

# INFLUENZA DELLA STRUTTURA DI ELETTRODI A DIFFUSIONE GASSOSA SULLE PRESTAZIONI DI CATODI PER PEFC

E. Antolini, L. Giorgi , A. Pozio

ENEA, C.R. Casaccia, Via Anguillarese 301, S. M. Galeria Roma

E. Passalacqua

CNR- ITAE, Via Salita S. Lucia sopra Contesse n.39, 98126 S. Lucia - Messina

## Sommario

Il presente lavoro riporta l'effetto della struttura e della composizione dello strato diffusivo e di quello catalitico sulle prestazioni di elettrodi a diffusione gassosa per celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEFC) con struttura a tre strati. Elettrodi a basso carico di platino sono stati preparati in due modi: i) variando il contenuto di politetrafluoroetilene (PTFE) nello strato diffusivo, mantenendo una composizione costante per lo strato catalitico e ii) variando il contenuto di acido poliperfluorosolfonico (Nafion) nello strato catalitico, mantenendo una composizione costante per lo strato diffusivo. Gli elettrodi sono stati caratterizzati mediante porosimetria a intrusione di mercurio, microscopia elettronica e tecniche elettrochimiche (voltammetria ciclica, polarizzazione galvanostatica e spettroscopia di impedenza).

## 1. - Introduzione

Le celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEFC) di prima generazione utilizzavano elettrodi contenenti una elevata quantità di platino ( $4 \text{ mg cm}^{-2}$ ) [1]. Gli assemblati membrana-elettrodo (MEA) erano preparati per pressatura a caldo di una miscela di polvere di platino e politetrafluoroetilene (PTFE) su entrambi i lati di una membrana a scambio protonico, generalmente acido poliperfluorosolfonico (Nafion).

Recentemente è stato dimostrato che, incorporando Nafion all'interno di elettrodi porosi a diffusione gassosa a basso carico di platino ( $0.35 \text{ mg cm}^{-2}$ ), si ottengono le stesse prestazioni, riguardo all'ossidazione dell'idrogeno ed alla riduzione dell'ossigeno, degli elettrodi con un elevato contenuto di platino. Attualmente, gli elettrodi per celle a combustibile ad elettrolita polimerico sono essenzialmente di due tipi: elettrodi con struttura a due strati [2] ed elettrodi con struttura a tre strati [3]. Gli elettrodi a due strati sono costituiti da uno strato di supporto idrofobizzato con fluoroetilenpropilene (FEP) e da uno strato catalitico formato da platino su carbone (Pt/C) come catalizzatore, PTFE e Nafion. Gli elettrodi a tre strati sono costituiti da un supporto poroso, da uno strato diffusivo formato da carbone e PTFE, e da uno strato catalitico formato da Pt/C, Nafion e glicerolo. Le prestazioni di tali elettrodi dipendono da diversi parametri [4]: tipo di supporto (carbon paper o carbon cloth) e sue caratteristiche fisiche (porosità e spessore), tipo di catalizzatore (Pt da solo, Pt con altri metalli, macrocicli, percentuale di Pt rispetto al carbone di supporto, dimensioni delle

particelle di Pt, tipo di carbone utilizzato come supporto) e quantità di catalizzatore, quantità di PTFE, quantità di Nafion, trattamento termico, spessore dello strato diffusivo e di quello catalitico, processo di fabbricazione.

La presenza di PTFE nello strato diffusivo ed in quello catalitico ha un duplice scopo: tenere unite le particelle di carbone o platino su carbone formando in tal modo uno strato coeso, ed impartire allo stesso strato un carattere idrofobico. Recentemente, Paganin et al. [3] hanno studiato l'effetto del carico di PTFE nello strato diffusivo per un elettrodo a tre strati, usando come catalizzatore Pt/C al 20% in Pt e con un carico di platino pari a  $0.4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ ; essi hanno trovato un leggero miglioramento nelle prestazioni quando il contenuto di PTFE diminuisce dal 40 % al 15 % in peso.

Anche il carico di Nafion e la sua distribuzione nello strato catalitico giocano un ruolo importante nella determinazione dell'attività elettrochimica. Infatti, l'ottimizzazione di questi parametri porta non solo ad un elevato utilizzo del platino, in seguito ad una più grande area attiva dell'elettrodo, ma anche ad una più facile migrazione dei protoni attraverso l'elettrolita presente nei pori dello strato catalitico. L'influenza del carico di Nafion sulle prestazioni della cella è stata riportata da Ticianelli et al. [5] ed Aricò et al. [6]. Nei loro lavori essi hanno usato elettrodi con diversa configurazione e differenti metodi di impregnazione dello strato catalitico col Nafion. Ticianelli ha utilizzato un elettrodo a tre strati: lo strato catalitico è stato preparato spalmando una sospensione omogenea di catalizzatore Pt/C e Nafion sullo strato diffusivo dell'elettrodo. Aricò ha utilizzato un elettrodo a due strati, ottenuto depositando uno strato catalitico su carbon paper idrofobizzato. L'impregnazione dello strato catalitico con Nafion è stata fatta immergendo l'elettrodo nella sua forma finale in una soluzione di Nafion. La presenza di PTFE nello strato catalitico, infatti, richiede un trattamento termico di sinterizzazione/omogeneizzazione a temperature maggiori di  $300^\circ\text{C}$  (il PTFE deve fondere), per cui il Nafion non può essere messo nell'inchiostro catalitico. Nei loro lavori essi hanno trovato un massimo nelle prestazioni della cella, che può essere correlato ad un carico ottimale di Nafion. I valori di tale carico sono risultati differenti, e questo indica che la quantità ottimale di Nafion dipende dal modo in cui il Nafion viene introdotto nell'elettrodo, e quindi, in ultima analisi, dalla configurazione dell'elettrodo stesso.

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di valutare l'effetto della porosità dello strato diffusivo, che dipende dal carico di PTFE, e della distribuzione del Nafion nello strato catalitico, che dipende dal carico dello stesso Nafion, sull'effettiva attività catalitica per la reazione di riduzione dell'ossigeno.

## **2. - Parte sperimentale**

Elettrodi a tre strati sono stati preparati con una tecnica spray, usando i seguenti materiali: carbon paper come supporto poroso (Toray TGPH-090), platino su carbone (20% Pt/C, Electrochem. Inc.) come catalizzatore, polvere di carbone (Vulcan XC-72, Cabot), una dispersione di politetrafluoroetilene (sospensione acquosa al 35 %p di PTFE, Hostaflon 5033 Hoechst), una soluzione di Nafion (5 %p di Nafion, Solution Technology Inc.) e glicerolo. Il carico di carbone nello strato diffusivo è stato fissato pari a  $2 \text{ mg cm}^{-2}$ ; il carico di platino è stato fissato pari a  $0.1 \text{ mg cm}^{-2}$  per gli elettrodi impiegati nello studio dell'effetto del PTFE, e  $0.2 \text{ mg cm}^{-2}$  per gli elettrodi dedicati allo studio dell'influenza del carico di Nafion.

Per la deposizione dello strato diffusivo, è stata preparata una sospensione omogenea, mescolando e agitando in un bagno ad ultrasuoni per 25 min la polvere di carbone con una appropriata quantità di PTFE. La sospensione così ottenuta è stata depositata sul supporto poroso. Lo strato ottenuto è stato essiccato in aria a  $120^\circ\text{C}$  per 1 ora, quindi trattato termicamente a  $280^\circ\text{C}$  per 30 min al fine di eliminare l'agente di dispersione contenuto nel PTFE, ed infine sinterizzato a  $350^\circ\text{C}$  per 30 min. Per quanto riguarda la preparazione dello strato catalitico, è stata depositata sullo strato diffusivo una sospensione omogenea formata dalle appropriate quantità di catalizzatore Pt/C, glicerolo e Nafion è stata depositata sullo strato diffusivo. Le misure di porosità sono state effettuate usando un Carlo Erba Mercury Porosimeter md.2000. Le fotografie al microscopio elettronico sono state ottenute usando un microscopio elettronico Cambridge Stereoscan 250 mk3. Le misure elettrochimiche sono state effettuate in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M (saturato con  $\text{O}_2$ ) a  $25^\circ\text{C}$ , su elettrodi con area esposta  $1 \text{ cm}^2$ , per mezzo di un potenziostato-galvanostato EG&G PAR 273A (voltammetria ciclica, polarizzazione galvanostatica) ed una interfaccia elettrochimica Solartron Instruments mod.1287, connessa con un impedance phase analyser Solartron Instruments mod.1260 per misure di spettroscopia di impedenza in corrente alternata.

## **3. - Risultati e discussione**

### ***3.1 - Strato diffusivo***

Lo strato diffusivo ha due distinte distribuzioni di pori con una zona di confine attorno a  $0.35 \mu\text{m}$  [7]. Al fine di identificare queste differenti regioni, chiameremo micropori i pori più piccoli di  $0.35 \mu\text{m}$ , e macropori i pori più grandi di  $0.35 \mu\text{m}$ . La porosità dello strato diffusivo può influenzare le prestazioni dell'elettrodo per due ragioni principali: una alta porosità aumenta la velocità del trasporto di massa dei gas reagenti sui siti catalitici; una alta macroporosità aumenta l'area effettiva dello strato catalitico depositato sullo strato diffusivo.

Ad alte densità di corrente è stato osservato che le prestazioni degli elettrodi seguono lo stesso andamento della porosità. Passando da PTFE 10 % a PTFE 60 % in peso diminuiscono sia la porosità che le prestazioni degli elettrodi. Ad alte densità di corrente le prestazioni dell'elettrodo dipendono dalla velocità di diffusione dei reagenti nei siti catalitici, e quindi dalla porosità totale. A basse densità di corrente ( $1\div 5 \text{ mA cm}^{-2}$ ), invece, le prestazioni dell'elettrodo sono sotto il controllo della reazione di trasferimento di carica e, di conseguenza la loro dipendenza dal contenuto di PTFE del catodo è diversa da quella relativa alle alte densità di corrente. In questo caso è necessario tenere conto dell'effetto della macroporosità, ed in particolare dei pori aventi dimensioni maggiori di  $2 \mu\text{m}$ , sulle prestazioni dell'elettrodo. In Fig.1 si può osservare la dipendenza della macroporosità totale (dimensioni pori  $> 0.35 \mu\text{m}$ ) e dei pori più grandi (dimensione pori  $> 2 \mu\text{m}$ ) dal carico di PTFE dell'elettrodo. Un minimo è visibile per un contenuto di PTFE compreso tra il 20 e il 40 % in peso; tale minimo è più pronunciato per i pori più grandi.

Uno strato diffusivo dotato di pori grandi consente la formazione di una elevata area catalitica effettiva, in quanto il catalizzatore depositato col metodo spray può penetrare all'interno dei pori grandi, aumentando così la regione di triplo contatto Pt/Nafion/gas.

Questa ipotesi è confermata dalla correlazione lineare tra il potenziale dell'elettrodo e la quantità di pori grandi (dimensioni  $> 2 \mu\text{m}$ ) [8]. La densità di corrente di scambio evidenzia un minimo per un contenuto di PTFE pari al 40%, confermando in tal modo la variazione dell'area effettiva dell'elettrodo [8].

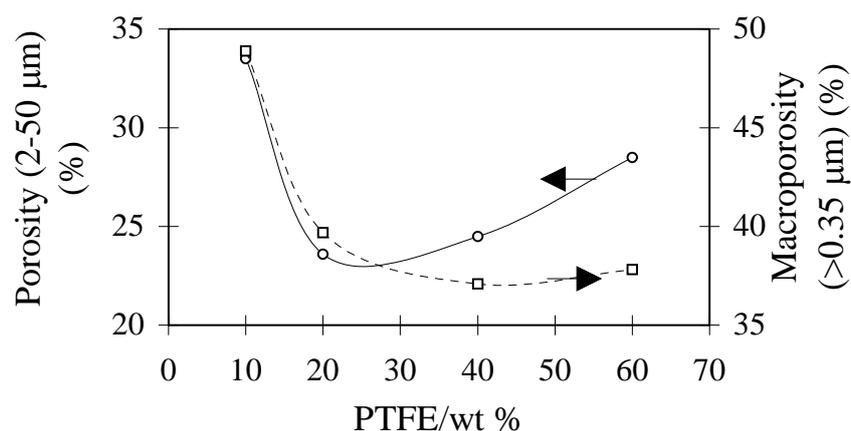


Fig.1 - Porosità nell'intervallo  $2\div 50 \mu\text{m}$  e macroporosità dello strato diffusivo in funzione del contenuto di PTFE.

Le fotografie al microscopio elettronico (SEM) dello strato diffusivo di elettrodi con diverso contenuto di PTFE, prima della deposizione dello strato catalitico, confermano i

risultati delle misure di porosità. Il polimero riveste prima la porosità del supporto, ed in seguito la macroporosità del carbone costituente lo strato diffusivo. Per quantità maggiori del 40%, praticamente il solo effetto del PTFE è quello di aumentare lo spessore dello strato diffusivo [7]. Le foto SEM rivelano altresì la presenza di crepe (che si possono considerare pori grandi) sulla superficie dello strato diffusivo, che aumentano in numero e profondità all'aumentare del carico di PTFE.

La variazione dell'area catalitica effettiva dell'elettrodo dovuta alla variazione della macroporosità si ripercuote sulle prestazioni dell'elettrodo solo in una piccola regione a bassa densità di corrente, mentre l'effetto predominante del PTFE è correlato alla variazione della velocità di trasporto di massa dell'ossigeno. L'anomalo effetto del PTFE registrato dalle misure di potenziale e corrente di scambio a basse densità di corrente è stato confermato dai risultati di misure di spettroscopia di impedenza. Diagrammi di Nyquist sono stati ottenuti ai potenziali di 782 mV and 542 mV vs. NHE. Essi consistono di un semicerchio caratteristico di una interfaccia elettrochimica che può essere simulato per mezzo di una regressione non lineare con un circuito elettrico equivalente  $R_{\Omega}(R_p C_{dl})$ , dove  $R_{\Omega}$  è la somma delle resistenze di elettrodo ed elettrolita,  $R_p$  è la resistenza di polarizzazione e  $C_{dl}$  è la capacità di doppio strato. All'aumentare della sovratensione dell'elettrodo, la resistenza di trasferimento di carica ed il tempo di rilassamento del processo di trasferimento di carica diminuiscono, mentre la resistenza di diffusione aumenta e la resistenza  $R_{\Omega}$  rimane costante. La più alta impedenza è stata misurata sull'elettrodo contenente il 60% di PTFE. In Fig.2 è si può vedere la dipendenza di  $R_p$  dal carico di PTFE a 782 mV vs. NHE ed a 542 mV vs. NHE. L'andamento di  $R_p$  al variare del contenuto di PTFE è simile a quello ottenuto dalle curve potenziale vs densità di corrente.

In Fig.3 si può vedere la dipendenza della capacità di doppio strato, ottenuta dagli spettri di impedenza a 782 mV vs. NHE, dal carico di PTFE; l'andamento è simile a quello ottenuto per i dati di macroporosità (vedi Fig.1), con un minimo per un carico di PTFE pari al 40%. Lo stesso andamento è stato evidenziato per la carica di assorbimento dell'idrogeno, ottenuta da misure di voltammetria ciclica (vedi Fig.3).

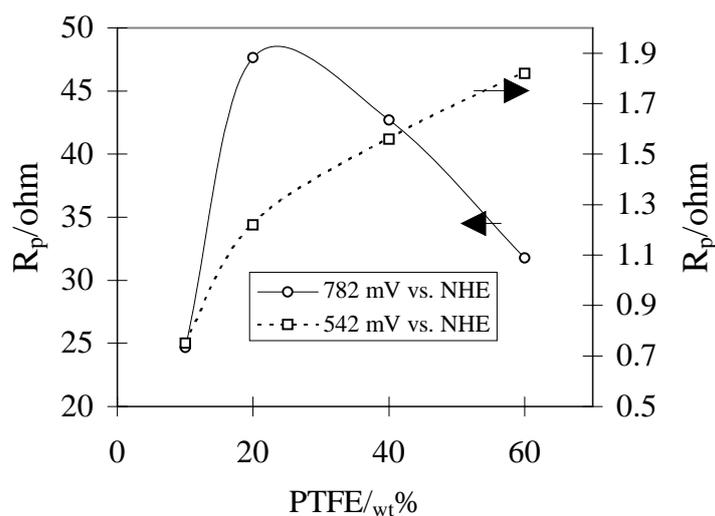


Fig.2 – Dipendenza della resistenza di polarizzazione totale dal contenuto di PTFE nello strato diffusivo, a basso (782 mV vs. NHE) e ad alto (542 mV vs. NHE) sovrapotenziale per la riduzione di ossigeno.

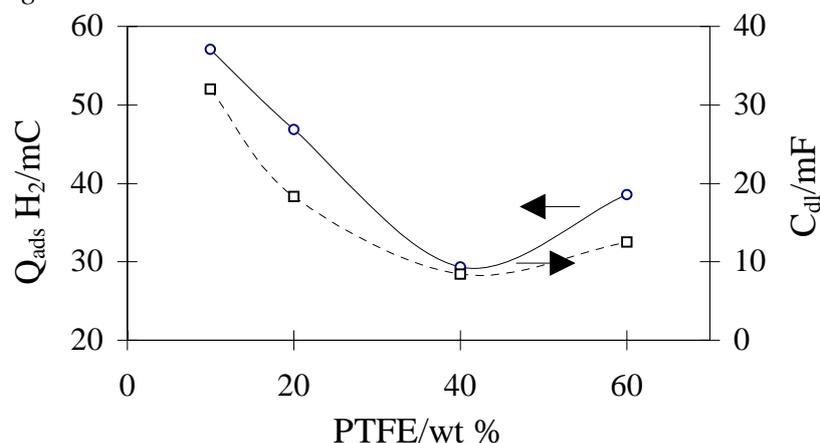


Fig.3 – Capacità di doppio strato, da misure di impedenza, e carica di assorbimento dell'idrogeno, da misure di voltammetria ciclica, in funzione del contenuto di PTFE dello strato diffusivo.

### 3.2 - Strato catalitico

Le misure sono state effettuate su elettrodi con un carico di Pt pari a  $0.2 \text{ mg Pt cm}^{-2}$  e contenenti il 20 % di PTFE nello strato diffusivo. In Fig.4 si può vedere la dipendenza del potenziale dell'elettrodo dal carico di Nafion nello strato catalitico durante la riduzione dell' $O_2$ , per due differenti densità di corrente. I dati sperimentali mostrano chiaramente un notevole effetto del carico di Nafion sulle prestazioni dell'elettrodo.

Le foto al microscopio elettronico (SEM) dello strato catalitico evidenziano una struttura caratterizzata da agglomerati di catalizzatore (Pt/C, circa  $5 \mu\text{m}$ ) e da pori tra gli agglomerati di dimensioni pari o inferiori a  $1.0 \mu\text{m}$ . Il Nafion è presente in questi pori, e ricopre la superficie degli agglomerati [9]. IL carico di Nafion nello strato catalitico deve

essere sufficiente a coprire gli agglomerati uniformemente con uno strato sottile. Un contenuto di Nafion troppo basso causa una scarsa conducibilità protonica ed una bassa concentrazione di ossigeno sui siti catalitici. Viceversa, un eccessivo carico di Nafion provoca l'allagamento dei pori ed un ritardo del rifornimento di ossigeno ai siti di reazione. Pertanto, due principali fenomeni, a) una riduzione dell'area elettrochimicamente attiva e b) una diminuzione delle concentrazioni di  $O_2$  e  $H^+$ , sono osservati in conseguenza della variazione del carico di Nafion [10].

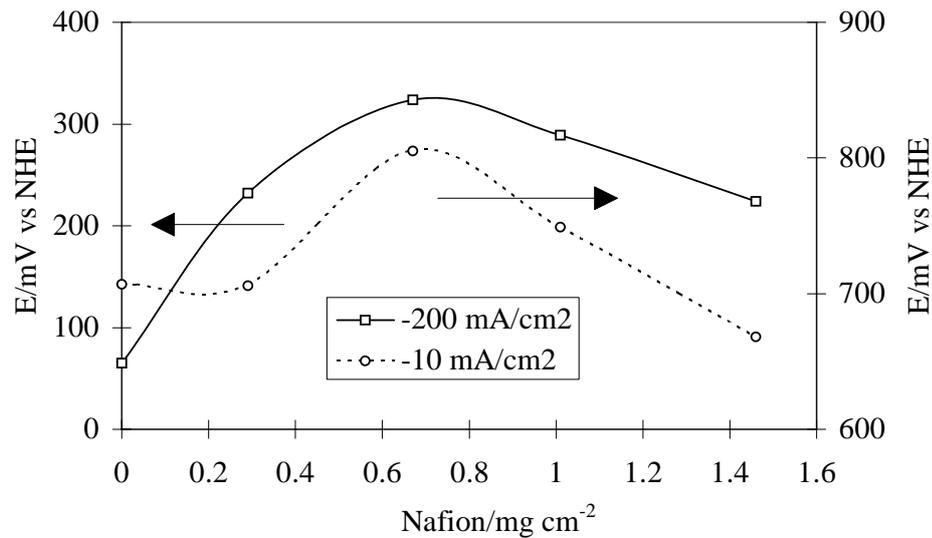


Fig.4 – Dipendenza del potenziale elettrodico dal contenuto di Nafion nello strato catalitico.

La carica di assorbimento dell'idrogeno, ottenuta da misure di voltammetria ciclica, ha consentito di valutare la dipendenza dell'area elettrochimicamente attiva dell'elettrodo da carico di Nafion nello strato catalitico. I valori di area attiva mostrano un massimo per un contenuto di Nafion dell'ordine di  $0.6 \div 0.7 \text{ mg/cm}^2$  (Fig.5).

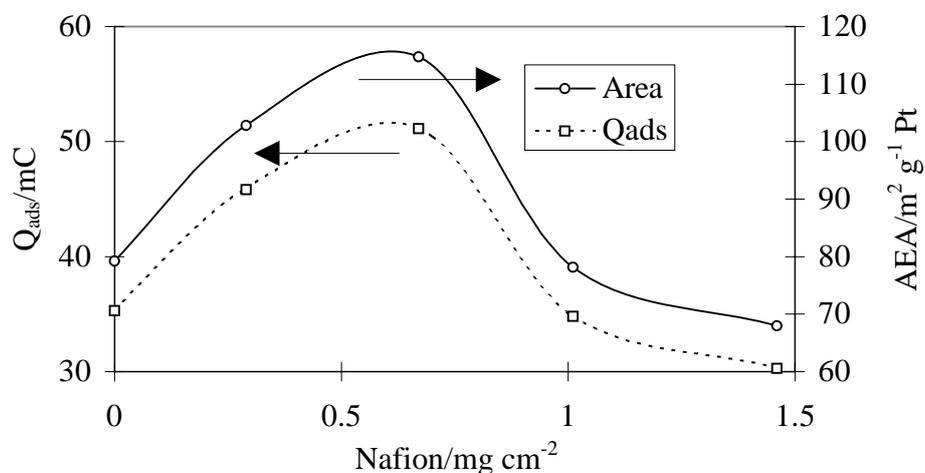


Fig.5 – Dipendenza della carica di assorbimento dell'idrogeno e dell'area elettrochimicamente attiva (AEA) dal contenuto di Nafion nello strato catalitico.

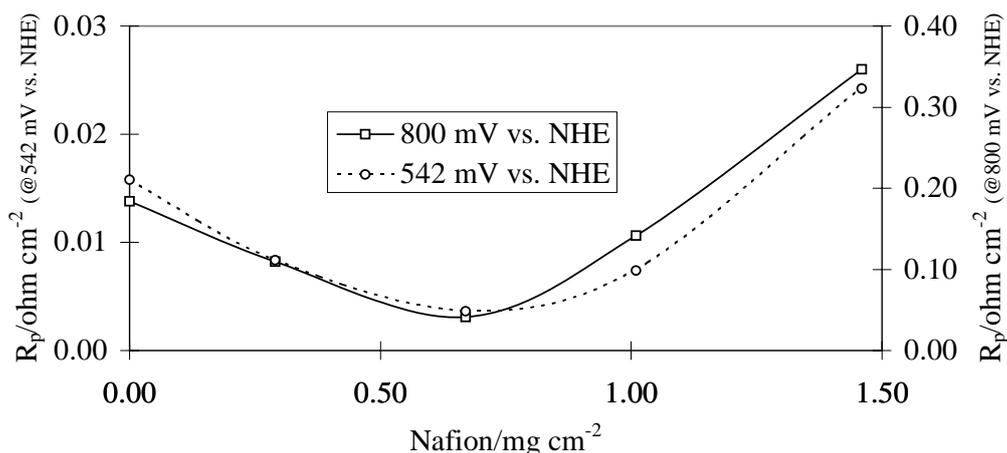


Fig.6 – Dipendenza della resistenza totale di polarizzazione dal contenuto di Nafion nello strato catalitico, a basso (800 mV vs. NHE) e ad alto high (542 mV vs. NHE) sovrapotenziale per la riduzione dell'ossigeno.

I diagrammi di Nyquist ottenuti ai potenziali di elettrodo di 800 mV e 542 mV vs. NHE hanno consentito di determinare la resistenza di polarizzazione  $R_p$ . In Fig.6  $R_p$ , normalizzata in base alla area attiva, è posta in funzione del carico di Nafion. L'andamento di  $R_p$  normalizzata è simile a quello ottenuto dalle curve potenziale vs densità di corrente, ed indica l'effetto del carico di Nafion sulle prestazioni dell'elettrodo, indipendentemente dall'area attiva dell'elettrodo stesso. Il più basso valore di  $R_p$  è stato misurato per un carico di Nafion pari a  $0.67 \text{ mg/cm}^2$ . L'aumento della resistenza di polarizzazione per valori del contenuto di Nafion più alti o più bassi del valore ottimale è quindi causato dalla diminuzione della concentrazione dei reagenti  $\text{O}_2$  e/o  $\text{H}^+$  sui siti catalitici.

#### 4. - Conclusioni

Il contenuto di PTFE nello strato diffusivo di PEFC catodi influenza la microstruttura dell'elettrodo in due modi: 1) la porosità totale dello strato diffusivo diminuisce all'aumentare del contenuto di PTFE e 2) l'area elettrochimicamente attiva, correlata alla macroporosità dello strato diffusivo, passa attraverso un minimo.

Su queste basi, l'effetto del carico di PTFE sulle prestazioni dell'elettrodo dipende dalla densità di corrente: ad alta densità di corrente (controllo diffusivo), in conseguenza dell'aumento della porosità totale, sia la velocità del trasporto di massa, che le prestazioni, da cui dipendono, aumentano al diminuire el PTFE; a bassa densità di corrente (controllo elettrocatalitico), le prestazioni, seguendo le variazioni dell'area cataliticamente attiva, presentano un minimo a circa il 20 % di PTFE.

Il contenuto di Nafion influenza le prestazioni degli elettrodi PEFC a tre strati in tutto

l'intervallo di densità di corrente esaminato. Esiste un contenuto ottimale di Nafion che è in relazione col contenuto di catalizzatore. Il miglior rapporto catalizzatore (Pt/C)/Nafion è risultato pari a 2/1.

## **Bibliografia**

1. Solid Polymeric Electrolyte Fuel Cell Technology Program, General Electric Co., TRP-76, May 1980.
2. P.Staiti, Z.Poltarzewski, V.Alderucci, G.Maggio and N.Giordano, *Int.J.Hydrogen Energy*, 19, 6 (1994)
3. V.A. Paganin, E.A. Ticianelli and E.R. Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.*, 26, 297 (1996)
4. E.Antolini, L.Giorgi and A.Pozio, *Mater. Tech.* 13, 171 (1998)
5. E.A. Ticianelli, C.R. Derouin, A. Redondo and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2209 (1988)
6. A.S.Aricò, V.Antonucci, V.Alderucci, E.Modica and N.Giordano, *J.Appl.Electrochem.* 23, 1107 (1993)
7. E.Antolini, A.Pozio, L.Giorgi, E.Passalacqua, *J.Mater.Sci.* 33, 1837 (1998).
8. L.Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, E. Passalacqua, *Electrochim. Acta* 43, 3675 (1997).
9. M. Uchida, Y Aoyama, N. Edo, A. Ohta. *J. Electrochem. Soc.* 142, 4143 (1995)
10. E. Antolini, L. Giorgi. A. Pozio. E. Passalacqua, *J. Power Sources* 77, 136 (1999).