

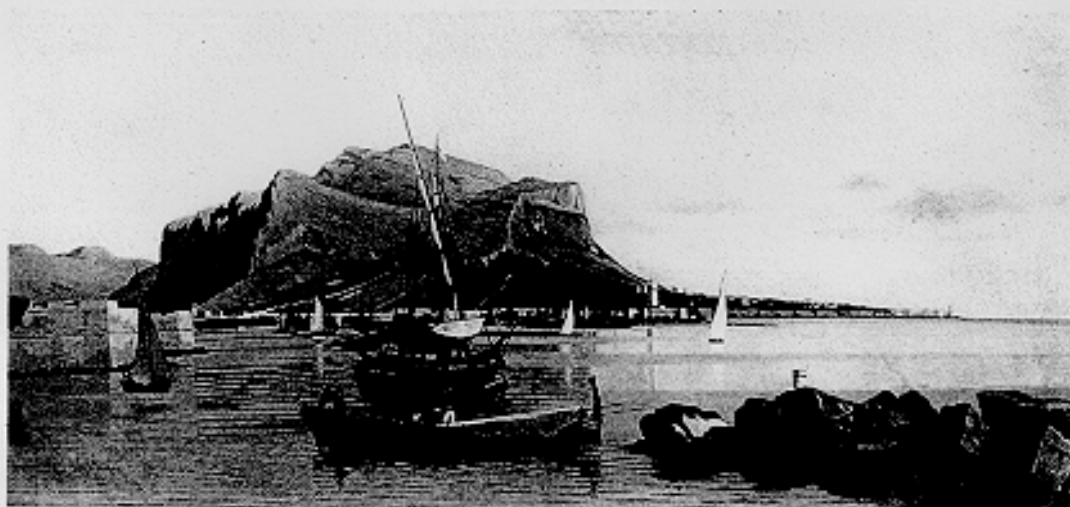


DIVISIONE DI ELETTROCHIMICA
SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA



GEI '96

Giornate dell'Elettrochimica Italiana
1996



Palermo, Aule della Facoltà di Ingegneria
18 - 21 Settembre 1996

SVILUPPO DI ELETTRODI PER CELLE A COMBUSTIBILE AD ELETTROLITA POLIMERICO: STUDIO DELLA POLARIZZAZIONE

Leonardo Giorgi, Alfonso Pozio
 ENEA, C.R. Casaccia, ERG-TEA-ECHI, Via Anguillarese 301,
 00060 S. Maria di Galeria (Roma)
 Enza Passalacqua

CNR-TAE, Via Salita S. Lucia sopra Contesse 39, 98126 S. Lucia (Messina)

Nelle celle ad elettrolita polimerico, il contributo maggiore alla tensione di cella è dovuto alla sovratensione catodica relativa alla reazione di riduzione dell'ossigeno. Per questo motivo lo studio del meccanismo di riduzione dell'ossigeno (ORR, oxygen reduction reaction) all'interfaccia Pt/soluzione acida, Pt/Nafion, e la determinazione dei parametri cinetici ad esso correlati assumono un'importanza fondamentale nell'ambito dello sviluppo delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico. La maggior parte delle misure vengono effettuate su microelettrodi e non su elettrodi a diffusione gassosa. La sperimentazione è stata condotta su quattro tipi diversi di elettrodi a diffusione gassosa, costituiti da un substrato di carbone poroso (carbon paper) su di cui è stato depositato uno strato catalitico costituito da una miscela di platino e carbone (Pt/C=20/80 %_v) preceduto in alcuni casi da uno strato diffusionale di carbone/Teflon (tab. 1).

Tabella 1 - Elettrodi a diffusione gassosa impiegati nella sperimentazione.

Sigla	Elettrodo	Strato catalitico			Strato diffusionale	Carbon paper
		Pt (mg/cm ²)	Nafion (mg/cm ²)	PTFE (%)	PTFE (%)	FEP (%)
EDG	carbon paper + strato catalitico depositato con screen printer	0.5		40		30
SPE18	carbon paper + strato catalitico depositato con screen printer + impregnazione con Nafion	0.5	0.8	40		30
LPL35	carbon paper + strato diffusionale dep. con screen printer + strato catalitico depositato per spalmatura	0.15	0.15		10	
LPL37	carbon paper + strato diffusionale dep. con screen printer + strato catalitico depositato per spray	0.15	0.15		10	

Le misure elettrochimiche sono state effettuate in H₂SO₄ 1 M a 25 °C, variando la pressione parziale di ossigeno da 0 a 1 atm. Le pendenze di Tafel evidenziano la presenza di due diversi stadi lenti nella ORR, da cui si evince che il meccanismo è via perossido. La presenza di Nafion blocca parte dei siti attivi superficiali utilizzabili per la ORR nel caso degli elettrodi impregnati. La densità di corrente di scambio per l'elettrodo impregnato di Nafion risulta circa due ordini di grandezza superiore a quella dell'elettrodo senza tale polimero; ciò indica che, sebbene il Nafion blocchi parte dei siti catalitici, favorisce la cinetica catodica perchè la solubilità dell'O₂ nel Nafion è superiore a quella in H₂SO₄. L'ordine di reazione per l'ORR, calcolato rispetto all'ossigeno, fornisce dati diversi a seconda del tipo di elettrodo; infatti diminuisce all'aumentare della sovratensione per EDG, LPL35 e LPL37, mentre per l'elettrodo impregnato con Nafion cresce con la sovratensione, mantenendosi a valori vicini all'unità. Le curve potenziale-

densità di corrente (fig.1) per gli elettrodi con basso carico di platino mostrano prestazioni notevolmente superiori, nonostante la riduzione del tenore di catalizzatore, probabilmente per una migliore conformazione dell'interfaccia trifasica Pt-C/Nafion/O₂.

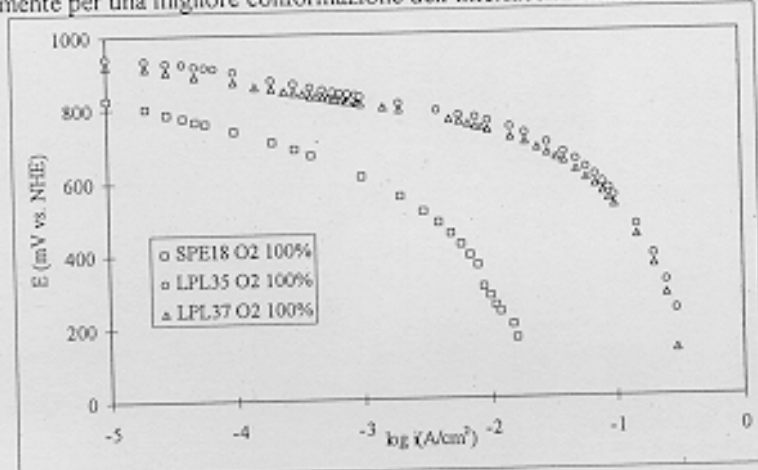


Fig. 1 - Curve di polarizzazione degli elettrodi a diffusione gassosa.

Da misure di potenziale di equilibrio in funzione del tempo, è risultato che l'adsorbimento ed il desorbimento di O₂ dai siti catalitici è estremamente più rapido nel caso degli elettrodi serie LPL, per i quali si è evidenziata una relazione lineare fra E_{eq} e log pO₂. L'interpretazione di tale comportamento può essere la seguente: negli elettrodi SPE la struttura dello strato diffusionale non consente un rifornimento rapido di O₂, oppure il numero di siti catalitici ricoperti con Nafion negli LPL è maggiore, solubilizzando così più O₂ all'interfaccia Pt/Nafion. Il guadagno di potenziale in O₂ rispetto all'aria (oxygen gain) mostra una migliore prestazione per gli elettrodi LPL ed in particolare nel caso della deposizione dello strato catalitico mediante spray (fig.2).

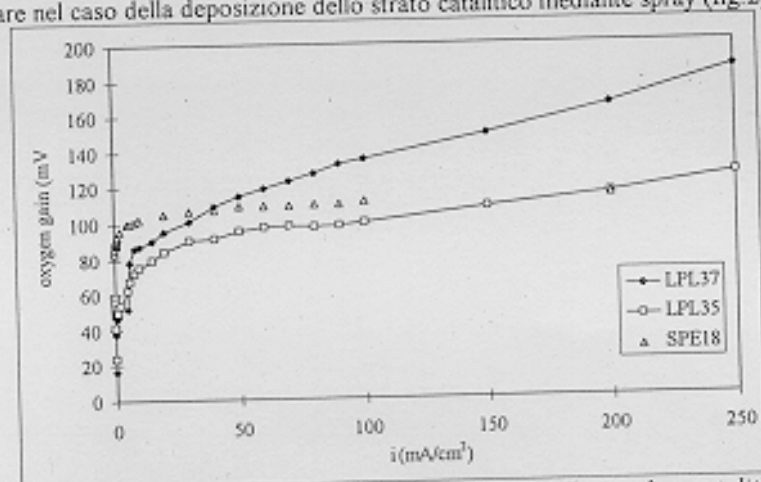


Fig. 2 - Guadagno in ossigeno per gli elettrodi con strati diffusionale e catalitico.