

# **MEMBRANE CATALIZZATE PER ELETTROLIZZATORI A MEMBRANA POLIMERICA**

A. CEMMI, A. POZIO

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

E. SERRA

ENE - Dipartimento Tecnologie Fisiche e Nuovi Materiali  
Centro Ricerche Casaccia, Roma



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

# MEMBRANE CATALIZZATE PER ELETTROLIZZATORI A MEMBRANA POLIMERICA

A. CEMMI, A. POZIO

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

E. SERRA

ENEA - Dipartimento Tecnologie Fisiche e Nuovi Materiali  
Centro Ricerche Casaccia, Roma

RT/2008/6/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 CATALIZZATE PER ELETTROLIZZATORI A MEMBRANA POLIMERICA

A. CEMMI, A. POZIO, E. SERRA

## Riassunto

L'attività di ricerca svolta ha riguardato principalmente la messa a punto di una metodologia adatta a produrre membrane polimeriche catalizzate da impiegare negli elettrolizzatori a polimero solido (SPE). E' stato condotto uno studio approfondito sui lavori presenti in letteratura che trattano l'argomento, cercando di individuare la metodologia operativa migliore tra quelle proposte ed ottimizzandone il procedimento.

Le membrane catalizzate a base di platino sono state quindi caratterizzate da un punto di vista morfologico mediante la microscopia elettronica a scansione con sorgente ad emissione di campo (FEG-SEM), che ha fornito informazioni molto dettagliate sulle proprietà dei depositi. La valutazione delle proprietà elettrochimiche è stata condotta, dopo aver individuato le condizioni sperimentali più adatte, con misure di spettroscopia di impedenza (EIS) e con misure di elettrolisi.

**Parole chiave:** Membrane catalizzate, Elettrolizzatori a membrana polimerica.

## Abstract

*A procedure for the preparation of solid polymer electrolyte catalysts has been tested. Noble metal cationic species are chemically reduced within a solid polymer electrolyte. The structure of the precipitates have been investigated by SEM and electrochemical characterization has been carried out by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and by electrolysis measurements.*

*Application to SPE water electrolysis has been performed using Nafion membranes and platinum. The SPE-electrocatalyst composites prepared present electrochemical properties strongly dependent on the thickness of the deposit into the Nafion matrix.*

*These preliminary investigations were devoted to find the optimal operative conditions for water electrolysis.*

**Keywords:** Catalyzed membrane, Solid Polymer Eelectrolyzer.



## INDICE

1. INTRODUZIONE
  
2. PARTE SPERIMENTALE
  - 2.1 Preparazione delle membrane catalizzate
  - 2.2 Caratterizzazioni
    - 2.2.1 Misure di spettroscopia di impedenza (EIS)
    - 2.2.2 Misure di elettrolisi
    - 2.2.3 Studio morfologico
  
3. RISULTATI E DISCUSSIONE
  - 3.1 Ottimizzazione della configurazione di cella
  - 3.2 Membrane catalizzate
  
4. CONCLUSIONI

## BIBLIOGRAFIA



# 1. – INTRODUZIONE

Come è noto, negli elettrolizzatori SPE viene utilizzato come elettrolita una membrana polimerica.

Il fatto di impiegare un elettrolita solido piuttosto che liquido presenta numerosi vantaggi, specialmente rispetto agli elettrolizzatori alcalini, ad oggi i più diffusi sul mercato: maggiore sicurezza ed affidabilità per l'assenza di elettroliti liquidi corrosivi, una notevole compattezza, semplicità progettuale, operativa e di manutenzione, possibilità di lavorare ad elevate densità di corrente [1-5].

Il polimero generalmente usato per la membrana è il Nafion<sup>TM</sup> (sviluppato dalla DuPont Corporation), costituito da una catena fluorurata a cui sono uniti gruppi solfonici (-SO<sub>3</sub>H): una volta saturato con acqua, questo polimero assume proprietà estremamente acide e quindi elevata conducibilità ionica. Questo materiale polimerico inoltre è in grado di sopportare notevoli differenze di pressione (fino a 10 bar) senza danneggiarsi e può essere impiegato a temperature abbastanza elevate (circa 80÷150 °C). Tali proprietà, unite ad un'eccellente stabilità chimica e meccanica e ad una permeabilità ai gas praticamente nulla, lo rendono del tutto adatto per l'applicazione in sistemi SPE compatti (spessori di pochi millimetri) ed energeticamente efficienti.

Tuttavia, aspetti di carattere economico ne limitano al momento la diffusione su larga scala: infatti non solo bisogna tenere in considerazione il costo della membrana di Nafion<sup>TM</sup> (circa 200-300 US\$ al m<sup>2</sup>), ma anche quello dell'elettrocatalizzatore impiegato. Si tratta infatti generalmente di platino, di altri metalli con caratteristiche simili (iridio, rutenio, oro, rodio, palladio...) o di loro leghe, gli unici in grado di resistere alla forte acidità e quindi alla notevole azione corrosiva della membrana di Nafion<sup>TM</sup> [6,7].

Ultimamente sono stati condotti tentativi per individuare un polimero alternativo al Nafion<sup>TM</sup> o modificandone la struttura con l'aggiunta di particolari additivi, ma senza risultati molto soddisfacenti [8].

Un approccio differente alla risoluzione del problema legato agli elevati costi dei materiali consiste nell'impiego di quantità di platino decisamente ridotte (dell'ordine di mgcm<sup>-2</sup>) pur raggiungendo valori di densità di corrente piuttosto elevati (Acm<sup>-2</sup>).

Inoltre, notevole attenzione deve essere rivolta alla struttura degli elettrodi ed al legame esistente tra catalizzatore e membrana, in quanto lo strato catalitico a contatto con il polimero



è soggetto a forti tensioni meccaniche che si verificano durante la formazione e lo svolgimento dei gas [9-11]. Allo stesso tempo, il deposito metallico non deve essere troppo spesso e compatto per non limitare il trasferimento dei prodotti gassosi di elettrolisi.

Durante questi ultimi anni sono stati proposti numerosi metodi per la preparazione dei compositi elettrocatalizzatore-membrana, spesso indicati semplicemente come “membrane catalizzate”.

La General Electric Co. (USA) ha sviluppato una procedura che prevede la deposizione, su entrambi i lati della membrana di Nafion<sup>TM</sup>, di una miscela di catalizzatore in polvere fine e di un legante (ad esempio Teflon), seguita da trattamenti termici ed in pressione [12-17].

Un procedimento differente [18] prevede la deposizione sui lati della membrana di una pasta contenente lo ionomero del nafion e l'elettrocatalizzatore. Mediante un trattamento termico si ottiene un prodotto con un buon rendimento energetico. L'aderenza del deposito non è tuttavia assicurata ed inoltre per la preparazione di tale pasta sono necessari solventi organici che possono avvelenare l'elettrocatalizzatore.

Secondo un'altra procedura, anch'essa oggetto di brevetto [19], la membrana di Nafion<sup>TM</sup>, preventivamente impregnata con un precursore del catalizzatore metallico, viene messa a contatto con due elettrodi, attraverso cui si fa passare corrente. In tal modo il metallo viene ridotto elettrochimicamente a partire dalla superficie di contatto elettrodo-membrana e successivamente anche all'interno di quest'ultima. Poiché però la superficie metallica si viene a creare principalmente a contatto con il catodo, è necessario staccarla da esso prima di poter usare il composito ottenuto, con evidenti rischi di rottura del deposito. Inoltre questo processo implica una perdita di metallo nobile nella zona anodica, dovuta a processi ulteriori di ossidazione, e la possibile formazione di un precipitato metallico nella parte centrale della membrana, con seri problemi dovuti a fenomeni di cortocircuito. Infine, il deposito così ottenuto presenta un'area attiva piuttosto scarsa.

Takenaka ed Torikai hanno sviluppato una procedura nota come “metodo T-T” che consiste [20-22] nel mettere a contatto un lato della membrana con una soluzione di un sale contenente il catione metallico (usualmente  $H_2PtCl_6$ ) e nel procedere quindi alla riduzione dello stesso. In particolare, gli anioni del sale non possono diffondere all'interno della membrana, sia perché il Nafion<sup>TM</sup> è una membrana a scambio cationico sia per motivi sterici, e sono quindi presenti sulla superficie. Il riducente, invece, viene fatto diffondere a partire dal lato opposto della membrana e, dopo averla attraversata, può reagire con il sale metallico

precursore. Anche con tale procedimento non si riesce a garantire una buona aderenza del deposito metallico sulla membrana ed inoltre, per aumentare la rugosità e quindi l'area attiva del deposito, è necessario pretrattare la membrana con bombardamento ionico.

Infine, una procedura molto interessante sviluppata da Durand et al. prevede la precipitazione di depositi metallici molto fini contemporaneamente all'interno e sulla superficie della membrana polimerica, dando luogo ad un composito con caratteristiche elettrochimiche molto buone e notevolmente resistente dal punto di vista meccanico [23, 24]. Inoltre, agendo sulle condizioni sperimentali, è possibile ottenere depositi metallici molto ridotti e localizzati in particolari zone della membrana.

Poiché quindi quest'ultima metodologia è parsa la più promettente e versatile tra quelle descritte, durante l'attività di ricerca svolta sono state prodotte membrane catalizzate basandosi su tale processo.

Rimandando la descrizione dettagliata della preparativa alla Parte Sperimentale, verranno qui di seguito discussi i concetti più significativi riguardanti tale procedura.

Fondamentalmente la metodologia consiste in due passaggi successivi:

1) l'area della membrana polimerica su cui deve essere depositato il catalizzatore viene messa a contatto con una soluzione salina che contiene il precursore del metallo. In tal modo, si verifica un parziale scambio ionico tra il catione metallico e lo ione  $H^+$  presente nella membrana, dando luogo ad una distribuzione del catione metallico non omogenea attraverso la membrana (Fig.1a).

2) si effettua la riduzione (con un opportuno agente riducente, ad esempio sodioboroidruro  $NaBH_4$ ) in modo controllato, al fine di ottenere depositi dello spessore desiderato, ben aderenti al supporto polimerico e localizzati principalmente nelle zone più superficiali (Fig.1b).

Durante il secondo stadio quindi, come evidenziato in figura, si ottiene una distribuzione omogenea dello ione  $Na^+$  per tutto lo spessore della membrana. Questo fenomeno si può spiegare tenendo conto del fatto che, una volta che la membrana preventivamente scambiata con il catione metallico viene messa a contatto con la soluzione riducente, nelle zone più vicine alla superficie inizia ad avvenire la riduzione del catione con formazione di particelle metalliche. Si crea così un gradiente di concentrazione tra il bulk e la superficie della membrana, inducendo un'ulteriore diffusione dei cationi metallici verso le zone superficiali, dove essi saranno ridotti. Per mantenere la condizione di elettroneutralità,

contemporaneamente un flusso di ioni  $\text{Na}^+$  migrerà in verso opposto. Così, quando il processo di riduzione avrà avuto fine, ogni gruppo solfonico del Nafion sarà associato ad uno ione sodio.

Modificando la concentrazione della soluzione riducente è inoltre possibile ottenere depositi più o meno localizzati. In particolare, maggiore sarà la concentrazione, più grande risulterà lo spessore della zona in cui è presente il platino metallico (Fig.2).

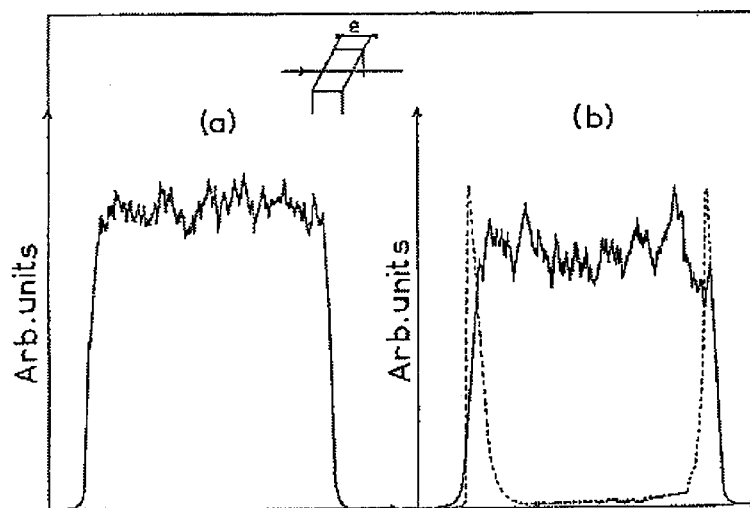


Fig1: Profilo di concentrazione attraverso una membrana di spessore (e).

(a) Membrana di Nafion dopo lo scambio ionico con cationi metallici ( $\text{Pt}^{2+}$ )

(b) Campione (a) in seguito a trattamento riducente con  $\text{NaBH}_4$ .

Linea continua:  $\text{Na}^+$ ; linea tratteggiata: Pt metallico [23].

Per aumentare la quantità di platino depositata è possibile ripetere cicli successivi di scambio ionico e riduzione chimica. Si è osservato però che dopo quattro cicli il profilo di concentrazione tende ad allargarsi e quindi aumenta il rischio di cortocircuito (Fig.3).

Un altro effetto legato ai cicli descritti consiste nella variazione delle dimensioni delle particelle metalliche depositate: dopo un unico ciclo si ottengono dimensioni di circa 5-6 nm, mentre dopo 4 cicli esse aumentano fino a circa 7-8 nm.

La metodologia finora descritta può essere inoltre in parte modificata, per migliorare ulteriormente le proprietà dei compositi membrana-elettrocatalizzatore. Dopo aver ottenuto una membrana catalizzata con metalli meno nobili del platino, si procede ad un nuovo scambio ionico con una soluzione di un precursore del Pt: il catione potrà scambiare solamente con i siti protonici rimasti ancora disponibili, e cioè solo con quelli affacciati al

deposito metallico già presente, dal lato più interno della membrana. A questo punto, invece di ridurre il  $\text{Pt}^{2+}$  per via chimica, si applica un'opportuna differenza di potenziale tra le zone precedentemente catalizzate della membrana. I cationi del metallo nobile verranno così ridotti solo a contatto con il preesistente deposito, quindi all'interno dell'elettrolita polimerico. Si realizza così un composito in cui il metallo nobile, più costoso, è depositato in quantità ridotta ed è in più protetto dalla matrice polimerica, specialmente nel caso di sviluppo di gas durante l'elettrolisi.

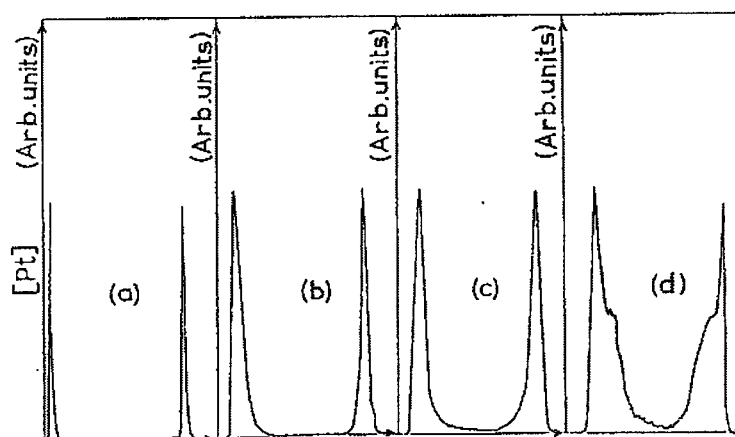


Fig.2: Profilo di concentrazione del platino per membrane impregnate sottoposte a riduzione per 2h, a temperatura ambiente, con soluzione di  $\text{NaBH}_4$ : (a) 1; (b) 15; (c) 40 e (d)  $80 \text{ gL}^{-1}$  [23].

Ricordiamo infine che per realizzare un composito efficiente per gli elettrolizzatori SPE è fondamentale non solo una elevata resistenza meccanica ma anche un ottimo contatto tra i diversi componenti (particelle metalliche e membrana), in modo da assicurare il trasporto elettronico e ionico.

A tale riguardo si devono verificare due condizioni:

- 1) lo strato metallico non deve trovarsi troppo all'interno della membrana, per evitare che il gas debba diffondere attraverso quest'ultima, con conseguente aumento della resistenza;
- 2) il deposito metallico deve essere presente allo stesso tempo non solo all'interno della matrice polimerica (dove agisce come elettrocatalizzatore), ma anche sulla sua superficie esterna, come collettore di corrente.

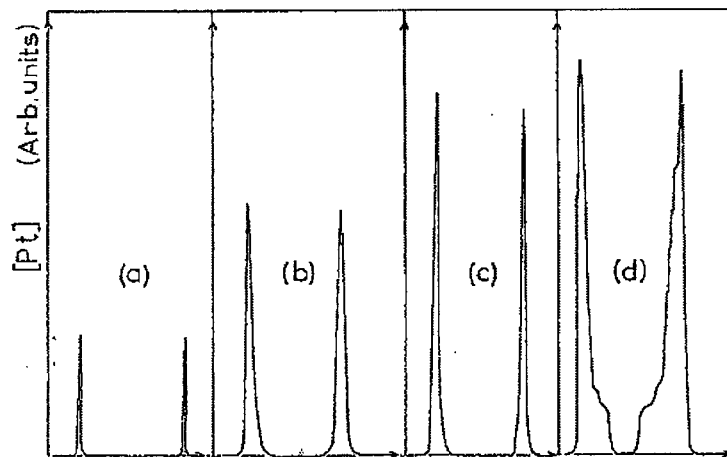


Fig.3: Profilo di concentrazione del platino per membrane impregnate sottoposte a: (a) 1; (b) 2; (c) 3 e (d) 4 cicli di riduzione per 2h, a temperatura ambiente, con soluzione 1 gL<sup>-1</sup> di NaBH<sub>4</sub> [23]

Alla luce di quest'ultima considerazione, possiamo affermare che la metodologia di preparazione descritta soddisfa senz'altro i requisiti richiesti. Da analisi TEM delle membrane catalizzate ottenute, infatti, si osserva chiaramente che la matrice polimerica e le particelle dell'elettrocatalizzatore sono estremamente interconnesse.

Osservando una sezione del composito si possono distinguere tre differenti zone:

- la parte più esterna (spessore di circa 0.2 μm) costituita dal deposito metallico poroso e ben aderente alla superficie polimerica sottostante;
- una regione intermedia (circa 2 μm) in cui sono presenti particelle metalliche sferiche e di diametro compreso tra 5 e qualche decina di nm, in contatto tra loro e con il deposito più esterno. Ciò conferisce al sistema non solo un'eccellente aderenza alla membrana (e quindi la resistenza meccanica richiesta), ma anche una superficie attiva estremamente estesa ed un'elevata efficienza dal punto di vista elettrochimico e di conduzione elettronica;
- una zona più interna (circa 10 μm), verso il bulk della membrana, che è caratterizzata da una bassa densità metallica in termini volumetrici, indice di scarso (se non addirittura inesistente) contatto tra le singole particelle di catalizzatore, del tutto inattive ai fini elettrocatalitici.

## 2. – PARTE SPERIMENTALE

### 2.1 Preparazione delle membrane catalizzate

Sono state utilizzate membrane di Nafion™ 115 e di Nafion™ 117 (Dupont de Nemours) con diametro di 2.4 cm (Area = 4.52 cm<sup>2</sup>). Prima di procedere alla deposizione, sono state purificate secondo le metodologie usualmente impiegate, cioè sottoposte a trattamenti successivi di ebollizione della durata di 1h in soluzione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 5%, in acqua distillata, in soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M e nuovamente in acqua deionizzata.

Il disco di Nafion™ così trattato viene quindi inserito in una cella in vetro a due comparti; la tenuta è assicurata da due anelli in silicone che lasciano libera una porzione di membrana di area pari a 1.76 cm<sup>2</sup>.

In ciascuno dei comparti della cella vengono introdotti simultaneamente 100 mL di una soluzione 0.01M o 0.001M del precursore metallico (nel nostro caso è stato impiegato il sale Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> idrato). La membrana è stata mantenuta in contatto con la soluzione per 5 o 15 minuti, quindi la cella è stata svuotata e lavata con acqua deionizzata per eliminare eventuali tracce del sale.

A questo punto si procede alla riduzione chimica riempiendo gli scomparti della cella con una soluzione di NaBH<sub>4</sub> di concentrazione pari a 3 o a 8 gL<sup>-1</sup>, stabilizzata con NaOH al 10%. Tale processo ha durate variabili, da 30 minuti ad una notte.

Il trattamento termina con un processo di ebollizione per 2h in acido solforico 1M e due trattamenti di 2h ciascuno in acqua deionizzata.

Altri parametri da considerare sono la presenza o meno di agitazione ed il numero di cicli di scambio ionico - riduzione chimica a cui vengono sottoposti i campioni.

In Tab.1 sono riassunte tutte le condizioni operative relative alla preparazione delle sette membrane catalizzate (indicate come M01- M08).

### 2.2 Caratterizzazioni

#### 2.2.1 Misure di spettroscopia di impedenza (EIS)

La spettroscopia di impedenza elettrochimica è una tecnica molto versatile ed adatta per la caratterizzazione di sistemi elettrochimici e dei loro componenti, quali elettrodi, membrane, elettroliti, etc. In particolare questa tecnica fornisce informazioni di tipo cinetico e relative ai fenomeni diffusivi e di trasferimento di carica, oltre che di conducibilità.

Tab.1: Condizioni operative per la preparazione della membrane catalizzate.

MEMBRANE CATALIZZATE	PREPARATIVA	COMMENTO
M01	15' in Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 0,01 M 2 h 20' in NaBH <sub>4</sub> 3 g/l 15' in Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 0,01 M overnight in NaBH <sub>4</sub> 3 g/l	2 step di impregnazione Senza agitazione
M02	15' in Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 0,01 M 2 h 20' in NaBH <sub>4</sub> 8 g/l 15' in Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 0,01 M overnight in NaBH <sub>4</sub> 8 g/l	2 step di impregnazione Con agitazione meccanica
M03	15' in Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 0,01 M 30' in NaBH <sub>4</sub> 8 g/l	1 step di impregnazione Agitazione manuale
M04	5' in Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 0,01 M 30' in NaBH <sub>4</sub> 8 g/l	1 step di impregnazione Agitazione manuale
M05	15' in Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 0,001 M 30' in NaBH <sub>4</sub> 8 g/l 30' in Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 0,001 M 2 h in NaBH <sub>4</sub> 8 g/l	2 step di impregnazione Con agitazione manuale
M07	15' in Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 0,01 M 1 h in NaBH <sub>4</sub> 3 g/l	1 step di impregnazione Senza agitazione
M08	15' in Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 0,01 M 1 h in NaBH <sub>4</sub> 3 g/l	1 step di impregnazione Senza agitazione

Mediante la EIS viene misurata l'impedenza, quantità che misura l'opposizione di un sistema al passaggio di corrente e che, in condizioni d.c., coincide con il valore della resistenza. Si tratta inoltre di una tecnica "transitoria", nel senso che, quando una delle grandezze che determinano lo stato del sistema viene perturbata, il rilassamento ad un nuovo stato stazionario avviene con una velocità dipendente dai parametri (cinetici, di trasporto, etc.) del sistema.

Gli spettri di impedenza possono essere rappresentati mediante i diagrammi di Nyquist, in cui l'intercetta ad alta frequenza (HRF) rappresenta la resistenza ohmica del sistema, mentre il

diametro del semicerchio è legato fondamentale alla resistenza di polarizzazione somma di vari contributi (diffusione, trasferimento di carica).

Le misure di impedenza sono state eseguite mediante un FRA Solartron 1260. La gestione delle misure e l'analisi dei dati sono state effettuate utilizzando il software dedicato della Scribner (USA).

Per le misure è stata utilizzata la cella rappresentata in Fig.4. Il sistema è stato tenuto serrato con una pinza da laboratorio in materiale plastico a  $1.37 - 1.47 \text{ kgcm}^{-2}$ . Tutte le misure sono state condotte in acqua deionizzata alla temperatura di  $25^\circ\text{C}$ .

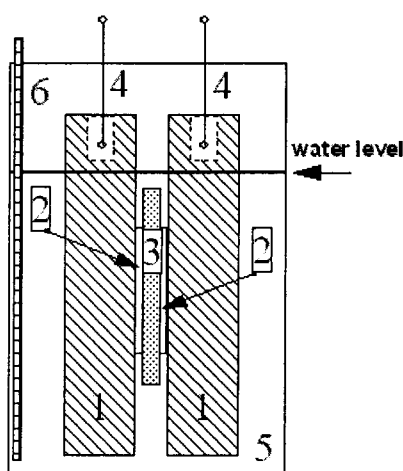


Fig.4: Schema della cella di misura: (1) collettori di corrente in grafite tipo XM9612 SGL (Area= $7.06 \text{ cm}^2$ ); (2) elettrodi; (3) membrana catalizzata; (4) connessioni elettriche; (5) beaker con acqua deionizzata; (6) termocoppia.

Sono state eseguite quindi misure di impedenza a due elettrodi ad OCV, nell'intervallo di frequenza  $100 - 1 \text{ kHz}$ , acquisendo 10 punti /decade, con una tensione sinusoidale AC di  $10 \text{ mV}$ .

Il valore di resistenza misurato  $R_\Omega$  è quello relativo alla resistenza ad alta frequenza, cioè all'intercetta con l'asse  $Z'$  per  $Z''=0$  nel diagramma di Nyquist.

Una volta noto il valore  $R_\Omega$ , è possibile calcolare la resistività  $\rho$  [ $\Omega \text{ cm}$ ] tramite l'equazione:

$$\rho = \frac{R_\Omega \times A}{d} \quad (\text{eq.1})$$



dove  $R_{\Omega}$  [ $\Omega$ ] è la resistenza ad alta frequenza HRF,  $A$  la superficie della matrice catalizzata ( $1.76 \text{ cm}^2$ ) e  $d$  [cm] lo spessore della membrana di Nafion<sup>TM</sup>; la conducibilità  $\lambda$  [ $\text{mS cm}^{-1}$ ] si esprime invece come l'inverso della resistività.

### 2.2.2 *Misure di elettrolisi*

Per ogni campione, dopo aver misurato l'impedenza ad OCV, si eseguono una serie di misure potenziostatiche con potenziali di elettrolisi crescenti da 1.6 a 2.1 V. Ogni polarizzazione dura 120 s e si misura il valore di corrente raggiunto.

Le misure sono state eseguite con un galvanostato Solartron1287.

### 2.2.3 *Studio morfologico*

Per avere informazioni dettagliate sulla morfologia dei depositi di platino è stato impiegato un microscopio a scansione FEG-SEM (LEO mod.1530), caratterizzato da una sorgente ad emissione di campo ad altissima brillantezza, che consente di raggiungere risoluzioni elevatissime anche con basse tensioni di lavoro ( $\approx 1\text{kV}$ ).

Sono state acquisite inoltre anche immagini di sezioni delle membrane catalizzate in cui, attraverso misure di spettroscopia EDX, è stata evidenziata la reale localizzazione delle particelle di platino.

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 3.1 Ottimizzazione della configurazione di cella

Prima di procedere alle misure di tipo elettrochimico, è stato necessario uno studio approfondito per individuare i materiali più adatti da impiegare come collettori di corrente ed elettrodi nella cella descritta in Fig.4.

Per quanto riguarda i collettori di corrente, sono stati provati elementi in grafite tipo XM9612 prodotti dalla SGL, sia piani (GP, plane graphite) che scanalati (GR, ribbed graphite).

Tra i materiali di possibile applicazione come elettrodi, invece, sono stati presi in considerazione: carbon paper (CP SGL - Group), carbon cloth (CC E-Tek), GG200P (Isovolta) ed una rete di platino (RPt).

Per ciascuna delle configurazioni riportate in Tab.2 sono state eseguite sia misure di EIS ad OCV che di elettrolisi, come già descritto nella Parte Sperimentale.

La notazione seguita in tabella per la descrizione dei campioni è la seguente:

*“collettore di corrente/elettrodo/membrana catalizzata/elettrodo/collettore di corrente”.*

La membrana catalizzata in questione è la M01, la cui preparativa è già stata riportata.

Nella stessa Tab.2 sono riportati i valori misurati per le densità di corrente a 2.0 ed a 2.1 V, le temperature a cui sono state effettuate le singole elettrolisi ed infine le resistenze ottenute dalle misure di impedenza.

Tab.2: Configurazioni di cella e relative caratterizzazioni elettrochimiche.

Configurazioni	I /mA cm <sup>-2</sup> @	I /mA cm <sup>-2</sup>	T / °C	R / Ω cm <sup>2</sup>
	2.0V	@ 2.1V		
GR/CP/M01/CP/GR	32.8	71.9	25	1.09
GR/RPt/M01/RPt/GR	48.0	87.8	25	1.46
GR/RPt/M01/RPt/GR	66.3	114.4	50	1.39
GR/RPt/M01/RPt/GR	86.1	148.4	70	1.09
GR/RPt/N115/RPt/GR	1.2	1.9	25	5.98
GR/CC/CP/M01/CP/CC/GR	26.9	60.6	25	1.53
GR/CC/M01/CC/GR	47.0	92.4	25	0.95
GR/CC/M01/CC/GR	64.0	94.6	50	0.92
GR/CC/M01/CC/GR	104.2	121.2	70	1.46
GR/GG200P/M01/GG200P/GR	25.5	46.8	25	1.71

Come si può osservare, la configurazione che permette di ottenere i migliori risultati sia in termini di resistenza che di densità di corrente ottenuta risulta essere quella in cui si utilizzano come collettori di corrente i piatti di grafite piani e come elettrodi i dischi di carbon cloth.

Tale configurazione sarà quindi quella impiegata per effettuare le misure elettrochimiche sugli altri campioni compositi preparati.

### 3.2 Membrane catalizzate

In Fig.5 è riportato il diagramma di Nyquist relativo al sistema GP/CC/M01/CC/GP a 25°C, 50°C e 70°C acquisito a OCV ed in Fig.6 sono riportate le curve di elettrolisi per la stessa configurazione alle temperature indicate.

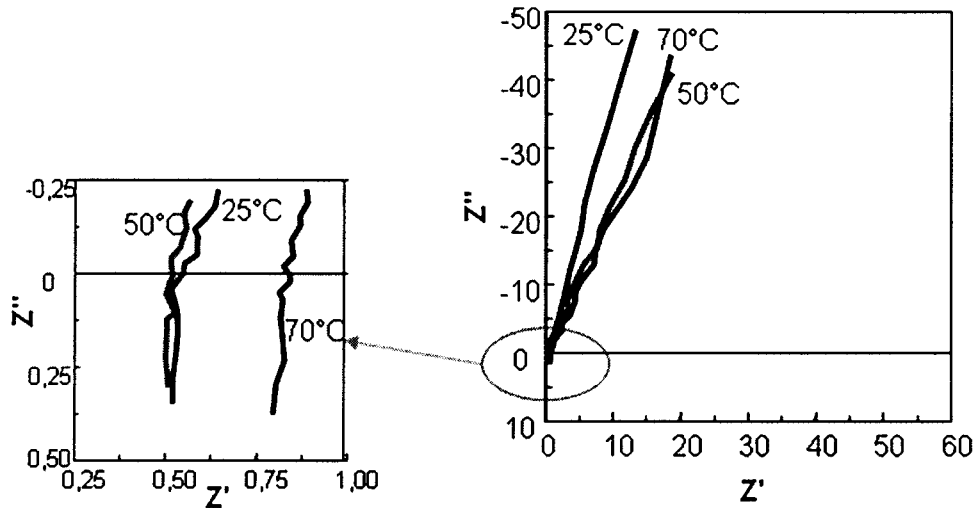


Fig.5: Diagramma di Nyquist per la configurazione di cella GP/CC/M01/CC/GP a 25°C, 50°C e 70°C a OCV.

Lo spettro di impedenza non presenta la classica forma a semicerchio in quanto si tratta di misure eseguite ad OCV.

Come atteso, è evidente dalla curva di elettrolisi che un aumento della temperatura provoca un miglioramento delle prestazioni, in termini di densità di corrente ottenuta a parità di tensione applicata.

In Tab.3 sono riportati i risultati delle misure elettrochimiche effettuate sulle membrane catalizzate preparate.

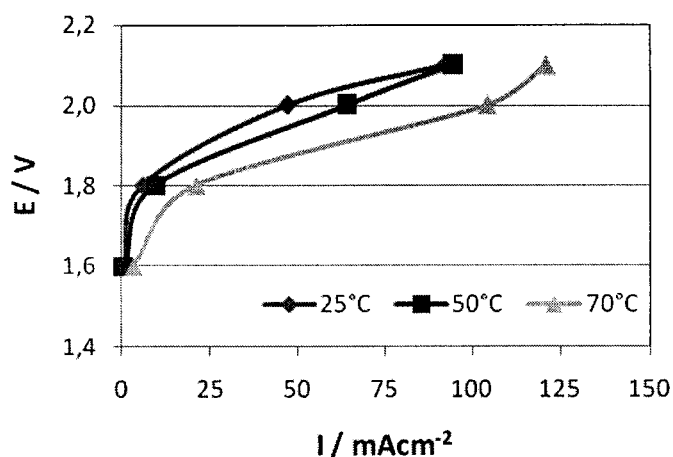


Fig.6: Curva di elettrolisi relativa al sistema GP/CC/M01/CC/GP a 25°C, 50°C e 70°C.

Tab.3: Valori di HRF e di densità di corrente a 2.0 V per i sistemi indicati.

MEMBRANE CATALIZZATE	SISTEMA	HRF / $\Omega$ cm <sup>-2</sup>	I @ 2 V /mA cm <sup>-2</sup>
M01	CC/Pt/Nafion115/Pt/CC	0,95	47,0
M02	CC/Pt/Nafion117/Pt/CC	4,38	0,72
M03	CC/Pt/Nafion117/Pt/CC	3,34	4,15
M04	CC/Pt/Nafion117/Pt/CC	2,97	1,56
M05	CC/Pt/Nafion115/Pt/CC	5,28	1,41
M07	CC/Pt/Nafion117/Pt/CC	1,67	29,30
M08	CC/Pt/Nafion115/Pt/CC	1,04	24,58

Si può osservare chiaramente che non tutti i composti platino - Nafion™ hanno fornito risultati soddisfacenti: i campioni migliori risultano essere l'M01, l'M07 ed infine l'M08.

Le curve di elettrolisi relative, acquisite alla temperatura di 25°C, sono riportate in Fig.7, mentre in Fig.8 sono riportati gli spettri di impedenza dei campioni M07 e M08 registrati ad una tensione di 2 V.

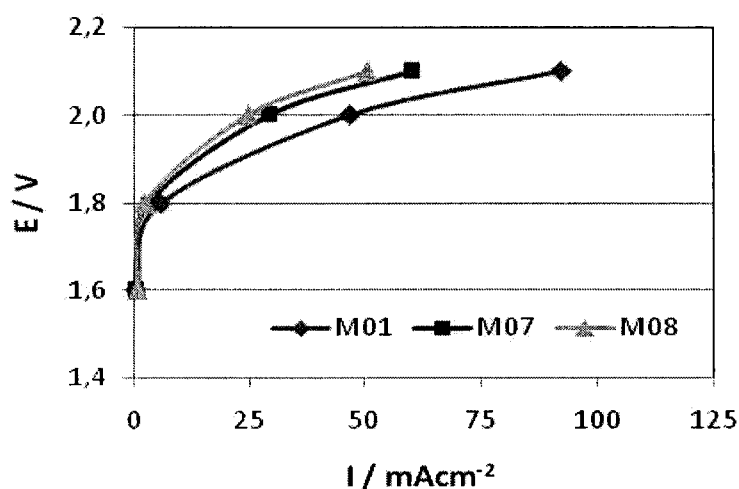


Fig.7: Curve di elettrolisi a 25°C per i campioni M01, M07 e M08.

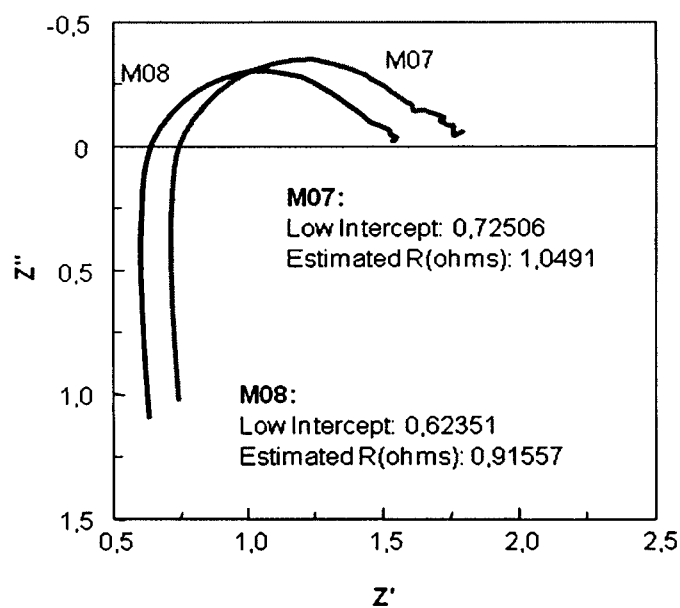


Fig.8: Diagrammi di Nyquist a 2.0 V per i campioni M07 ed M08.

A differenza dello spettro riportato in precedenza (Fig.5) è chiaramente visibile la caratteristica forma a semicerchio, in quanto in questo caso lo spettro non è stato acquisito a OCV, bensì applicando una tensione al sistema.

Per il campione M07 (depositato su membrana di Nafion™ 117) si ricava un valore di conducibilità  $\lambda$  di 4.25 mS cm<sup>-1</sup> contro un valore compreso tra 50 e 60 mS cm<sup>-1</sup> per il Nafion™ 117 a 25°C e con R.H. 100%.

Il differente comportamento elettrochimico dei depositi può essere spiegato tenendo conto di vari fattori: il tipo di membrana di Nafion™ su cui è stato depositato il platino, lo spessore e la morfologia dello strato metallico, le procedure di preparazione.

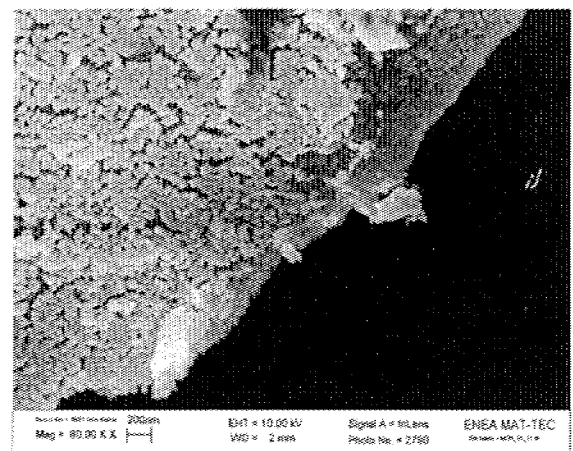
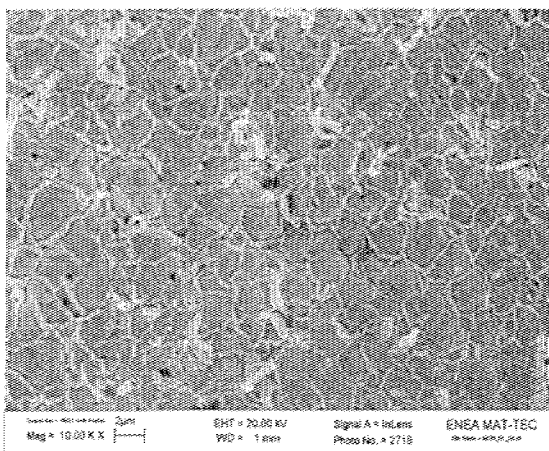
Infatti, come è stato spiegato nell'introduzione, la quantità di platino presente, la sua distribuzione all'interno e sulla superficie della membrana, il fattore di rugosità, la compattezza e la porosità del deposito giocano un ruolo fondamentale sulle prestazioni di tali sistemi.

A tal proposito, l'analisi morfologica tramite le immagini FEG-SEM ha chiarito molti dubbi sulle motivazioni del migliore o peggiore funzionamento delle membrane catalizzate in esame.

In Fig.9 e 11 sono mostrate le immagini FEG-SEM a 10KX, 80KX e 250KX ingrandimenti rispettivamente dei campioni M01 e M07, mentre in Fig.10 quelle del campione M02 a 10KX e 80KX.

Sono evidenti notevoli differenze: mentre per i campioni M01 e M07 la superficie è caratterizzata dalla presenza di crepe e cavità, il campione M02 presenta una struttura molto più omogenea e compatta, senza discontinuità.

Ciò rispecchia il comportamento elettrochimico dei depositi in quanto, come già osservato, i migliori risultati si sono ottenuti proprio con le membrane catalizzate M01 e M07, in cui la presenza di fratture superficiali permette una migliore circolazione dei reagenti e dei prodotti di reazione. La struttura più compatta, invece, causa un notevole aumento della resistenza e quindi una bassa efficienza di elettrolisi.



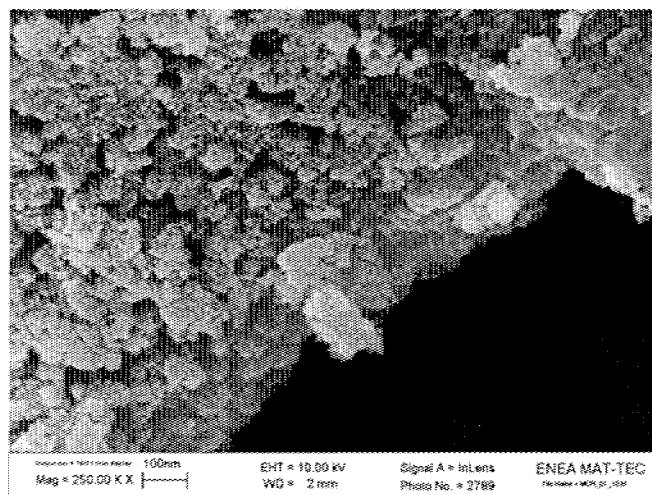


Fig.9: Immagini FEG-SEM del campione M01 a 10kX, 80kX e 250kX.

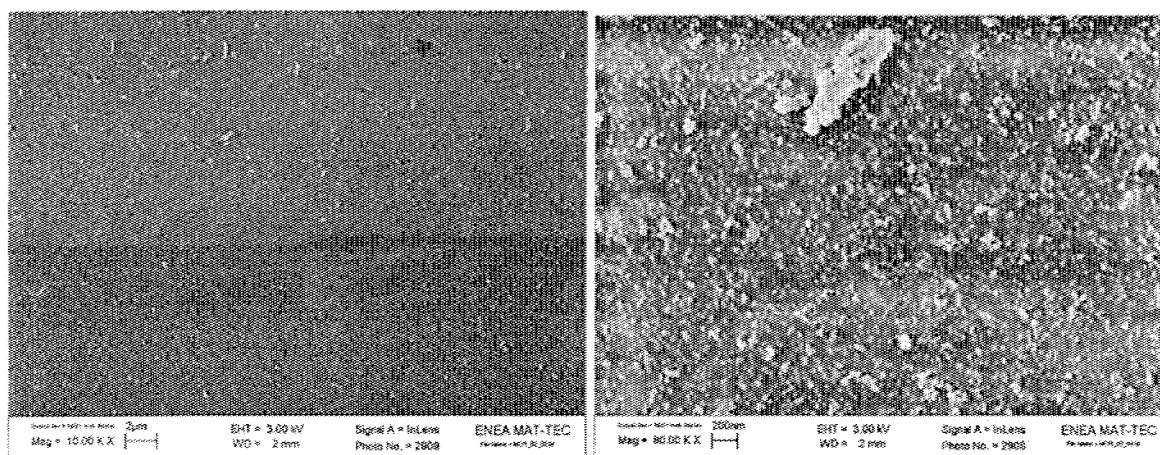


Fig.10: Immagini FEG-SEM del campione M02 a 10kX, 80kX.

Infine, in Fig.12 è riportata un'immagine SEM a 750X della sezione della membrana catalizzata M01 assieme ai risultati dell'analisi EDX, in cui si evidenzia la distribuzione degli atomi di fluoro (presenti nella struttura del Nafion<sup>TM</sup>) e di platino.

L'analisi EDX conferma che il metodo di preparazione seguito permette di localizzare il platino depositato in zone ben precise e limitate della matrice polimerica. Nell'immagine ingrandita si individua la membrana (spessore di circa 120  $\mu\text{m}$ ) e i depositi metallici compresi tra i 10 ed i 20  $\mu\text{m}$  sulle superfici esterne.

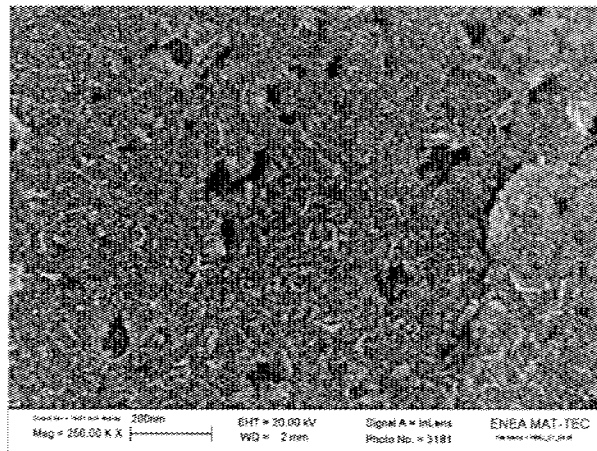
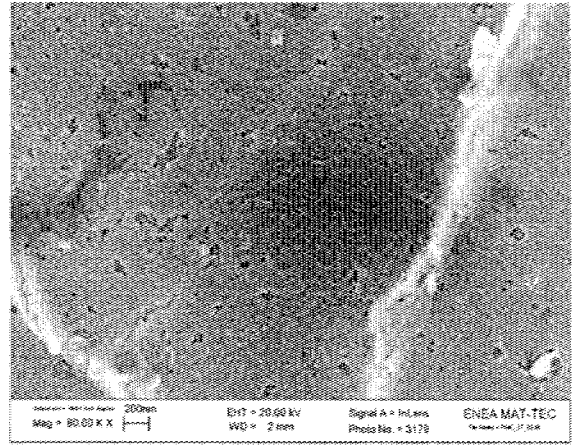
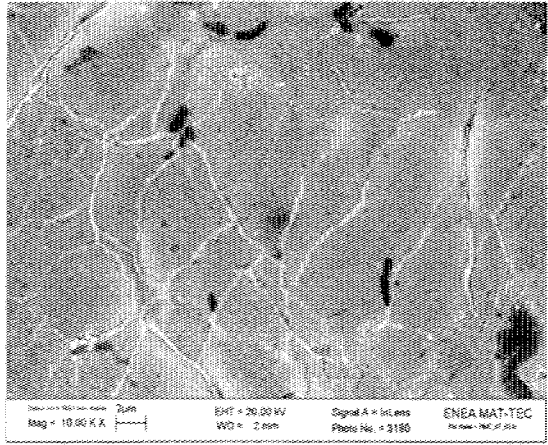


Fig.11: Immagini FEG-SEM del campione M07 a 10kX, 80kX e 250kX.



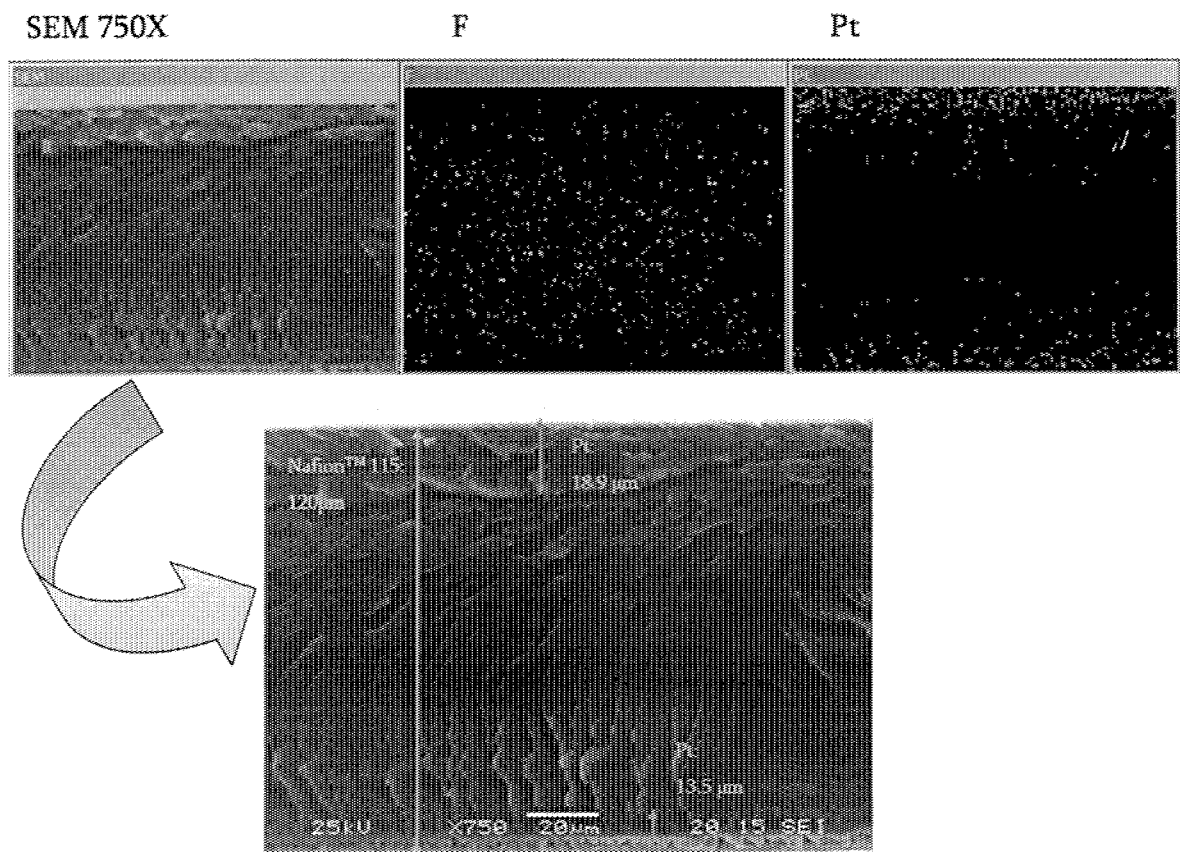


Fig.12: Analisi EDX ed immagine SEM a 750X della sezione della membrana catalizzata M01.

## 4 – CONCLUSIONI

Nell'ambito dell'attività di ricerca svolta, sono stati preparati materiali compositi costituiti da una matrice polimerica catalizzata con platino.

Questi sistemi trovano applicazione nella generazione di ossigeno ed idrogeno da elettrolisi dell'acqua con elettrolizzatori a polimero solido (SPE).

La metodologia di preparazione seguita prevede un processo di scambio ionico tra il catione (contenente il metallo da depositare) del sale precursore e gli ioni  $H^+$  presenti nella membrana polimerica di Nafion™ (Du Pont De Nemour), seguito da un processo di riduzione chimica *in situ*, effettuato mettendo a contatto la membrana con una soluzione di sodioboridruro ( $NaBH_4$ ).

Si tratta di un processo operativamente semplice poichè non prevede condizioni di pressione e temperatura particolari (si opera a temperatura ambiente ed a pressione atmosferica).

Si ottengono così compositi in cui lo strato metallico è ben aderente al substrato polimerico, con evidenti vantaggi per quanto riguarda la resistenza meccanica in condizioni di svolgimento di gas, prodotti durante i processi elettrolitici.

Le misure di elettrolisi e di spettroscopia di impedenza (EIS) condotte hanno messo in evidenza discrete proprietà elettrochimiche anche se è necessario aumentare l'efficienza energetica dei compositi in termini di densità di corrente ottenuta.

Inoltre, mediante l'acquisizione di immagini FEG – SEM, le membrane catalizzate sono state caratterizzate dal punto di vista morfologico. Si è notata una stretta correlazione tra il metodo di preparazione e la quantità di platino depositata con le proprietà di compattezza ed omogeneità del deposito metallico.

In particolare, si è osservato che in tutti i campioni la membrana polimerica e le particelle di platino sono strettamente interconnesse, in modo da garantire una buona continuità elettronica, ed inoltre i depositi caratterizzati da crepe superficiali presentano i migliori risultati, in quanto facilitano il passaggio dei prodotti di reazione.

I compositi quindi svolgono il doppio ruolo di collettore di corrente (in cui è coinvolto lo strato di platino più esterno) e di elettrocatalizzatore (azione svolta dalle particelle localizzate nella parte più interna della membrana).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] P.W.T. Lu and S.Srinivasan, *J. Appl. Electrochem.*, **9** (1979) 269.
- [2] S.Stucki and R.Muller, 'Proceedings of the 3<sup>rd</sup> World Hydrogen Energy Conference (WHEC)', Tokyo, Japan (1980) Vol.4, p.1799.
- [3] H.Takenaka, E.Torikai, Y.Kawami and N.Wakabayashi, *Int. J. Hydrogen Energy* **7** (1982) 397.
- [4] R.S.Yeo, in 'Perfluorinated Ionomer Membranes' (ed. by A.Eisenberg and H.L.Yeager), ACS Symposium Series 180 (1982) p.453.
- [5] M.Donner et al., 'Proceedings of the 4<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference (WHEC)', Pasadena, California, USA (1982) Vol.1, p.117.
- [6] S.A.Grigor'ev, V.I.Porembskii, V.N.Fateev, "Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy", *Int. J. Hydrogen Energy* **31** (2006) 171-175.
- [7] P.Millet, M.Pineri, R.Durand, *J. Appl. Electrochem.* **19** 162 (1989).
- [8] J-H.Park et al., *Electrochim. Acta*, **50** (2004) 769-775.
- [9] A.Katayama-Akamata et al., *Electrochim. Acta*, **28** (1983) 777.
- [10] H.Kita et al., *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 1721.
- [11] H.Nakajima et al., *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 791.
- [12] W.A.Titterington et al., 'Ext. Abs.', ECS Fall Meeting, New York (1974) 576.
- [13] L.J.Nuttal, 'Proceedings of the 1<sup>st</sup> WHEC', Miami Beach, Florida, USA (1976) p.6B-21.
- [14] L.J.Nuttal, J.H.Russel, 'Proceedings of the 2<sup>nd</sup> WHEC', Zurich, Switzerland,(1978) Vol.1 p.391.
- [15] J.H.Russel, 'Proceedings of the 3<sup>rd</sup> WHEC', Tokyo, Japan (1980) Vol.1, p.3.
- [16] R.J.Lawrence et al., US Patent 4,272,353,9 June (1981).
- [17] A.B.La Conti et al., 'Proceedings of the Symposium on Ion Exchange, Transport and Interfacial Properties', The Electrochemical Society, (1981) p.318.
- [18] EU Patent no.0 120 212.
- [19] US Patent no.4,326,930.
- [20] H.Takenaka, E.Torikai, Kokai Tokyo Koho (Japan Patent) 55,38934 (1980).
- [21] P. Millet, R. Durand, M. Pineri, *J. Hydrogen Energy*, **15** (1990) 245.

- [22] J.S. Do, W.B. Chang, *Sens. Actuators B* 72 (2001) 101.
- [23] P. Millet, R. Durand, M. Pineri, *J. of Appl. Electrochem.*, **19** (1989) 162.
- [24] P. Millet, R. Durand, T. Alleau, *J. of Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 322.

Edito dall' **ENEA**  
Funzione Centrale Relazioni Esterne  
Unità Comunicazione

Lungotevere Thaon di Revel, 76 - 00196 Roma

[www.enea.it](http://www.enea.it)

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - CR Frascati

Finito di stampare nel mese di marzo 2008