.13	3.8 <sup>11</sup> (2.3) <sup>12</sup>	-
10 <sup>6</sup> •D (cm <sup>2</sup> /s)	4	0.1 <sup>11</sup> (0.3) <sup>12</sup>	-
55°C	85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Recast film	Nafion
10 <sup>6</sup> •C (moli/cm <sup>3</sup> )	0.24	2.8 <sup>11</sup> (1.7) <sup>12</sup>	-
10 <sup>6</sup> •D (cm <sup>2</sup> /s)	7	0.3 <sup>11</sup> (0.7) <sup>12</sup>	-
73°C	85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Recast film	Nafion
10 <sup>6</sup> •C (moli/cm <sup>3</sup> )	0.28	2.2 <sup>11</sup> (1.4) <sup>12</sup>	-
10 <sup>6</sup> •D (cm <sup>2</sup> /s)	8	0.5 <sup>11</sup> (1.4) <sup>12</sup>	-

Le conclusioni che si possono trarre dal lavoro di Gottesfeld sono [44]:

- 1) Il coefficiente di diffusione e la concentrazione dell'O<sub>2</sub> nel film di Nafion depositato per "recasting" su Pt, hanno valori intermedi rispetto ai valori relativi a membrane di Nafion ed elettroliti liquidi in cui sono immersi.
- 2) Il coefficiente di diffusione di O<sub>2</sub> nel film ottenuto per "recast" è di un ordine di grandezza più piccolo in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% che in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.
- 3) La permeabilità dell'ossigeno attraverso il film di Nafion ("recasted") consentirebbe l'uso di film di Nafion ben idratato di 5 µm di spessore senza comportare una diminuzione dell'ossigeno trasportato sui siti catalitici. Tuttavia la sostituzione di acqua con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrato nel film "recasted" comporterebbe una diminuzione del flusso di O<sub>2</sub> attraverso il film, e ciò richiederebbe l'uso di film di minor spessore.
- 4) Le voltammetrie cicliche suggeriscono che circa l'80% dei siti superficiali in un elettrodo coperto da un film di Nafion, sono in contatto diretto con uno strato sottile di elettrolita liquido che penetra attraverso il film. La concentrazione di equilibrio di O<sub>2</sub> in tale strato liquido non ci si aspetta che sia diversa da quella nel corpo della soluzione.
- 5) Gli elettrodi coperti con un film di Nafion con procedura di "recast", possiedono una concentrazione media di O<sub>2</sub> significativamente più elevata in prossimità della superficie rispetto ad

<sup>9</sup>Valore ottenuto nell'elettrolita assumendo che non vi siano variazioni di spessore tra il film in condizioni di disidratazione.

<sup>10</sup>Valore ottenuto assumendo un incremento del 65% nello spessore del film dopo immersione.

elettrodi di platino senza film di Nafion ma immersi nella stessa soluzione. Per l' $\text{H}_3\text{PO}_4$  inoltre questo fenomeno è più marcato a basse temperature. Malgrado ciò, l'incremento nella corrente cinetica per la reazione ORR, misurato sull'elettrodo coperto da film, è solo marginale. Le spiegazioni possibili sono le seguenti: solo un numero limitato di siti attivi sono adiacenti alle zone ricche di ossigeno, la costante di velocità della ORR è più bassa se l' $\text{O}_2$  si trova in una fase diversa dall'acqua (il perfluorocarbonato), esiste una contaminazione da parte di impurezze organiche.

Nel lavoro di Lawson [43], viene misurata la corrente della ORR su un elettrodo di platino coperto da un film di Nafion commerciale con procedura di recast o con una procedura definita "solution processed sp".

La copertura dell'elettrodo con Nafion con procedura di "recast" è simile a quella di Gottesfeld; si tratta di una procedura definita "a bassa temperatura". L'articolo puntualizza che il "recast" Nafion, possiede caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche inferiori rispetto a quelle relative alle membrane commerciali.

Al contrario la procedura di copertura ad alta temperatura, definita "sp", consente di ottenere Nafion con caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche identiche rispetto a quelle relative alle membrane commerciali. Il lavoro di Lawson è focalizzato su questo tipo di film. L'obiettivo è quello di ottenere il valore della concentrazione ed il coefficiente di diffusione dell' $\text{O}_2$  nel film.

I valori ottenuti utilizzando tali elettrodi in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,7M vengono confrontati con quelli ottenuti su un elettrodo di platino senza film di Nafion.

L'impiego di acido fosforico come elettrolita consente di utilizzare temperature operative più alte senza che si abbia una diminuzione della conducibilità a causa dell'evaporazione. Lo svantaggio tuttavia è che la velocità della reazione ORR è significativamente minore in acido fosforico rispetto ad altri acidi forti. Tale diminuzione di velocità che comporterebbe una minore tensione di cella è stata attribuita ad una minore solubilità dell' $\text{O}_2$ , ad una minore attività protonica in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , e all'adsorbimento di ioni  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sulla superficie del platino catalizzatore. Una possibile soluzione suggerita da Lawson (ed evidenziata anche nel lavoro di Gottesfeld) per almeno una parte di questi problemi, può essere risolta rivestendo le particelle di Pt con uno strato sottile di Nafion in quanto l'ossigeno è più solubile in Nafion, ed essendo il Nafion un acido forte, l'attività protonica dovrebbe essere alta, infine la membrana è permeabile selettivamente ai cationi e dunque protegge l'elettrodo da adsorbimenti anionici.

Lawson et al. lavorano in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,7M in quanto esistono dati in letteratura, a cui fare riferimento, relativi al trasporto di  $\text{O}_2$  e alla cinetica di riduzione su platino in questo elettrolita (tab. 19 e 21).



Tab. 19 - Concentrazione dell'ossigeno e coefficiente di diffusione nel film di Nafion depositato mediante solution processed su elettrodo di Pt, confronto con Pt:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, voltammetria idrodinamica (RDE) + cronocoulometria [43].

25°C	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.7M	"Sol. processed film"
10 <sup>6</sup> •C (moli/cm <sup>3</sup> )	1.3±0.1	3.8±0.1
10 <sup>6</sup> •D (cm <sup>2</sup> /s)	15±1	2±1

Tab. 20 - Concentrazione dell'ossigeno e coefficiente di diffusione nel film di Nafion depositato mediante solution processed su elettrodo di Pt, confronto con Pt:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, cronoamperometria su microelettrodo [43].

25°C	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,7M	"Sol. processed film"
10 <sup>6</sup> •C (moli/cm <sup>3</sup> )	1,09±0,01	3,7±0,2
10 <sup>6</sup> •D (cm <sup>2</sup> /s)	19,4±0,4	2±1

Nel lavoro di Floriano [47], vengono studiati, la reazione di riduzione dell'ossigeno e il trasporto attraverso la membrana su un sistema Pt/Nafion immerso in una soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Rispetto ai lavori precedenti l'indagine è mirata a stabilire l'effetto dello spessore del film e l'influenza dell'acido fosforico sulla ORR all'interfaccia. Vengono confrontati i risultati ottenuti su elettrodi di platino e su sistemi di Pt coperti con Nafion di vario spessore e immersi in 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a cui vengono aggiunte quantità variabili di H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fino a 0,5M (tab.21). Le conclusioni sono le seguenti:

1. L'elettrolita liquido penetra nel film di Nafion come già è stato osservato sia da Lawson che da Gottesfeld.
2. Le proprietà superficiali del platino catalizzatore, sono influenzate dal tipo di elettrolita e dalla sua concentrazione.
3. Il contatto delle specie fosfato con la superficie elettrodica induce la formazione di perossido di idrogeno nel corso della reazione ORR, in accordo con le reazioni (42) e (43). Tali risultati mostrano che la ORR è del primo ordine rispetto alla concentrazione di ossigeno.
4. La cinetica della ORR è incrementata in presenza del film di polimero e questo si attribuisce ad una maggiore solubilità dell'ossigeno o ad una maggiore attività protonica nel polimero in contatto con la superficie elettrodica.
5. La pendenza di Tafel mostra che la presenza del film di Nafion inibisce l'azione dovuta alla specie fosfato adsorbita, sulla ORR, indicando che il film agisce come protezione contro la disattivazione della superficie elettrodica.
6. L'andamento della pendenza di Tafel indica anche che il meccanismo ORR per l'elettrodo coperto da membrana di Nafion è simile a quello osservato in soluzioni di acido solforico puro.
7. I risultati teorici e sperimentali delle cronoamperometrie mostrano che l'interfaccia Pt/membrana/elettrolita liquido mostra le seguenti caratteristiche: per tempi brevi la risposta è simile a quella di un sistema Pt/membranaa PEM mentre per tempi più lunghi il comportamento è

quello di un sistema Pt/elettrolita liquido. Un comportamento misto si osserva per tempi intermedi.

8. I valori del coefficiente di diffusione  $D$  e della solubilità dell'ossigeno  $C$  nel film indicano un alto grado di solvatazione della membrana immerso in qualunque elettrolita liquido.
9. L'aggiunta dell'elettrolita acido fosforico alla membrana dovrebbe consentire la possibilità di raggiungere temperature operative più elevate, sopra  $100^{\circ}\text{C}$ . Altri effetti della presenza di questa specie sono: una variazione nella cinetica della reazione elettrodica dovuta all'adsorbimento di elettrolita e una dipendenza dal tempo delle prestazioni della cella a causa di fenomeni come evaporazione e degradazione dellelettrolita incorporato

Tab. 21 - Concentrazione dell'ossigeno e coefficiente di diffusione nel film di Nafion depositato mediante recast su elettrodo di Pt, confronto con  $\text{Pt}/\text{H}_2\text{SO}_4$ , cronoamperometria ed RDE [47].

25°C	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M	Recast film
$10^6 \cdot C$ (moli/cm <sup>3</sup> )	1.1	3.2
$10^6 \cdot D$ (cm <sup>2</sup> /s)	17	3

La procedura di "recast" utilizzata da Floriano è intermedia tra quella di Gottesfeld e quella di Lawson nel senso che si tratta di un processo tipo "recast", ma eseguito non a temperatura ambiente.

Nel lavoro di Parthasarathy et al. [33, 34] vengono studiati, la reazione di riduzione dell'ossigeno e il trasporto attraverso la membrana in una cella a stato solido ovvero una cella in cui l'elettrodo di platino è in contatto diretto con la membrana di Nafion, mentre nei lavori precedenti si trattava sempre di elettrodi di Pt coperti da uno strato di Nafion ed immersi in soluzioni acide. In questo caso viene impiegato un microelettrodo di platino in contatto con una membrana di Nafion. La tab.22 riporta i risultati ottenuti che sono più alti rispetto a quelli determinati dagli autori precedenti. I dati forniti da Parthasarathy si riferiscono ad un sistema Pt/Nafion in cui l'ossigeno viene umidificato prima di essere inviato sull'elettrodo.

Tab. 22 - Concentrazione dell'ossigeno e coefficiente di diffusione per il sistema Pt-membrana di Nafion, cronoamperometria su microelettrodo [33, 34]

25°C ed 1 atm	Pt/Nafion 117
$10^6 \cdot C$ (moli/cm <sup>3</sup> )	26±1
$10^6 \cdot D$ (cm <sup>2</sup> /s)	0,74±0.03
30°C ed 5 atm	Pt/Nafion 117
$10^6 \cdot C$ (moli/cm <sup>3</sup> )	9,3±4
$10^6 \cdot D$ (cm <sup>2</sup> /s)	0.99 (1)

L'umidificazione influisce sicuramente sul contenuto di acqua nella membrana che ha influenza sui parametri di trasporto di massa, concentrazione  $C$  e coefficiente di diffusione  $D$  dell' $O_2$ . Questo risulta chiaro confrontando i dati ottenuti da Ogumi [56] (tab.23) che si riferiscono invece ad un sistema Pt/Nafion in cui un lato della membrana è in contatto con una soluzione acquosa di Solfato di potassio cioè in condizioni di saturazione della membrana da parte dell'acqua.

Tab. 23 - Concentrazione dell'ossigeno e coefficiente di diffusione per il sistema Pt/membrana di Nafion, transiente elettrochimico su elettrodo di platino in contatto con una membrana di Nafion e in una soluzione di  $K_2SO_4$  [56].

30°C in $H_2O$	Pt/Nafion 117
$10^6 \cdot C$ (moli/cm <sup>3</sup> )	7,2
$10^6 \cdot D$ (cm <sup>2</sup> /s)	0,24

I valori di concentrazione e coefficiente di diffusione ottenuti in soluzioni di acido fosforico con elettrodi ricoperti da uno strato di Nafion mediante processo "recast" o "sp", sono intermedi tra quelli ottenuti su elettrodi di platino puro ed elettrodi di platino a contatto con membrane di Nafion (senza elettrolita liquido). Facciamo notare che il nafion 117 come ambiente acido si può paragonare ad una soluzione al 10%<sub>p</sub> cioè circa 1M di  $H_2SO_4$ .

Il lavoro di Parthasarathy [33,34], valuta anche le variazioni con la temperatura dei parametri suddetti (tab.24).

Tab. 24 - Parametri relativi al trasporto di massa dell'ossigeno nel Nafion in funzione della temperatura, pressione di  $O_2$  5 atm, ottenuti mediante cronoamperometria [33].

Temperatura (°C)	Coeff. di Diffusione (cm <sup>2</sup> /sec)	Solubilità (moli/cm <sup>3</sup> )	Coeff. DiffxSol. $10^{-12}$
30	$9,95 \times 10^{-7}$	$9,34 \times 10^{-6}$	9,3
40	$2,88 \times 10^{-6}$	$5,76 \times 10^{-6}$	16,6
50	$3,81 \times 10^{-6}$	$5,30 \times 10^{-6}$	20,1
60	$5,23 \times 10^{-6}$	$4,96 \times 10^{-6}$	25,9
70	$6,22 \times 10^{-6}$	$4,92 \times 10^{-6}$	30,6
80	$8,70 \times 10^{-6}$	$4,43 \times 10^{-6}$	38,5

Il coefficiente di diffusione dell'ossigeno cresce con la temperatura, mentre la solubilità dell'ossigeno decresce e il prodotto tra le due grandezze cresce di circa 4 volte tra 30 e 80 °C. Sia per la solubilità che per il coefficiente di diffusione, la dipendenza dalla temperatura segue l'espressione di Arrhenius [33]:

$$D = D_0 \exp(-E_d / RT) \quad (48)$$

$$C = C_0 \exp(-\Delta G_s / RT) \quad (48)$$

oppure nella forma di Van't Hoff

$$\log C = -\frac{\Delta H_s}{RT} + \frac{\Delta S_s}{R} \quad (50)$$

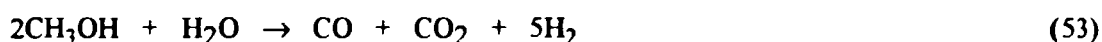
dove  $D_0$  e  $C_0$  sono fattori preesponenziali,  $E_d$  l'energia di attivazione per la diffusione,  $\Delta G_s$  l'energia libera di dissoluzione,  $\Delta H_s$  la variazione di entalpia di dissoluzione dell'  $O_2$  e  $\Delta S_s$  la variazione di entropia di dissoluzione. Dai diagrammi di Arrhenius, per entrambi i parametri si distinguono due zone lineari; al di sotto e al di sopra di circa  $50^\circ\text{C}$ . Questa distinzione viene attribuita al contenuto di acqua della membrana (tab.25) che aumenta rapidamente al crescere della temperatura da  $30$  a  $50^\circ\text{C}$  e molto lentamente al di sopra di  $50^\circ\text{C}$  fino a raggiungere un valore costante pari al  $28\%$  da  $70^\circ\text{C}$  in poi. L'acqua funge come plasticizzante nel Nafion e per questo l'aumento del contenuto di acqua causa un aumento del coefficiente di diffusione dell'ossigeno.

Tab. 25 - Variazione del contenuto di acqua (percentuale in peso rispetto al peso del polimero secco) nella membrana con la temperatura [33].

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Acqua %p
30	17
40	18
50	25
60	27
70	28
80	28

## 7 - Catalizzatori alternativi al platino per anodo e catodo.

Il reforming del metanolo sembra essere la migliore sorgente di combustibile per le SPFC dei sistemi di trasporto. A causa della temperatura<sup>11</sup> operativa più bassa rispetto alle celle ad acido fosforico, nelle SPFC l'avvelenamento del catalizzatore da parte di CO, formato come prodotto di scarto nel reforming (eq.55), è un problema serio.



L'utilizzo del metanolo ha come vantaggio che il reforming avviene a temperature relativamente basse (200+250°C)

Tab. 26 - Influenza del CO sulla diminuzione delle prestazioni dell'anodo a diverse temperature e per un valore di polarizzazione anodica di 100 mV. La quantità di Pt è di 4 mg/cm<sup>2</sup> su entrambi gli elettrodi [28].

Temperatura (°C)	Densità di corrente (mA/cm <sup>2</sup> ) 0,3%CO/24%CO <sub>2</sub> /bil.H <sub>2</sub>	Densità di corrente (mA/cm <sup>2</sup> ) 0,17%CO/24%CO <sub>2</sub> /bil.H <sub>2</sub>
82	170	240
93	245	340

Dalla tab.26 si può notare che la tolleranza dell'anodo al CO cresce con il crescere della temperatura ma esiste un limite a tale incremento legato all'aumento della disidratazione che causa una perdita di conducibilità ionica della membrana.

Recentemente si sta valutando l'impiego di CH<sub>3</sub>OH [57,58,40] come combustibile direttamente sull'anodo (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC). Il problema principale è la formazione di specie adsorbite come CO (prodotto della dissociazione del metanolo) sull'anodo di platino che causano avvelenamento del catalizzatore stesso e diminuzione nel tempo delle prestazioni della cella. Due sono gli orientamenti per uno sviluppo di questi sistemi;

<sup>11</sup>La reazione di conversione del gas d'acqua  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$  è spostata a destra a circa 400°C.

- 1) aumentare l'area superficiale attiva attraverso la dispersione del catalizzatore in un adatto supporto conduttore (e questo consente l'uso di quantità del metallo nobile pari a pochi  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) [59]
- 2) diminuire l'avvelenamento utilizzando elettrocatalizzatori bimetallici (Pt-Ru, Pt-Sn, Pt-Ir, Pt-Os, ecc) [59] o a base di platino in presenza di altri metalli droganti (Bi, Pb, Sn, Ge).

Il supporto su cui vengono dispersi questi metalli in forma di particelle altamente disperse, è sempre il Nafion (Pt-Nafion, Pt-Ir-Nafion, Pt-Sn-Nafion, Pt-Ru-Nafion, Pt-Au-Ru-Nafion) che è inerte dal punto di vista chimico e possiede una buona stabilità. Composti bimetallici a base di platino ( $5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ) dispersi su membrane di Nafion hanno mostrato un'elevata attività catalitica e un'effettiva diminuzione dell'effetto di avvelenamento osservato con platino puro.

Il meccanismo più probabile di inibizione dell'avvelenamento di questi elettrocatalizzatori è il seguente: il secondo elemento si trova in uno stato ossidato che catalizza l'ossidazione degli intermedi organici o è un inibitore dell'adsorbimento dell'idrogeno sul platino (bloccando i siti necessari per l'adsorbimento) che dunque previene la formazione di specie organiche idrogenate, difficilmente ossidabili. Un'altra ipotesi [59] è che il secondo metallo possieda orbitali di tipo d vuoti che vengono occupati da elettroni degli orbitali di tipo d del platino e in tal modo si altera la capacità del metallo di adsorbire CO.

Nel seguito viene riportato lo schema di preparazione di un elettrodo bimetallico Pt-M-Nafion secondo Hamnett [59]:

- Carbone Vulcan XC-72 scaldato a  $930^\circ\text{C}$  in flusso di  $\text{CO}_2$  (perdita di peso del 27%)
- Sospensione del carbone in acqua scaldata ad  $80^\circ\text{C}$
- Aggiunta di una soluzione neutralizzata di  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  e  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (in questo caso  $\text{M}=\text{Au}$ ) nel rapporto molare 2:1
- La miscela viene bollita per 2 h poi viene aggiunto un eccesso di soluzione di formaldeide al 1% e bollita per 1 h finché sparisce qualsiasi colorazione caratteristica del cloruro del metallo non ridotto
- La massa viene filtrata, lavata ripetutamente con acqua distillata e infine asciugata in aria secca a  $110^\circ\text{C}$  per 12 h
- Viene aggiunto tetraidrofurano (THF) ad una quantità pesata di carbone impregnato del metallo in un becker e la miscela viene agitata in un bagno ad ultrasuoni per 30 min.
- Una sospensione di una miscela di Teflon diluita (ICI GP2 Fluon Dispersion) viene aggiunta goccia a goccia agitando rapidamente la soluzione
- Il materiale viene centrifugato ripetutamente con THF e spruzzato su carta di fibra di carbone (Stackpole PC206)

- L'elettrodo viene pressato a freddo a  $125 \text{ Kg/cm}^2$  per 5 min, seccato per 30 min a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e trattato a  $360^\circ$  per 30 min (composizione finale: carbone 65,8%, Teflon 27%, platino 5,4%, metallo 1,8%)

Aramata [58] utilizza per la preparazione del sistema Pt-Metallo-Nafion il metodo della penetrazione dell'agente riducente che può essere schematizzato dalla fig. 10:

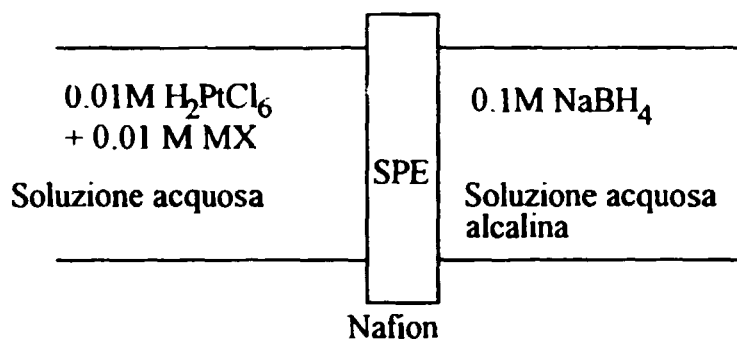


Fig. 10 - Schema della preparazione di un sistema Pt-Metallo-Nafion secondo il metodo della penetrazione dell'agente riducente; MX è un cloruro tipo  $\text{RuCl}_3$  o  $\text{SnCl}_4$  [58].

Una soluzione di acido cloroplatinico e di un cloruro del secondo metallo viene introdotto dalla parte sinistra di una membrana di Nafion 117 mentre dall'altra parte viene posta la soluzione alcalina dell'agente riducente ( $\text{NaBH}_4$  o  $\text{N}_2\text{H}_4$ ). Il tempo necessario per la penetrazione del riducente e la formazione di un composto Pt-Metallo sulla membrana è di oltre 3 h.

L'utilizzo di elettrocatalizzatori alternativi al platino ha anche lo scopo di ridurre i costi delle SPFC; oltre i citati composti binari e ternari del platino studiati per l'ossidazione dell'idrogeno, sono stati studiati anche composti binari del platino con Cr, Co e Ni per la reazione di riduzione dell'ossigeno [51,72]. In particolare Tamizhmani et al. [72] hanno riscontrato un incremento dell'attività catalitica di circa sei volte per elettrocatalizzatori a base di leghe di Pt-Cr-Cu e CuO rispetto al Pt e di due volte per elettrocatalizzatori a base di leghe di Pt-Cr-Cu o di Pt-Cr. Non è stato ancora chiarito l'esatto ruolo dell'ossido del metallo non nobile all'interno della lega di platino, nell'incremento dell'attività catalitica. L'aumento dell'attività catalitica di composti di leghe platino è stato attribuito alla diminuzione della distanza tra atomi di platino o alla formazione di platino tipo "Raney" (con una superficie più elevata). L'effetto dell'ossido potrebbe invece non essere interamente catalitico: la presenza di composti contenenti ossigeno sul supporto di carbone favorirebbe l'impregnazione da parte dell'elettrolita polimerico durante la preparazione dell'elettrodo [72].

Il lavoro di Thamizhmani et al. [72] riporta in dettaglio l'intera procedura per la realizzazione di catodi alternativi a base di Pt e per la realizzazione e l'assemblaggio di SPFC singole di prova, di cui vengono riportati, di seguito, i punti principali.

1) Pretrattamento del carbone utilizzato per la fabbricazione dell'elettrocatalizzatore: lo scopo di questa fase è la riduzione della migrazione superficiale dei cristalli di catalizzatore sul supporto di carbone. Questo fenomeno che si verifica durante la preparazione ed il funzionamento della SPFC provoca una perdita dell'area catalitica attiva. Creando dei canali irregolari sulla superficie del carbone prima dell'attivazione con un catalizzatore metallico, è possibile ridurre tale perdita.

Nella procedura di pretrattamento, il carbone viene sottoposto ad una riduzione di peso attraverso una ossidazione catalizzata impiegando ossido di rame in modo tale da creare i canali superficiali. L'ossidazione catalitica del supporto di carbone con CuO viene realizzata secondo i punti seguenti:

- una miscela di polvere di carbone (30 g, Vulcan XC-72, Cabot Corp.) e di una soluzione di acetato di rame (0,3 g in 100 ml di acqua) viene mescolata per 4 h e poi seccata in aria ed in un forno sotto vuoto.
- circa 2 g della polvere seccata vengono posti in un coccio di porcellana pre-pesato, introdotti in un forno tubolare e scaldati a 570°C in flusso di azoto per 15 min, poi in flusso di ossigeno per 3 min; sempre in flusso di azoto si lascia raffreddare il coccio a temperatura ambiente
- si determina il peso della polvere e si reintroduce il coccio nel forno dopo aver agitato la polvere stessa, la procedura viene ripetuta fino ad ottenere una riduzione di peso circa del 30%.
- la polvere viene lavata con acido nitrico al 50% per rimuovere il rame, poi lavata con acqua per eliminare le tracce di acido nitrico.
- la polvere viene seccata sotto vuoto in un forno a 110°C per 24 h
- la polvere di carbone viene filtrata con setacci con maglie pari a 100 µm.

## 2) Preparazione del platino su carbone:

- Si prepara il complesso dinitrodiammina di Pt(II) preparato facendo reagire esacloroplatinato(IV) di potassio,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  e ammoniaca acquosa al 30%<sub>p</sub>.
- Una miscela di carbone pretrattato (punto 1) e di una quantità nota del complesso del platino disciolti in acido nitrico al 50%<sub>p</sub>, vengono trattati a caldo a 185°C per 12h (circa Pt/C 10%<sub>p</sub>). Una parte di questa miscela viene successivamente trattata a caldo a 900°C in flusso di azoto per 1h e raffreddata a temperatura ambiente



- La polvere ottenuta viene filtrata con setacci a maglia 100  $\mu\text{m}$  ed usata come precursore per la preparazione degli elettrocatalizzatori binari e ternari.

### 3) Preparazione dei catalizzatori Pt-Cr e Pt-Cr-Cu:

- Polvere di Pt-C (1,5 gr.) preparata secondo il punto 2 viene dispersa in 80 ml di acqua distillata e posta in un bagno ad ultrasuoni per 15 min. Il pH della soluzione viene portato ad 8 aggiungendo goccia a goccia idrossido di ammonio diluito continuando a mescolare per tutto il tempo.
- Una soluzione di 0,302 gr. di Cromato di ammonio in 15 ml di acqua distillata viene aggiunta alla miscela, il pH viene portato a 6,3 con acido nitrico diluito continuando l'agitazione per altri 15 min.
- Una soluzione di 1,288 gr. di nitrato di rame in 15 ml di acqua viene aggiunta alla miscela continuando a mescolare per altri 30 min e mantenendo il pH a 6,3.
- La sospensione viene filtrata e seccata a 90°C per 12 h, poi raffreddata a temperatura ambiente con setacci a maglia 100  $\mu\text{m}$ .
- La polvere ottenuta viene suddivisa in tre porzioni.
- La prima porzione viene trattata per 1 h a 900°C in flusso di azoto in modo da formare il catalizzatore lega di Pt-Cr-Cu su C.
- Una seconda porzione viene scaldata a 185°C in aria per ottenere una miscela di ossidi dei metalli.
- La terza porzione viene trattata 1 h a 500°C in atmosfera di idrogeno per ottenere una miscela dei tre metalli (non una lega).
- La stessa procedura a 900°C in flusso di azoto viene impiegata su una polvere con un contenuto di rame minore, pari a 0,485 gr. di nitrato di rame.
- Il catalizzatore lega di Pt-Cr viene preparato sempre con la procedura a 900°C in flusso di azoto impiegando una polvere prodotta senza aggiunta di nitrato di rame.
- Piccole porzioni del catalizzatore Pt-Cr-Cu (prima porzione), vengono trattate con acido nitrico a pH 3 per tempi compresi tra 15 e 360 min in modo da rimuovere parte dell'ossido di rame o del rame che non fa parte della lega.

#### 4) Preparazione dello strato a diffusione gassosa:

- Carbone nero pretrattato (40 mg) viene mischiato con una sospensione acquosa di Teflon e tre gocce di acqua (PTFE/C 40%<sub>p</sub>).
- La pasta così ottenuta viene applicata su una lamina di fili di acciaio intrecciati (trama 100 µm, area 3 cm<sup>2</sup>) e seccata fino all'apparire di piccole crepe sulla superficie.
- La lamina viene posta tra due piatti di ottone e pressata per 5 min a circa 300°C alla pressione di 1000 atm.
- Questa sottile carta di carbone rappresenta lo strato a diffusione gassosa.

#### 5) Preparazione dell'assemblaggio anodo/membrana/catodo:

- All'anodo viene utilizzato sempre platino disperso su carbone mentre al catodo Pt/C, Pt-Cr/C e Pt-Cr-Cu/Cu preparati secondo le procedure descritte in precedenza.
- Una quantità nota di polvere di ciascun catalizzatore viene trattata in bagno ad ultrasuoni in una soluzione di Nafion al 5%p diluita in 0,3 ml di acqua.
- La soluzione catalizzatrice così formata, viene spalmata su una faccia della carta carbone preparata secondo il punto 4. La quantità di Nafion secco in tutti gli elettrodi viene mantenuta tra 6,6 e 2,6 mg/cm<sup>2</sup>.
- L'elettrodo viene seccato per circa 12 h a temperatura ambiente poi seccato in forno sotto vuoto a 70°C per 1 h.
- Una membrana di Nafion 117 prepurificata per ebollizione in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> viene posta tra i due elettrodi e pressata a caldo a 120°C e 60 atm per 60 sec in modo da ottenere una singola cella.

Un' alternativa al platino sempre per la riduzione dell'ossigeno al catodo, è l'utilizzo di macrocicli dei metalli di transizione: chelati N<sub>4</sub> dei metalli di transizione: tetraphenyl-porphyrina (TPP), tetrametossifenil-porfirina (TMPP), dibenzotetra-azanulene (TAA) e phthalocyanina di cobalto (CoPc) o ferro (FePc) pirolizzata su carbone [51,60]. Il trattamento a caldo dei macrocicli dei metalli di transizione assorbiti su estese aree di carbone di supporto, aumenta fortemente la stabilità come elettrocatalizzatori per la riduzione dell'ossigeno, senza che si abbiano degradazioni sostanziali. L'incremento dell'attività catalitica e della stabilità di questi materiali pirolizzati è dovuto a fattori non ancora chiari; sono state formulate alcune ipotesi [60]:

1. Formazione di carbone ad alta attività con gruppi chimici superficiali funzionali; secondo questa ipotesi gli atomi dei metalli di transizione non sono direttamente responsabili dell'aumento della riduzione di ossigeno ma catalizzano la formazione di carbone superficiale altamente attivo
2. Ritenzione della struttura sito attivo metallo-N<sub>4</sub> anche dopo il trattamento di pirolisi
3. Formazione di una superficie di carbone modificata su cui gli ioni dei metalli di transizione sono adsorbiti principalmente attraverso interazioni con l'azoto residuo derivato dal trattamento termico

Dodelet et al. [51,60] hanno messo a punto un metodo per la preparazione di un elettrocatalizzatore a base di Phtalocyanina di cobalto su carbone (CoPc/C) per misure con elettrodo a disco rotante di cui riportiamo un breve schema: hanno inoltre stabilito che l'attività elettrocatalitica è massima per un valore di temperatura di pirolisi di 600°C e per piccoli aggregati di Co del diametro di 2 nm.

- Una soluzione di CoPc (purificata con un procedimento di sublimazione in due stadi in un sistema sotto vuoto con una pressione minore di 10<sup>-5</sup> Torr); 0,12 g di CoPc in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato (10 cm<sup>3</sup>) viene agitata per 5 min
- Carbone nero (Vulcan XC-72) viene aggiunto (0,5 g) alla soluzione sempre agitando
- L'insieme viene raffreddato con acqua precipitando in tal modo CoPc sul carbone
- Filtrazione e lavaggio con acqua distillata e disseccamento a 100°C per 12 h
- Pirolisi per 2 h in un forno tubolare in flusso di Argon (20 cm<sup>3</sup>/min) in un campo di temperatura da 300 a 1150 °C e successivo raffreddamento fino a temperatura ambiente sempre in flusso di Argon.
- Una sospensione di CoPc/C (16 mg) in bagno ad ultrasuoni in una soluzione di 200 l al 5%<sub>p</sub> di Nafion (Aldrich) e 600 l di acqua per 10 min
- Tale sospensione 20 l (contenuto di CoPc/C 2,04 mg/cm<sup>2</sup> o contenuto di Pt circa 0,04 mg/cm<sup>2</sup>) viene spruzzato sulla superficie di un elettrodo a disco rotante di carbone vetroso (0,196 cm<sup>2</sup>) e seccato in un forno a 70°C per 5 min.

## 8 - Criteri per l'ottenimento di alte densità di energia.

Srinivasan et al. [3] forniscono un elenco dei principali criteri da osservare per ottenere densità di energia elevate in SPFC con elettrodi a basso contenuto di platino che vengono riassunti nel seguito:

1. Ottimizzazione della quantità di Nafion assorbito nella struttura elettrodica
2. Hot pressing a 120°C e 50 atm (vicino alla temperatura di transizione vetrosa), degli elettrodi impregnati di Nafion sulle membrane di Nafion prepurificate
3. Ottimizzazione dell'umidificazione del gas reagente alla temperatura di 5°C sopra quella di cella per l'ossigeno o l'aria e di 10–15°C per l'idrogeno.
4. Funzionamento della cella ad alta temperatura e pressione (80°C e 5 atm)
5. Localizzazione del platino attraverso la fabbricazione di elettrodi con una maggiore percentuale di platino su un alta area superficiale di carbone (ovvero elettrocatalizzatore con 20 %<sub>p</sub> di Pt/C invece del 10 %<sub>p</sub>) mantenendo la stessa quantità di platino (0,4 mg/cm<sup>2</sup>), e attraverso una deposizione a spruzzo di un film sottile di platino sulla superficie frontale dell'elettrodo (0,05 mg/cm<sup>2</sup>)

Una delle ragioni per cui le SPFC possono ottenere elevate densità di energia sembra essere il fatto che è molto difficile l'adsorbimento di specie anioniche sull'elettrocatalizzatore e perciò l'avvelenamento della reazione di riduzione dell'ossigeno è minima rispetto ad altri tipi di celle.

In una SPFC, la relazione potenziale di cella densità di corrente può essere espressa dall'eq.4, in quanto non vi sono limitazioni dovute al trasporto di massa fino a densità di corrente superiori ad alcuni A:

$$E = E^{\circ} - b \log i - R_{\Omega} i \quad (54)$$

Il termine  $b$  rappresenta la pendenza di Tafel per la reazione di riduzione dell'ossigeno mentre  $R_{\Omega}$  rappresenta la caduta ohmica. Nelle membrane polimeriche la cinetica di ossidazione dell'idrogeno è molto rapida, e il potenziale anodico varia linearmente con la densità di corrente fino ad alcuni A, invece la reazione di riduzione dell'ossigeno è meno rapida e la relazione  $E$  vs.  $i$  per il catodo è semilogaritmica. Ticianelli et al. hanno stabilito che la sovratensione anodica è trascurabile fino ad 1 A/cm<sup>2</sup> [4] mostrando che i parametri cinetici ( $b$  e  $i_0$ ) ottenuti dalla variazione del potenziale di cella in funzione della corrente e del potenziale elettrodico del catodo in funzione della corrente, sono in buon accordo tra loro.

La densità di corrente di scambio per la reazione di riduzione dell'ossigeno è circa 4, 5 ordini di grandezza minore di quella per l'ossidazione dell'idrogeno e questo è probabilmente dovuto alla lunghezza del legame M-O che è relativamente più alta rispetto al legame M-H (tali legami entrano in gioco nell'adsorbimento).

Il termine  $E^\circ$  può essere espresso dall'equazione:

$$E^\circ = E_r - b \log i_0 \quad (55)$$

dove  $E_r$  rappresenta il potenziale reversibile della cella ed  $i_0$  la densità di corrente di scambio per la reazione di riduzione dell'ossigeno.

Differenziando l'eq. 54 si ottiene:

$$\frac{dE}{di} = -\frac{b}{i} - R_u \quad (56)$$

da cui si ricava che a bassa densità di corrente, predomina il termine  $b/i$  e si ottiene una elevata pendenza della curva  $E$  vs.  $i$ , che però gradualmente decresce; a densità di corrente più alte diventa importante il secondo termine e ci troviamo nella regione lineare.

I contributi ad  $R$  sono dovuti ai seguenti fattori:

- resistenza ionica dell'elettrolita
- resistenza elettronica degli elettrodi
- resistenza al trasferimento di carica dell'anodo
- resistenza al trasferimento di carica del catodo
- resistenza al trasferimento di massa (piccolo contributo)

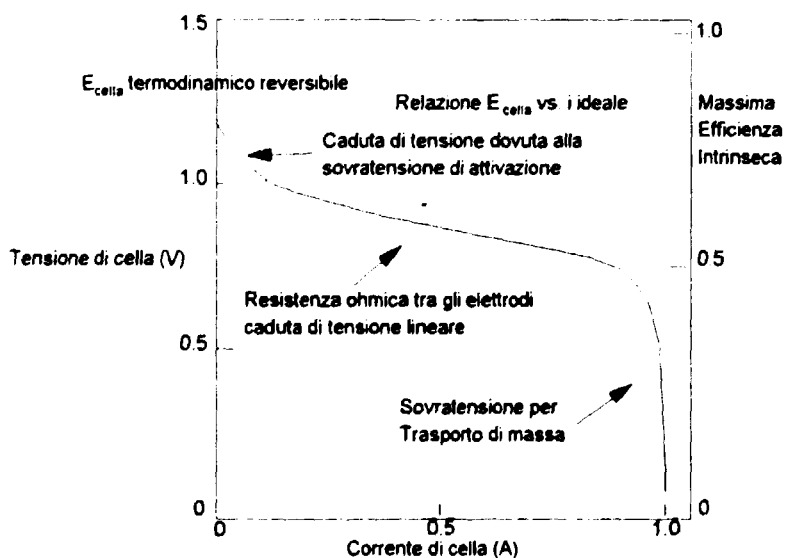


Fig. 11 - Influenza dei vari contributi di sovratensione in funzione della densità di corrente.

Come si vede dalla fig. 11 se il trasporto di massa diventa predominante si verifica una caduta della tensione di cella con il crescere della densità di corrente. L'influenza del trasporto di massa diventa fondamentale quando ci avviciniamo alla densità di corrente limite. Dalle eq. 54 e 56 si ricava che i fattori fondamentali che dominano la forma della curva tensione/corrente, sono due: la pendenza di Tafel "b" della reazione di riduzione di  $O_2$  e la caduta ohmica nella cella  $R_u$ .

Considerato che:

1. il valore più alto di  $i_0$  per la riduzione dell'ossigeno in un elettrodo poroso a diffusione gassosa è circa di  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>;
2. il valore di R della membrana polimerica, per una SPFC a 95°C e 5 atm è circa 0,1 ohm x cm<sup>2</sup>;
3. il più alto valore della pendenza di Tafel per la reazione di riduzione dell'ossigeno su un catalizzatore ottimale (90% Au e 10% Pt) è 0,06 V/decade;
4. un valore accettabile per il potenziale reversibile  $E_r$  è di 1,20 V;

si ricava la relazione seguente, per una densità di corrente di 3 A/cm<sup>2</sup> ad una tensione di cella di 0,8 V (prestazioni che ci si aspetta da una SPFC per scopi militari), e un valore di R di 0,1 ohm x cm<sup>2</sup>.

$$0,8 = 1,20 + 0,06 \log i_0 - 0,06 \log 3 - 0,10 \times 3 \quad (57)$$

Da cui si deduce che la densità di corrente di scambio per la riduzione di  $O_2$  deve essere maggiore di  $7 \times 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup> (valore basato sull'area geometrica dell'elettrodo).

Il valore  $i_0$  per la riduzione di  $O_2$  per elettrodi non porosi riportato in letteratura è di  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>; assumendo un incremento della  $i_0$  di 10 per SPFC a temperatura di 120°C e un incremento di 100 per la porosità degli elettrodi, si può raggiungere l'obiettivo di 3 A/cm<sup>2</sup> a 0,8 V se la pendenza della zona lineare della curva  $V_{cella}$  vs.  $i$  è uguale o minore a 0,05 ohm cm<sup>2</sup>.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Assesment of research needs for advanced Fuel Cells. DOE Advanced Fuel Cell Working Group (AFCWG), 1984-85, Editore S.S. Penner, Pergamon Press, 1986.
- 2) S. Shukla, A. Hammett, *J. Chem. E. Symposium series n. 12*
- 3) S. Srinivasan, D.J. Manko, H. Koch, M.A. Enayetullah, A.J. Appleby, *Journal of Power Source*, 29, (1990), 367
- 4) E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, S. Srinivasan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 251 (1988), 275

- 5) G.A. Eisman, in *Proceedings of the Symposium on Diaphragms, Separators, and Ion-Exchange Membranes*, Edito da J.W. Van Zee, R.E. White, K. Kinoshita, H.S. Burney, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ (1986) 156
- 6) B.R. Ezzel, W.P. Carl, W.A. Mod, in *Industrial Membrane Process*, AIChE Symposium Series Vol.82, No.248, American Institute of Chemical Engineers, NY (1986) 45
- 7) M. Wakizoe, A. Parthasarthy, S. Srinivasan, Abstracts of Fall Meeting, 10
- 8) M. Watanabe, Y. Satoh, C. Shimura, *Journal of Electrochemical Society*, 140, (1993), 3190
- 9) Z. Poltarzewski, P. Staiti, V. Alderucci, G. Maggio, N. Giordano, A. Fasulo, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, (1992), 663
- 10) T. F. Fuller, J. Newman, *Journal of Electrochemical Society* 140, (1993), 1217.
- 11) S. Srinivasan, S. Somasundaram, D. H. Swan, H. Koch, D. J. Manko, M. A. Enayetullah, A. J. Appleby, "A Design Study of High Power Density Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells", Texas A&M University for ERAP -Texas Energy Research Applications Program.
- 12) P. Silvestroni, Fondamenti di Chimica
- 13) A. LaConti, G. Smarz, F. Srbnik, "New Membrane-Catalyst for Solid Polymer Electrolyte Systems", Rapporto della Electro-Chem Products, Hamilton Standard per il Laboratorio Nazionale di Los Alamos, Contratto No. 9-X53-D6272-1 (1986)
- 14) C. Derouin, T. Springer, F. Uribe, J. Valerio, M. Wilson, T. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Fuel Cell Seminar 1992, 29 Novembre - 2 Dicembre, Tucson Arizona, 615.
- 15) J. Kim, S. Srinivasan, Extended Abstracts of Fall Meeting, 10-15 Ottobre 1993, New Orleans, Louisiana, 93-2 (1993), 587
- 16) E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, S. Srinivasan, R. Redondo, *Journal of Power Source*, 22 (1988), 359
- 17) E. O'Sullivan, M. Enayetullah, E. Yeager, Rapporto mensile N° VI-7 al Electric Power Research Institute, EPRI/CWRU Contratto RPI200-7, Luglio 1-31 1984.
- 18) R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt, C. Rogers, *Journal of Electrochemical Society*, 141, (1994), L46
- 19) I.D. Raistrick, in *Proceedings of the Symposium on Diaphragms, Separators, and Ion-Exchange Membranes*, Edito da J.W. Van Zee, R.E. White, K. Kinoshita, H.S. Burney, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ (1986) 172
- 20) J. Ahn, R. Holze, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, (1992), 1167
- 21) A.K Shukla, P. Stevens, A. Hamnett, J.B. Goodenough, *Journal of Applied Electrochemistry*, 19 (1989), 383
- 22) T. Maoka, *Electrochimica Acta*, 33, (1988), 379
- 23) A. S. Aricò, V. Antonucci, V. Alderucci, E. Modica, N. Giordano, *Journal of Applied Electrochemistry*, 23 (1993), 1107
- 24) Z. Poltarzewski, P. Staiti, V. Alderucci, W. Wieczorek, N. Giordano, *Journal of Electrochemical Society*, 139, (1992), 761

- 25) E.A. Ticianelli, C.R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, *Journal of Electrochemical Society*, 135, (1988), 2209
- 26) P. Stevens, A.K. Shukla, A. Hamnett, J.B. Goodenough, I.Chem. E. Symposium Series N°112
- 27) M. W. Verbrugge, *Journal of Electrochemical Society*, 141, (1994), 46
- 28) E. J. Taylor, E. B. Anderson, N. R. K. Vilambi, *Journal of Electrochemical Society*, 139, (1992), L45
- 29) M.S. Wilson, S. Gottesfeld, *Journal of Electrochemical Society*, 139, (1992), L28
- 30) N. E. Vanderborgh, J. R. Huff, United States Patent n° 4804592, 14 febbraio 1989
- 31) E. Yeager, *Elettrochimica Acta*, 29 (1984), 1527
- 32) F. A. Uribe, T. E. Springer, S. Gottesfeld, *Journal of Electrochemical Society*, 139, (1992), 765
- 33) A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A.J. Appleby, C.R. Martin, *Journal of Electrochemical Society*, 139, (1992), 2530
- 34) A. Parthasarathy, S. Srinivasan, C.R. Martin, *Journal of Electrochemical Society*, 138, (1991), 916
- 35) M. A. Enayetullah, T. D. DeVilbiss, J. O'M. Bockris, *Journal of Electrochemical Society*, 136, (1989), 3369
- 36) A. J. Appleby, B. S. Baker, *Journal of Electrochemical Society*, 125, (1978), 404
- 37) A. Demjanovic, V. Brusic, *Elettrochimica Acta*, 12, (1967), 615
- 38) A. J. Appleby, *Journal of Electrochemical Society*, 117, (1970), 328
- 39) D. B. Sepa, M. V. Vojonovic, Lj. M. Vracar, A. Demjanovic, *Elettrochimica Acta*, 29, (1984), 1169
- 40) P. Millet, T. Alleau, R. Durand, *Journal of Applied Electrochemistry* 23, (1993), 322.
- 41) S. J. Ridge, R. E. White, Y. Tsou, R. N. Beaver, G. A. Eisman, *Journal of Electrochemical Society*, 136, (1989), 1902
- 42) J. Perez, A. A. Tanaka, E. R. Gonzalez, E. A. Ticianelli, *Journal of Electrochemical Society*, 141, (1994), 431
- 43) D. R. Lawson, L. D. Whiteley, C. R. Martin, M. N. Szentirmay, J. I. Song, *Journal of Electrochemical Society*, 135, (1988), 2247
- 44) S. Gottesfeld, I.D. Raistrick, S. Srinivasan, *Journal of Electrochemical Society*, 134, (1987), 1455
- 45) W. Paik, T.E. Springer, S. Srinivasan, *Journal of Electrochemical Society*, 136, (1989), 644
- 46) J. McBreen, *Journal of Electrochemical Society*, 132, (1985), 1112
- 47) J. B. Floriano, E.A. Ticianelli, E. R. Gonzalez, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 367, (1994), 157
- 48) A. Parthasarathy, B. Davè, S. Srinivasan, A.J. Appleby, *Journal of Electrochemical Society*, 139, (1992), 1634
- 49) O. J. Murphy, G. D. Hitchens, D. J. Manko, *Journal of Power Sources*, 47, (1994), 353
- 50) A. J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, p.222, J.Wiley, New York (1980)



- 51) G. Tamizhmani, J.P. Dodelet, D. Guay, G. Lalande, G.A. Capuano, *Journal of Electrochemical Society*, 141, (1994), 41
- 52) A. J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, p.110, J.Wiley, New York (1980)
- 53) J. A. Poinier, G. E. Stoner, *Journal of Electrochemical Society*, 141, (1994), 425
- 54) F. A. Uribe, T. E. Springer, S. Gottesfeld, *Journal of Electrochemical Society*, 141, (1992), 765
- 55) A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A.J. Appleby, C.R. Martin, *Journal of Electrochemical Society*, 139, (1992), 2855
- 56) Z. Ogumi, Z. Takehara, S. Yoshizawa, *Journal of Electrochemical Society*, 131, (1984), 769
- 57) G. Méli, J.-M. Léger, C. Lamy, R. Durand, *Journal of Applied Electrochemistry*, 23, (1993), 197.
- 58) A. Aramata, M. Masuda, *Journal of Electrochemical Society* 138, (1991), 1949.
- 59) A. Hamrett, B.J. Kennedy, *Electrochimica Acta*, 33, (1988), 1613
- 60) M. Ladouceur, J.P. Dodelet, D. Guay, G. Lalande, L. Diagnard-Bailey, M.L. Trudeau, R. Schulz, *Journal of Electrochemical Society*, 140, (1993), 1974
- 61) C. P. Winlove, K.H. Parker, R. K. C. Oxenham, *Journal of Electroanal. Chemistry*, 170, (1984), 293
- 62) B. D. Cahan, J. S. Wainright, *Journal of Electrochemical Society*, 140, (1993), L185
- 63) M. S. Wilson, F. H. Garzon, K. E. Sickafus, S. Gottesfeld, *Journal of Electrochemical Society*, 140, (1993), 2872
- 64) W. G. Grot, *Macromol. Symp.*, 82, (1994), 161
- 65) H. P. Dhar, *Abstract of Fuel Cell Seminar 1994*, San Diego (USA), 28 Novembre-1 Dicembre 1994, 85
- 66) V. A. Paganin, M. I. Caires, E. Ticianelli, E. R. Gonzalez, *Abstract of Fuel Cell Seminar 1994*, San Diego (USA), 28 Novembre-1 Dicembre 1994, 93
- 67) M. S. Wilson, T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, J. R. Davey, C. R. Derouin, J. A. Valerio, S. Gottesfeld, *Abstract of Fuel Cell Seminar 1994*, San Diego (USA), 28 Novembre-1 Dicembre 1994, 281
- 68) L. Bimbi, C. Fabiani, M. De Francesco, B. Scuppa, *Resistenza elettrica di membrane perfluorosolfoniche in cloruri ed idrossidi alcalini*, Rapporto Tecnico ENEA, CNEN-RT/CHI(81), 1
- 69) H. Yoshitake, T. Mochizuki, O. Yamazaki, K. Ota, *Journal of Electroanal. Chemistry*, 361, (1993), 229
- 70) E. A. Ticianelli, J. G. Beery, S. Srinivasan, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, (1991), 597
- 71) P. L. Antonucci, V. Alderucci, N. Giordano, D.L. Cocks, H. Kim, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, (1994), 58
- 72) G. Tamizhmani, G.A. Capuano, *Journal of Electrochemical Society*, 141, (1994), 968

Edito dall'Enea  
Direzione Relazioni Esterne  
V. le Regina Margherita, 125 - 00198 Roma  
Finito di stampare nel mese di maggio 1995  
presso il Tecnografico