

**Attività svolta dal dottor Gabriele Clarizia
nell'ambito del programma "Short-Term Mobility 2007"**

Polymer membranes for application in fuel cells

L'attività di ricerca in oggetto ha avuto luogo presso il *Fuel Cells and Polymer Membranes Laboratory, Drexel University, Philadelphia, Pennsylvania (USA)* sotto la direzione del prof. Yossef A. Elabd ed è stata finalizzata alla caratterizzazione di membrane polimeriche sia commerciali, sia preparate in laboratorio per un loro impiego in celle a combustibile.

La comprensione dei principali aspetti distintivi di questa tecnologia è stato un presupposto fondamentale alla realizzazione del presente studio.

Campioni rappresentativi di membrane in polietersolfone (SPES) e polietereeterchetone (SPEEK-WC) solfonati presso i laboratori dell'Istituto per la Tecnologia delle Membrane (ITM-CNR) e l'Università della Calabria in collaborazione con il dottor Angelo Regina sono stati sottoposti ad una serie di esperimenti al fine di valutare le loro proprietà di conducibilità protonica e di permeabilità al metanolo, discriminanti per una loro applicazione in celle a combustibile, e confrontandole con quelle del Nafion[®] 117 prodotto dalla DuPont e assunto come materiale di riferimento.

Adoperando due differenti tecniche a partire dalle membrane aventi le migliori proprietà sono state preparate con successo *membrane electrode assemblies* (MEAs) che sono state utilizzate con buoni risultati in celle a combustibile.

Sulle membrane e sui dispositivi preparati ed utilizzati in celle a combustibile alimentate con idrogeno e/o con metanolo a differenti condizioni di esercizio sono state condotte anche analisi di tipo microscopico mediante microscopia a scansione (SEM) che hanno consentito di osservare eventuali modificazioni morfologiche intervenute negli stessi a seguito del loro impiego e di valutare la qualità dei trattamenti effettuati.

La stretta collaborazione con alcuni dottorandi della Drexel University ha altresì rappresentato un efficace mezzo di apprendimento delle specifiche metodologie di preparazione e quindi di caratterizzazione di dispositivi per celle a combustibile, consentendo anche un estremamente proficuo scambio di esperienze e conoscenze di laboratorio.

Ugualmente importante è risultato il proposito di avviare una collaborazione tra ITM-CNR e Drexel University nello studio di materiali polimerici con proprietà adatte ad un loro impiego in celle a combustibile sulla base dei risultati ottenuti nel corso della permanenza dello scrivente presso la Drexel University.

Background sulle celle a combustibile

In una logica di sviluppo eco-sostenibile, la crescente richiesta di energia in molti settori industriali richiede il concepimento di sistemi di produzione e di utilizzazione più efficienti. La necessità di sviluppare tecnologie alternative risponde anche all'esigenza di ridurre la dipendenza energetica da nazioni caratterizzate da instabilità politica, di diversificazione delle fonti e di riduzione delle emissioni inquinanti. In quest'ambito le celle a combustibile sono un campo di ricerca attraente in quanto esse rappresentano un'alternativa innovativa e più efficiente agli attuali sistemi produttivi, con l'uso di combustibili rinnovabili e a più basso impatto ambientale [Song, 2002].

Per cella a combustibile (*fuel cell*) si intende un dispositivo capace di generare, direttamente a partire da sostanze reagenti (es. H_2 e O_2), una forza elettromotrice per mezzo di una reazione elettrochimica anziché attraverso un processo di conversione dell'energia, come accade nei generatori elettrici mossi da macchine a combustione interna. L'assenza di processi di combustione, con i relativi limiti di efficienza imposti dal II principio della termodinamica, e di parti in movimento determina un livello di efficienza che si può conseguire, in condizioni ideali, estremamente elevato.

Da un punto di vista strutturale il cuore di una cella a combustibile è costituito di tre elementi principali posti a contatto: l'anodo e il catodo, che rappresentano gli elettrodi, e la membrana che agisce da elettrolita separandoli e favorendo il passaggio degli ioni. L'erogazione di energia elettrica prosegue finché la cella viene alimentata con il combustibile all'anodo e con il comburente al catodo.

Se si fa riferimento alle celle a combustibile ad elettrolita polimerico (*polymer electrolyte membrane or proton exchange membrane fuel cell, PEMFC*) e a quelle con alimentazione diretta con metanolo (*direct methanol fuel cell, DMFC*), che rappresentano i dispositivi più largamente studiati e con maggiori possibilità di affermazione industriale, il meccanismo di funzionamento è presto descritto.

All'anodo si realizza la decomposizione catalitica del combustibile con generazione di protoni ed elettroni. I protoni attraversano l'elettrolita (membrana) e raggiungono il catodo dove reagiscono con l'ossigeno dell'aria e con gli elettroni pervenuti al catodo attraverso un circuito esterno con la generazione di una corrente elettrica che alimenta una utenza. In questo modo al catodo, nel caso di celle a combustibile alimentate ad idrogeno (H_2 -FC), si ha la formazione di acqua come unico prodotto di reazione. Uno schema semplificato di una H_2 -FC è rappresentato in figura 1.

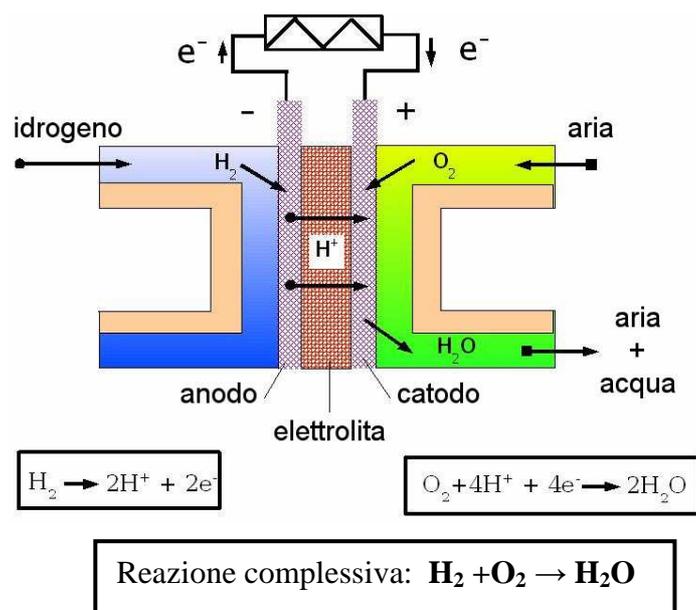


Figura 1. Schema di funzionamento di una cella a combustibile alimentata con idrogeno.

Malgrado la semplicità costruttiva, testimoniata dai primi dispositivi elaborati da W.R. Grove a metà del XIX secolo, e gli indubbi vantaggi di un'estrema varietà di potenza installabile, di un'elevata efficienza energetica e di una ridotta rumorosità, sussistono delle problematiche ancora irrisolte.

La scelta del tipo di combustibile è vincolata dalla necessità di ionizzare le sue molecole con una bassa energia di attivazione per renderne rapida la reazione e pratico l'uso. Come conseguenza la scelta ideale ricade sull'idrogeno, molecola estremamente semplice da dissociare, e su pochi altri combustibili liquidi (es. metanolo, etanolo), comunque più difficilmente ionizzabili, mentre come comburente l'ossigeno dell'aria è la soluzione obbligata per la sua disponibilità e perché dà luogo ad un prodotto innocuo come l'acqua.

Il principale ostacolo all'impiego dell'idrogeno, oltre ai gravosi costi di produzione, è legato al suo stoccaggio. L'immagazzinamento ad elevate pressioni (> 200 bar), o a temperature estremamente basse (~ 20 K) o ancora in dispositivi "sponge-type" a base di idruri metallici o *carbon nanotubes* sono le principali tecniche studiate. Bisogna rilevare, comunque, che nessuna di queste, al momento, risulta del tutto risolutiva.

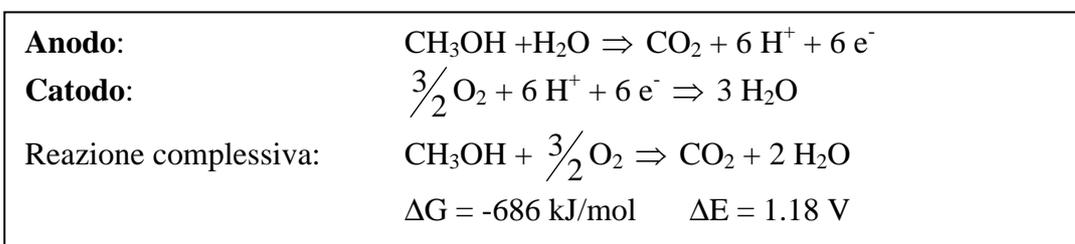
Un altro problema da considerare, di natura squisitamente tecnica, è l'allagamento (*flooding*) degli elettrodi che impedisce ai reagenti di raggiungere i siti catalitici. Esso è legato ad un accumulo di acqua che si realizza nei due compartimenti della cella. D'altro canto l'evaporazione dell'acqua, che si verifica per effetto di un cattivo raffreddamento della cella o qualora si operi ad elevata temperatura per aumentare la cinetica di reazione, determina la disidratazione della membrana con

una significativa riduzione della sua conducibilità protonica fortemente influenzata proprio dalla presenza di acqua.

La ricerca di materiali capaci di conservare una buona conducibilità protonica (> 0.01 S/cm) a temperature più elevate di quelle convenzionali utilizzate, per esempio, con il Nafion (80 °C) rappresenta un aspetto importante, anche perché in queste condizioni la tolleranza del CO da parte dei catalizzatori in platino risulta sensibilmente maggiore (da pochi ppm a qualche %). Per ovviare a quest'ultimo problema anche l'impiego di leghe a base di Pt costituisce un potenziale rimedio all'avvelenamento del catalizzatore.

Le celle a combustibile ad alimentazione diretta con metanolo (*DMFC*) sono un'alternativa praticabile all'uso diretto di idrogeno come combustibile.

Le reazioni coinvolte in questi dispositivi sono le seguenti:



Benché il metanolo presenti una minore reattività rispetto all'idrogeno e un'efficienza inferiore di circa 10%, esso si fa preferire per il basso costo e la facilità di stoccaggio e maneggio. Rispetto ad altri combustibili liquidi aventi una maggiore densità energetica, il metanolo può essere usato direttamente senza l'ausilio di un'unità di *reforming*, con relativo sistema di purificazione dal CO e con basso impatto ambientale. Il maggiore inconveniente delle *DMFC* è il fenomeno del *cross-over*, per cui il metanolo permea attraverso la membrana e reagisce direttamente al catodo con il comburente (reazione di ossidazione) determinando una caduta dell'efficienza del processo (la membrana non separa i due ambienti reattivi). Attualmente le *DMFC* sono sviluppate principalmente per l'uso in piccole applicazioni portatili quali telefoni cellulari e *laptops*, in quanto offrono il vantaggio di un più facile immagazzinamento dell'energia [F. Barbir, 2005].

Dettaglio dell'attività sperimentate realizzata

Il Nafion[®] 117, sotto forma di fogli piani, è stato utilizzato come materiale di riferimento e poi di confronto. Esso è il materiale di gran lunga più largamente applicato nelle *fuel cells*. E' stata seguita una procedura di purificazione del materiale in accordo a quanto suggerito in letteratura [Wilson *et al.*, 1992]. Campioni di Nafion[®] 117 non purificato sono stati utilizzati come termini di paragone nella valutazione delle proprietà di trasporto.

Il polietersolfone (PES) e un polietereeterchetone modificato (PEEK-WC) sono stati studiati quali polimeri alternativi al Nafion[®] 117. Questi polimeri sono stati sottoposti a solfonazione, poiché considerati tal quali non posseggono un'elevata conducibilità protonica, che rappresenta il principale requisito per un impiego proficuo nelle celle a combustibile. Questa pratica, condotta in accordo a quanto suggerito in letteratura [Li, 2005; Kaliaguine, 2003], è finalizzata ad introdurre gruppi SO₃H capaci di promuovere il trasporto dei protoni. Per studiare come la solfonazione incida sulle proprietà dei materiali, il trattamento è stato protratto per diversi tempi e con differenti concentrazioni di acido. In aggiunta nelle membrane a base di PES solfonato (SPES) sono state disperse delle zeoliti, allo scopo di aumentare la capacità di immagazzinare acqua piuttosto che per incrementarne direttamente la conducibilità protonica.

Purificazione del Nafion[®] 117

Il protocollo seguito per la purificazione del Nafion[®] 117, mutuato dalla letteratura [Wilson *et al.*, 1992], si è articolato nelle seguenti fasi:

1. I campioni di membrana sono stati fatti bollire in acqua ossigenata al 3% in peso per un'ora al fine di rimuovere impurità di natura organica;
2. successivamente gli stessi sono stati posti per un'ora in acqua deionizzata portata ad ebollizione;
3. quindi sono stati mantenuti per un'ora in una soluzione 1 M di acido solforico portata ad ebollizione allo scopo di rimuovere le impurità metalliche;
4. infine i campioni sono stati lavati sempre sotto agitazione in un recipiente di vetro *pyrex* contenente acqua deionizzata per un ulteriore periodo di un'ora.

Sui campioni di Nafion[®] 117, di SPES e di PEEK-WC solfonato in diverse condizioni (SPEEK-WC), sono state misurate la conducibilità protonica e la permeabilità al metanolo; successivamente, le membrane con le proprietà più interessanti sono state montate in una cella a combustibile alimentata con idrogeno (H₂-FC) e poi con metanolo (DMFC). Queste misure hanno richiesto specifici protocolli di preparazione.

Misure di conducibilità protonica

Come discusso in precedenza, il principale requisito che le membrane debbono possedere per poter essere utilizzate proficuamente in una cella a combustibile è la capacità di lasciarsi attraversare in misura significativa dai protoni. A tal fine, sono state condotte alla temperatura di 25 °C diverse misure di conducibilità protonica lungo lo spessore dei diversi campioni di membrana con un misuratore di impedenza (*Solartron SI 1260 impedance/gain phase analyser*) che utilizza un SI 1287 come interfaccia elettrochimico. Il *software* di acquisizione ed elaborazione dati è *z-plot*.

L'intervallo di frequenze investigato è risultato compreso tra 10 MHz e 100 Hz.

La cella di misura è in Teflon, internamente filettata, e provvista di due elettrodi in acciaio. Il campione è posto a contatto con un elettrodo fuoriuscente dalla parte inferiore della cella e successivamente accostato all'altro elettrodo avvitando le due parti della cella tra di loro. La cella viene quindi collegata al carico esterno mediante opportuni morsetti connessi allo strumento di analisi.

I campioni sono stati analizzati a secco (*dry samples*) e dopo averli mantenuti in acqua per almeno 24 ore (*wet samples*).

Come ci si attendeva, i campioni in stato umido hanno mostrato valori di conducibilità protonica più elevati rispetto ai medesimi asciutti.

I campioni preparati disperdendo una zeolite all'interno della matrice polimerica (SPES) non hanno mostrato valori di conducibilità protonica significativamente differenti rispetto a quelli in solo polimero in entrambe le condizioni di asciutto e bagnato.

Alcuni dati rappresentativi sono riportati in forma di grafici (*Nyquist plots*) e tabelle.

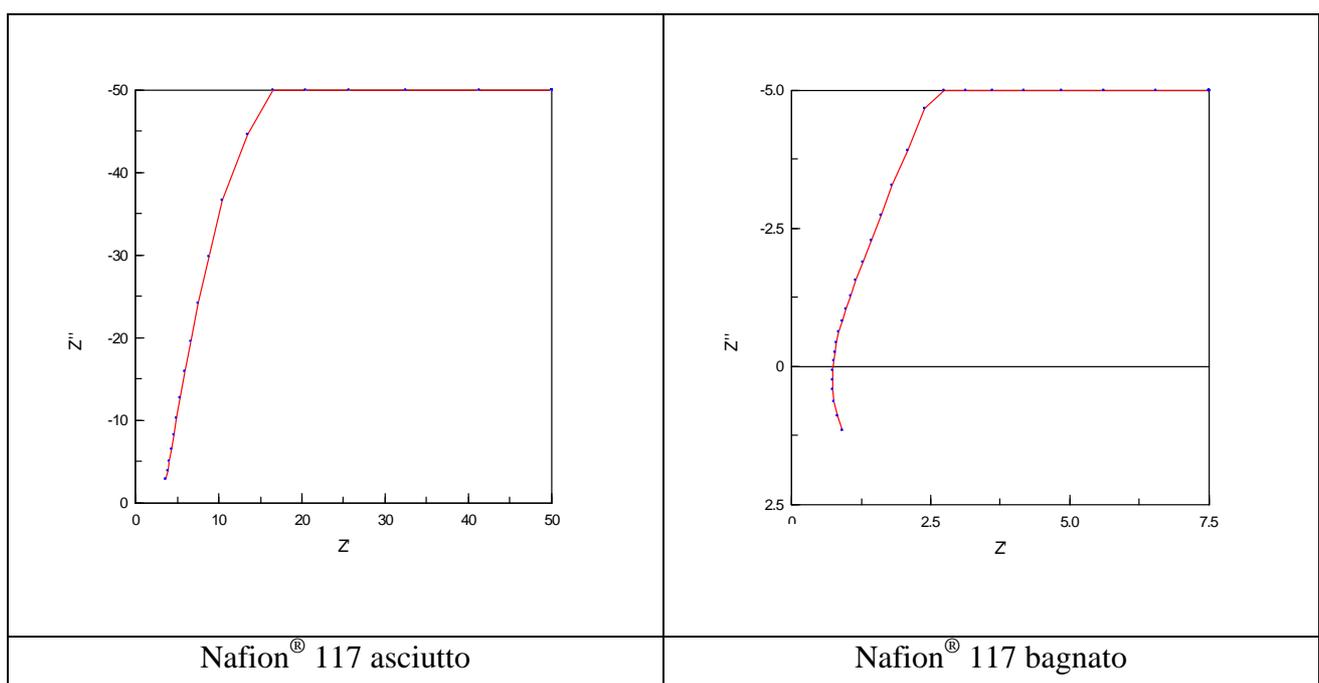


Figura 2. Diagrammi di impedenza per un campione di Nafion® 117 in stato asciutto e bagnato.

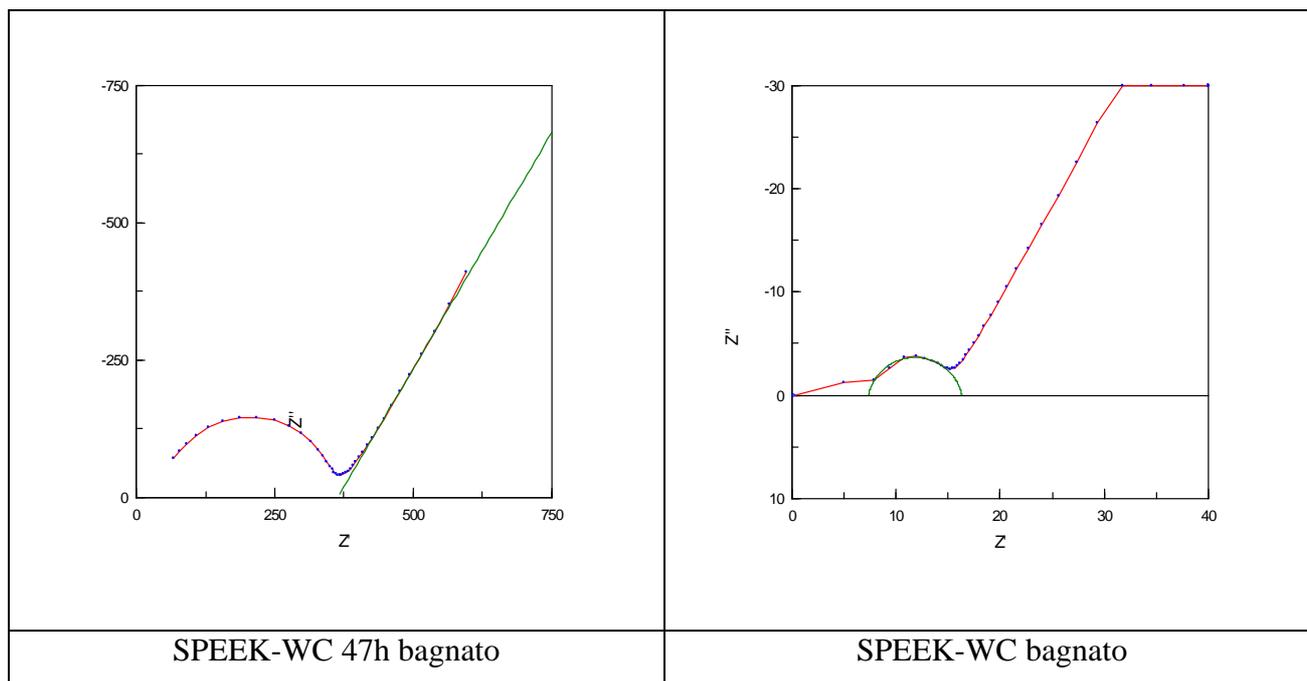


Figura 3. Diagrammi di impedenza per due campioni di SPEEK-WC a diverso grado di solfonazione entrambi in stato bagnato.

Tabella 1. Conducibilità protonica misurata in condizioni di asciutto e bagnato attraverso membrane a base di polimeri differenti e sottoposte a diversi livelli di solfonazione.

Conducibilità protonica, S/cm					
<i>Stato\sample</i>	Nafion® 117	SPES-NaX	SPEEK-WC	SPEEK-WC 40h	SPEEK-WC 47h
<i>dry</i>	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$< 10^{-9}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-8}$	$< 10^{-9}$
<i>wet</i>	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$

E' possibile rilevare come i campioni di Nafion® 117 presentino le migliori caratteristiche in entrambi gli stati. Alcuni campioni a base di SPES e SPEEK-WC nello stato asciutto si sono dimostrati così poco conduttivi che è stato possibile stimarne solo orientativamente il valore di conducibilità. Comunque le membrane in SPES e SPEEK-WC mostrano i più significativi incrementi della conducibilità protonica passando dallo stato asciutto a quello umido. Una possibile spiegazione può essere trovata nella tendenza del Nafion® 117 ad assorbire più rapidamente acqua nelle condizioni ambiente al momento della preparazione del campione per l'esperimento rispetto agli altri polimeri considerati in questo studio.

Misure di permeabilità al metanolo

Altro requisito importante affinché un materiale possa essere impiegato in una *DMFC* sono le sue proprietà di barriera nei confronti della permeazione del metanolo (MeOH). Quanto più è bassa la velocità di passaggio del metanolo attraverso il film, tanto più è ridotto il fenomeno del *cross-over* che abbatte le prestazioni del sistema.

Le prove di permeazione con il metanolo sono state condotte utilizzando una cella in *pyrex* (Perm Gear) con due vani distinti, ciascuno di volume pari a 3.4 mL separati dalla membrana di interesse. Nel vano di alimentazione è posta una soluzione acquosa di MeOH, mentre in quello del permeato si pone dell'acqua deionizzata. Le concentrazioni scelte per il MeOH sono state 2 M, 4 M e 16 M e la permeazione del MeOH è stata valutata mediante analisi FT-IR, dopo opportuna sottrazione del *background*.

Lo strumento impiegato per la misura della concentrazione è un FT-IR Nicolet 6700 della Thermo Electron Co.

In figura 4 è riportato uno schema dell'unità completa utilizzata per le misure di permeabilità [Elabd *et al.*, 2003].

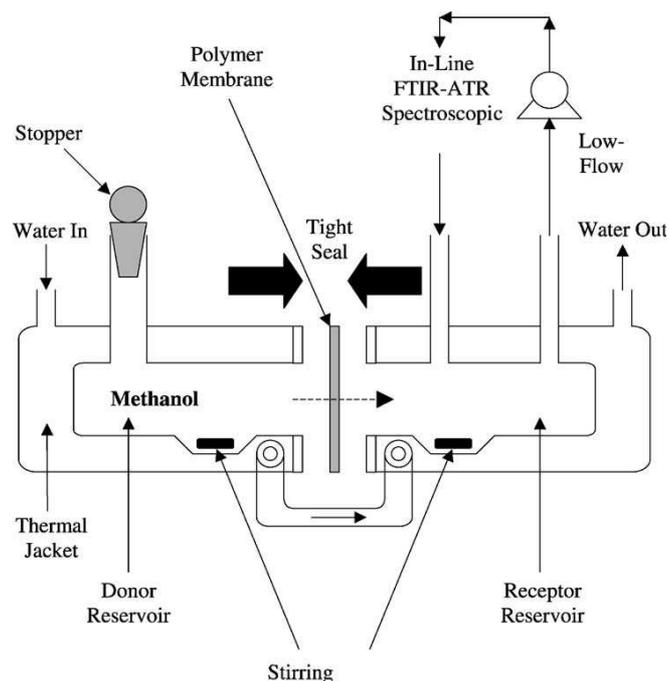


Figura 4. Schema della cella di permeazione al metanolo.

Nel caso del campione in SPES con spessore medio pari a 130 μm , nei limiti dello strumento di analisi (concentrazione minima rilevabile 0.01 M) non si è registrata permeazione di MeOH nel corso di prove protratte per 500 minuti, anche in corrispondenza del valore massimo di concentrazione di alimentazione (16 M).

Nel caso del campione SPEEK-WC nuovamente è stata rilevata assenza di MeOH, lato permeato, quando si è operato a concentrazioni 2 M e 4 M, mentre a concentrazione 16 M è stata valutata una quantità di MeOH crescente con il tempo. Nella figura 5 è riportato un diagramma dell'assorbanza (unità di misura della concentrazione di metanolo) a vari istanti di tempo per una membrana preparata con SPEEK-WC solfonato per 47 ore.

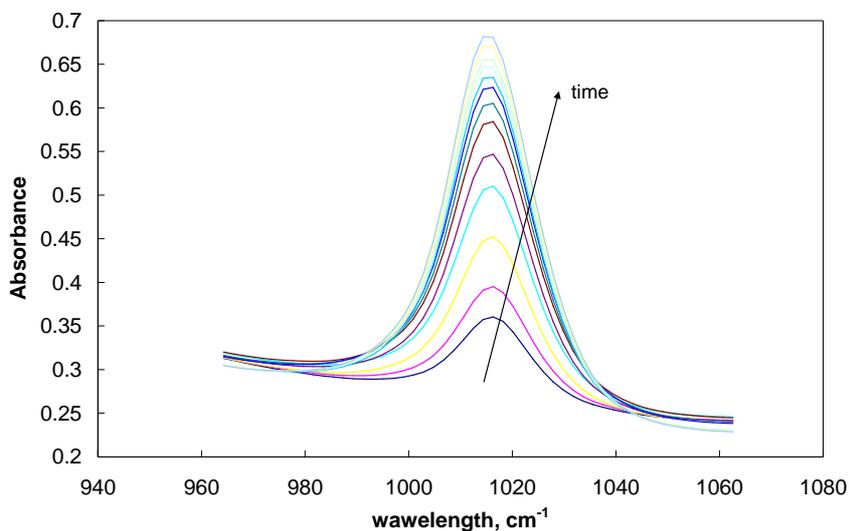


Figura 5. Evoluzione temporale degli spettri di assorbimento del MeOH permeato attraverso una membrana a base di SPEEK-WC (solfonato per 47ore).

A partire da queste misure di assorbanza è possibile calcolare la permeabilità del metanolo in accordo con quanto riportato in letteratura [Elabd *et al.*, 2000].

Così in tabella 2 sono riportati alcuni valori di permeabilità al metanolo per membrane a base di SPEEK-WC in corrispondenza di differenti concentrazioni di metanolo in alimentazione.

Tabella 2. Permeabilità al metanolo misurata attraverso membrane polimeriche solforate a varie concentrazioni di MeOH in alimentazione.

$P_{\text{MeOH}(25^\circ\text{C})}, \text{cm}^2/\text{s}$								
SPES	SPEEK-WC		SPEEK-WC 47h			SPEEK-WC 40h		
16 M	2M,4M	16 M	2 M	4 M	16 M	2 M	4 M	16 M
0*	0*	$5.16 \cdot 10^{-6}$	$8.83 \cdot 10^{-8}$	$1.28 \cdot 10^{-7}$	$2.26 \cdot 10^{-7}$	$4.86 \cdot 10^{-10}$	$6.70 \cdot 10^{-10}$	$1.87 \cdot 10^{-8}$

* nei limiti della rilevabilità dello strumento (~ 0.01 M).

Immediatamente è possibile rilevare una significativa dipendenza della permeabilità dalla concentrazione, in quanto al crescere della concentrazione di metanolo in alimentazione (2 M \rightarrow 16 M) aumenta il valore della permeabilità.

Da un confronto con dati di letteratura relativi al Nafion[®] 117 [DeLuca *et al.*, 2006], in cui una permeabilità al metanolo di $2.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ è stata misurata a 25 °C con una concentrazione 2 M di MeOH in alimentazione, emerge come i campioni a base di SPES e di SPEEK-WC siano contraddistinti da migliori proprietà di barriera nei confronti della permeazione del MeOH, che in parte controbilanciano le peggiori prestazioni in termini di conducibilità protonica. In considerazione di questo risultato, si è proceduto con la preparazione dei dispositivi per cella a combustibile, discernendo tra le membrane in SPEEK-WC con la migliore combinazione conducibilità protonica-permeabilità al MeOH.

Protocollo per la preparazione della Membrane Electrode Assembly (MEA) da valutare nella Fuel Cell

I principali elementi costituenti una cella a combustibile sono la MEA, che comprende la membrana polimerica e il catalizzatore disperso su di essa, il GDL (*gas diffusion layer*), gli elettrodi e i collettori in grafite (*graphite based bipolar plates*).

Proprio la preparazione della MEA riveste una particolare importanza nella determinazione delle *performance* finali della cella a combustibile.

Il catalizzatore è preparato, a partire da una polvere contenente *Pt* supportato su carbone, sotto forma di inchiostro (*ink*) che viene distribuito su di un *decal* (*teflon coated fiber glass tape*) fino a raggiungere la quantità desiderata, espressa come grammi di *Pt* dispersi per cm^2 di superficie. Il contenuto di catalizzatore presente sulla superficie del *decal* è quantificato sulla base di pesate successive del supporto durante la fase di spennellatura. Al catalizzatore, nell'inchiostro, si aggiunge un legante che ne favorisce l'amalgama. All'uopo è utilizzato del Nafion in soluzione alcolica ($\text{PrOH}/\text{H}_2\text{O}$ in rapporto di 3/1) al 5% in peso. Anche l'inchiostro catalitico è stato solubilizzato in una soluzione alcolica $\text{PrOH}/\text{H}_2\text{O}$ nello stesso rapporto di 3/1.

Il catalizzatore utilizzato per H_2 Fuel Cell è a base di platino (*Pt black*) per entrambi gli elettrodi (nello specifico si è utilizzato *Pt* 20% in peso supportato su carbone). Per quanto concerne le DMFC, è stato nuovamente usato un catalizzatore a base di Pt per il catodo e uno in *Pt/Ru* 50/50 per l'anodo. La quantità di Nafion usata come compatibilizzante per la successiva operazione di pressatura è pari al 15% in peso per il catalizzatore *Pt/Ru* e al 10% in peso per quello contenente solo *Pt*. Una volta completata la preparazione dell'inchiostro, esso è sottoposto ad agitazione in un bagno ad ultrasuoni alla temperatura di 30 °C per 30 min.

Il trattamento di ricoprimenti successivi è portato avanti sino a raggiungere una quantità di metallo disperso compresa tra 4 e 6 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ su ciascun lato della membrana sia per H_2 -FC sia per DMFC.

La membrana viene posta tra due *decals* che contengono la quantità desiderata di catalizzatore a formare un *sandwich*; il tutto è posizionato tra due spessori di PTFE e sottoposto inizialmente ad una pressione di 1000 lb e poi di 2000 lb per un tempo complessivo pari 300 secondi alla temperatura di 125 °C utilizzando una pressa (modello 3851 della Carver, Inc.). Quindi sono rimossi i due *decals*, che hanno conferito alla membrana una quantità di catalizzatore stimata attraverso la differenza di peso degli stampi, e si posiziona la membrana catalitica tra due strati di *carbon cloth* che costituiscono il *gas diffusion layer* (GDL). In particolare, si sceglie per il lato in contatto con il catodo un *single layer* e per quello in contatto con l'anodo (alimentazione di H_2) un *double layer*. Il tutto è sistemato, tramite una doppia guarnizione in teflon/elastomero, sui collettori di grafite che presentano un profilo scanalato rispettivamente per l'alimentazione di combustibile e

comburente. Essi sono collegati ai due elettrodi e contenuti in una cella in acciaio che racchiude tutti i componenti. Un'immagine della cella in opera è riportata in figura 6, mentre il particolare della scanalatura dei piatti bipolari in grafite è mostrato nella figura 7.

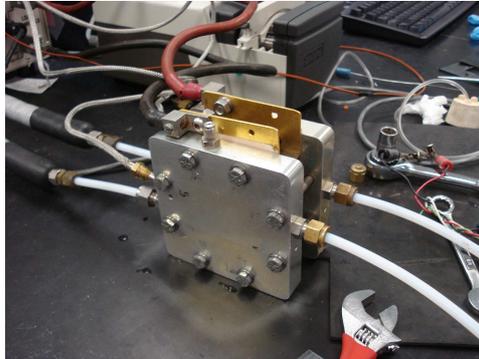


Figura 6. Cella a combustibile alimentata con MeOH in condizioni di esercizio.

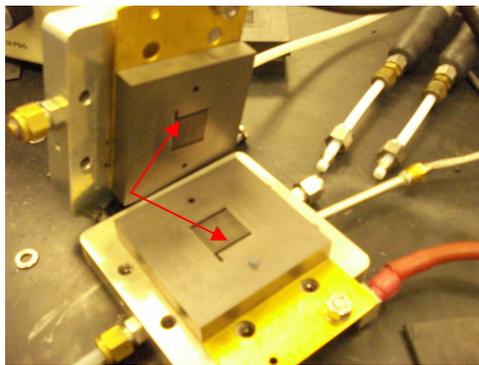


Figura 7. Particolare del profilo scanalato dei collettori in grafite della cella a combustibile.

Va rilevato come il trasferimento del catalizzatore dal *decal* sulla superficie della membrana risulti più efficace nel caso in cui quest'ultima sia costituita di Nafion, in quanto lo stesso polimero è presente nell'amalgama dell'inchiostro. Questa circostanza giustifica le differenze in termini di prestazioni conseguibili con membrane in Nafion rispetto a quelle di membrane a base di altri polimeri, come verrà discusso nella successiva sezione.

Così per alcuni campioni polimerici in materiale diverso dal Nafion[®] 117 si è pensato di utilizzare una procedura di preparazione della MEA alternativa che consentisse una migliore distribuzione del catalizzatore sulla membrana. Essa consiste nello spalmare l'inchiostro catalitico direttamente sul *carbon cloth* senza il tramite del *decal* e successivamente creare la MEA frapponendo la membrana nel GDL "caricato con il catalizzatore". Questa pratica alternativa è stata utilizzata per la preparazione di campioni di MEA utilizzati in esperimenti condotti su DMFC.

Nella figura 8 è mostrata una micrografia ottenuta con un microscopio elettronico a scansione che ritrae la sezione di una MEA a base di SPEEK-WC. E' possibile distinguere chiaramente la

membrana sulla quale è deposto lo strato catalitico sormontato dal tessuto costituente parte del GDL.

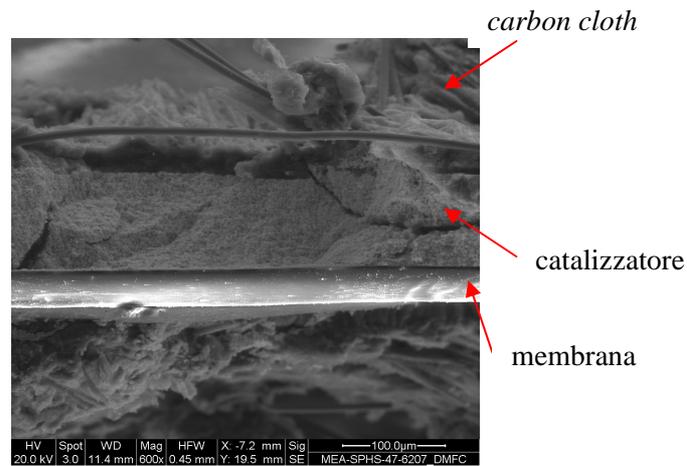


Figura 8. Sezione trasversale di una MEA per DMFC a base di SPEEK-WC.

Nel caso di una MEA preparata a partire da una membrana in Nafion[®] 117 cui è stato trasferito il catalizzatore tramite *decal* non è possibile distinguere distintamente lo strato catalitico dalla membrana, in quanto si realizza una sorta di fusione tra i due elementi. A riprova di questo in figura 9 è riportata la sezione trasversale di una MEA preparata con questa tecnica.

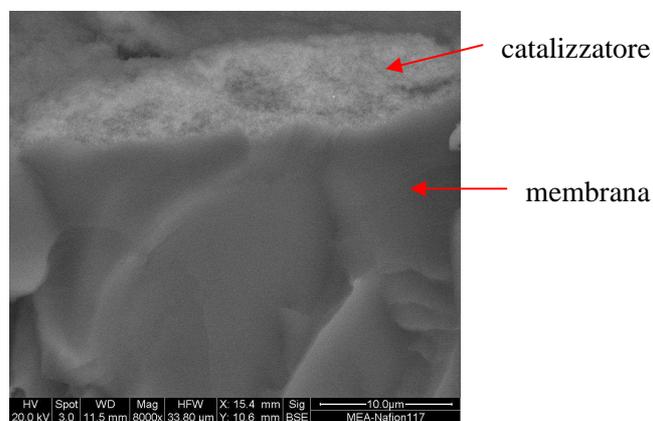


Figura 9. Sezione trasversale di una MEA per H₂-FC a base di Nafion[®] 117.

Prove su cella a combustibile (H₂-FC e DMFC)

Prima di avviare le misure sull'unità cella a combustibile è stata verificata la perfezione delle tenute (*leak test*) utilizzando azoto ad una pressione relativa di 15 psi. Questa pratica è finalizzata ad evitare perdite di combustibile dall'anodo verso il catodo con conseguente indesiderata combustione diretta, causata da una membrana non integra o non perfettamente sigillata dalla guarnizione. In assenza di perdite di gas si procede con le misure alla temperatura di lavoro utilizzando una *Test Station* modello *Compact Fuel Cell System 850C*.

I gas reagenti della H₂-FC sono alimentati da bombole con una portata di 1.0 L/min al catodo (aria) e 0.5 L/min all'anodo (H₂), rispettivamente. Nel caso di DMFC, il MeOH è alimentato a due diverse concentrazioni (2 M e 16 M), mediante una pompa peristaltica, lato anodo con una portata di 4 mL/min, mentre 0.5 L/min di aria giungono al catodo.

La successione di temperature scelte per i campioni in Nafion[®] 117 con e senza purificazione è la seguente: 80, 100, 30 e 60 °C.

Con riferimento alle prove condotte utilizzando una membrana in Nafion[®] 117 e rappresentate in un diagramma potenziale vs. densità di corrente (figura 10), è possibile distinguere le diverse regioni con i relativi meccanismi controllanti il trasporto. Nella prima parte della curva la cinetica della reazione è influenzata significativamente dal lento desorbimento dei prodotti (siti catalitici bloccati e perdita dell'elevata dispersione del platino). Nella zona centrale del diagramma il meccanismo di trasporto controllante risulta invece il trasporto dei protoni attraverso la membrana. La caduta di potenziale è lineare e la resistenza offerta è quella "ohmica". Infine ad elevata densità di corrente (III regione), la cinetica della reazione risulta molto elevata e il trasporto di materia diventa lo stadio limitante del processo: non arrivano i reagenti in quantità sufficiente agli elettrodi.

Per quanto riguarda la potenza erogata dal dispositivo, che è pari al prodotto tra corrente e voltaggio e può essere letta direttamente sulla scala a destra del diagramma, essa presenta un andamento crescente con la corrente fino al raggiungimento di un massimo (picco di potenza) per poi decrescere in corrispondenza di densità di corrente ancora più alte. Va rilevato come l'efficienza del processo risulti più elevata ad alti valori del potenziale e basse correnti (I regione in figura 10 con ridotto distacco dal potenziale reversibile), mentre essa si riduce significativamente al crescere della corrente. Così occorre trovare un compromesso tra efficienza e potenza erogata. Nelle applicazioni in cui è richiesto di lavorare alla potenza di picco si sacrifica in parte l'efficienza, laddove quando questo non è necessario è preferibile operare a più basse potenze privilegiando l'efficienza.

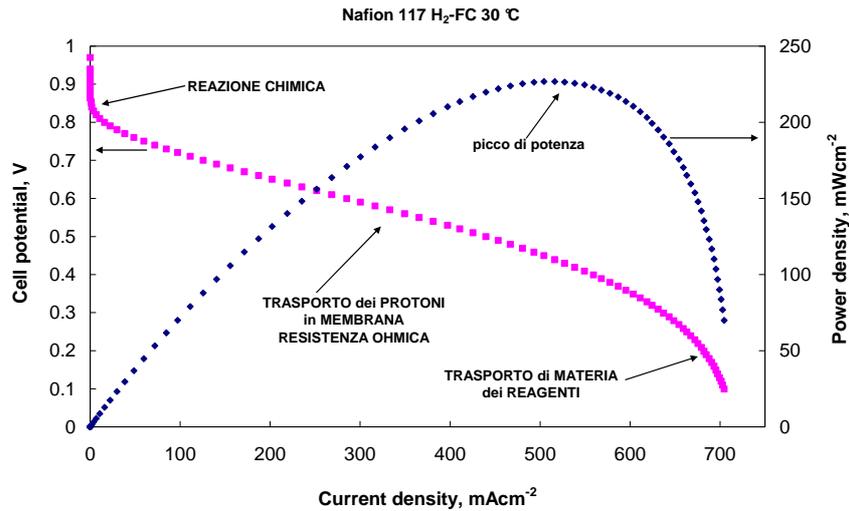


Figura 10. Curve di polarizzazione e di potenza per una H₂-FC a base di Nafion[®] 117 a 30 °C.

L'effetto della temperatura di esercizio sulle prestazioni di una H₂-FC a base di Nafion[®] 117 e di SPEEK-WC è rappresentato rispettivamente nelle figure 11 e 12.

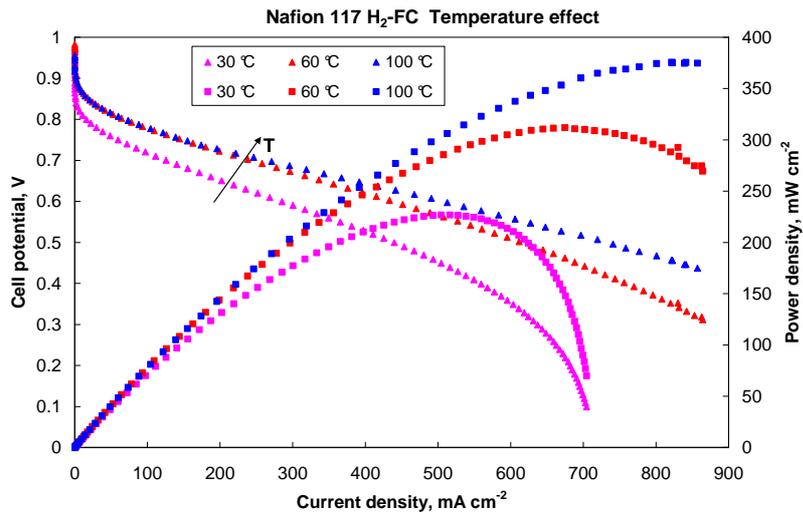


Figura 11. Curve di polarizzazione e di potenza per una H₂-FC a base di Nafion[®] 117 a diverse temperature di esercizio.

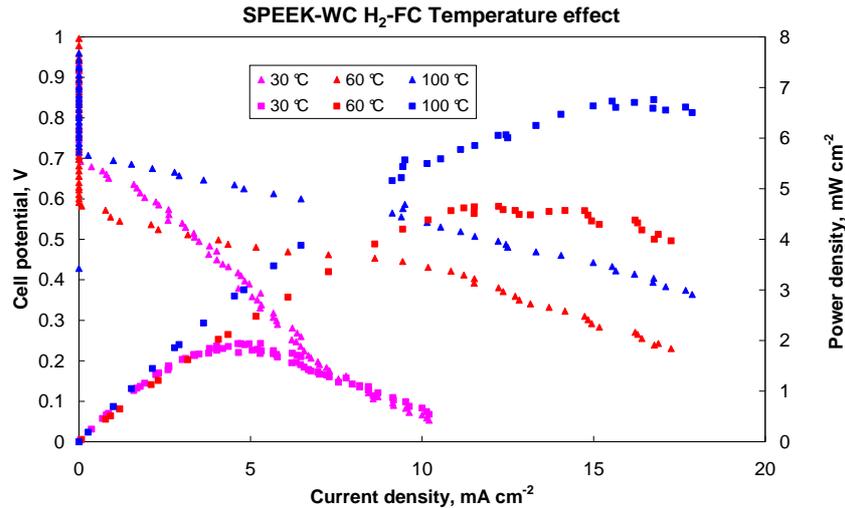


Figura 12. Curve di polarizzazione e di potenza per una H₂-FC a base di SPEEK-WC a diverse temperature di esercizio.

E' possibile osservare come al crescere della temperatura di lavoro aumentino la corrente e la potenza generate per ambedue le celle a combustibile. Quella che funziona utilizzando una MEA a base di Nafion[®] 117 è comunque caratterizzata da prestazioni significativamente migliori. Ciò dipende oltre che dalle migliori proprietà di conducibilità protonica del Nafion[®] 117 anche dal fatto che l'intero sistema è stato assemblato ottimizzando il funzionamento proprio su MEA a base di Nafion[®] 117. Allorquando un pari lavoro di ingegnerizzazione dell'unità sarà condotto su MEA a base di polimeri diversi dal Nafion è presumibile che la differenza di prestazioni risulterà meno significativa. Proprio alla luce dei miglioramenti da fare sull'unità, i presenti risultati possono essere considerati interessanti ed essi rappresentano un incoraggiante stimolo a proseguire nel lavoro.

Nelle figure 13 e 14 è visualizzato l'effetto della temperatura e della concentrazione di MeOH in alimentazione sulle prestazioni di DMFC rispettivamente a base di Nafion[®] 117 e di SPEEK-WC. Al crescere della concentrazione di MeOH in alimentazione si ha una caduta di corrente e di potenza ascrivibile al fenomeno di *cross-over* che è tanto più significativo quanto più è alta la concentrazione del combustibile. La differenza tra i potenziali di cella reali misurati in H₂-FC e DMFC è invece da attribuire principalmente alla cinetica che favorisce la reazione di ionizzazione dell'idrogeno e solo in misura ridotta al sicuramente meno efficace contatto MEA-elettrodi conseguito nella DMFC.

Anche in questo caso le prestazioni del Nafion[®] 117 risultano migliori di quelle dello SPEEK-WC a parità di condizioni operative per ragioni analoghe a quelle discusse in precedenza con riferimento alle H₂-FC. Comunque le differenze tra le prestazioni di questi materiali in DMFC sono meno marcate rispetto a quelle rilevate in H₂-FC.

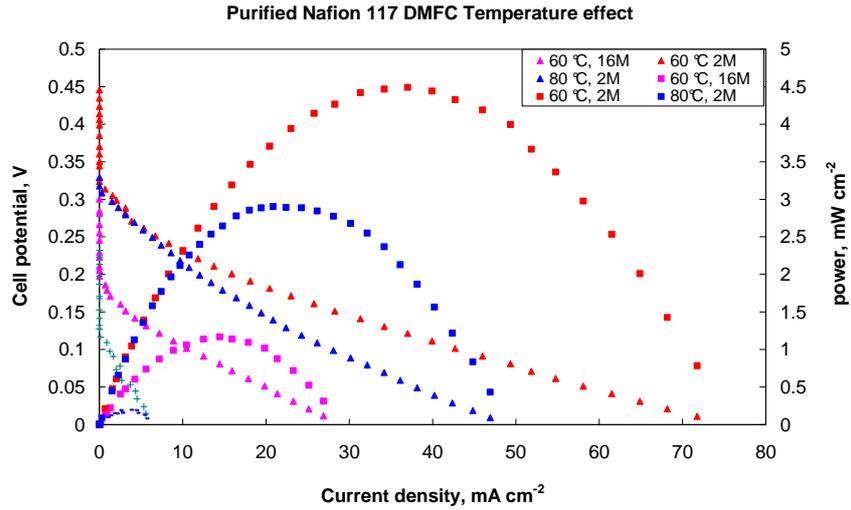


Figura 13. Curve di polarizzazione e di potenza per una H₂-FC a base di Nafion[®] 117 a diverse temperature di esercizio.

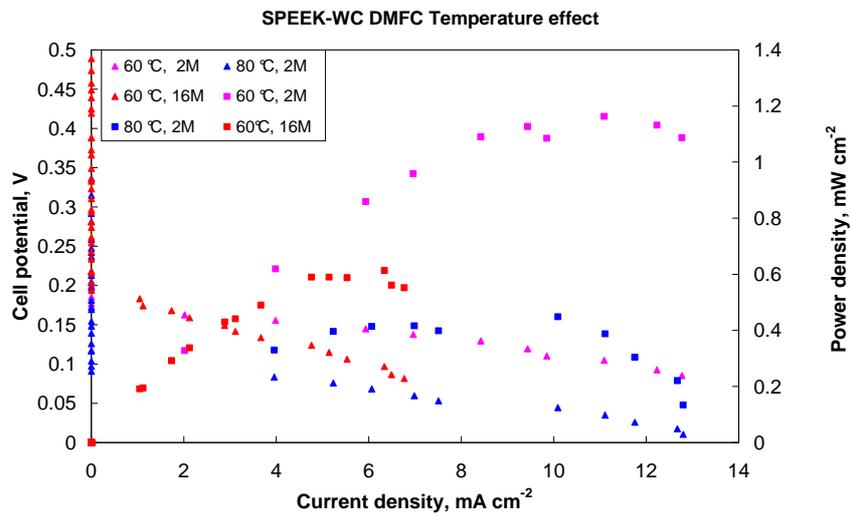


Figura 14. Curve di polarizzazione e di potenza per una H₂-FC a base di SPEEK-WC a diverse temperature di esercizio.

Riferimenti bibliografici

1. C. Song, *Catal. Today* 77 (2002) 17-49.
2. F. Barbir, PEM fuel cells: theory and practice, Elsevier Acad. Press 2005.
3. M.S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) L28-L30.
4. L. Li, Y. Wang, *J. Membrane Sci.* 246 (2005) 167-172.
5. S. Kaliaguine, S.D. Mikhailenko, K.P. Wang, P. Xing, G. Robertson, M. Guiver, *Catal. Today* 82 (2003) 213–222.
6. Y.A. Elabd, E. Napadensky, J.M. Sloan, D.M. Crawford, C.W. Walzer, *J. Membrane Sci.* 217 (2003) 227–242.
7. Y.A. Elabd, J.M. Sloan, T.A. Barbari, *Polymer* 41 (2000) 2203–2212.
8. N.W. DeLuca, Y.A. Elabd, *J. Power Sources* 163 (2006) 386-391.
9. N.W. DeLuca, Y.A. Elabd, *J. Membrane Sci.* 282 (2006) 217-224.
10. N.W. DeLuca, Y.A. Elabd, *J. Polym. Sci.: Part B Polymer Physics* 44 (2006) 2201-2225.

Il proponente

Il fruitore

Prof. Enrico Drioli

Dott. Ing. Gabriele Clarizia