

MEMBRANE COMPOSITE PER CELLE A COMBUSTIBILE AD ELETTROLITA POLIMERICO

A. POZIO, A. GEMMI, F. MURA, R.F. SILVA

ENEA - Dipartimento Tecnologie per l'Energia, Fonti Rinnovabili e Risparmio Energetico
Centro Ricerche Casaccia, Roma

RT/2008/19/TER



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

MEMBRANE COMPOSITE PER CELLE A COMBUSTIBILE AD ELETTROLITA POLIMERICO

A. POZIO, A. CEMMI, F. MURA, R.F. SILVA

ENEA - Dipartimento Tecnologie per l'Energia, Fonti Rinnovabili e Risparmio Energetico
Centro Ricerche Casaccia, Roma

RT/2008/19/TER

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

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

MEMBRANE COMPOSITE PER CELLE A COMBUSTIBILE AD ELETTROLITA POLIMERICO

A. POZIO, A. CEMMI, F. MURA, R.F. SILVA

Riassunto

Le celle a combustibile rappresentano un'alternativa assai promettente ai motori convenzionali a combustione interna per le loro caratteristiche di ridotte emissioni, silenziosità e densità di energia elevata. Tra i diversi tipi di celle a combustibile sono di particolare interesse quelle ad elettrolita polimerico (PEFCs) ed a metanolo diretto (DMFCs) che sfruttano membrane polimeriche a trasporto protonico (PEMs).

Per la preparazione delle membrane di NafionTM è stato sfruttato il metodo di "re-casting" a partire da una dispersione di monomero perfluorosolfonato in dimetilformammide, mentre per le membrane composite NafionTM + additivo sono state seguite metodologie differenti.

I materiali prodotti sono stati caratterizzati da misure di water uptake, di solubilità e di permeazione al metanolo. Dal punto di vista elettrochimico, misure di spettroscopia di impedenza (EIS) hanno permesso di valutare la conducibilità delle membrane "re-casted" e dalla misura diretta in campioni completamente immersi in acqua o in aria, in condizioni di umidità relativa diverse, è stato possibile valutare la conducibilità tangenziale.

I risultati ottenuti mostrano che l'aggiunta di una piccola quantità di silicati (come additivi), pur non provocando variazioni sulla conducibilità della membrana (94-96 mS cm⁻¹ a 25°C), comporta una sensibile diminuzione della permeabilità al metanolo (-6%). Infine, è stato proposto un semplice modello teorico in grado di descrivere l'aumento della conducibilità tangenziale all'aumentare dello spessore della membrana di NafionTM e delle membrane prodotte per re-casting.

Parole chiave: PEFC, Membrane polimeriche, DMFC, PEM.

Abstract

Considered as a promising alternative for future energy needs, fuels cells are expected to play an important role in the replacement of internal combustion engines, since they can provide clean, quiet and portable power. Among the various existing types, proton-exchange membrane fuel cells (PEFCs) and direct methanol fuel cells (DMFCs) are known to make use of proton exchange membranes (PEMs).

Perfluorosulfonate ionomer dispersions in dimethylformamide solvent were used to form solution-cast membranes. Modified composite membranes were prepared with different preparative methods. Measurements of water uptake, solubility and methanol permeation of the cast membranes were conducted. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to evaluate the conductivity of the re-cast composite membranes. Tangential conductivities were measured directly on membranes fully immersed in deionized water or in air at different relative humidity. Results show that the addition of a low quantity of silicate did not alter the conductivity (94-96 mS cm⁻¹ at 25°C), but produced a marked decrease of methanol permeability (-6%). To explain the increase of tangential conductivity with decreasing thickness of NafionTM and re-cast membranes, also a simple model was proposed.

Keywords: PEFC, DMFC, Polymeric membrane, PEM.

INDICE

1. – INTRODUZIONE

1.1. – La membrana polimerica

1.2. - R&S nella produzione di membrane per PEFCs

1.2.1 – Polimeri perfluorurati

1.2.2 – Polimeri parzialmente fluorurati

1.2.3 – Polimeri non fluorurati

1.2.4 – Miscela acido-base

1.2.5 – Materiali compositi

2. – PARTE SPERIMENTALE

2.1. – Materiali

2.1.1 – Preparazione di membrane attraverso il metodo di “re-casting” del Nafion™

2.1.2 – Preparazione di membrane composite Nafion™/Montmorillonite

2.1.3 – Preparazione di membrane composite Nafion™/TiO₂

2.1.4 – Preparazione di membrane composite PVDF/Nafion™ da compositi PVDF/Li₂CO₃

2.1.5 – Preparazione di membrane composite PVDF/Nafion™ da compositi PVDF/MgCO₃

2.1.6 – Preparazione di membrane composite PET/SiO₂-Al₂O₃/Nafion™

2.1.7 – Preparazione di membrane composite Teflon/Nafion™

2.2. – Tecniche sperimentali

2.2.1 – Misura della conducibilità

2.2.2 – Misura dell'indice di permeabilità al metanolo

2.2.3 – Capacità di scambio ionico e misura del peso equivalente

2.2.4 – Water uptake

2.2.5 – Misure di spessore

2.2.6 – Misure di densità

3. – RISULTATI

3.1 – Membrane “re-casted” a base di PFSI

3.1.1 – Membrane “re-casted” con montmorillonite

3.1.2 – Membrane re-casted con TiO₂

3.2 – Membrane composite impregnate con Nafion™

3.3 – Misure di permeazione in metanolo

4. – CONCLUSIONI

BIBLIOGRAFIA

1. INTRODUZIONE

1.1 La membrana polimerica

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, furono impiegate per la deionizzazione dell'acqua e per diverse separazioni [1].

Le prime PEFC usavano molti tipi di membrane, incluse fenolformaldeide solfonata (programma Gemini) e composti polivinilici. Tuttavia nelle prime PEFC, il tempo di vita era limitato dalla degradazione ossidativa dell'elettrolita polimerico, instabile a causa della scissione dei legami C-H, in modo particolare di quello relativo agli idrogeni in posizione *, dove sono inseriti gruppi funzionali. Quando questi materiali furono rimpiazzati da polistireni funzionalizzato con fluoro (acido solfonico del politrifluorostirene) la vita delle celle aumentò di circa cinque volte. Tuttavia la temperatura operativa delle SPFC con il polistirene sostituito con fluoro, era limitata a valori inferiori a 75°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°C.

Queste resine sono formate da catene principali simili a quelle del politetrafluoroetene e catene laterali contenenti legami eteri e acidi solfonici. La lunghezza delle catene laterali (n ed m nella struttura di Fig. 1) è diversa a secondo del tipo di resina.

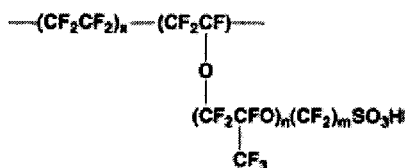


Fig. 1: Struttura chimica generale di un acido perfluorocarbonsolfonico.

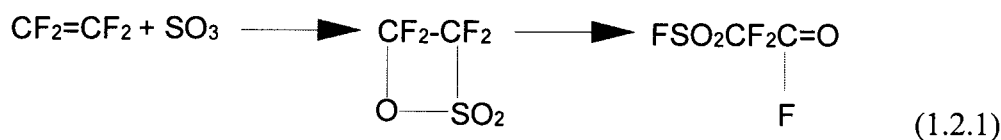
Nel 1966, il Nafion™ è stato usato per la prima volta in una cella a combustibile ed è, attualmente, ancora la membrana più largamente sperimentata nelle SPFC. E' diventato per questo motivo, il materiale di riferimento per la ricerca e lo sviluppo nel settore delle membrane polimeriche per SPFC. Storicamente, la membrana di base su cui sono state

condotte moltissime sperimentazioni è stata il Nafion™ tipo 117, il cui spessore tipico nello stato secco è 0,175 mm.

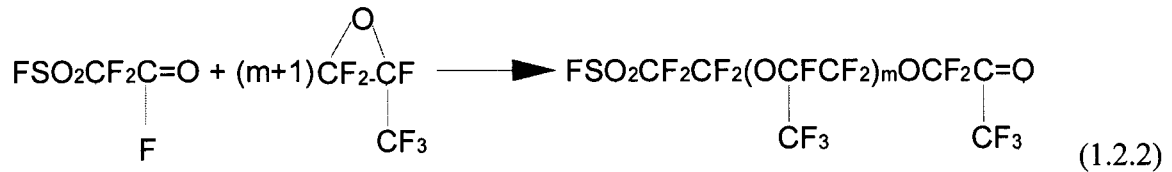
Una membrana polimerica ottimale per una SPFC deve godere delle seguenti proprietà:

- * 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 disidratazioni localizzate
- * 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

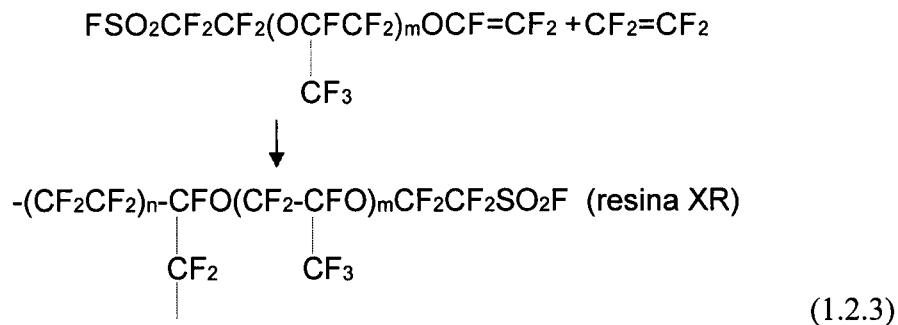
Un breve sguardo alla sintesi del Nafion™ permetterà di capire maggiormente le caratteristiche di questo polimero. Uno schema della preparazione di questo materiale viene fornito nelle reazioni seguenti. Il tetrafluoroetilene reagisce con anidride solforica per formare un sultone ciclico (reaz. 1.2.1).



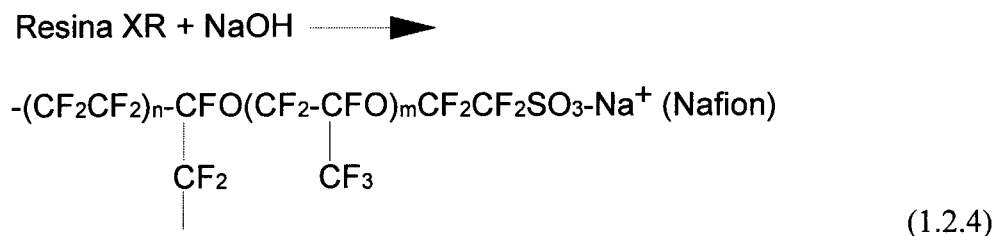
Dopo ri-arrangiamento, il sultone può reagire con l'epossido del esafluoropropilene per produrre l'addotto sulfonil-fluoruro, in cui $m=1$ (reaz. 1.2.2).



Quando questo addotto viene scaldato con carbonato di sodio, si forma l'etere vinilico corrispondente che viene poi copolimerizzato con il tetrafluoroetilene per formare la resina XR (reaz. 1.2.3).



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



Il Nafion™ 1170 ha un peso equivalente pari a 1100, ed appartiene alla famiglia dei polimeri Du Pont, il cui numero di codice si riferisce al peso equivalente sommato con lo spessore espresso in mils (1 mils = 25µm).

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

I deboli concatenamenti nella struttura sono costituiti da legami eterei, stabili in acidi e basi forti ed all'azione del cloro, idrogeno ed ossigeno a temperature oltre 150°C. Tipici pesi equivalenti (basati su H⁺) sono compresi tra 1000 e 1500 e la loro formula di struttura approssimata è (CF₂)₁₈₊₂₈SO₃H. I gruppi idrofilici idratati -SO₃H tendono ad attrarsi fra loro in modo da formare una struttura micellare all'interno dello scheletro di Teflon, del tipo a "spina dorsale" (Fig. 2), permettendo così a queste micelle di creare canali ionici all'interno del materiale, determinandone le proprietà di trasporto.

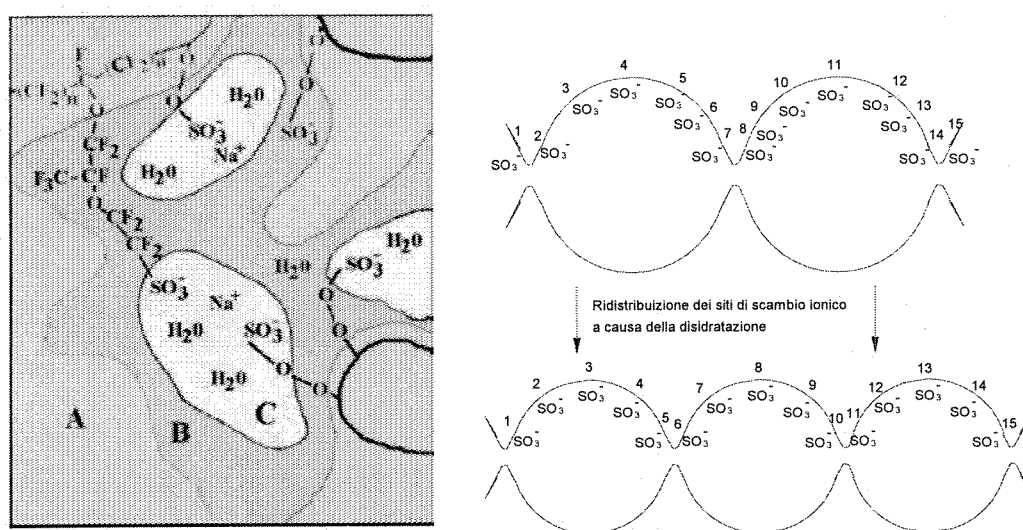


Fig.2: Struttura micellare del NafionTM, a sinistra (in cui A è la zona idrofobica, C la zona idrofilica e B l'interfaccia) e canali ionici a "spina dorsale", a destra.

Il NafionTM presenta quindi una struttura micellare basata su "cluster" sferici di circa 40 Å di diametro, (contenenti i siti carichi, il solvente e i controioni) separati da canali di circa 10 Å di lunghezza contenenti 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 ed in presenza di acqua, le forze osmotiche che tendono ad incrementare le dimensioni dei cluster aumentano, mentre s'indeboliscono le forze dei legami della matrice polimerica, causando la riduzione delle dimensioni dei cluster. A temperatura ambiente, i legami della componente idrofobica della membrana sono più elastici, mentre al punto di ebollizione dell'acqua, a causa di un aumento della viscosità, tale elasticità

diminuisce. La conseguenza è un cedimento 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. Questo punto verrà ampiamente trattato nella parte sperimentale quando discuteremo dei pre-trattamenti delle membrane.

A temperature al di sopra dei 220°C, la componente polimerica è essenzialmente fusa e diventa possibile una completa inversione di fase (Fig. 3). In presenza di grosse quantità di solvente, è favorita termodinamicamente 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™.

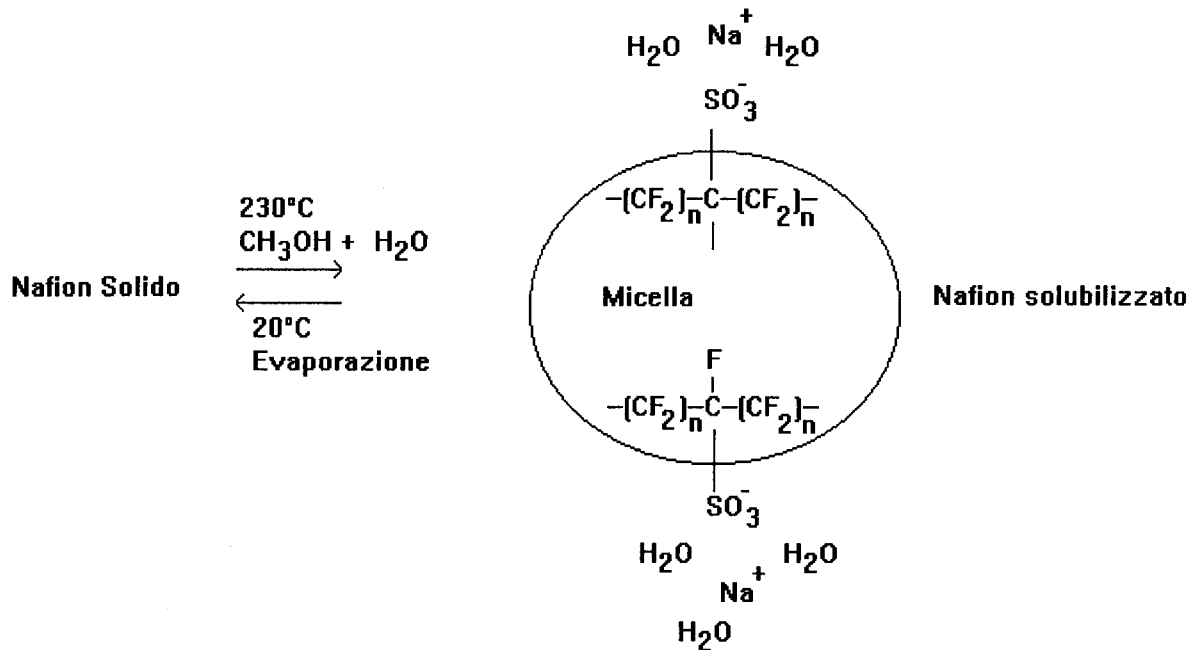


Fig.3: Inversione di fase del Nafion™ per solubilizzazione ad alta temperatura in alcool metilico. Le catene principali formano micelle e i gruppi ionici si dispongono verso l'esterno a contatto della soluzione.

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 l'essiccazione del polimero viene effettuata a temperature comprese tra 90°C e 130°C allora il polimero diventa insolubile in metanolo. Queste considerazioni sono il punto di partenza per i processi di preparazione mediante casting che sono stati affrontati nel corso del presente lavoro sperimentale.

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.

Nella Tab.1 sono riassunte alcune 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 molale); si considera accettabile per l'uso in una cella a combustibile, una conducibilità >0,5 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 H₂SO₄ al 10%_p) nella membrana idratata.

Tab.1: Proprietà chimico-fisiche di una tipica membrana di Nafion™ 112-117 a 25°C (equilibrata con H₂O a 100°C).

Spessore	51-183 μm
Peso Equivalente (PE)	~850÷1100
Conducibilità	≥0,08 S/cm a 25°C
Capacità di scambio ionico	≥0,91 meq/gr. polimero secco
Resistenza ionica	0,46 ohm-cm ²
Resistenza alla tensione fino alla rottura	170 atm
Allungamento fino alla rottura	180-240%
Resistenza allo stress termico	10 atm
Contenuto di acqua (rel. al polimero secco)	28-40% (dipende dal PE)
Permeabilità al H ₂	5,6x10 ⁻⁴ cm ³ -cm/cm ² h-atm
Permeabilità al O ₂	3,0x10 ⁻⁴ cm ³ -cm/cm ² h-atm
Permeabilità idrodinamica al H ₂ O	2,7x10 ⁻⁵ cm ³ -cm/cm ² h-atm
Permeabilità elettrosmotica	7,5x10 ⁻⁴ 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 ξ il rapporto:

$$\xi = \frac{N_o}{N_+} \quad (1.2.5)$$

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_o è il flusso molare dell'acqua ed N_+ è il flusso molare degli ioni H^+ . Il termine ξ può essere correlato al numero di trasferimento e al numero di trasporto dell'acqua. Un altro parametro importante è il fattore λ , che rappresenta il numero di molecole d'acqua per gruppo solfonico ($H_2O/R-SO_3H$), indice del grado di idratazione della membrana stessa.

A metà degli anni 80, la Dow Chemical, ora incorporata dalla Du Pont, aveva prodotto una nuova serie di ionomeri perfluorurati che avrebbero dovuto rappresentare una valida alternativa alle membrane di Nafion™ nelle SPFC. L'impulso principale del programma Dow Chemical sulle membrane a scambio ionico, era lo sviluppo di una membrana perfezionata per la produzione industriale cloro-soda. Questi nuovi polimeri derivati del Teflon (PTFE) avevano una struttura simile al Nafion™, ma la parte di catena mobile, contenente i gruppi acidi solfonici, era più corta ($-OCF_2-CF_2-SO_3H$) ovvero l'indice m nell'eq.1.2.4 è uguale a zero. La differenza strutturale è indicativamente mostrata in Fig. 4.

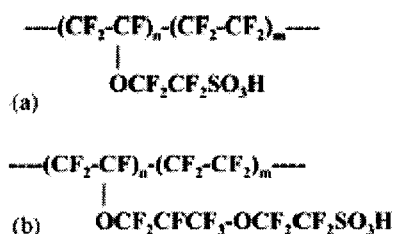


Fig. 4: Struttura del polimero tipo-Dow (a) e tipo Nafion™ (b).

La presenza di catene laterali più corte, comporta due possibili effetti:

- 1) una maggiore capacità di orientamento dei gruppi funzionali idrofilici che rende le superfici (specialmente quelle porose) meno idrofobiche.
- 2) la crescita dei cluster ionici attraverso il ri-arrangiamento dei gruppi funzionali.

Quale che sia il meccanismo, le proprietà di scambio ionico di questi polimeri sono simili a quelle del Nafion™, con forza acida più elevata e peso equivalente più basso (600-950). Anche a pesi equivalenti così bassi, le membrane tipo-Dow possiedono una buona resistenza meccanica e non s'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 nelle membrane a scambio ionico le proprietà fisiche e di trasporto; 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:

$$w\% = \frac{P_o - P}{P_o} \quad (1.2.6)$$

$$w'\% = \frac{P_o - P}{P} \quad (1.2.7)$$

in cui P_o è il peso iniziale del polimero idratato. La quantità relativa di H₂O 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:

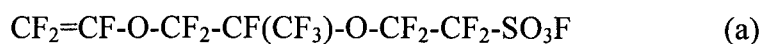
$$w'\% = 1,2 \cdot A \cdot B \cdot \exp(3980 / PE) \quad (1.2.8)$$

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

Nell'ambiente delle celle cloro-soda, i polimeri tipo-Dow, pur assorbendo circa il 50% in più di H₂O rispetto al Nafion, mantengono una conducibilità ionica paragonabile a quest'ultimo e una permeabilità ai gas più bassa. Inoltre, i polimeri tipo-Dow essendo caratterizzati da una temperatura di transizione vetrosa più alta (165°C contro 110°C per il Nafion), dovrebbero consentire di raggiungere temperature operative più alte nella SPFC.

Le membrane tipo-Dow, rispetto alle membrane Nafion™, hanno una resistività specifica più bassa (alta conducibilità, 0,120 S cm⁻¹ per Dow PE 850) a causa del maggior numero di gruppi acidi solfonici. Di conseguenza, il valore della resistenza ohmica della cella è minore e la curva di polarizzazione è lineare anche a densità di corrente elevate. 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. È stato ipotizzato per le membrane tipo-Dow un meccanismo di conduzione protonica tipo Grotthus contro il trasporto protonico classico in soluzione nel Nafion™.

Malgrado le elevate prestazioni ottenute nelle sperimentazioni su Stack Ballard ed i numerosi brevetti, lo sviluppo di queste membrane fu abbandonato a causa, probabilmente, dei costi di produzione elevati e non sono mai entrate in una fase commerciale, tuttavia, basandosi su questo approccio, altre due diverse industrie dei polimeri hanno sviluppato membrane commerciali alternative al Nafion™. La Aciplex™ della Asahi Glass Co. (Giappone) e, recentemente, la Hyflon Ion della Solvay (Belgio). I dati in letteratura non sono molti [2, 3], ma abbastanza per dedurre che entrambe sono comunque riconducibili, come struttura, a polimeri conduttori di protoni a base di fluoruri con catene laterali più corte rispetto al Nafion™.



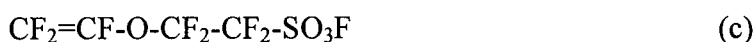
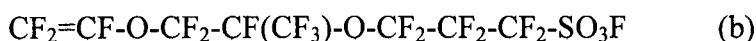


Fig.5: Struttura del monomero tipo Nafion™ e Flemion (a), tipo Aciplex (b) e tipo Dow (c).

Ad esempio, riferendoci sempre all'eq. 1.2.4, la membrana Aciplex-S ha un valore di m tra 0-2. Entrambe le membrane presentano dei valori di peso equivalente minori a quelli misurati per il Nafion™ e valori di acqua assorbita maggiore.

In particolare, la membrana della Asahi Glass Co. è stata prodotta utilizzando la stessa tecnologia, con la quale anni prima era stata sviluppata la Flemion, membrana a scambio ionico utilizzata nell'elettrolisi del cloroalcali.

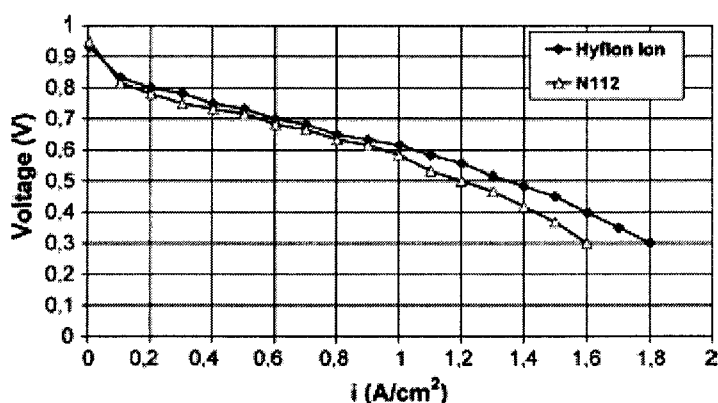


Fig.6: Curva di polarizzazione di una membrana Hyflon Ion da 50 mm ed 850 EW e di una Nafion™ 112 [4, 5].

La fig. 2.6 mostra il confronto tra una membrana a catena laterale corta ed il Nafion™. 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, quindi 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 che non può essere

inferiore oltre un certo valore a causa della diffusione dei gas all'interno e soprattutto, alla stabilità meccanica della stessa. Il valore ottimale dello spessore deve essere compreso tra 50 e 100 μm , ma, come vedremo, è possibile scendere a valori inferiori (25 μm) utilizzando membrane composite rinforzate.

1.2 R&S nella produzione di membrane per PEFCs

Le attività di R&S nel settore delle membrane per celle a combustibile hanno prodotto, negli ultimi tempi, una enorme quantità di lavori. Nel capitolo precedente è stato analizzato in dettaglio il Nafion™, attualmente il materiale più adatto ed utilizzato per operare all'interno di una PEFC, o membrane con struttura simile. Nonostante le molte qualità mostrate in precedenza, esso presenta alcuni svantaggi che sono:

1. l'alto costo della membrana (220-350 US\$/m² per Nafion™ 112)
2. disidratazione (bassa conducibilità) in caso di scarsa umidificazione o temperature operative troppo alte
3. alta permeabilità al metanolo, che ne limita l'utilizzo nelle DMFC

Le problematiche sopra esposte sono state affrontate, seguendo due approcci diversi. Un settore della ricerca si è indirizzato nella sintesi di nuovi polimeri fluorurati e/o non fluorurati diversi dal Nafion™, allo scopo di trovare materiali alternativi che possano diminuire costi e/o superare gli svantaggi sopra evidenziati.

Un altro filone si è orientato a migliorare le proprietà del Nafion™, accorciando le catene laterali, utilizzando degli additivi e impregnando materiali inerti porosi. Anche se una descrizione particolareggiata esula dallo scopo del presente lavoro, è opportuno fornire un quadro generale e sintetico dei possibili approcci alla sintesi di nuove membrane.

Smitha et al. [6] classificano i materiali esistenti utilizzati nelle PEFC in cinque gruppi.:

- 1) Polimeri perfluorurati
- 2) Polimeri parzialmente fluorurati
- 3) Polimeri non fluorurati
- 4) Miscele acido-base

5) Membrane composite

1.2.1 Polimeri perfluorurati

La prima tipologia è la famiglia dei polimeri perfluorurati a cui appartiene anche il Nafion. Nel capitolo precedente abbiamo ampiamente discusso la struttura di questa classe di materiali. Oltre a quanto già riportato in precedenza sulla sintesi di nuovi polimeri clorurati, per conseguire prestazioni migliori, un approccio abbastanza interessante riguarda soprattutto l'aggiunta di additivi al Nafion™ stesso.

Watanabe et al. [5], mostrano eccellenti risultati, in termini di umidificazione stabile e prestazioni, in una PEFC che utilizza una membrana di Nafion™ contenente nano-cristalli di Platino e TiO₂ altamente dispersi. La funzione del platino, all'interno della membrana, è quella di inibire il cross-over dei gas reagenti (H₂ e O₂) e di catalizzare la ricombinazione chimica delle due specie ($H_2 + 1/2 O_2 = H_2O$) aumentando così il contenuto d'acqua presente nella membrana stessa. L'ossido di titanio [6], per le sue proprietà igroscopiche, favorisce invece la retro diffusione dell'acqua prodotta dalla semi reazione catodica. Il risultato finale è una efficiente umidificazione della PEFC sul lato anodico. I risultati ottenuti mostrano che, l'eliminazione del crossover gassoso comporta un incremento del potenziale catodico.

Seguendo una linea simile alla precedente, Baglio et al. [7] hanno esaminato polveri nanometriche di TiO₂ con diverse proprietà di superficie e di bulk. Hanno così mostrato che la conducibilità della membrana ad alta temperatura, riferita alle prestazioni ottenute in una DMFC, è strettamente correlata alle caratteristiche superficiali dell'ossido, come i gruppi funzionali e l'area superficiale. L'effetto di ritenzione dell'acqua sembra essere associato al numero di siti acidi presenti sulla superficie dell'additivo. Le migliori prestazioni ottenute con questa membrana modificata in una DMFC sono di 0.350 W cm⁻² a 145°C e 2.5 bar di pressione su anodo e catodo. I benefici dovuti a questo tipo di additivo sono stati dimostrati anche nel lavoro di Sacca et al. [8], che ha realizzato una membrana di Nafion™ per re-cast (100 μm) contenente TiO₂, caratterizzandola in termini di water uptake (29 wt.%), capacità di scambio ionico (0.93 meq/gr) e in cella singola a temperature 80-110°C con H₂ umidificata e aria. L'ossido è stato preparato tramite una procedura sol-gel a partire da una rapida idrolisi del Ti(OiPr)₄. Alla temperature di 110 e 130°C sono state ottenute densità di potenza rispettivamente di 0.514 e 0.256 W cm⁻² a 0.56 Volt di tensione.

Datta et al. [9], sempre utilizzando una preparativa sol-gel, hanno prodotto per re-casting membrane di Nafion™, contenenti separatamente: TiO₂, SiO₂ e ZrO₂. L'inserimento dei tre ossidi nella struttura del Nafion™ ha prodotto un aumento dell'assorbimento dell'acqua rispetto al Nafion™, ma solo quella preparata con l'ossido di Zirconio ha mostrato un aumento di conducibilità maggiore del 10% a 120°C e bassa umidificazione. Misure di DMA e TGA hanno evidenziato un incremento della temperature di degradazione e di transizione vetrosa delle membrane composite.

Jiang et al. [10] hanno preparato membrane re-cast contenenti diversi quantitativi di silice, utilizzando un reazione di idrolisi sol-gel del tetraetilortosilicato (TEOS). I risultati evidenziano che bassi quantitativi di silice (5-15 wt.%) aumentano il water uptake (25÷35 wt. %), ma riducono la conducibilità protonica. Tuttavia, queste membrane mostrano una riduzione del cross-over del metanolo e permettono di ottenere (al 5 wt%) prestazioni superiori al Nafion™ in DMFC. Le migliori prestazioni si ottengono con aggiunta di SiO₂ 3 wt.% con una conducibilità di 60 mS cm⁻¹ ad 80°C.

Hsing et al. [11] utilizzando una procedura di recasting del Nafion™ e con aggiunta di una miscela di SiO₂ e acido fosfo-tungstico (PWA), hanno ottenuto conducibilità superiori al polimero senza additivi. In cella a 110°C con temperatura di umidificazione pari a 100°C, il sistema ha ottenuto densità di corrente molto superiori al Nafion™ (540 mA cm⁻² contro 95 mA cm⁻² ad un potenziale di 0.4 V). Tuttavia è stato anche osservato che la presenza dei silicati del composito indebolisce il contatto membrana\elettrodo.

Bocarsly et al. [12] hanno studiato membrane composite Nafion™/ossido di silicio, preparate per impregnazione di Nafion™ 115 con tetraetossisilano tramite un processo sol-gel e per re-cast, usando Nafion™ 115 solubilizzato per ottenere un gel polimero/ossido di silicio. Nel primo caso, il tetraetossisilano, quando reagisce con l'acqua in un mezzo acido, promuove la polimerizzazione per formare una miscela di SiO₂ e silossano polimerizzato caratterizzato dalla presenza di gruppi etossido (-OEt) ed idrossido (-OH). Quando il Nafion™ è usato come mezzo acido, il polimero SiO₂/silossano si forma dentro la membrana. Tutte le membrane prodotte hanno un contenuto in peso di ossido di silicio minore od uguale al 10 wt.%, la cui funzione è quella di migliorare la ritenzione dell'acqua, la conducibilità protonica ad elevate temperature e la resistenza meccanica. In una PEFC H₂/O₂ a 130 °C ed una pressione di 3 atmosfere, ad un potenziale di 0.4 V, la membrana composita mostra un valore di densità di corrente quattro volte superiore al Nafion™ 115 non modificato.

Bauer et al. [13] hanno caratterizzato membrane di Nafion™ addizionate con fosfati di titanio e zirconio ottenendo miglioramenti nelle proprietà meccaniche. Anche in questo caso si riscontra una diminuzione della conducibilità protonica rispetto al Nafion™ tal quale e del cross-over del metanolo. I test in DMFC hanno fornito efficienze maggiori rispetto al Nafion™ non modificato, indicando che l'abbassamento dei valori di cross-over compensa l'abbassamento di conducibilità protonica.

Grot et al. [14] hanno realizzato membrane a base di Nafion™ contenenti $Zr(HPO_4)_2$ immergendo semplicemente Nafion™ commerciale in soluzioni acquose di $ZrOCl_2$. Il catione ZrO^+ penetra nella membrana per scambio ionico e successivamente per trattamento con acido fosforico forma il composto insolubile $Zr(HPO_4)_2$.

Lee et al. [15], riprendendo il lavoro fatto da Watanabe sulle membrane auto-umidificanti, hanno realizzato membrane composite Nafion™-Platino-Zirconio-Fosfato (ZP). Controllando la quantità di ZP nel Nafion™ immerso nella soluzione iniziale di $ZrOCl_2$, si dovrebbero ottenere miglioramenti nelle prestazioni. Tuttavia le misure di conducibilità a 25°C delle membrane immerse in acqua mostrano valori inferiori al Nafion™ 112 preso come materiale di riferimento.

Si et al. [16] partendo da questa procedura, ed utilizzando una matrice porosa di Teflon impregnata con una soluzione di Nafion™, hanno prodotto una membrana composita Nafion™-Teflon™- $Zr(HPO_4)_2$ con uno spessore di 18 μm . Nonostante il cross-over di idrogeno sia superiore rispetto ad un Nafion™ 1135, la caduta di tensione è comunque talmente bassa da non causare prestazioni inferiori. In aggiunta, questa membrana composita è risultata stabile termicamente fino a 170°C ottenendo buone prestazioni ad alte temperature. In termini di resistenza specifica si ottiene 0.095 Ωcm^2 per il Nafion™ 112 contro 0.08 Ωcm^2 del composito ad 80°C. A 120°C il composito mostra 0.24 Ωcm^2 contro 0.53 per il Nafion™ 112.

L'impregnazione del Teflon™ poroso con Nafion™ liquido è stata anche effettuata da Sun et al. [17]. Per ottenere un miglioramento nelle proprietà superficiali del composito, la matrice porosa è stata immersa in una soluzione contenente esano (80 wt%) ed un tensioattivo, il Teric124 (10 wt%) e Nafion™ oppure in una soluzione di Nafion™-alcol-acqua. Successivamente il composito è stato trattato con acido fosforico (85 wt.%). Le misure

di conducibilità effettuate a 100°C hanno fornito valori abbastanza bassi, dell'ordine $3\div 4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

L'ultima parte di questo paragrafo è dedicato alla preparazione di membrane composite per impregnazione di supporti di materiali porosi con soluzioni di Nafion™.

Già prima dei lavori sopra citati, Penner e Martin [18] hanno preparato membrane composite Nafion™-Goretex™. Dopo di loro, Kolbe et al. [19] hanno utilizzato membrane composite fluorurate Gore-Select. Queste membrane sono molto sottili, 5 o 20 μm per il tipo Gore Select™ EW1100 non idrata, e 12 μm per Gore Select™ EW900 non idrata. Sebbene la conducibilità a temperatura ambiente per la EW1100 sia minore di quella del Nafion™ (53 e 28 mS cm^{-1} per la 20 e 5 μm , rispettivamente, contro 100 mS cm^{-1} per il Nafion™), la resistenza per unità di area è significativamente più bassa a causa del loro spessore: 38 e 18 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$, rispettivamente per la 20 e la 5 μm , rispetto a 60 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ del Nafion™.

Bahar et al. [20] hanno realizzato membrane composite ultra sottili ($<25 \mu\text{m}$), utilizzando come supporto poroso il Gore-Tex™ impregnato con una resina a scambio ionico non identificata (probabilmente Nafion™). Dai loro risultati si deduce che l'aggiunto di un tensioattivo (Triton X-100) garantisce una migliore impregnazione del supporto poroso. La membrana risulta avere una buona forza meccanica e un aumento della conducibilità rispetto al Nafion™. Riprendendo questo lavoro, Lin et al. [21] hanno studiato tramite Dynamic Light Scattering (DLS) e Microscopia a scansione elettronica (SEM), gli effetti del tensioattivo Triton X-100 sulla superficie della membrana composita (spessore 23 μm). Il risultato ottenuto è davvero interessante, poiché si è visto che una quantità pari a 1-3 wt.% di Triton X-100 in una soluzione di Nafion, produce la dissociazione degli aggregati di Nafion™ nella soluzione. Questo permette alle molecole di Nafion di poter penetrare più facilmente nei pori della membrana di PTFE, risultando in una migliore conducibilità ionica (175 mS cm^{-1} invece di 97 mS cm^{-1} a 90°C con R.H. 95%) ed un minore permeabilità ai gas. Successivamente, è stato visto che [] il miglior solvente per preparare la membrana composita è di tipo alcolico ad elevato numero di atomi di carbonio.

Anche Fedkiw et al. [23] hanno ottenuto membrane Nafion™/PTFE poroso di spessore 31 μm . La conducibilità è inferiore al Nafion™ 112 (101 mS cm^{-1} invece di 114 mS cm^{-1}) ma la resistenza per area, a causa dello spessore ridotto, risulta inferiore a questo (31 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ contro 36 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$) e superiore rispetto alla Gore Select di Kolbe. In questo caso, misure ai

raggi X hanno evidenziato che, il Nafion™ è uniformemente distribuito lungo il supporto di PTFE, ma non riempie completamente i micropori.

Shim et al. [24] hanno visto che il water uptake ed il flusso di acqua in questo tipo di membrane composite dipende sia dal carico di Nafion™ nel substrato che dallo spessore della membrana, e che, maggiore è la quantità di Nafion™ adsorbita e più aumentano questi due parametri.

L'effetto rinforzante dovuto al supporto poroso di PTFE, è stato anche mostrato da Liu et al. [25], i quali hanno anche notato che la porosità del substrato gioca un importante ruolo in una PEFC. Maggiore è il suo valore, migliore sarà la prestazione in cella. Gli stessi autori [], hanno realizzato membrane composite aventi come supporto poroso il PTFE, e Nafion™ e Platino dispersi come "filling" ottenendo un importante incremento delle prestazioni in cella (280 mW cm^{-2}) sia dal punto di vista del voltaggio (0.7 V) che di densità di corrente (0.4 A cm^{-2}) in assenza di idratazione esterna e a 80°C .

Infine, J. Sun et al [27] hanno svolto ricerche sul Nafion™ e sul Teflon™. Il Nafion™ non idrato è stato immerso in solventi non acquosi come l'imidazolo, mentre il Teflon è stato trattato con un tensioattivo (Teric 124) o con il Nafion™, per migliorare le proprietà superficiali, e poi immerso in acido solforico. Per entrambi i materiali sono state eseguite misure di conducibilità che hanno dato valori dell'ordine del $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 100°C , che però sono di un ordine di grandezza minore di quelle del Nafion™ idratato.

1.2.2 Polimeri parzialmente fluorurati

Yamaki et al. [28] hanno ottenuto una membrana contenente PTFE e stirene, molto omogenea, stabile in acqua e dotata di un elevato valore di capacità di scambio ionico (2.9 meq g^{-1}), superiore a quello del Nafion™. Questo approccio è stato ripreso ed ampliato da J. Kim et al. [29], che hanno invece usato un PTFE immerso in una soluzione contenente stirene, divinilbenzene (un crosslinker) e AIBN (un iniziatore), ottenendo anche in questo caso valori di conducibilità ionica comparabili o maggiori del Nafion, e bassa permeabilità al metanolo.

Un altro materiale proposto in sostituzione del Nafion™ è il Polivinilidenefluoruro (PVDF). Inizialmente studiato nell'ambito delle batterie al Litio per la sua alta conducibilità ionica, è stato studiato ampiamente anche nel campo delle celle a combustibile [30]. Soresi et al. [31] hanno ottenuto risultati comparabili, dal punto di vista della conducibilità e delle

proprietà idrofiliche, al Nafion™ 117, utilizzando un PVdF copolimerizzato con esafluoropropilene (HPF).

Un approccio decisamente interessante è quello di Shul et al. [32], che hanno preparato una membrana laminata tipo “sandwich”, Nafion – Nafion/PVdF – Nafion™, in cui lo strato centrale serve a bloccare il cross-over del metanolo. La conducibilità della membrana è 11 mS cm^{-1} e le prove fatte in cella, hanno dato il più alto valore di densità di corrente, $217.64 \text{ mA cm}^{-2}$ a 110°C , usando PVdF al 20 wt.% nello strato centrale.

Un altro approccio è quello fatto da M. Shen et al. [33], che hanno impiegato membrane aventi come base PVdF o etilen-tetrafluoroetilene (ETFE) o polietilene a bassa densità (LDPE), innestate con acido solfonico polistirene (PSSA). Sperimentalmente si è visto che aumentando la quantità di PSSA, la conducibilità ionica e la permeabilità al metanolo aumentano. Anche lo spessore ha un ruolo importante nella prestazione in DMFC. I valori ottimali dello spessore della membrana e della quantità di PSSA sono risultati $68 \mu\text{m}$ e 27% per l'ETFE, $125 \mu\text{m}$ e 17% per LDPE e $50 \mu\text{m}$ e 37% per PVdF. Inoltre si è visto che le prestazioni in DMFC diminuiscono in funzione del tempo di lavoro per le membrane a base di ETFE e di PVdF, mentre aumentano nel caso del LDPE.

Nasef et al. [34] hanno realizzato membrane composite PVdF– PSSA tramite irradiazione elettronica simultanea, studiandone la conducibilità ionica e la permeabilità al metanolo, in relazione alla quantità di PSSA presente. Il PVdF contenente PSSA al 40% in peso nei pori è quello che possiede le performance maggiori, superiori a quelle del Nafion™117.

1.2.3 Polimeri non fluorurati

Un'altra categoria di membrane studiate nell'ambito delle celle a combustibile è quella delle membrane non-fluorurate, a base di idrocarburi semplici o aromatici, generalmente modificati con gruppi polari o solfonici [7]. Benchè entrambe le tipologie, possiedano una buona resistenza meccanica, le prime hanno una bassa stabilità chimica/termica ed una ridotta conducibilità protonica, che non le rendono adatte all'utilizzo in cella. Le seconde, a base aromatica, come le polimidi solforate, sembrano, invece, essere molto promettenti, perché possiedono un buon assorbimento dell'acqua ed una conducibilità relativamente alta rispetto al Nafion™117 [35]. Tuttavia lo stato attuale della ricerca in questo campo d'indagine è ancora allo stadio preliminare, e molto deve essere fatto per l'ottimizzare le componenti funzionali della cella per questo tipo di materiali.

1.2.4 Miscele acido-base

Anche la ricerca su questi materiali è in una fase iniziale. Il principio è l'utilizzo di composti acidi inorganici solidi, come per esempio $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ o CsH_5O_4 . Questi materiali possono garantire il vantaggio di un trasporto protonico anidro ed elevata stabilità termica a temperature superiori ai 250°C , ma hanno il grosso svantaggio di essere solubili in acqua. Nonostante questo, Haile et al. [36] hanno realizzato una cella a CsHSO_4 che opera con H_2/O_2 a 160°C , ottenendo un voltaggio a circuito aperto di 1.44 V. Tuttavia molto deve essere ancora fatto dal punto di vista tecnologico per la messa a punto dei vari componenti di una eventuale cella.

3.5 - Materiali compositi.

L'ultima categoria di materiali riguarda i compositi. In realtà si tratta di un'area di ricerca molto ampia, in cui possono essere inseriti parzialmente, materiali delle categorie precedenti.

M. Nogami et al. [37] hanno realizzato vetri conduttori protonici contenenti silicati e P_2O_5 usando un metodo sol-gel. I vetri ottenuti presentavano conducibilità a temperatura ambiente dell'ordine del $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, che è di quasi cinque ordini di grandezza superiore a quella del gel asciutto o del vetro di silice poroso. Gli alti valori ottenuti sembrano essere dovuti alle molecole d'acqua legate chimicamente ai gruppi POH.

Anderson et al. [38] hanno realizzato, sempre tramite procedure sol-gel, membrane mesoporose, con grandezza dei pori media di 3.5, 7.7, e 2.9 nm utilizzando SiO_2 , TiO_2 e Al_2O_3 , rispettivamente. La conducibilità protonica varia linearmente con l'umidità relativa nell' Al_2O_3 , mentre un ripido aumento è osservato per SiO_2 e TiO_2 , tra 81% e 58% di umidità relativa. Ad alti valori di umidità relativa e temperatura, le conducibilità misurate per SiO_2 e TiO_2 sono $3.9\div 4.0 \text{ mS cm}^{-1}$. Sebbene questi valori risultino minori di un ordine di grandezza rispetto al Nafion™, questi materiali potrebbero risultare alternativi nelle celle a combustibile per il fatto che sono circa cento volte più sottili del Nafion.

Stimming et al. [39], hanno utilizzato come supporti microporosi, fibre a base di polisulfonati o fibre microvetrose. Queste membrane vengono preparate per impregnazione delle matrici in vari acidi inorganici o nel Nafion™ liquido al 5 wt.%. Tra le varie combinazioni di supporti ed elettroliti, entrambe le fibre caricate con acido solforico 5 mol/dm^3 , solo quelle microvetrose, impregnate con il Nafion™ (26 wt.% di Water Uptake)

mostrano una resistenza simile a quella del Nafion™ 117 ($0.530 \Omega \text{ cm}^{-2}$). Al contrario quelle preparate a base di polisulfonato immerse in Nafion™ mostrano una resistenza ohmica maggiore. La composita polisulfonato/H₂SO₄ esibisce una conducibilità specifica più alta del Nafion™ 117, ma di un ordine di grandezza inferiore di quella prevista sulla base della porosità del supporto (83%) e della conducibilità specifica dell'acido. Inoltre, l'impregnazione dell'elettrolita sembra dipendere fortemente dalle caratteristiche superficiali del supporto microporoso. Misure in fuel cell H₂/O₂ con MEA, ottenuti utilizzando una tecnica di pressatura a freddo, rivelano prestazioni comparabili alle celle con Nafion™ 117.

Peled et al. [40-42] hanno sviluppato membrane nanoporose (porosità media 1.5 nm), conduttrici protoniche (NP-PCM) a base di nanopolveri ceramiche, PVdF ed acido, testandole in una cella a combustibile a metanolo diretto. Secondo gli autori l'uso delle NP-PCM nelle DMFC offre svariati vantaggi rispetto alle DMFC con Nafion™: minor costo della membrana (di almeno due ordini di grandezza), pori più piccoli (di almeno un fattore due), cross-over del metanolo più basso (fino ad un ordine di grandezza), conducibilità più elevata (fino a 4-5 volte). Inoltre, la conducibilità ionica della PCM, a differenza del Nafion, non è affetta dalle impurezze di metalli pesanti e dai prodotti di corrosione che essi generano, permettendo così l'utilizzo di catalizzatori più economici. In aggiunta in una cella con NP-PCM sia possibile l'elettrossidazione diretta del glicole etilenico (EG) e del dimetil ossalato e che si raggiungano rendimenti di conversione del combustibile fino al 94%. Il combustibile EG sarebbe più efficiente e più sicuro del metanolo e con una densità capacitiva (Ah/g) più bassa del metanolo del 14%. Sempre gli stessi autori mostrano che a 90°C, la dilatazione del NP-PCM è solamente del 5-8 % e che la costante di diffusione del metanolo a 80-130 °C è più grande di un fattore 3 di quello dell'EG. La massima densità di potenza ottenuta per celle metanolo/O₂ e EG/O₂ con una membrana di spessore 100 µm è, rispettivamente, 400 e 300 mW cm⁻². Questi valori, più alti di quelli ottenuti con una DMFC a base di Nafion™ (260 mW cm⁻²), metterebbero le DEGFC in diretta competizione con le DMFC.

Oh et al. [43], hanno sviluppato una membrana composita rinforzata (RCM) avente uno spessore di circa 30 µm. La membrana è stata preparata posizionando due film di una resina fluorurata e dotata di gruppi -SO₂F (peso equivalente = 1000) ai lati di un PTFE microporoso espanso (ePTFE) tramite pressione a caldo. Le proprietà meccaniche e idrolitiche sono più alte di quelle della resina di partenza, ma più basse di quelle del Nafion™ 115. La

conducibilità ionica risulta invece più elevata, in seguito al basso valore dello spessore e del peso equivalente del RCM.

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1 Materiali

2.1.1 Preparazione di membrane attraverso il metodo di “re-casting” del Nafion™

La procedura utilizzata per preparare membrane protoniche attraverso il metodo di re-casting [44-47] parte da dispersioni commerciali di Nafion™ (Du Pont) al 5% in peso in alcool alifatici.

Il primo passo consiste nell'ottenere una dispersione di ionomero perfluorosolfonato (PFSI) non contenente alcool attraverso una distillazione azeotropica discontinua a volume costante, come riportato nel lavoro di La Porta [50]. In seguito, un'appropriata quantità di dispersione di Nafion™ commerciale viene aggiunta ad acqua distillata in un Erlenmeyer. Il sistema viene quindi distillato per eliminare l'alcool, oltre che per avere una riduzione di volume. La dispersione concentrata è poi neutralizzata con una soluzione 1 M di idrossido di sodio (Carlo Erba). Successivamente, la soluzione è riscaldata fino a 60°C per ottenere un'evaporazione completa del solvente. I cristalli del PFSI formati, vengono poi macinati per un'ora al fine di formare una polvere sottile.

In aggiunta al metodo descritto (definito processo A), sono stati impiegati due altri processi per preparare i precursori necessari per la formazione del film. Queste due procedure consistono nell'ottenere una dispersione di PFSI non alcolica dagli scarti di Nafion™. Il passo che li differisce è la neutralizzazione. Denominiamo processo “B”, la neutralizzazione della dispersione fatta dopo la dissoluzione degli scarti, mentre il processo “C” compie questo passaggio prima della dissoluzione, sempre utilizzando NaOH 1 M e lavando molte volte con acqua distillata in modo da allontanare l'eccesso di base nella polvere finale.

La dissoluzione degli scarti di Nafion™ è stata effettuata ponendo circa tre grammi di membrana di Nafion™ 112 H⁺, tagliata in piccoli pezzi in un reattore di acciaio inossidabile (SS316L) insieme con 300 mL di una soluzione acqua-etanolo 50:50 volume. Il reattore viene chiuso ed il sistema portato ad una temperatura di 250°C per ventiquattro ore. In seguito si prepara la dispersione PFSI non alcolica con la distillazione azeotropica discontinua a volume costante. Nel caso del processo B, in questo punto si opera la neutralizzazione con NaOH, e la soluzione ottenuta viene messa in un forno a 60°C, quindi macinata, con il risultato finale di ottenere anche in questo caso una polvere fine.

In una prima fase, allo scopo di individuare il solvente ottimale per la produzione attraverso re-cast. sono stati utilizzati tre diversi solventi: Dimetilformammide (DMF) della Fluka Chemie, Dimetilsolfossido (DMSO) della Carlo Erba e Glicole Etilenico (EG) della Ashland.

In una provetta sono stati inseriti 9 mL di ciascuno solvente e 0,150 gr. di polvere PFSI. Le sospensioni vengono trattate con gli ultrasuoni per circa trenta minuti, allo scopo di ottenere delle dispersioni omogenee, che vengono versate in una capsula di Petri e quindi messe in forno, a 165°C per novanta minuti nel caso della dispersione DMF-PFSI, e a 180°C per quelle ottenute con DMSO ed EG, fino alla completa evaporazione del solvente.

Il film ottenuto aderisce fortemente al vetro e per distaccarlo si immerge l'intera capsula in acqua portando ad ebollizione in modo tale da separarlo senza danneggiamenti. Tutti i film presentano dopo il processo di casting una colorazione giallo chiaro.

Dopo il casting è necessario ri-acidificare la membrana scambiando gli ioni sodio con gli ioni H⁺. A tale scopo, le membrane sono bollite in acido nitrico (Carlo Erba) al 20%p per circa sessanta minuti e successivamente bollite per due ore in acqua allo scopo di eliminare l'acido in eccesso. Lo spessore della membrana va misurato dopo che sia stata essiccata per un ora.

2.1.2 Preparazione di membrane composite Nafion™/Montmorillonite

La preparazione delle membrane composite Nafion™- Montmorillonite (MMT) viene eseguita secondo il metodo descritto precedentemente, utilizzando come solvente il DMF. Sono state preparate due membrane, la prima utilizzando una montmorillonite K10 (Sigma, Aldrich) e la seconda utilizzando lo stesso tipo di MMT in una forma modificata (mMMT). Quest'ultima è stata ottenuta attraverso una reazione di scambio cationico, che ha permesso di inserire la forma protonata della dodecilammina [CH₃-(CH₂)₁₁-N₂H] come descritto in letteratura [48]. Alla dispersione iniziale di Nafion™ in DMF sono state aggiunte opportune quantità di MMT e di m-MMT in percentuale rispetto al peso della polvere di Nafion™ pari a 1% nel caso della MMT e del 1% e 5% per la m-MMT.

2.1.3 Preparazione di membrane composite Nafion™/TiO₂

Le membrane composite Nafion™/TiO₂ sono state ottenute attraverso il processo A, descritto al paragrafo 2.1.1. L'ossido di titanio è stato aggiunto alla dispersione Nafion/DMF sotto forma di Titanio iso-propilato (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) (Carlo Erba). La percentuale di Titanio metallico rispetto al peso del Nafion™ era pari all'1%p.

2.1.4 Preparazione di membrane composite PVDF/Nafion™ da compositi PVDF/Li₂CO₃.

La preparazione delle matrici porose in PVDF messa a punto nel corso del lavoro, si compone di tre passaggi successivi:

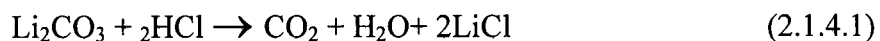
- 1) preparazione del nastro composito PVDF/Li₂CO₃;
- 2) eliminazione del carbonato dal composito;
- 3) impregnazione con Nafion™ e purificazione.

Il primo passaggio consiste nella preparazione di un nastro di materiale composito a spessore costante. Del carbonato di litio (Carlo Erba) è stato setacciato (125 µm) per ottenere una granulometria omogenea. Dopo un processo di essiccazione ad una temperatura di 110 °C il materiale viene conservato in ambiente anidro.

In un contenitore chiuso si aggiungono 1.4 gr. di Li₂CO₃, 12 gr. di PVDF (Aldrich) in una soluzione al 5% di cicloesano (BDH). La miscela viene mantenuta in agitazione magnetica per almeno 48 ore. In alternativa a questo processo, si può procedere miscelando i componenti in uguale quantità in un mulino a centrifuga. Nel nostro caso è stata utilizzata una giara in teflon, munita di due sfere dal peso di 10.5 gr., agitando per almeno 24 ore al 25% della potenza massima del mulino.

La sospensione ben omogeneizzata è stata stesa mediante un ottavino con la fessura di 8 mils (~200 µm), su di una lastra di vetro lavata precedentemente con cicloesano. Dopo essiccamento all'aria, il nastro viene staccato dal supporto e si mostra integro, elastico, semitrasparente e con una discreta resistenza meccanica. Il suo spessore ha un valore compreso tra i 30 e i 50 µm.

Il secondo passaggio consiste nell'eliminazione del carbonato allo scopo di ottenere una porosità omogenea. Il nastro composito si immerge in una soluzione di HCl (Carlo Erba) al 1%p in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica necessaria alla reazione di decomposizione del carbonato:



L'acido cloridrico viene utilizzato a bassa concentrazione per evitare che attacchi il polimero degradandolo. In seguito al trattamento acido la membrana cambia colore dal bianco al rosa. Per il trattamento possono essere utilizzati anche acidi più deboli come l'acetico o il citrico. Successivamente, la membrana viene lavata diverse volte con acqua deionizzata e quindi essiccata all'aria ed infine in camera secca (P').

Il terzo passaggio consiste nell'impregnazione della membrana con il polimero conduttore. Si procede ponendo il campione in un becker contenente 50-100 mL di soluzione idroalcolica di Nafion™ al 5% per un'ora. Il campione viene pesato immediatamente dopo essere stato tolto dalla soluzione (P''), lasciato per 45 minuti all'aria, e pesato nuovamente. A questo punto si esegue un trattamento termico a 140°C per un'ora e poi si misura il peso finale. La quantità di Nafion™ assorbito dalla membrana in PVDF si ricava dall'eq. seguente:

$$\%Nafion = \frac{P'' - P'}{P'} \times 100 \quad (2.1.4.2)$$

L'acidificazione e la purificazione della membrana viene eseguita come descritto nei paragrafi precedenti.

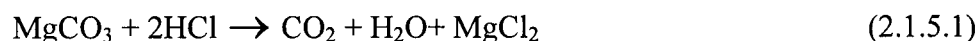
2.1.5 Preparazione di membrane composite PVDF/Nafion™ da compositi PVDF/MgCO₃

La preparazione delle matrici porose in PVDF, utilizzando ossido di magnesio, può essere divisa in tre passaggi:

1. preparazione del nastro composito PVDF/MgCO₃;
2. eliminazione del MgO dal composito;
3. impregnazione con Nafion™ e purificazione.

Anche in questo caso si utilizza una soluzione al 5%p in cicloesano. In un contenitore chiuso si inseriscono 5 parti di PVDF (Aldrich) e 95 parti di cicloesano (Fluka). La polvere ceramica di MgCO₃ (Aldrich) viene essiccata alla temperatura di 550°C, setacciata (350µm) e conservata in un ambiente anidro. In una bottiglia di vetro del volume di 50 mL, munita di tappo a vite, si inseriscono 1,4 grammi della polvere ceramica, 12 grammi di PVDF in cicloesano al 5% e 0.6 grammi di ftalato dibutile, aggiunto per facilitare la dispersione della miscela ed evitare successive separazioni di fase. La dispersione viene miscelata per 48 ore

con agitazione magnetica a temperatura ambiente, fino ad ottenere una sospensione omogenea. La sospensione così ottenuta viene versata su una lastra di vetro lavata con cicloesano, o su un foglio di mylar distendendola mediante un ottavino calibrato, con la fessura ad un'altezza di 200 µm. Il nastro composito viene essiccato all'aria per circa due ore, quindi staccato dal supporto, spesso tramite l'utilizzo di una lama. I passaggi 2) e 3) della preparativa seguono la stessa metodica descritta precedentemente nel paragrafo 2.1.4. In questo caso la dissoluzione del MgCO₃ in acido cloridrico segue la reazione:



2.1.6 Preparazione di membrane composite PET/SiO₂-Al₂O₃/Nafion™

In questo caso la matrice porosa che viene impregnata è un materiale disponibile in commercio e prodotto dalla Degussa. Si tratta di un bi-componente formato da un materiale di supporto in polietilene (PET) “non woven”, cioè dotato di una porosità non derivante dall'esistenza di maglie regolari, con l'aggiunta di composti separatori, che sono SiO₂ e Al₂O₃. Lo spessore dichiarato del materiale è pari a 25µm ± 3 e la dimensione media dei pori è di 140 nm. La porosità riportata, cioè l'effettivo volume disponibile per l'impregnazione, è superiore al 40%. Il materiale ha un punto di fusione sopra i 210 °C. Sia l'impregnazione nella soluzione idroalcolica di Nafion™ che la successiva purificazione seguono il procedimento descritto nei paragrafi precedenti.

2.1.7 Preparazione di membrane composite Teflon/Nafion™

Anche in questo caso, il supporto poroso è un materiale commerciale a base di Teflon prodotta dalla Gore Inc. (USA). In generale, il processo di produzione di questo materiale poroso parte da Teflon non poroso (PTFE) a basso contenuto amorfo e con grado di cristallizzazione di almeno 98%. Il materiale di partenza viene estruso in modo tale da ottenere un film sottile che, attraverso successivi processi meccanici di stiramento acquista una porosità ben definita. In questo modo è possibile ottenere matrici porose cosiddette “not-woven” con un valore medio dei pori compreso tra i 0.05 e 0.4 µm, ed uno spessore compreso tra 2 e 25 µm. Su questo teflon espanso, viene poi aggiunta una maglia di teflon in modo da ottenere una maggiore stabilità meccanica.

Anche in questo caso l'impregnazione con Nafion™ e la successiva purificazione vengono eseguita seguendo il procedimento descritto in precedenza.

2.2 Tecniche sperimentali

2.2.1 Misura della conducibilità

Le misure di conducibilità sono state fatte con il metodo dell'impedenza elettrochimica, utilizzando un analizzatore di risposta in frequenza Schlumberger Mod. Solartron 1260. È stata misurata sia la conducibilità in direzione normale (NCD), che quella in direzione tangenziale (TCD) allo scopo di poter confrontare i dati con quelli presenti in letteratura.

Per quanto riguarda la conducibilità (NCD), le misure sono state effettuate in una cella (Fig. 5.1) formata da dischi (35 mm diametro, 5 mm spessore), collettori di corrente in grafite XM9612 (SGL Carbon Group - Germania). I contatti elettrici sono stati fatti inserendo sul bordo superiore della grafite due "jack" in oro. Le membrane (14 mm diametro) sono state pressate mediante pressa idraulica ($46,5 \text{ kg cm}^{-2}$) fra due dischi (11 mm diametro, 0.27 mm spessore) in carbon paper (CP) Toray TGPH090 a 130°C per 5 minuti, in modo analogo al processo utilizzato per la fabbricazione del MEA. Questi assemblati sono stati conservati in acqua deionizzata prima delle prove.

I campioni carbon paper/membrana/carbon paper sono stati inseriti fra i due dischi e pressati mediante una pinza a $1.37\text{-}1.47 \text{ kg cm}^{-2}$. Usando questo intervallo di pressione, la resistenza superficiale è indipendente dalla pressione applicata dalla pinza, se l'assemblato era stato preventivamente sottoposto a pressatura a caldo. Il sistema è stato immerso parzialmente in un beaker riempito con acqua deionizzata, mantenendo all'esterno le connessioni elettriche nei collettori in grafite (Fig.7). In questa configurazione, l'area attiva degli elettrodi era pari a 0.95 cm^2 e l'area eccedente della membrana era circa 0.59 cm^2 . La membrana eccedente è completamente immersa in acqua e garantisce un livello di idratazione costante senza tuttavia permettere il contatto elettrico tra i collettori in grafite.

Il beaker illustrato in Fig.7 è stato immerso in un bagno termostatico mod. Haake controllato da una termocoppia inserita nel beaker stesso.

Le misure di conducibilità sono state eseguite in una configurazione a due elettrodi in AC. Lo spettro di impedenza è stato registrato tra 100Hz e 25 kHz con ampiezza del segnale perturbante pari a 10 mV.

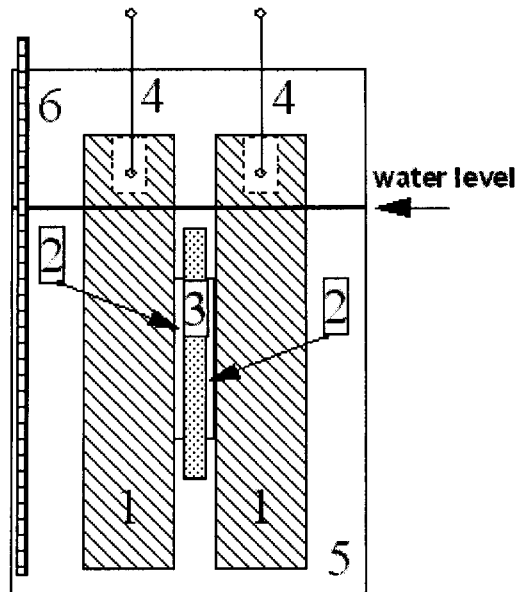


Fig.7: Schema della cella di conducibilità (NCD): (1) collettore di corrente in grafite; (2) elettrodi in carbon paper; (3) membrana; (4) connessioni elettriche; (5) beaker con acqua deionizzata e (6) termocoppia.

La resistenza della membrana “ R_m ” è stata ricavata per differenza fra la resistenza misurata totale “ R_{totale} ” ed il contributo della cella vuota e corto circuitata “ R_{short} ”. Entrambi i valori si ottengono dall’intercetta dello spettro di impedenza con l’asse reale. Ad esempio, la Fig.8 mostra il contributo della “ R_{short} ” in una misura fatta per il campione CP/Nafion117/CP. Per l’analisi dei dati di impedenza è stato utilizzato il programma Zview 2.1b della Scribner Associates Inc.

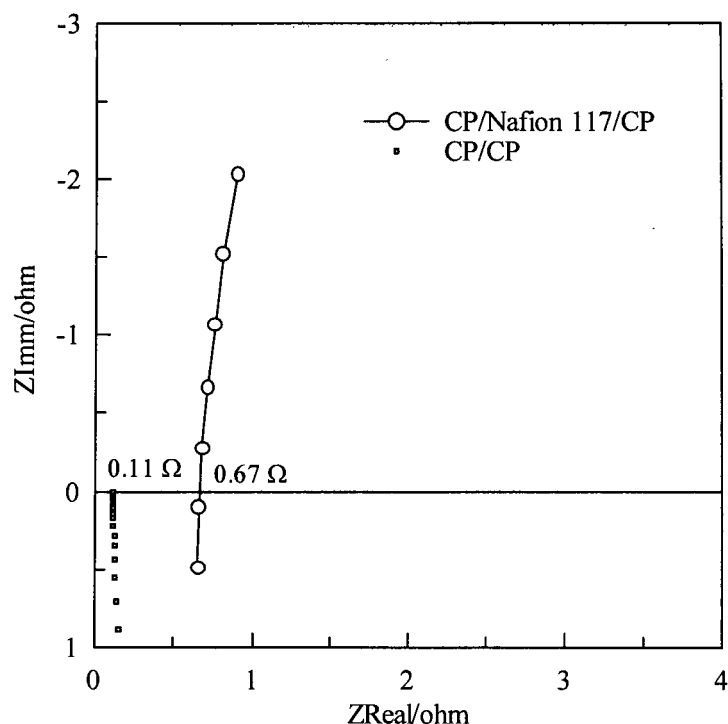


Fig.8: Diagramma di Nyquist del campione CP/NafionTM 117/CP o del sistema CP/CP in corto-circuito at 25°C.

Per quanto riguarda invece le misure di conducibilità tangenziale (TCD), gli spettri sono stati registrati nell'intervallo di frequenza compreso tra 300 kHz e 8 MHz ad una ampiezza massima del segnale perturbante pari a 10 mV in corrente alternata. La cella di conducibilità a due elettrodi della Bekk Tech (Fig.9), è simile a quella descritta da alcuni autori [49-51] e dalle note tecniche del NafionTM della DuPontTM [52].

I campioni di membrana sono tagliati in strisce di lunghezza 1.5 cm e larghezza 1 cm, e posizionati nella cella di conducibilità sopra due fili paralleli di platino come mostrato nella Fig. 9. La lunghezza (l) della membrana tra i due contatti è di 0.425 cm. L'intera cella, in Teflon, è immersa in acqua deionizzata e posta in un bagno a camera termostatica a temperatura controllata (Instruments s.r.l. Mod. M150Rh).

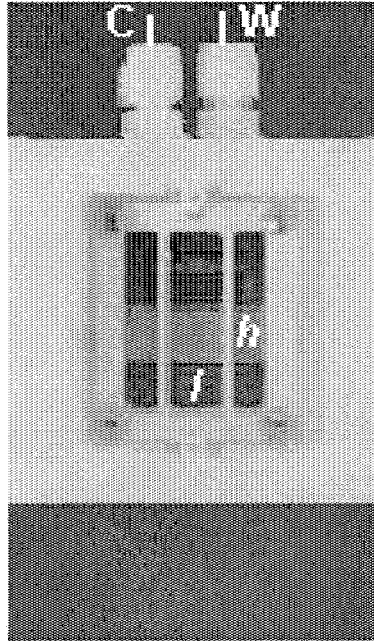


Fig.9: Vista dall'alto della cella BekktechTM per le misure di conducibilità tangenziale con un campione di membrana sample ($l \times h$) inserito. W e C rappresentano le connessioni elettriche realizzate in filo di platino.

La resistenza della cella, immersa in acqua deionizzata senza la membrana, ha un valore di $2.6 \text{ M}\Omega$, corrispondente a molti ordini di grandezza superiore all'impedenza misurata sulle varie membrane. L'impedenza delle membrane sia che venga misurata in direzione normale che tangenziale (sul piano) permette di ricavare la conduttività secondo l'equazione:

$$\sigma = \frac{1}{R \times S} \quad (2.2.1.1)$$

dove σ ed R indicano la conducibilità ionica e la resistenza misurata mentre i parametri l ed S saranno diversi per le misure NCD e per quelle TCD. Nel primo caso l rappresenta lo spessore della membrana ed S l'area della membrana mentre nel secondo caso, l sarà la distanza tra gli elettrodi ed S l'area della sezione trasversale della membrana.

Nel secondo caso, dunque, il termine S è ottenuto dal prodotto dello spessore della membrana idrata (d) e la sua larghezza (h). L'errore sulla conducibilità è calcolato usando l'equazione

$$\Delta\sigma = \frac{l}{Rhd} \left(\frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta d}{d} \right) \quad (2.2.1.2)$$

dove Δl , ΔR , Δh e Δd sono gli errori relativi ad ogni variabile.

Anche per le misure TCD, il valore di R si ottiene dal valore dell'intercetta sull'asse reale del diagramma di Nyquist.

Oltre le misure di conducibilità tangenziale dei campioni completamente immersi in acqua deionizzata e quindi alla massima idratazione possibile, sono state effettuate misure ad umidità relativa (R.H.) variabile. In questo caso, la cella di Fig. 9, contenente la membrana, viene inserita dentro un essiccatore in pyrex all'interno della camera termostatica, fissando la temperatura interna sui 25°C. Sul fondo del contenitore in pyrex, al di sotto della cella, vengono poste soluzioni sature di diversi sali. E' infatti noto [53] che, in condizioni di equilibrio, soluzioni sature di sali come quelli mostrati in Tab. 2, sono in grado di garantire livelli definiti di umidità relativa.

Tab. 2: Proprietà chimico-fisiche di una tipica membrana di Nafion™ 112-117 a 25°C (equilibrata con H₂O a 100°C).

Sale	R.H. (%)
LiCl.H ₂ O	13.0
K ₂ CO ₃ .2H ₂ O	43.0
NaCl	75.5
KCl	86.0
K ₂ SO ₄	100

Le variazioni di umidità in funzione del tempo sono state registrate inserendo nell'essiccatore un sensore di umidità e temperatura della Escort Mod. Ilog. La misura di umidità avveniva in sincrono con quella di impedenza. I sali sono inseriti all'interno del sistema in modo da ottenere umidità relative crescenti (da LiCl a K₂SO₄). Ogni sale viene lasciato equilibrare per un tempo pari a 24 h prima di passare a quello successivo. Le misure di umidità ed impedenza sono state registrate ad intervalli di cinque minuti.

2.2.2 Misura dell'indice di permeabilità al metanolo

L'indice di permeabilità al metanolo è stato ricavato attraverso una misura dell'indice di rifrazione [54] con l'ausilio di un rifrattometro digitale DBR35 della Zetalab. Come e' noto, attraverso l'indice di rifrazione si ottiene una misura delle sostanze allo stato solido, disciolte

in un liquido. Lo strumento è stato calibrato (Fig. 10) misurando l'indice di rifrazione espresso in gradi Brix di soluzioni a titolo noto di CH₃OH in soluzione acquosa.

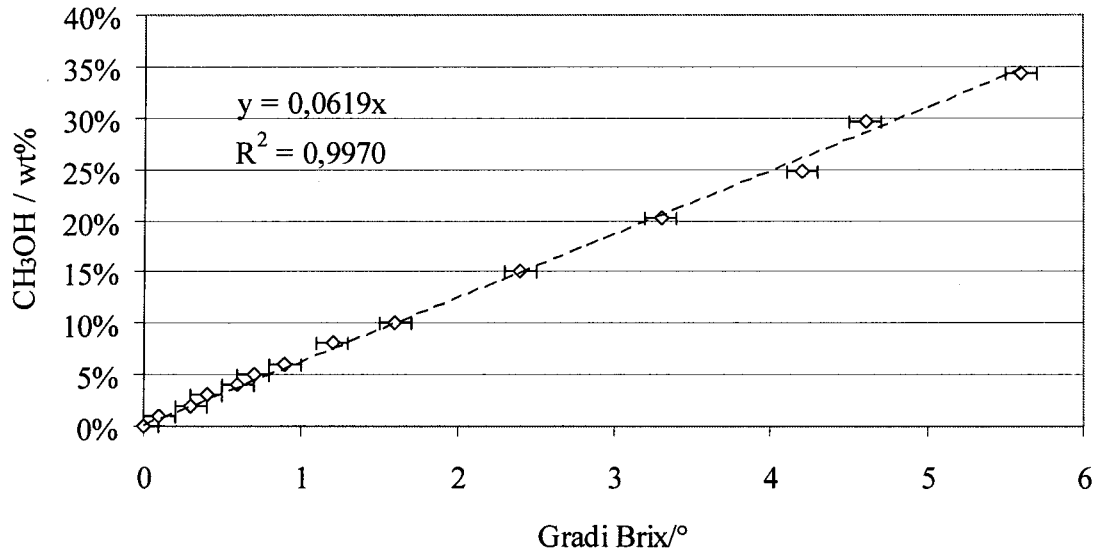


Fig. 10: Curva di calibrazione rifrattometro digitale.

La linearità tra percentuale in peso e gradi brix nell'intervallo 0-35 wt% è espressa dall'eq. 2.2.2.1:

$$CH_3OHwt\% = 0.0619 \times \text{°Brix} \quad (2.2.2.1)$$

Nella Fig. 11 è rappresentato lo schema della cella di misura, utilizzata per effettuare le misure di permeazione del metanolo attraverso le membrane. Si tratta di una cella in Teflon, realizzata in un unico blocco e dotata di due serbatoi separati. Il serbatoio di destra contiene acqua deionizzata mentre quello di sinistra contiene una soluzione al 50 wt.% di metanolo.

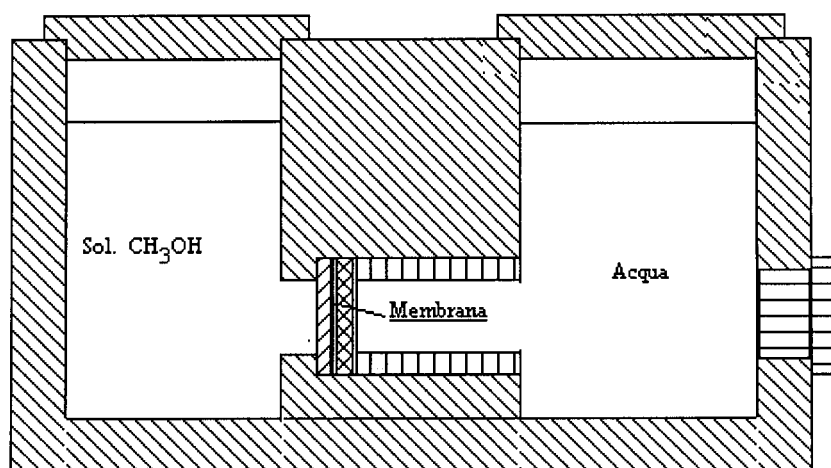


Fig. 11: Schema della cella utilizzata per le misure di permeazione del metanolo attraverso membrane di Nafion™.

I due serbatoi del volume di circa 60 ml sono collegati nella parte inferiore attraverso un canale di sezione pari a 0.785 cm^2 . La membrana, di area 2.54 cm^2 , viene inserita tra i due scompartimenti e racchiusa tra due guarnizioni circolari di Teflon di 1 mm di spessore con una sezione esterna di 2.54 cm^2 ed interna di 0.785 cm^2 . La configurazione a sandwich è bloccata, utilizzando un tappo a vite cavo di Teflon di sezione interna 0.785 cm^2 ed esterna 2.54 cm^2 che, permette di comprimere l'intero assemblaggio tra i due serbatoi.

Campionando ad intervalli di tempo prefissati, dal lato contenente inizialmente acqua pura, è stato trasformato nella percentuale in peso di metanolo corrispondente:

2.2.3 Capacità di scambio ionico e misura del peso equivalente

Le capacità di scambio ionico sono state misurate attraverso titolazione [55]. I campioni delle membrane, nella forma acida, sono stati immersi in una soluzione di NaCl 0.1M per 24 ore in agitazione magnetica per effettuare lo scambio di protoni H^+ con il sodio Na^+ . Per assicurare uno scambio cationico completo, i campioni sono stati immersi in una seconda soluzione di NaCl 0.1 M per altre 24 ore. Le due soluzioni unite insieme sono state titolate con NaOH 0.1M usando fenolftaleina come indicatore. La soluzione titolante è stata standardizzata con acido benzoico (Rudi Point).

Conoscendo il peso secco della membrana nella forma acida ed i milliequivalenti di soluzione titolante la capacità di scambio ionico si ottiene:

$$CSI = \frac{meq.}{P_{membrana}} \quad (2.2.3.1)$$

L'inverso della capacità di scambio ionico moltiplicato per un fattore 100 fornisce il peso equivalente (EW) della membrana stessa.

2.2.4 Water Uptake

I campioni delle membrane sono stati pesati sia nella forma idrata che secca. La procedura, per pesare le membrane idrate, implica l'eliminazione dell'acqua superficiale, tramite l'apporto di una leggera pressione sui campioni con un panno bagnato di cotone. In seguito i campioni si asciugano rapidamente con carta da filtro. Il peso dei campioni completamente idratati è ottenuto, estrapolando a zero la perdita di peso come funzione del tempo.

Il numero di molecole d'acqua per gruppo solfonico è calcolato usando la seguente equazione:

$$\lambda = EW \left(\frac{(m_{bagnato} - m_{asciutto}) / m_{asciutto}}{18} \right) \quad (2.2.4.1)$$

dove $m_{asciutto}$ ed $m_{bagnato}$ sono, rispettivamente, i pesi delle membrane asciutte e completamente immerse in acqua. Il Water Uptake è il termine tra parentesi riportato in percentuale.

2.2.5 Misure di spessore

Lo spessore delle membrane è stato misurato con uno spessimetro digitale della ATS FAAR. Dopo aver idratato le membrane in acqua distillata ed averle asciugate superficialmente con dei fazzolettini di carta, lo spessore è stato misurato a temperatura ambiente in diversi punti del campione. Lo spessore della membrana disidratata è stato misurato, sempre in diversi punti, dopo aver tenuto il campione sia in camera secca per 24 ore, sia ponendolo in forno a 110°C per un'ora. I valori riportati rappresentano le medie aritmetiche delle misure fatte.

2.2.6 Misure di densità

La densità delle membrane idrate è stata determinata usando una misura di peso idrostatico [56]. Membrane di forma circolare di 3 cm di diametro sono sciacquate in acqua, mentre l'acqua superficiale è stata eliminata con un fazzolettino di carta. Il campione viene pesato in una bilancia Gibertini E42-B. L'intera procedura è ripetuta dieci volte per ottenere un peso medio del campione ed una deviazione standard. La stessa procedura viene seguita per le pesate in acqua mediante una bilancia idrostatica Sartorius BP 210 S. I campioni sono stati posti in una vaschetta, appesa ad un supporto ed immersa nel centro di un beaker, riempito a metà con acqua distillata. Il valore medio viene segnato come m_w . La densità viene calcolata usando l'Eq. (2.2.6.1):

$$d = \frac{m(\rho_{acqua} - \rho_{aria})}{m - m_w} + \rho_{aria} \quad (2.2.6.1)$$

dove ρ_{acqua} è la densità dell'acqua (0.9982 g cm^{-3}) e ρ_{aria} la densità dell'aria ($0.00129 \text{ g cm}^{-3}$) a temperatura ambiente e pressione 760 mm di mercurio.

3. RISULTATI

3.1 Membrane “re-casted” a base di PFSI

La densità delle membrane depositate per casting ha fornito risultati molto simili, i.e. $1.6\pm 0.1 \text{ g cm}^{-3}$, valore che viene riportato da Zook et al. [57] per campioni commerciali di Nafion™. Sfortunatamente, questo tipo di misure non rispecchia le differenze morfologiche evidenziate dalle altre caratterizzazioni.

La procedura di preparazione delle membrane depositate per cast ha considerato la variazione di alcuni parametri tra cui: precursori, solvente e trattamento termico come riportato nella tabella seguente.

Tab.3: Precursori, solventi e trattamenti termici utilizzati per i campioni di membrane ottenute per re-cast.

Campione	Precursore del Nafion™	Casting	
		Solvente	Trattamento termico
N112	Nafion™ 112 membrana commerc.	-	-
N115	Nafion™ 115 membrana commerc	-	-
EG-01	Disp. commerciale – processo 01	EG	180°C, 90 min
DMSO-01	Disp. commerciale – processo 01	DMSO	180°C, 90 min
DMF-01	Disp. commerciale – processo 01	DMF	165°C, 90 min
DMF-02	Scarti di Nafion™ – processo 02	DMF	165°C, 90 min
DMF-03	Scarti di Nafion™ – processo 03	DMF	165°C, 90 min

La temperature richiesta per depositare le membrane, partendo dalla dispersione dopo trattamento ad ultrasuoni, è basata sui dati di letteratura [58, 59]. Invece, la scelta dei precursori è stata dettata sia dall'utilizzo di dispersioni di Nafion™ commerciali, che dal tentativo di ri-utilizzare gli scarti delle membrane di Nafion™ del processo di produzione del MEA. Come è stato già definito nella sezione sperimentale, sono stati testati due processi per la ri-utilizzazione degli scarti di Nafion™. I campioni DMSO-01, DMF-01 ed EG-01 sono stati preparati utilizzando una dispersione di Nafion™ commerciale e tre diversi solventi. Contemporaneamente, i campioni DMF-01, DMF-02 e DMF-03 sono stati preparati utilizzando DMF come solvente, ma diverse dispersioni di PFSI come precursori.

I lavori citati [25, 26] avevano già stabilito che la temperatura di casting ottimale dovesse essere 5-10°C sotto il punto di ebollizione del solvente, in modo da evitare la solubilizzazione delle membrane. In aggiunta, i risultati relativi all'EW, mostrati in tabella 4, sembrano legati al tipo di solvente utilizzato.

Tab.4: Peso equivalente e spessore idratato/secco di membrane recast. Per confronto, sono riportati i dati relativi a membrane di Nafion™ commerciale.

Campione	Peso Equivalente	Spessore/ μm	
		Idratato	Secco
N112	1020 \pm 14	55	44
N115	1079 \pm 30	149	124
EG-01	985 \pm 16	54	46
DMSO-01	1057 \pm 16	60	44
DMF-01	1030 \pm 16	96	74
DMF-02	1049 \pm 17	80	71
DMF-03	1000 \pm 15	96	84

In generale, le membrane con EW più basso dovrebbero avere più gruppi acidi disponibili e di conseguenza una maggiore conducibilità. Al contrario, un alto EW non sempre corrisponde ad una conducibilità bassa. Infatti la Fig. 12 mostra la conducibilità a 25°C calcolata utilizzando gli spessori dei materiali idratati o secchi, riportati nella Tab. 4. La conducibilità delle membrane cast ottenute mediante il processo 01 mostra l'andamento seguente: DMF-01>EG-01>DMSO-01.

E' ben noto [60, 61] che, per quanto riguarda il metodo della misura della conducibilità NCD, l'incremento dello spessore comporta un aumento della conducibilità. Per giustificare questo comportamento, sono state suggerite tre ipotesi [23, 26]: a) differenze nel contenuto di acqua, b) cambiamento strutturali dovuti al processo di produzione e c) struttura a "strati" delle membrane.

E' molto difficile stabilire quale di questi effetti sia predominante e/o se agiscano in contemporanea. Tenendo presente questo, i confronti su base relativa devono sempre essere fatti considerando spessori uguali o maggiori. Per tale motivo, nel nostro caso sono stati considerati come riferimento il Nafion™ 112 ed il 115 in quanto possiedono spessori uguali o maggiori di quelli ottenuti per le membrane ottenute per casting. I risultati evidenziano che solo il solvente DMF produce una membrane con conducibilità paragonabile a quelle dei prodotti commerciali.

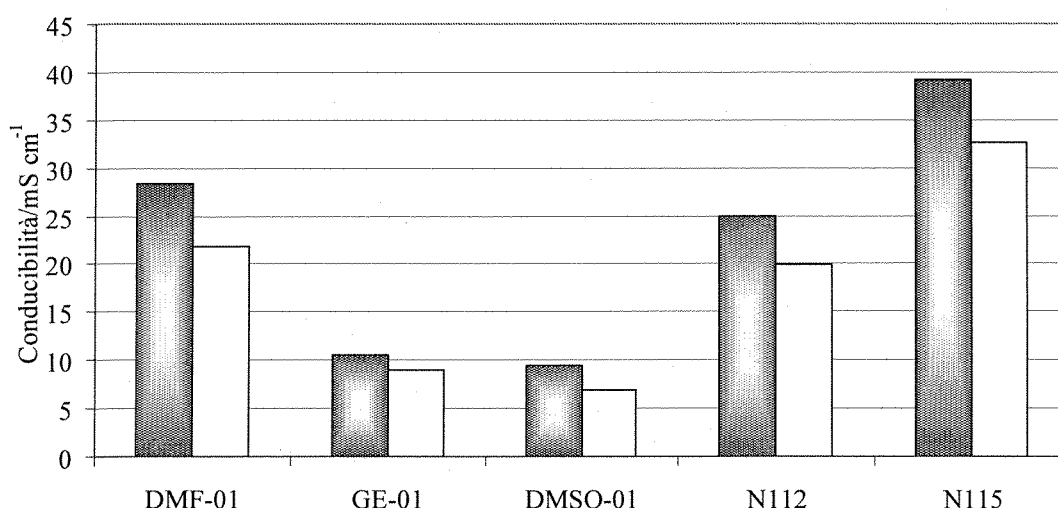


Fig.12: Conducibilità (NCD) a 25°C calcolata utilizzando lo spessore idratato (barre scure) e secco (barre chiare) per membrane ottenute da casting di soluzioni di Nafion™ in solventi DMF, GE e DMSO. Come riferimento si riportano i valori ottenuti su Nafion™ 112 e 115.

L'interazione fra lo ionomero del Nafion™ (PFSI) ed il solvente sembra avere un ruolo determinante, e solventi a basso punto di ebollizione (prossimi alla temperatura di transizione vetrosa del Nafion™) sono preferibili. Inoltre, solventi diversi agiscono anche sulla quantità di acqua caratteristica assorbita dal materiale, ed il valore più alto è stato riportato per il campione DMF-01, come riportato in Tab.5.

Tab.5: Water uptake ed energia di attivazione protonica ricavata dalle pendenze delle rete di Figs. 14 e 15.

Campione	Acqua/Etano- lo %	Water uptake	*E _m /kJ mole ⁻¹
N112	0	37	-7.1±0.2
N115	0	37	-7.9±0.2
EG-01	-11.6	20	-2.8±0.1
DMSO-01	-6.9	30	-4.8±0.1
DMF-01	-8.2	45	-5.2±0.3
DMF-02	-8.0	38	-5.8±0.2
DMF-03	-14.0	41	-6.0±0.2

Questi risultati sembrano evidenziare il fatto che il water uptake sia più correlato alla conducibilità del campione che al peso equivalente. Come è stato chiarito nel capitolo 4, le membrane di Nafion™ hanno una struttura tipica a “spina dorsale”, costituita da cluster sferici contenenti i gruppi solforici, i cationi ed il solvente. La cosa fondamentale nella preparazione di questo tipo di struttura, è quella di realizzare un continuo ben-idratato che garantisca una mobilità del trasporto protonico efficiente. Il peso equivalente in se stesso, non garantisce che si sia ottenuta questa morfologia, ma solo che vi è un certo numero totale di gruppi acidi. Pertanto, possiamo ipotizzare che una struttura continua di cluster assorba più acqua di grossi cluster isolati e pieni di gruppi acidi.

Dai dati della Tab.5, si osserva che tutte le membrane ottenute per casting sono parzialmente solubili in miscele di acqua etanolo, tuttavia questa solubilità dipende fortemente dal solvente utilizzato ed è maggiore per EG e DMF e più bassa per DMSO. Lo stesso risultato è stato ottenuto nelle esperienze riportate nel rif. [47], anche se con valori percentuali più bassi (da -1.4 a -6.5%).

Come abbiamo anticipato nel capitolo 2, il processo di solubilizzazione di membrane di Nafion™ commerciale in una dispersione del monomero può avvenire solo in condizioni termodinamiche (i.e. alta temperatura e pressione), tali da rendere possibile la formazione di micelle aventi la fase fluoropolimerica orientata verso l'interno e quella idrofilica verso l'esterno. Dalla parte opposta, l'insolubilità dipende dalla capacità del processo di deposizione di formare una struttura in cui la fase fluoropolimerica costituisca un continuo, in cui sia predominante una struttura micellare invertita, dove le catene laterali con i gruppi solforici siano orientate a formare clusters. La solubilità parziale delle membrane evidenzia che vi sia una fase fluoropolimerica non continua, cosa che potrebbe risultare un limite intrinseco del processo di casting. Infatti, le membrane di Nafion™ commerciali insolubili, non sono prodotte per casting, ma per laminazione o estrusione di una resina termoplastica (forma solfonilfluoruro) [67, 62] e solo successivamente questo materiale viene idrolizzato e convertito nella forma acida.

La Fig. 13 mostra la conducibilità (NCD) a 25°C calcolata utilizzando lo spessore secco o idratato, riportato in Tab. 5 per campioni preparati, usando lo stesso solvente (DMF) e diverse dispersioni di PFSI come precursore.

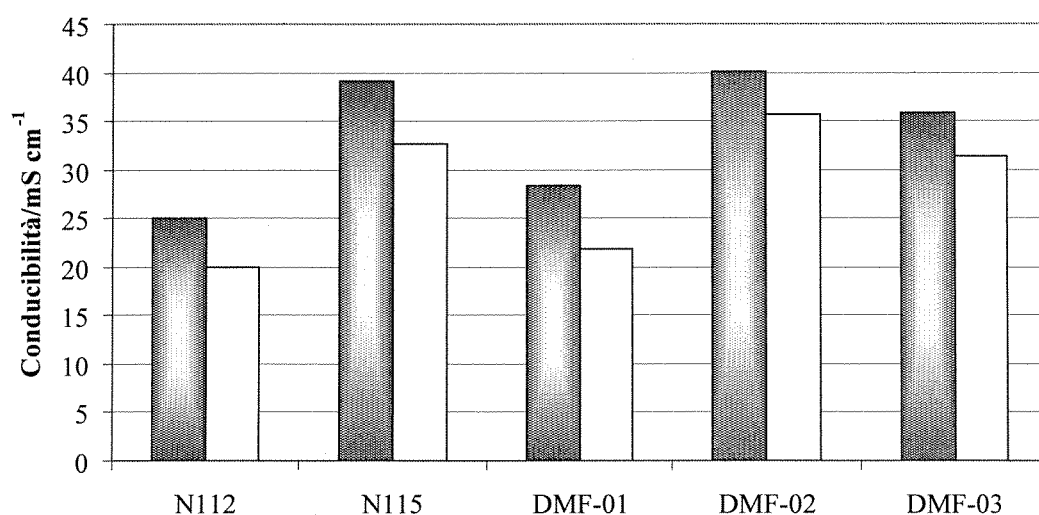


Fig.13: Conducibilità a 25°C calcolata utilizzando lo spessore idratato (barre scure) e secco (barre chiare) di membrane solution-cast e di Nafion™ 112 e 115.

Come nel caso precedente, si riporta la conducibilità di materiali di riferimento di spessore appropriato. Tutti i campioni mostrano una buona conducibilità ed in particolare DMF-02 e DMF-03, preparati da scarti di Nafion™ della produzione dei MEA, pur avendo uno spessore inferiore del Nafion™ 115, mostrano una conducibilità paragonabile al Nafion™ 115 stesso. Il campione DMF-01 mostra, invece, una conducibilità in linea con lo spessore e compatibile con il Nafion™ 112 e 115.

Questi risultati lasciano supporre che le dispersioni ottenute attraverso i processi 02 e 03 siano morfologicamente diverse da quella commerciale (processo 01). Nei limiti dell'errore, le differenze in EW e nel water uptake non sono significative. Poiché non si conosce l'esatto processo utilizzato nella produzione delle dispersioni di Nafion™ commerciali, possiamo solo ipotizzare che vi sia un diverso stato di aggregazione del monomero in relazione ai diversi precursori. Secondo Laporta et al. [63], la morfologia delle particelle in questo tipo di dispersioni dipende tanto dalle procedure sperimentali utilizzate quanto dai precursori. In aggiunta, viene sottolineato che, le dispersioni ottenute mediante trattamento ad ultrasuoni, non sono stabili indefinitamente. I diversi valori di conducibilità ottenuti possono dipendere dai fattori sopra descritti. In conclusione, il migliore precursore è la dispersione ottenuta mediante il processo 02.

Le Figs. 14 e 15 mostrano il logaritmo della conducibilità vs. l'inverso della temperatura nell'intervallo 25-65°C.

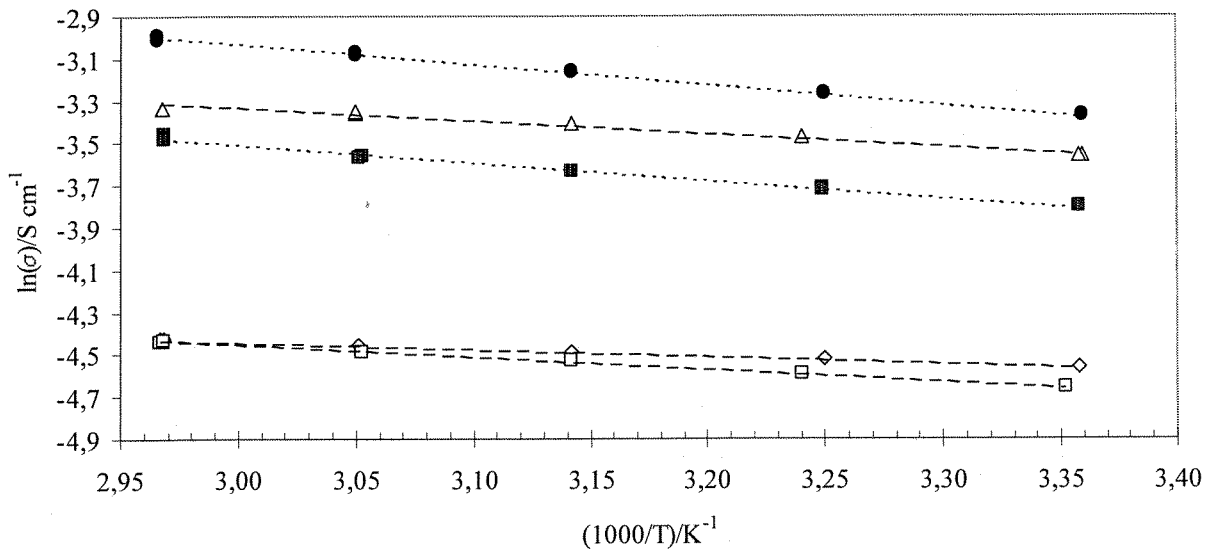


Fig.14: Conducibilità vs. temperature di membrane Nafion™ 112 (■), 115 (●) and DMF-01 (□), DMF-02 (△), DMF-03 (◇).

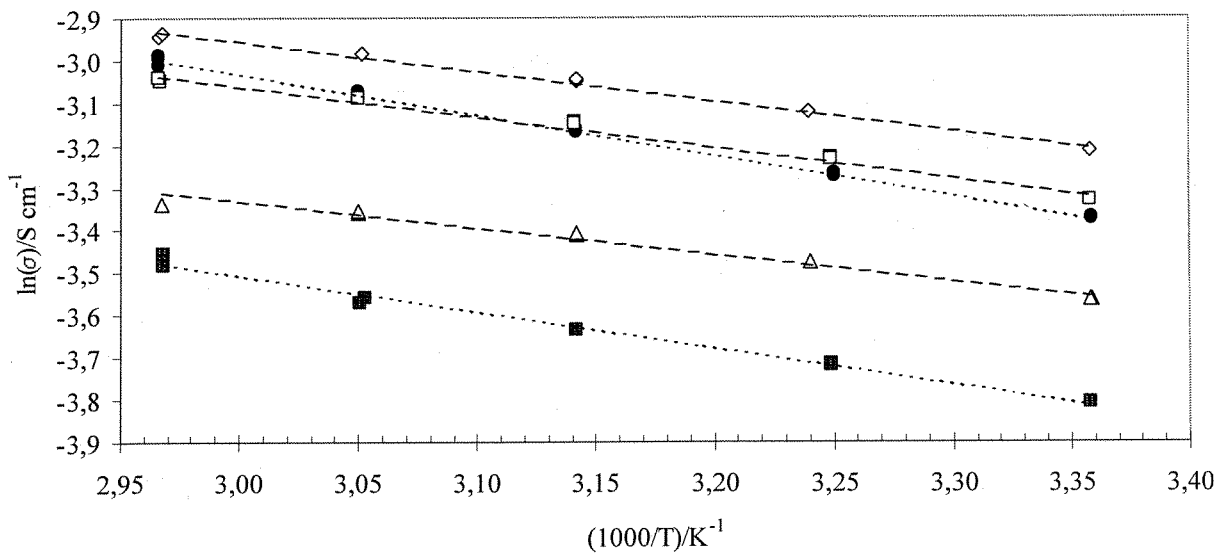


Fig.15: Conducibilità vs. temperatura di membrane Nafion™ 112 (■), 115 (●) and DMF-01 (□), EG-01 (◇), DMSO-01 (□).

L'andamento è sempre lineare e la pendenza fornisce l'energia di attivazione (E_m) per la conduzione protonica. I valori di E_m per tutte le membrane cast sono più bassi di quelli del Nafion™ 112 e 115. Questo risultato evidenzia ancora l'effetto dei diversi solventi sulla

morfologia delle membrane prodotte e che la migrazione dei protoni segue un meccanismo diverso rispetto al Nafion™ commerciale.

L'energia di attivazione, in tal senso, permette di verificare se la morfologia delle membrane prodotte per cast è simile a quella del Nafion™ commerciale. Campioni con prestazioni simili al Nafion™ (DMF-01, 02 and 03) mostrano energie di attivazione più alte, e nei limiti dell'errore uguali tra di loro (Tab. 5).

Allo scopo di verificare la qualità delle misure di conducibilità effettuate, è stata eseguita una classica misura di conducibilità tangenziale [52,54] per il campione DMF-02 e per i riferimenti Nafion™ 112 e 115. La Fig. 16 mostra il diagramma di Nyquist per i tre campioni.

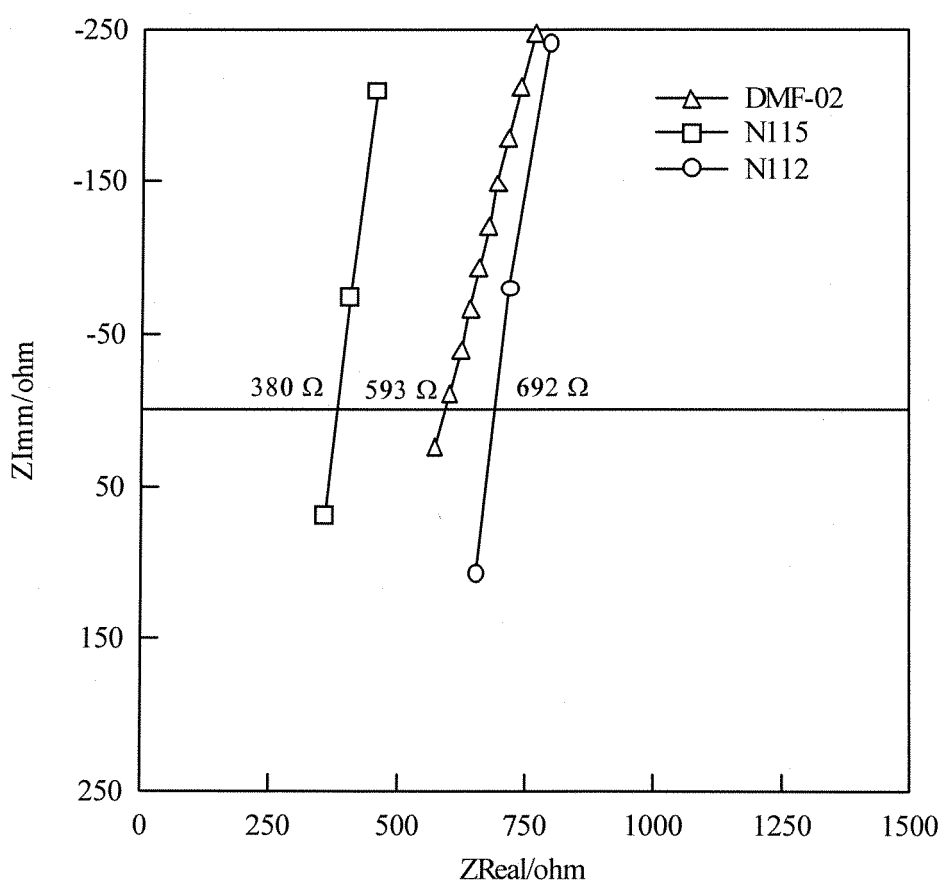


Fig.16: Diagramma di Nyquist per membrana Nafion™ 112 (-□-), 115 (-○-) e DMF-02 (-△-).

I valori di impedenza sono molto più elevati rispetto a quelli ottenuti con la tecnica NCD. La conducibilità calcolata con il metodo TCD sul Nafion™ 115 ($76 \pm 8 \text{ mS cm}^{-1}$) è paragonabile a quella fornita dalla DuPont™ [55] (83 mS cm^{-1}). Il confronto tra i valori di

conducibilità ottenuti per il Nafion™ 115 e DMF-02 utilizzando le tecniche TCD o NCD sono mostrati in Fig.17. Se analizziamo i risultati, su base relativa, la tecnica NCD fornisce gli stessi risultati di quella TCD. Infatti, utilizzando i due metodi, Nafion™ 115 e DMF-02 presentano la stessa diminuzione percentuale (42-43%) anche se i valori assoluti sono diversi e la NCD risulta minore della TCD.

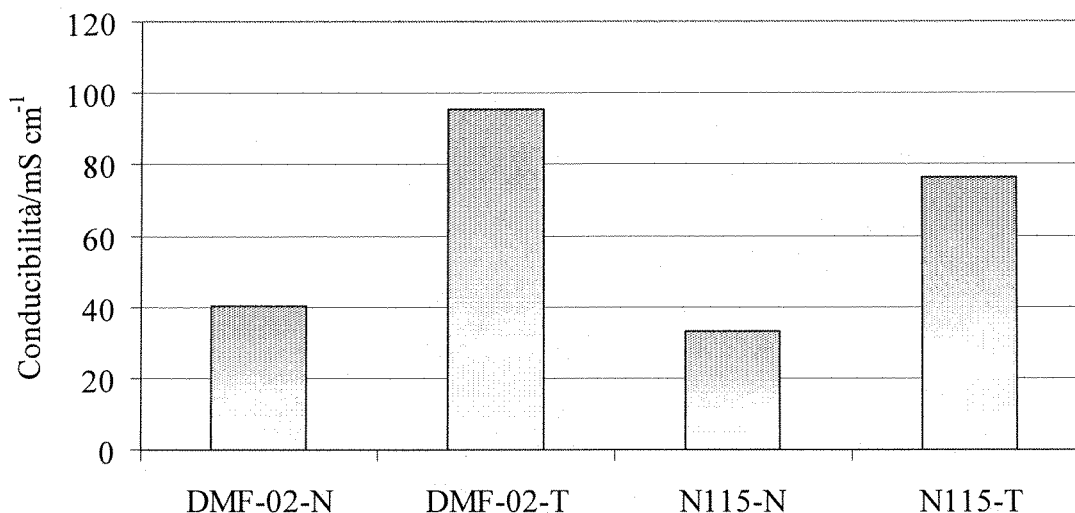


Fig.17: Conducibilità NCD e TCD a 25°C calcolata utilizzando lo spessore idratato di una membrane solution-cast e di Nafion™ 115.

3.1.1 - Membrane re-casted con montmorillonite

La densità delle membrane ottenute per casting, con e senza montmorillonite, ha fornito risultati abbastanza simili ($1.6 \pm 0.1 \text{ g cm}^{-3}$), indicando che, l'introduzione di quest'argilla nella forma semplice MMT ed in quella modificata, non introduce differenze morfologiche sostanziali.

Per quanto riguarda il peso equivalente (EW), i dati in Tab. 6 ed in Fig. 18 sono posti a confronto con quelli ricavati su campioni di Nafion™ in funzione dello spessore idrato. I risultati indicano che l'aggiunta di MMT e m-MMT, anche tenendo in considerazione l'errore sulla titolazione, porta ad un incremento dell'EW (Tab. 6).

Questo incremento non aumenta in modo lineare al crescere della quantità di additivo e non è spiegabile sulla base del contributo del peso del MMT e del mMMT rispetto al peso totale. Infatti, l'EW viene calcolato considerando il peso totale della membrana compreso il filler.

Tab.6: Peso equivalente e water uptake (E-Form) di membrane recast con montmorillonite e membrane di Nafion™.

Campione	EW	Water uptake %
117-115-112	1100-1075-1020	37±4
DMF recast	1049±17	44±5
DMF recast - 1 wt.% MMT	1117±19	69±5
DMF recast - 1 wt.% m-MMT	1129±19	69±5
DMF recast - 5 wt.% m-MMT	1137±19	101±5

Questo risultato, come mostrato anche in Fig. 18, evidenzia un effetto specifico dell'argilla sulla capacità di scambio ionico della membrana stessa. Il rapporto EW/spessore idratato della membrane senza montmorillonite segue il trend delle membrane del Nafion™ commerciale, mentre le membrane re-cast con la montmorillonite sono ben al di sopra di questo.

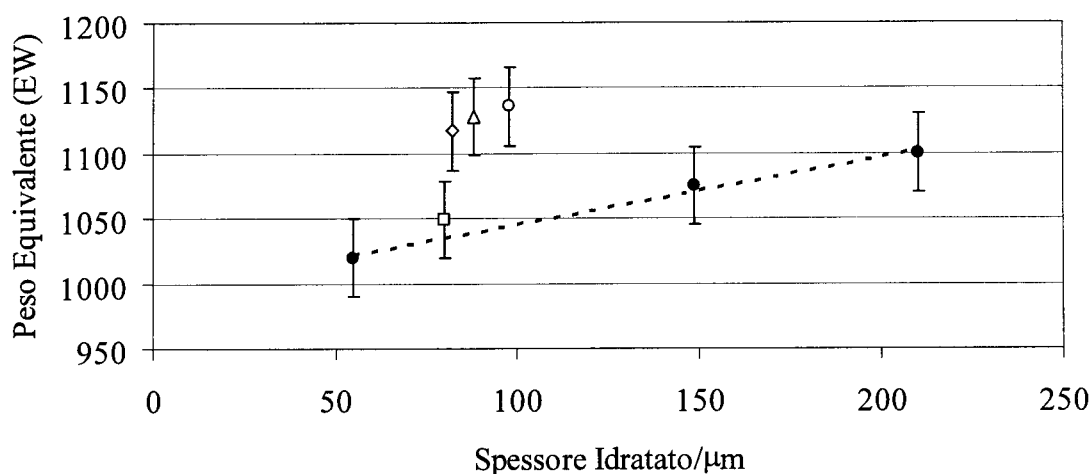


Fig.18: Peso equivalente EW vs. spessore membrana di Nafion™ (●), e di membrane re-cast senza-MMT (□), 1 wt.% MMT (◇) 1 wt.% m-MMT (Δ) e 5 wt.% m-MMT (○).

Nella Fig. 19 sono evidenziati i risultati delle misure di conducibilità (TCD) sulle membrane re-cast e sul Nafion™ di riferimento a 25°C. La conducibilità dei campioni si riferisce allo spessore idratato. Le membrane re-cast senza additivo o con 1 wt.% di MMT o di m-MMT presentano valori di conducibilità confrontabili, nei limiti dell'errore, con quelli del Nafion™ commerciale con spessore corrispondente. Al contrario, la conducibilità

protonica del campione re-cast con 5 wt.% di m-MMT diminuisce in modo evidente. Questo risultato si può attribuire ad un effetto “bloccante” dell’additivo, che limita lo sviluppo continuo dei cluster contenenti i gruppi solforici, responsabili del movimento dei protoni nella struttura del Nafion™ [65-67].

In particolare si osserva che la conducibilità delle membrane re-cast con o senza MMT è molto maggiore di quella ottenuta da Jung et al. [68] attraverso il metodo della “melt injection”. Persino la conducibilità del campione con 5 wt.% di m-MMT (70 mS cm^{-1}) è due volte maggiore di quella riportata da Jung et al. [75].

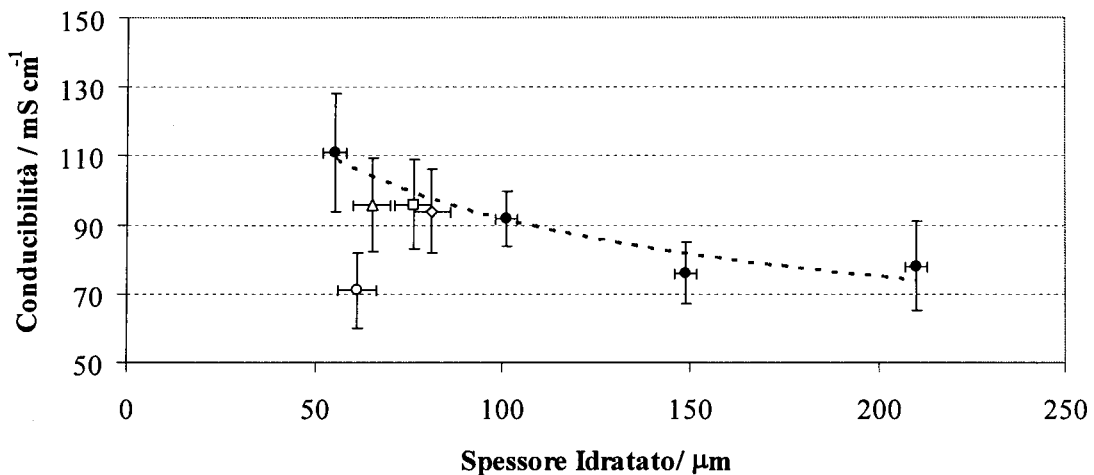


Fig.19: Conducibilità tangenziale del Nafion™ (●) e di membrane re-cast senza-MMT (□), 1 wt.% MMT (◇) 1 wt.% m-MMT (Δ) and 5 wt.% m-MMT (○) a 25°C.

Prima di procedere oltre con la discussione dei risultati ottenuti sulle membrane modificate con montmorillonite, è importante sottolineare che i dati tecnici, relativi al prodotto Nafion™ commercializzato dalla DuPont™, riportano un valore di conducibilità [15] di 83 mS cm^{-1} indipendente dallo spessore del campione. Anche la maggior parte della letteratura riporta valori riferiti unicamente alla conducibilità tangenziale del Nafion™ 117. L’effetto dello spessore della membrana sulla conducibilità tangenziale, evidenziato in Fig.19, non viene preso in considerazione. Cosa ancora più importante, questo andamento è esattamente l’opposto di quello osservato attraverso misure precedenti di conducibilità normale (NDC) [69] e confermato da altri studi [27, 28]. Le misure NDC indicano, infatti, che ad un incremento dello spessore del Nafion™, corrisponde un incremento della conducibilità. Questa osservazione è stata spiegata attraverso tre possibili ipotesi [27, 28]: a) differenza nel

water uptake, b) cambiamenti strutturali dovuti al processo di produzione c) struttura a strati delle membrane. Tuttavia, dalla sola analisi dei dati NDC, è difficile stabilire quale dei contributi ipotizzati, sia predominante o se agiscano in contemporanea.

Ad ogni modo, è evidente che la configurazione utilizzata per le misure di conducibilità (NCD or TCD), gioca un ruolo determinante sui risultati ottenuti e permette di evidenziare aspetti diversi dello stesso fenomeno.

Dimitrova et al. [68] hanno elaborato un modello qualitativo che spiega abbastanza bene l'aumento della conducibilità NCD al crescere dello spessore. Questi autori [68] ipotizzano che la morfologia superficiale del Nafion™ sia diversa da quella del materiale "bulk" e che determini il comportamento di migrazione dei protoni. La dipendenza osservata sperimentalmente della conducibilità vs. spessore viene interpretata nei termini di una configurazione di resistenze in serie fra loro. La resistenza degli strati superficiali della membrana viene considerata maggiore di quella del materiale di bulk e di conseguenza la conducibilità risulta minore.

Abbiamo supposto che lo stesso modello si possa applicare anche ad una conformazione in cui la misura venga effettuata in direzione tangenziale. Tuttavia, in questa ipotesi, la membrana deve essere considerata come una combinazione in parallelo di tre strati conduttivi (superfici e bulk).

La superficie della membrana (S) nell'Eq. 2.2.1.1 è data, in questa configurazione, dal prodotto dello spessore della membrana (d) per la larghezza (h), come mostrato in Fig. 20.

Nel nostro modello si considerano equivalenti i contributi della superficie superiore ed inferiore. La conducibilità totale (inverso della resistenza) della membrana è data dall'Eq.3.1.1 in cui R_1 rappresenta la resistenza del materiale di bulk ed R_S ($R_2=R_3=R_S$) è la resistenza della superficie. In questo modello si assume che, la conducibilità di bulk ottenuta attraverso i metodi NCD e TCD fornisca lo stesso risultato considerando l'isotropia del materiale. Al contrario si assume che l'effetto degli strati superficiali (R_S) sul movimento dei protoni cambi totalmente nelle due configurazioni.

I gruppi solforici presenti all'interfaccia membrana/acqua, in cui la membrana è immersa si orientano, verso l'esterno in direzione perpendicolare alla membrana a causa della loro natura idrofila. Questo orientamento preferenziale dei gruppi solforici giova al movimento dei protoni in direzione parallela alla membrana lungo la direzione x in Fig. 20.

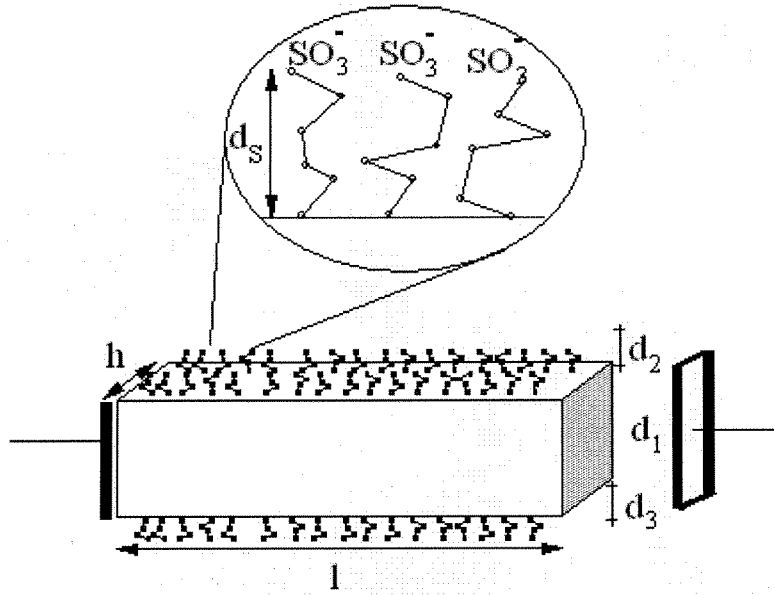


Fig.20: Schema della misura di conducibilità tangenziale (TCD). L'inserto mostra l'orientazione delle catene contenenti i gruppi SO_3^- .

In questa conformazione si riduce ovviamente il movimento dei protoni attraverso la superficie (direzione y in Fig. 20) perchè gli ioni H^+ dovrebbero passare attraverso una zona (bulk) in cui i gruppi solforici non hanno la stessa capacità di orientamento.

Allo scopo di verificare questa ipotesi consideriamo una disposizione in parallelo degli strati e delle loro resistenze come definite in precedenza:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{2}{R_s} \quad (3.1.1)$$

Considerando $d=d_1+d_2+d_3$ e $d_2=d_3=d_s$

$$\sigma \frac{d \cdot h}{l} = \sigma_1 \frac{d_1 \cdot h}{l} + 2\sigma_s \frac{d_s \cdot h}{l} \quad (3.1.2)$$

$$\sigma \cdot d = \sigma_1 \cdot d_1 + 2\sigma_s \cdot d_s \quad (3.1.3)$$

Questa equazione si può semplificare se si considera che $d=d_1+2d_s$

$$\frac{\sigma}{\sigma_1} = \left(\frac{d-2d_s}{d} \right) + \frac{2\sigma_s \cdot d_s}{\sigma_1 d} \quad (3.1.4)$$

e definendo $x=d/d_s$

$$\frac{\sigma}{\sigma_1} = \frac{x-2+2\sigma_s/\sigma_1}{x} \quad (3.1.5)$$

L'Eq. 3.1.5 è stata riportata in Fig. 21 per i tre casi possibili:

Caso (1) $\frac{\sigma_1}{\sigma_s} = 2$ (conducibilità di bulk più alta di quella superficiale) $\frac{\sigma}{\sigma_1} = \frac{x-1}{x}$

Caso (2) $\frac{\sigma_1}{\sigma_s} = 1$ (conducibilità di bulk uguale a quella superficiale) $\frac{\sigma}{\sigma_1} = 1$

Caso (3) $\frac{\sigma_1}{\sigma_s} = 0.5$ (conducibilità di bulk più bassa di quella superficiale) $\frac{\sigma}{\sigma_1} = \frac{x+2}{x}$

I risultati sperimentali mostrati in Fig. 19 possono essere descritti qualitativamente dal caso (3). Questo sembra confermare l'ipotesi di una conducibilità superficiale maggiore nelle misure TCD. Il modello non contrasta con quello proposto da Dimitrova et al [68] per le misure NDC, ma lo integra suggerendo una spiegazione possibile per la dipendenza opposta delle misure NCD e TCD dallo spessore.

La conducibilità del Nafion™ e delle membrane recast è fortemente anisotropa con valori più bassi in direzione normale rispetto a quelli in direzione tangenziale ($\sigma_{s^T} > \sigma_{s^N}$) e rispettivamente più bassi e più alti della conducibilità di bulk della membrana ($\sigma_{s^T} > \sigma_1 > \sigma_{s^N}$).

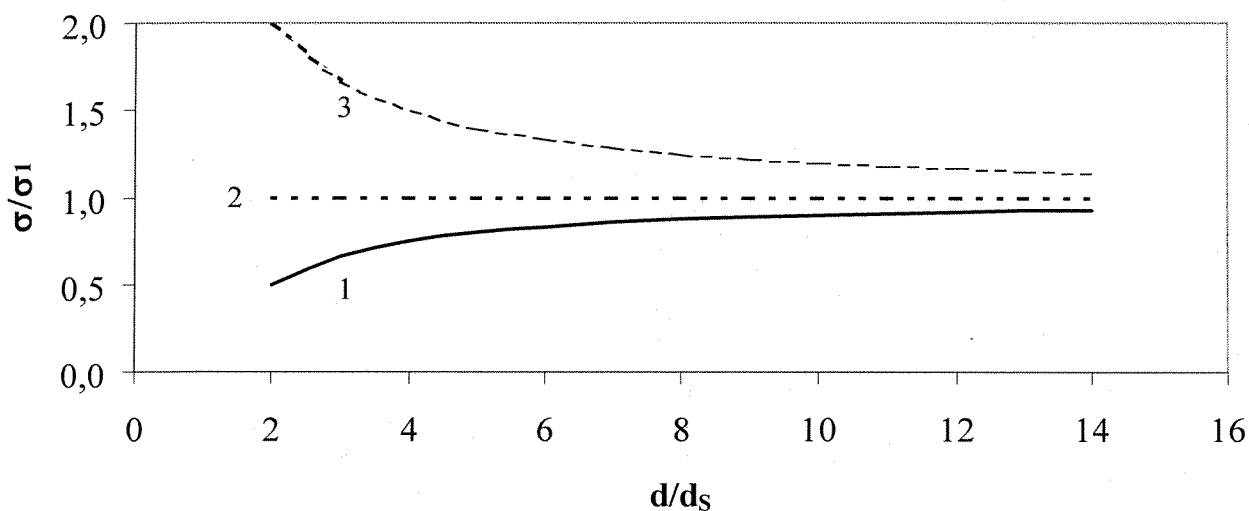


Fig. 21: Variazione del rapporto conducibilità totale /conducibilità di bulk vs. rapporto spessore totale/spessore strato superficiale ricavato dall' Eq. 3.1.5.

La Tab. 6 paragona il water uptake delle membrane recast con il Nafion™. Le membrane prive di MMT hanno un contenuto di acqua, nei limiti dell'errore, paragonabile al Nafion™ commerciale. Al contrario, l'aggiunta di MMT e di m-MMT produce un marcato incremento

del water uptake. Questo comportamento si può spiegare considerando la natura idrofilica di questa argilla [69, 70] e potrebbe risultare molto positiva nella realizzazione di fuel cells che lavorino a temperature superiori o in condizioni di bassa umidificazione, dove il fenomeno di disidratazione del Nafion™ assume un ruolo determinante nella riduzione delle prestazioni.

Anche se la membrana recast con 5 wt.% m-MMT mostra un water uptake molto più elevato rispetto alle altre membrane, tuttavia, è importante considerare che la sua conducibilità è la più bassa. E' necessario quindi un compromesso fra conducibilità e water uptake riducendo il contenuto di MMT o m-MMT ad un massimo pari ad 1 wt.%. La presenza di dodecilamina non sembra essere rilevante nella preparazione del composito. Lo scopo principale dell'uso del m-MMT è stato quello di ottenere una argilla con una superficie idrofobica che potesse assicurare una buona dispersione nel solvente organico o nella miscela di preparazione [75]. Tuttavia, lo ionomero del Nafion™ utilizzato è già caratterizzato da una parte idrofobica ed una idrofilica. Dunque, l'MMT, per natura idrofilico, può interagire con i gruppi solfonici idrofilici disperdendosi con facilità nella miscela DMF-PFSI. In buon accordo con queste considerazioni, tutti i risultati mostrano che le membrane recast con 1 wt.% MMT o m-MMT possiedono le stesse caratteristiche fisico-chimiche (e.g conducibilità, EW, permeabilità al metanolo e water uptake).

La conducibilità delle membrane contenenti 1 e 5 wt.% di MMT è stata misurata anche in condizioni di umidità relativa (R.H.) variabile a 25°C e paragonata, anche in questo caso, con quella ottenuta su campioni di Nafion™ commerciale.

La Fig. 22 mostra la conducibilità del Nafion™ 117 nel intervallo di R.H. 10-100 %. L'andamento, di tipo esponenziale, ricalca quello ottenuto in altri lavori [52, 70]. Nello stesso grafico si mostra il numero di molecole d'acqua per gruppo solforico. I due andamenti evidenziano come la riduzione del grado di umidità incida, ovviamente, sul contenuto di acqua nella membrana e quindi sulla conducibilità protonica. E' opportuno precisare che lo spessore della membrana cambia con il grado di idratazione di questa. Le specifiche di prodotto del Nafion™ indicano che lo spessore di una membrana aumenta di circa il 20% passando dallo stato secco a quello idrato. Poiché, come abbiamo dimostrato, la conducibilità diminuisce al crescere dello spessore, avremo che, al crescere dell'umidità relativa agiscono due fenomeni contrapposti. Il primo, molto più marcato, è l'aumento di conducibilità favorita dall'aumento del contenuto di acqua ed il secondo, di minore entità, è la diminuzione di conducibilità causata dall'aumento dello spessore della membrana.

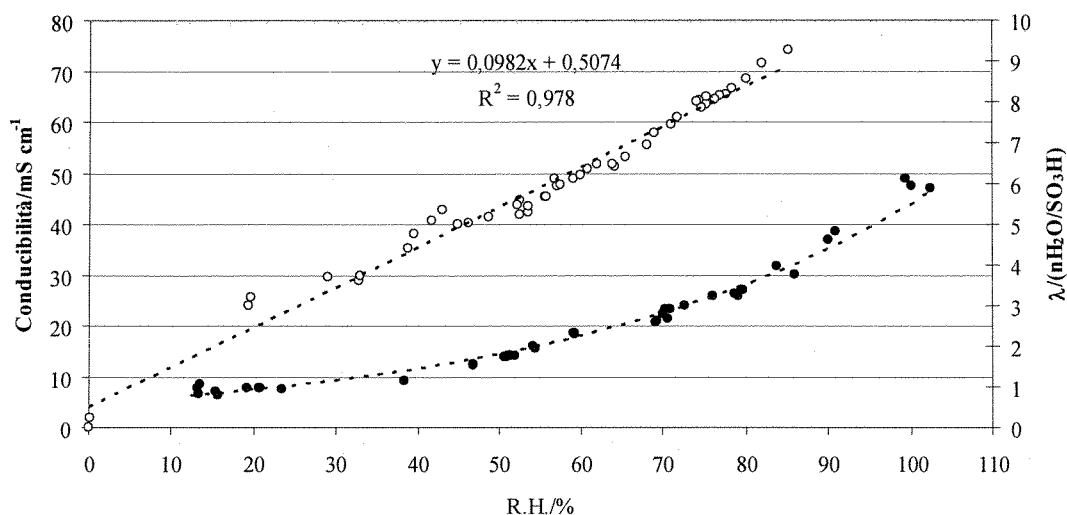


Fig. 22: Conducibilità tangenziale del Nafion™ 117 (●) a 25°C e numero di molecole d'acqua per gruppo solfonico (○) vs. umidità relativa a 25°C.

E' importante sottolineare che la conducibilità di un campione immerso in acqua è più alta di circa il 66% rispetto ad un campione con umidità relativa 100% (cfr. Fig. 19). Anche il numero di molecole per gruppo solfonico d'acqua di un campione immerso totalmente in acqua è superiore di circa 2.5 volte rispetto a quello dello stesso campione ad umidità 100%.

In una cella a combustibile l'acqua che viene prodotta sul lato catodico è in grado di assicurare una buona idratazione, anche in assenza di gas umidificati: se la membrana è abbastanza sottile (ciò per limitare i gradienti), la struttura del MEA è ottimizzata per limitare l'evaporazione dell'acqua verso l'esterno, la corrente è sufficientemente elevata. I primi due parametri sono strutturali mentre il terzo è operativo.

La Fig. 23 mostra la conducibilità tangenziale del Nafion™ in funzione dello spessore a diverse percentuali di umidità relativa a 25°C.

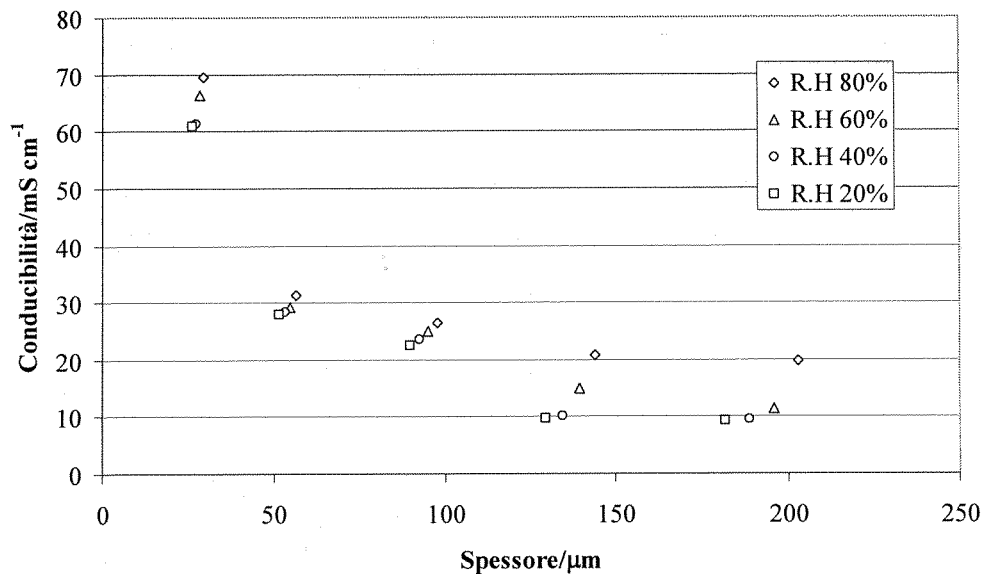


Fig.23: Conducibilità tangenziale vs spessore del Nafion™ a 25°C ed R.H, variabile 20-80 %.

L'andamento della curve a diversi R.H. appare simile a quello riscontrato con le membrane completamente immerse in acqua (Fig. 19), ma i valori di conducibilità sono ovviamente più bassi (ad esempio il Nafion™ 117 da 80 a 10÷20 mS cm⁻¹). Si osserva che la conducibilità aumenta vistosamente al di sotto dei 50 μm, che lo spessore del Nafion™ cresce al crescere di R.H. e che questo aumento è tanto più marcato quanto più la membrana è spessa. Questo grafico evidenzia come sia di fondamentale importanza la riduzione dello spessore al di sotto dei 50 μm per garantire, anche a R.H. basso, una buona conducibilità ed una limitata variazione dello spessore.

La Fig. 24 mostra la conducibilità in funzione dell'umidità relativa dei campioni con 1 e 5% di MMT e del Nafion™ 1135 (materiale di riferimento di spessore secco comparabile). La conducibilità dei campioni con additivo è leggermente inferiore a bassa umidità e leggermente superiore ad elevata umidità (R.H. 100 %) per il campione con l'1 % di MMT. Il risultato ribadisce quello già evidenziato dalla Fig. 6.8 nel caso di membrane immerse in acqua ovvero che il caricamento al 5% in peso di additivo riduce la conducibilità.

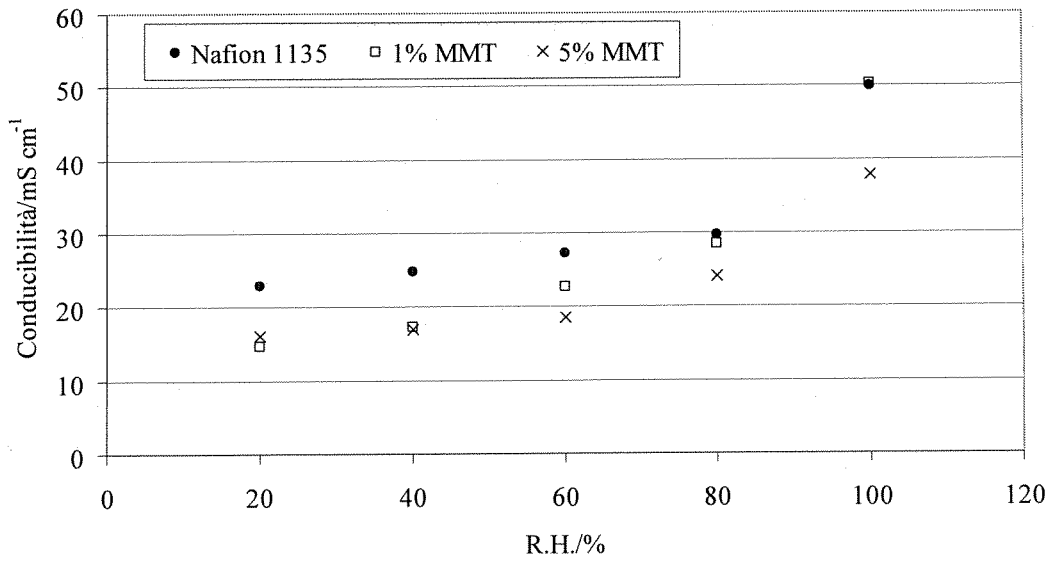


Fig. 24: Conducibilità tangenziale vs. umidità relativa del Nafion™ 1135, e delle membrane re-cast con 1 e 5 % di MMT a 25°C.

3.1.2 Membrane re-casted con TiO₂

La Fig. 25 mostra la conducibilità vs. R.H. ottenuta su una membrane re-cast con 1 wt.% di Ti di spessore pari a 22 μm, paragonata con quella di una membrana commerciale di Nafion™ 111 (spessore 25 μm).

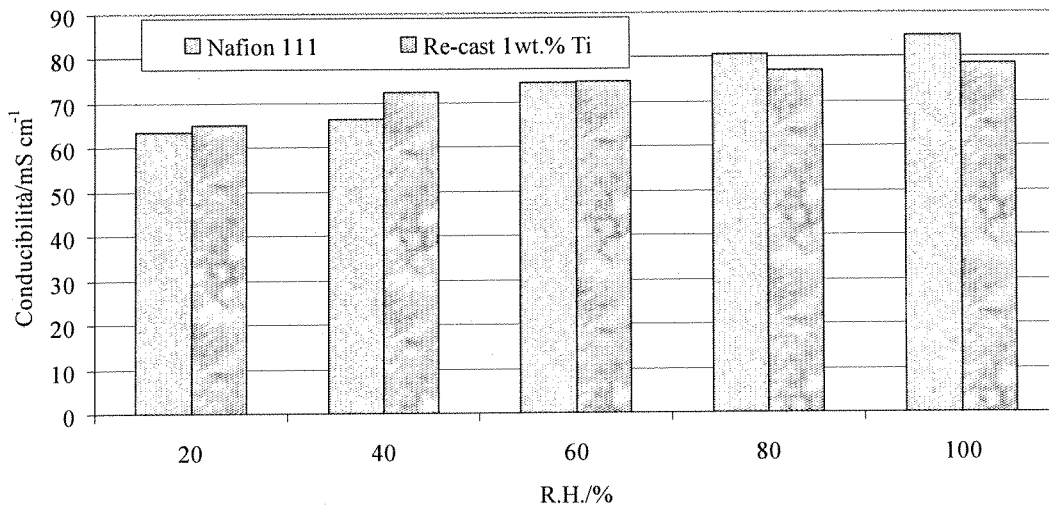


Fig.25: Conducibilità tangenziale vs. umidità relativa del Nafion™ 111, e della membrana re-cast con 1 wt.% di Ti a 25°C.

La conducibilità della membrana re-cast si mostra paragonabile a quella del prodotto commerciale con valori elevati anche per R.H ridotti.

3.2 Membrane composite impregnate con Nafion™

Dal momento che il miglioramento più consistente delle FC è stato ottenuto semplicemente riducendo lo spessore della membrana (in questo modo infatti si riduce la resistenza specifica), la ricerca si è indirizzata verso lo studio di membrane sottili (<50 µm), con conducibilità adeguate, buona resistenza meccanica/termica e cross-over ridotto, portando come conseguenza una riduzione della quantità di materiale da utilizzare e quindi una diminuzione nei costi. Com'è noto la più sottile delle membrane a base di Nafion™ (25 µm), benchè abbia una buona conducibilità non mostra di possedere buone caratteristiche in termini di durata e di resistenza meccanica [71]. L'utilizzo di membrane rinforzate o a base di compositi porosi dovrebbe risolvere questo problema.

A tale proposito, sono state studiate quattro diverse tipologie di composito allo scopo di individuare il supporto poroso più idoneo per l'impregnazione con il monomero del Nafion™. Composito PVDF via Carbonati – PVDF-(MCO₃)

1. Composito PVDF via Ossido di Magnesio – PVDF-(MgO)
2. Composito PTFE poroso (Gore™) – PTFE
3. Composito PET/Al₂O₃/SiO₂ Degussa®. – Al₂O₃/SiO₂

La Fig. 26 mostra i risultati ottenuti per quanto riguarda la conducibilità delle membrane completamente immerse in acqua a 25°C e della percentuale di impregnazione del Nafion™. I compositi assorbono il Nafion™ in modo molto diverso e non sembra esserci una relazione diretta tra la percentuale di caricamento e la conducibilità. In particolare, il composito PTFE mostra una buona conducibilità anche con percentuali bassissime di Nafion™. Questa caratteristica potrebbe risultare decisiva in rapporto alla riduzione del costo del materiale. Tra i due campioni a base di PVDF, il migliore agente porogeno sembra il carbonato.

In generale si evidenzia una conducibilità inferiore al Nafion™ di uguale spessore e circa pari al Nafion™ 112 di spessore doppio. Tuttavia se consideriamo la resistenza specifica (Fig. 27), tutti i compositi, tranne il PVDF da MgO, mostrano valori inferiori al Nafion™ 112. La resistenza specifica rappresenta la caduta di tensione per unità di area e di corrente e quindi una sua diminuzione incrementa le prestazioni della cella.

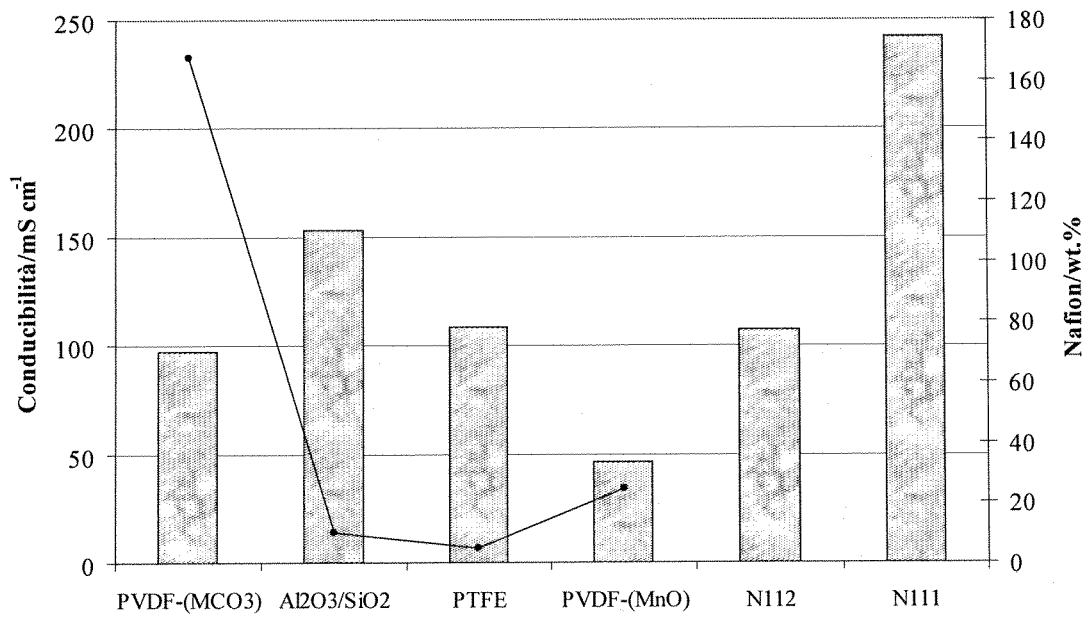


Fig.26: Conducibilità (barre) dei compositi immersi in acqua a 25°C e percentuale di impregnazione (punti).

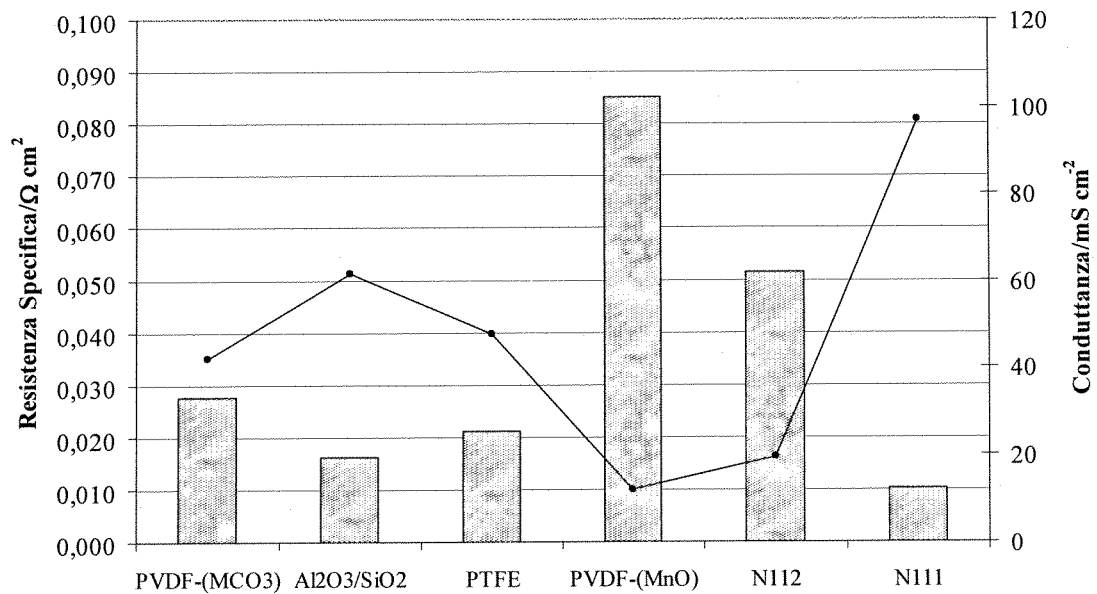


Fig.27: Conducibilità vs. umidità relativa dei materiali compositi a 25°C.

La Fig. 28 mostra i valori di conducibilità vs. l'umidità relativa dei diversi compositi. Come per le misure in acqua, tutti i materiali mostrano conducibilità inferiori rispetto al N111, ma pur sempre accettabili in termini di resistenza specifica (39-48 mΩ cm² contro 139 mΩ cm² del Nafion™ 112). In particolare, si conferma il fatto che riducendo lo spessore diminuisce drasticamente l'influenza del grado di umidificazione sulla conducibilità stessa. Considerando che la funzione del composito è quella di rinforzare il materiale permettendo la realizzazione di spessori molto ridotti, possiamo concludere che questa metodologia appare molto promettente.

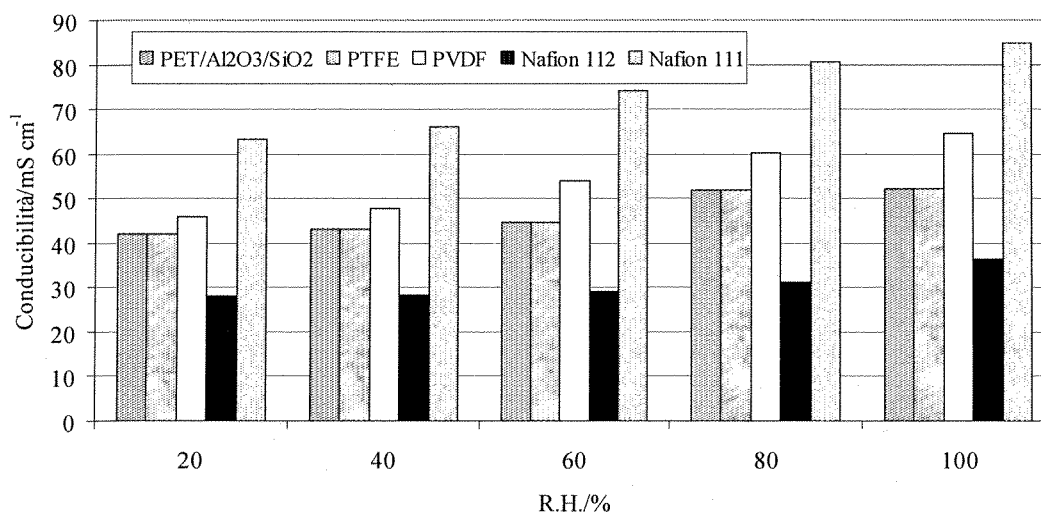


Fig.28: Conducibilità vs. umidità relativa dei materiali compositi a 25°C.

3.3 Misure di permeazione in metanolo

La Fig. 29 mostra la concentrazione del metanolo permeato, in funzione del tempo, attraverso campioni di Nafion™ a diverso spessore (N117, N115, N1135, N112).

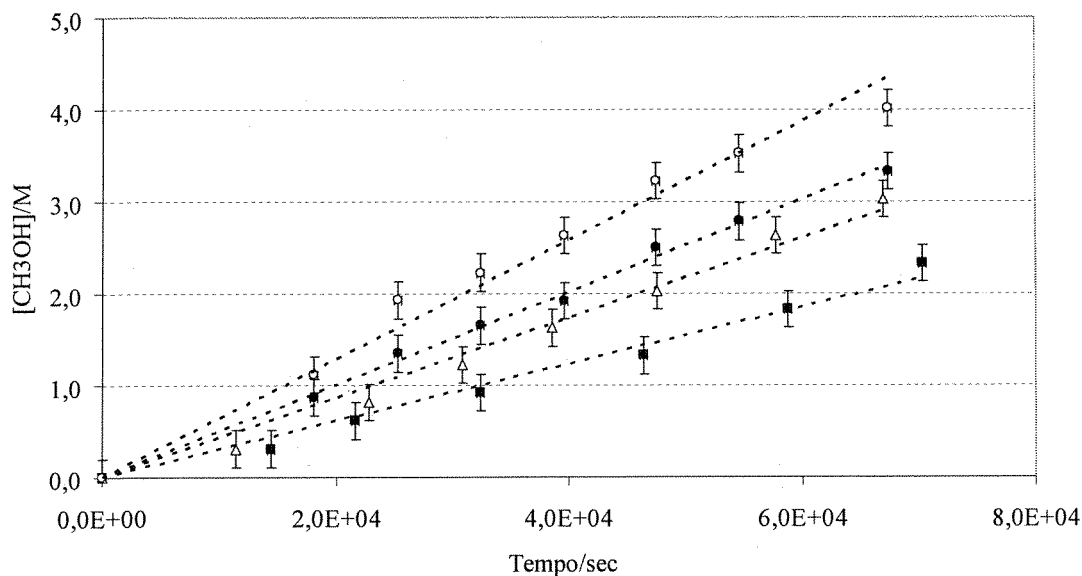


Fig. 29: Concentrazione del metanolo permeato vs. tempo a 25°C per Nafion™ 112 (○), 1135 (●), 115 (Δ), 117 (■).

Le stesse misure eseguite su campioni realizzati per re-cast mostrano un andamento simile. Utilizzando una procedura di regressione lineare sui dati sperimentali, sono state ricavate le pendenze ($d[\text{CH}_3\text{OH}]/dt$) caratteristiche di ciascun campione e poste in un grafico in funzione dello spessore secco delle membrane. La variazione di concentrazione del permeato (pendenza delle rette in Fig. 29) risulta essere lineare e crescente al diminuire dello spessore del Nafion™ stesso (Fig. 30).

L'equazione empirica ottenuta per i campioni di Nafion™ commerciale permette di valutare, su base relativa, le prestazioni delle membrane re-cast senza e con additivi. Si possono così definire tre zone caratterizzate da un comportamento diverso rispetto alla permeabilità del metanolo del Nafion™ commerciale: permeazione maggiore (sopra la linea di riferimento), stessa permeazione (sulla linea), permeazione inferiore (sotto la linea). I risultati mostrano che le membrane re-cast prive di MMT sono più permeabili al metanolo (circa 14%) rispetto al Nafion™ commerciale di pari spessore. Al contrario, le membrane con 1 wt.% di MMT o m-MMT mostrano una diminuzione delle permeabilità di circa 6% rispetto al Nafion™ commerciale. Infine, l'incremento dell'argilla fino al 5 wt.% comporta un ulteriore diminuzione delle permeabilità fino al 9% in buon accordo con i dati osservati da Jung et al. [51].

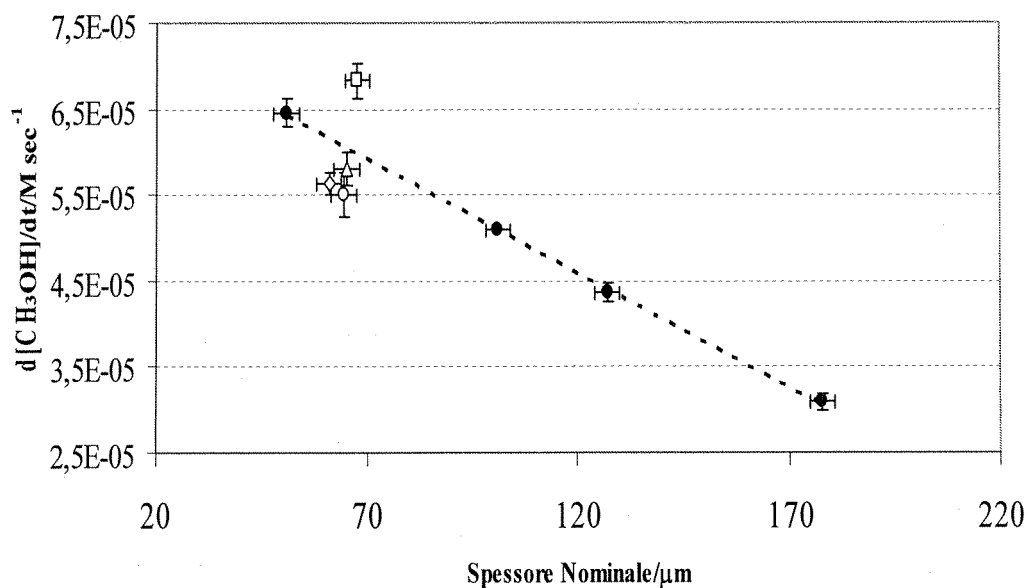


Fig. 30: Velocità di permeazione del metanolo vs. spessore nominale (secco) a 25°C per Nafion™ (●), membrane re-cast: tal quale (□), 1 wt.% MMT (□), 1 wt.% mMMT (Δ) e 5 wt.% MMT (○).

Le stesse misure sono state effettuate sui campioni con 1 wt.% di Titanio e PTFE/Nafion. A causa dello spessore ridotto ($\leq 30 \mu\text{m}$), il confronto con il Nafion™ commerciale è stato fatto normalizzando i dati per tale parametro. La Fig. 31 mostra che la velocità di permeazione di questi due campioni, confrontata con quella del Nafion™ 112, è inferiore.

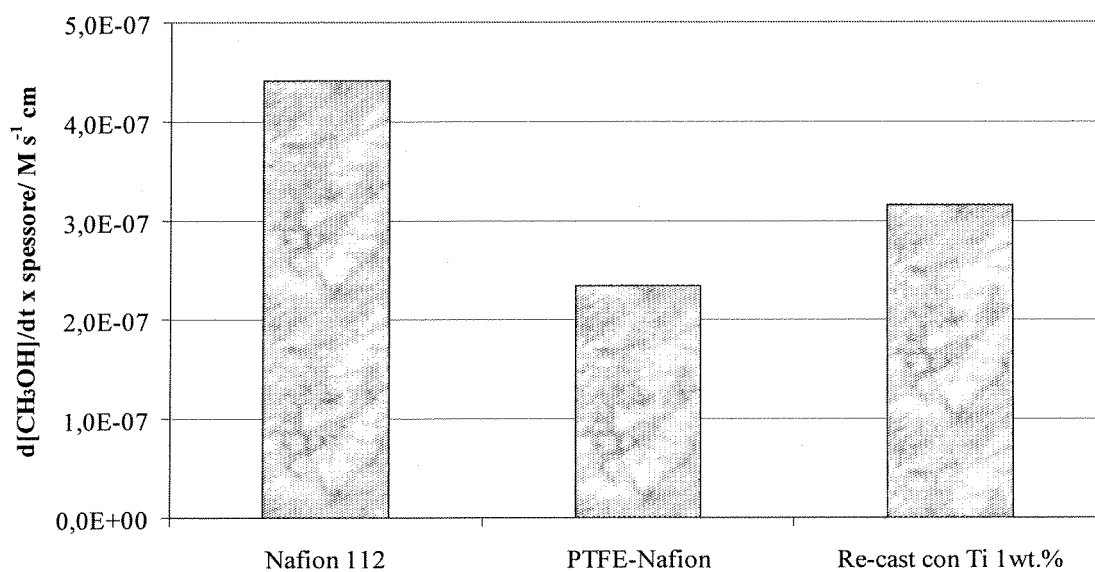


Fig.31: Velocità di permeazione del metanolo normalizzata per lo spessore nominale (secco) a 25°C per Nafion™ 112, PTFE e re-cast con Titanio 1 wt.%.

4. CONCLUSIONI

Sono state preparate membrane per deposizione da soluzione utilizzando diversi tipi di solvente e ionomeri perfluorurati. Contrariamente a quanto viene riportato in letteratura [47, 48], le membrane re-cast non hanno la stessa stabilità chimica dei campioni commerciali di Nafion™.

Riguardo la solubilità, è necessario che la temperatura del processo di deposizione sia prossima al punto di ebollizione del solvente. Tra i solventi utilizzati, quelli che possiedono gruppi chetonici (DMSO e DMF) sembrano ottenere materiali con solubilità minori di quelli contenenti gruppi ossidrilici.

Per quanto riguarda la conducibilità, i solventi con punto di ebollizione prossimo alla temperatura di transizione vetrosa del Nafion™ sono chiaramente preferibili (DMF).

La metodologia di preparazione della dispersione di PFSI ha mostrato di svolgere un ruolo significativo sia riguardo la stabilità chimica che la conducibilità delle membrane depositate per "casting". I migliori risultati sono stati ottenuti utilizzando dispersioni di monomero ottenute partendo da scarti di membrane di Nafion™ neutralizzate dopo il trattamento di dissoluzione.

I risultati mostrano che, sia l'aggiunta di 1 wt.% MMT o m-MMT, che di 1 wt. % di Ti nei campioni ottenuti per metodo di deposizione re-cast, non diminuiscono la conducibilità del materiale e ne incrementano il contenuto di acqua. Inoltre, entrambi gli additivi mostrano avere un effetto positivo in rapporto alla capacità di ritenere l'acqua nelle condizioni di disidratazione di una PEFC. L'aggiunta di questi composti inorganici dovrebbe permettere alla PEFC di lavorare senza o con scarsissima umidificazione, pur mantenendo buone prestazioni e comunque superiori a quelle del Nafion™ non modificato, successivi test in cella verificheranno tale ipotesi.

Le membrane composite PVDF/Nafion™, PET-Al₂O₃-SiO₂/Nafion™, hanno fornito risultati discordanti. La conducibilità tangenziale è paragonabile a quella dei campioni commerciali. In particolare, la possibilità di produrre membrane con spessori ridotti (< 50 µm) permette di ottenere resistenze specifiche molto basse. In aggiunta, l'uso di compositi porosi permette di minimizzare la quantità di Nafion™ utilizzato, garantendo così una riduzione dei costi. Al contrario, le misure in cella hanno fornito risultati pessimi a causa della

difficoltà nel realizzare un buon contatto elettrodo membrana. E' necessario, quindi ottimizzare il processo di impregnazione in modo tale da ovviare a questo inconveniente.

Riguardo le membrane composite a base di PTFE i risultati circa la conducibilità tangenziale sono buoni e verificano quanto riscontrato in letteratura. Tuttavia, il limite di questo composito è rappresentato dalla carenza delle principali industrie nella fornitura del materiale per questa applicazione specifica. Per ovviare questo inconveniente potrebbe essere interessante individuare una metodologia alternativa ed in scala di laboratorio per la preparazione di supporti in Teflon poroso a spessore ridotto.

Parallelamente a questi risultati, è stato proposto e verificato un modello qualitativo per l'interpretazione dei dati di conducibilità TCD in funzione dello spessore delle membrane. Il modello interpreta le differenze osservate tra le due tecniche NCD e TCD in relazione ad una anisotropia superficiale delle membrane a base di Nafion™ che risulta tanto più evidente quanto più si riduce lo spessore.

Infine le misure di permeabilità al metanolo hanno evidenziato che i filler inorganici (MMT e Ti) riducono il cross over del metanolo rispetto a membrane che ne sono prive per un semplice "effetto barriera", ossia la ritenzione di acqua dovuta a questi materiali impedisce il contatto fra reagenti anodici e catodici. Negli ultimi decenni, a causa della sempre crescente richiesta energetica a livello mondiale, la limitata disponibilità e le difficoltà nel reperimento dei combustibili fossili tradizionali, unite alle ricadute di carattere ambientale, rappresentano alcuni fra i problemi di più urgente risoluzione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Pozio, "Studio di membrane di Nafion per l'impiego in celle a combustibile H₂/I₂", Rapporto Tecnico ENEA 1996, RTI/ERG-TEA-ECHI/96/00.
- [2] A. Ghielmi, P. Vaccarone, C. Troglia, V. Arcella, *J. of Power Sources* 145 (2005) 108.
- [3] V. Arcella, A. Ghielmi, G. Tommasi, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 984 (2003) 226.
- [4] M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori and P. Stoneheart, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No.12, December 1996
- [5] M. Watanabe, H. Uchida, and M. Emori, *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 3129-3137
- [6] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, *J. of Membr. Sci.*, 259 (2005) 10-26
- [7] V. Baglio, A.S. Aricò, A. Di Blasi, V. Antonucci, P.L. Antonucci, S. Licoccia, E. Traversa et F. Serraino Flory, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 1241-1246
- [8] Saccà, A. Carbone, E. Passalacqua, A. D'Epifanio, S. Licoccia, E. Traversa, E. Sala, F. Traini and R. Ornelas, *J. of Power Sources* 152 (2005) 16–21
- [9] N. H. Jalani, K. Dunn, R. Datta, *Electrochim. Acta*, 51 (2005) 553-560
- [10] R. Jiang, H. Russell Kunz, J. M. Fenton, *J. Of Membr. Sci.*, 272 (2006) 116-124
- [11] Hsing, Z. Shao et P. Joghee, *J. Of Membr. Sci.*, 229 (2004) 43-51
- [12] A. B. Bocarsly, K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan et J. Benziger, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (3) A256-A261 (2002)
- [13] F. Bauer, M. Willert-Porada, *J. Power Sources*, 145 (2005) 101-107
- [14] W. G. Grot and G. Rajendran, *U.S. Pat.* 5,919,583 (1999)
- [15] H. Lee, J. Kim, J. Park et T. Lee, *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 761-768
- [16] Y. Si, H. R. Kunz et J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (4)A623-A631 (2004)
- [17] J. Sun, L. R. Jordan, M. Forsyth et D.R. MacFarlane, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 1703-1708
- [18] R. M. Penner et C.R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 514 (1985)
- [19] J. Kolde, B. Bahar, M. S. Wilson, T. A. Zawodzinski et S. Gottesfeld, *Proc. Of The 1st Int. Symp. on Proton Conducting Membrane Fuel Cells. I. Electrochem. Soc. Proc.* 23, 1995, Vol. 95-25, p. 193-201
- [20] B. Bahar, A. R. Hobson, J. A. Kolde et D. Zuckerbrod, *U.S. Patent* 5,547,551 (1996)
- [21] H. Lin, T. Yu, K. Shen et L. Huan, *J. Of Membr. Sci.*, 237 (2004) 1-7

- [22] H. Lin, T. Yu, K. Shen, L. Huang, L. Chen et J. Jung, *J. Of Power Sources*, 150 (2005) 11-19
- [23] K. M. Nouel, P. S. Fedkiw, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 2381-2387
- [24] J. Shim, H. Y. Ha, S. Hong et I. Oh, *J. Of Power Soures*, 109 (2002) 412-417
- [25] F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu et H. Zhang, *J. Of Membr. Sci.*, 212 (2003) 213-223
- [26] F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu, Z. Hu et Y. Fu, *J. Of Pow. Sour.*, 124 (2003) 81-89
- [27] J. Sun, L.R. Jordan, M. Forsyth et D.R. MacFarlane, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 1703-1708
- [28] T. Yamaki, K. Kobayashi, M. Asano, H. Kubota et M. Yoshida, *Polymer*, 45 (2004) 6569-6573.
- [29] J. Kim, J. Shin, B. Chang, S. Lee et D. H. Suk, *J. Of Membr. Sci.*, 251 (2005) 247-254
- [30] S. Panero, F. Ciuffa, A. D'Epifanio et B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2009-2014
- [31] B. Soresi, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris et G. Chiodelli, *Solid State Ionics*, 166 (2004) 383-389
- [32] Y. G. Shul, H. J. Kim, H. J. Kim et H. S. Han, *J. Of Pow. Sour.*, 135 (2004) 66-71
- [33] M. Shen, S. Roy, J. W. Kuhlmann, K. Scott, K. Lovell et J. A. Horsfall, *J. Of Membr. Sci.*, 251 (2005) 121-130
- [34] M.M. Nasef, N.A. Zubir, A. F. Ismail, M. Khayet, K.Z.M. Dahlan, H. Saidi, R. Rohani, T.I.S. Ngah et N.A. Sulaiman, *Journ. Of Membr. Sci.*, 268 (2006) 96-108
- [35] K. Miyatake, H. Zhou, T. Matsuo, H. Uchida et M. Watanabe, *Macromolecules*, 37, 4961(2004)
- [36] S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm. et R. B. Merle, *Nature*, 410, 910 (2001)
- [37] M. Nogami, K. Miyamura et Y. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 6, June 1997
- [38] M. A. Anderson, F. M. Vichi et M. T. Colomer, *Electrochem. and Solid State Lett.*, 2 (7) 313- 316 (1999)
- [39] S. Haufe et U. Stimming, *J. Of Membr. Sci.*, 185 (2001) 95-103
- [40] E. Peled, T. Duvedani et A. Melman, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1 (5) (1998) 210
- [41] E. Peled, V. Livshits et T. Duvedani, *J. Of Pow. Sourc.*, 106 (2002) 245-248
- [42] E. Peled, T. Duvedani, A. Ahron et A. Melman, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3 (12) (2000) 525
- [43] S. Ahn, Y. Lee, H. Y. Ha, S. Hong et I. Oh, *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 571-575

- [44] C.R. Martin, T.A. Rhoades, J.A. Ferguson, J. Therm. Anal. Calorim. 58 (1999) 569.
- [45] R.B. Moore, C.R. Martin, Anal. Chem 58 (1986) 2569.
- [46] G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, Polymer 34 (2) (1993) 333.
- [47] M. Laporta, M. Pegoraro, L. Zanderighi, Macromol. Mater. Eng. 282 (2000) 22.
- [48] D.H. Jung, S. Y. Cho, D. H. Peck, D. R. Shin, J.S. Kim, J. Power Sources 106 (1/2) (2002) 173.
- [49] J.J. Sumner, S.E. Creager, J.J. Ma, D.D. DesMarteau, J. Electrochem. Soc. 12 (149) (1998) 107.
- [50] Y. Sone, P. Ekdunge, D. Simonsson, J. Electrochem. Soc. 4 (143) (1996) 1254.
- [51] T.A. Zawodzinski, M. Neeman, L.O. Sillerud, S. Gottesfeld, J. Phys. Chem. 95 (1991) 6040.
- [52] DuPont® Nafion™ perfluorinated polymer products, NAE302, September 1998.
<http://www.dupont.com>
- [53] F E M O'Brien 1948 *J. Sci. Instrum.* **25** 73-76.
- [54] K. Scott, W.M. Taama, P. Argyropoulos, J. Membr. Sci. 171 (2000) 119.
- [55] J. T. Hinatsu, M. Mizuhanata, H. Takenaka, J. Electrochem. Soc. 6 (141) (1994).
- [56] L.A. Zook, J. Leddy, Anal. Chem. 68 (1996) 3793.
- [57] L.A. Zook, J. Leddy, Anal. Chem. 68 (1996) 3793.
- [58] C.R. Martin, R.B. Moore, US Patent N° 4,731,263, March 15, 1988.
- [59] R.B. Moore, C.R. Martin, Anal. Chem. 58 (1986) 2569.
- [60] S. Slade, S.A. Campbell, T.R. Ralph, F.C. Walsh, J. Electrochem. Soc. 12/149 (2002) A1556.
- [61] P. Dimitrova, K.A. Friedrich, B. Vogt, U. Stimming, J. Electroanal. Chem. 532 (2002) 75.
- [62] DuPont Nafion™ perfluorinated polymer products. NAE302(Sep1998),
www.dupont.com
- [63] M. Laporta, M. Pegoraro, L. Zanderighi, Macromol. Mater. Eng. 282 (2000) 22.
- [64] J.J. Fontanella, C.A. Edmondson, M. Wintersgill, Y. Wu, S.G. Greenbaum, *Macromolecules* 29 (1996) 4944.
- [65] S.H. de Almeida, Y. Kawano, J. Thermal Analysis and Calorimetry 58 (1999) 569
- [66] T.D. Gierke, G.E. Munn, F.C. Wilson, J. Polymer Science, 19 (1981) 1687
- [67] W.G. Grot, *Macromol. Symp.* 82 (1994) 161

- [68] D.H. Jung, S.Y. Cho, D.H. Peck, D.R. Shin, J.S. Kim, *J. Power Sources* 118 (2003) 205
- [69] R.F. Silva, M. De Francesco, A. Pozio, *J. Power Sources*, 134 (2004) 18
- [70] T.A. Zawodzinski, T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 140/7 (1993) 1981.
- [71] W. Liu, K. Ruth, G. Rusch, *J. of New Materials for Materials for Electrochemical Systems* 4 (2001) 227-231

Edito dall' 
Funzione Centrale Relazioni Esterne
Unità Comunicazione

Lungotevere Thaon di Revel, 76 - 00196 Roma

www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - CR Frascati

Finito di stampare nel mese di maggio 2008