

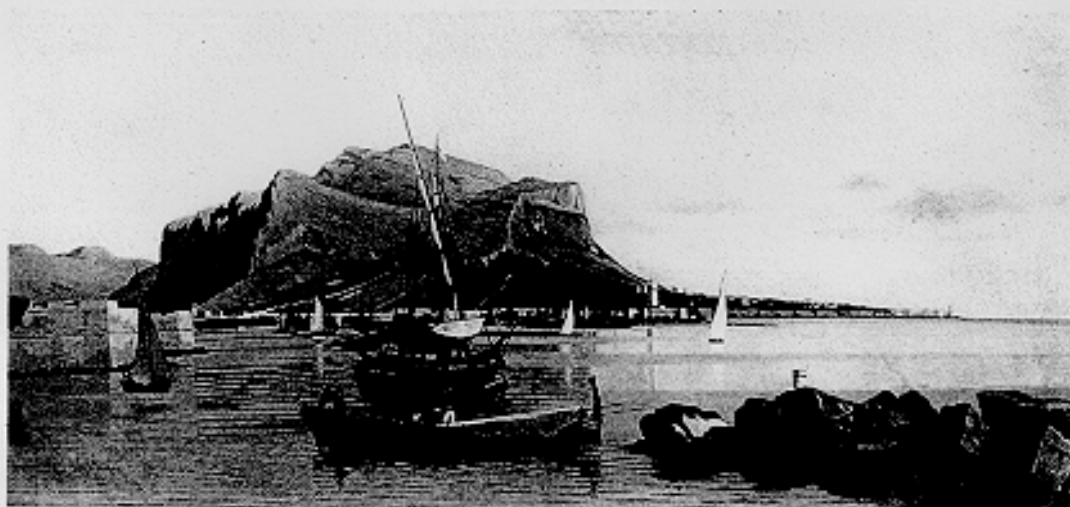


DIVISIONE DI ELETTROCHIMICA
SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA



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 DELL'INTERFACCIA ELETTRODO/ELETTROLITA

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, 98126 S. Lucia (Messina)

Uno dei maggiori problemi con le celle a combustibile ad elettrolita polimerico è la cinetica lenta di riduzione dell'ossigeno (oxygen reduction reaction, ORR). La spettroscopia di impedenza elettrochimica (SIE) può fornire molte informazioni sulle condizioni all'interfaccia elettrodo/elettrolita di elettrodi porosi, anche se è stata usata molto poco per tali sistemi [1], pertanto è stato effettuato uno studio con tale tecnica su elettrodi a diffusione gassosa catalizzati con platino preparati con diverse metodologie secondo quanto riportato in un precedente lavoro [2]. I diagrammi di Nyquist consistono in semicerchi il cui diametro diminuisce con la sovratensione e a basse frequenze ed elevata sovratensione i fenomeni diffusivi si sovrappongono al trasferimento di carica. Al potenziale di equilibrio, la componente immaginaria a basse frequenze aumenta rapidamente, probabilmente a causa della diffusione in strato finito che impone una condizione di elettrodo bloccato per le specie diffondenti. A potenziali catodici gli spettri chiudono a bassa frequenza, evidenziando che negli elettrodi senza Nafion esiste uno spessore finito dello strato di diffusione ovvero un film di elettrolita all'interno dei pori, mentre gli elettrodi impregnati o contenenti Nafion nello strato catalitico si comportano come un elettrodo piano. In fig. 1 sono riportati gli spettri di elettrodi con basso carico di platino (0.15 mg/cm²) depositato per spalmatura (LPL35) e per spray (LPL37).

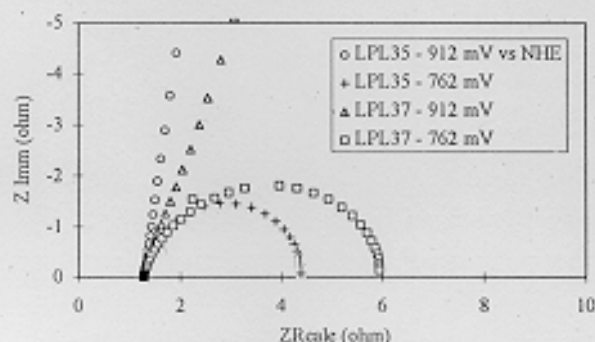


Fig. 1 - Diagrammi di Nyquist per elettrodi con Nafion nello strato catalitico a bassa (912 mV) ed alta (762 mV) sovratensione.

Se il Nafion viene miscelato con l'inchiostro catalitico (LPL) le impedenze sono molto piccole, ma se l'elettrodo viene impregnato con Nafion dopo la deposizione del catalizzatore (SPE18) si ha un aumento di circa 100 volte della resistenza di polarizzazione globale (fig.2). La resistenza degli elettrodi a basso tenore di platino è minore probabilmente a causa della presenza di una quantità di Teflon inferiore di circa

quattro volte e localizzata soltanto nello strato diffusionale, inoltre è assente il FEP (fluoroetilpropilene) nel substrato di carbon paper.

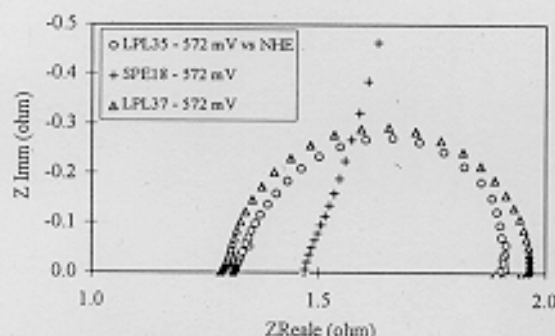


Fig. 2 - Diagrammi di Nyquist per elettrodi impregnati (SPE18) e contenenti (LPL) Nafion nello strato catalitico, a bassa (912 mV) ed alta (762 mV) sovratensione.

Dalle misure di capacità risulta che gli elettrodi a basso carico di platino (LPL) hanno una superficie attiva da un punto di vista elettrocatalitico superiore all'elettrodo ad alto carico di platino (SPE18). Al crescere della sovratensione gli elettrodi contenenti Nafion mostrano una diminuzione dell'impedenza, mentre quelli non impregnati mostrano lo stesso comportamento fino ad una certa sovratensione, dopodiché l'impedenza tende ad aumentare in modo notevole. Quindi si può supporre che la presenza del Nafion migliora le caratteristiche diffusionali/cinetiche come è confermato anche dalle misure di oxygen gain [2]. Utilizzando la spettroscopia di impedenza, è stato possibile determinare le pendenze di Tafel, senza dover apportare correzioni per l'influenza della corrente limite (fig.3).

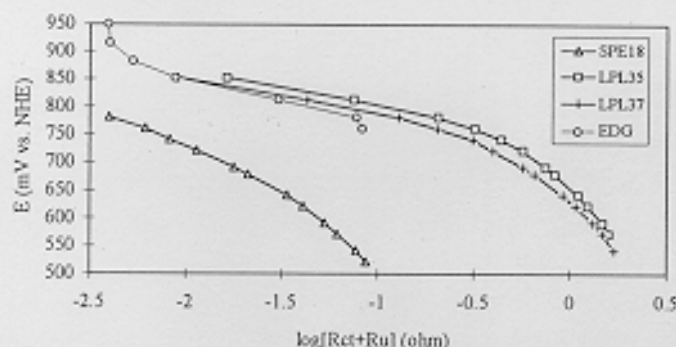


Fig. 3 - Diagrammi del potenziale vs. $\log[R_{ct}+R_u]$ per la riduzione (R_{ct} =resistenza al trasferimento di carica, R_u =resistenza non compensata).

Bibliografia

1. S. Aricò, V. Alderucci, V. Antonucci, S. Ferrara, V. Recupero, N. Giordano, K. Kinoshita, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 523
2. L. Giorgi, A. Pozio, E. Passalacqua, "Sviluppo di elettrodi per celle a combustibile ad elettrolita polimerico: studio della polarizzazione", *GEI* 96, 18+21 settembre 1996, Palermo

STA

(MCI
partic
presit
essen

stabil
con l
gradc
interr

dai se

a)

b)

c)

d)

contr
alcali
diver

reazio

prov
NiO₂

consi

attrav
il più
bisog
aume