



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

**ALTERNATIVE SOSTENIBILI AL NAFION DI
ELETTROLITI POLIMERICI PER CELLE A
COMBUSTIBILE A SCAMBIO PROTONICO (PEMFC)**

Relatore: Prof. Christian Durante

Laureanda: Silvia Pegoraro

1226524

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

Indice

Indice figure	ii
Indice tabelle	ii
Appendice acronimi	iii
Abstract	v
1. INTRODUZIONE	1
1.1. L'energia, la crescita economica, lo sviluppo sociale e l'ambiente	1
1.2. L'economia dell'idrogeno e lo sviluppo di celle a combustibile	2
2. LE CELLE A COMBUSTIBILE CON MEMBRANA A SCAMBIO PROTONICO (PEMFC)	5
2.1. Principio di funzionamento	6
2.2. Stato dell'arte	8
2.3. Ottimizzazione delle prestazioni di una cella	10
2.3.1. Gestione dell'acqua e delle temperature	10
2.3.2. Miglioramento delle prestazioni catalitiche	13
3. MEMBRANE ELETTROLITICHE POLIMERICHE (PEM).	19
3.1. L'evoluzione delle membrane a scambio protonico	19
3.2. Membrane perfluorosolfoniche acide (PFSA)	22
3.2.1. Ionomeri a catena corta (SSC - <i>short side chain</i>)	24
3.2.2. Ionomeri a catena lunga (LSC - <i>long side chain</i>): Nafion®	24
3.2.3. Membrane nanocomposite Nafion-ossido di metallo	27
3.2.4. Membrane composite con eteropoliacidi	28
3.3. Membrane poli etere etere chetone (PEEK)	29
3.4. Membrane elettrolitiche polimeriche con struttura non fluorurata	30
3.4.1. Polietere etere chetone solfonato (SPEEK)	31
3.4.2. Poliimmide solfonata (SPI)	33
3.4.3. Polifenilene bifenile solfonato fenilato, (sPPB-H ⁺)	34
3.5. Membrane polimeriche acido-base e polibenzimidazoli (PBI)	35
Conclusioni	39
Bibliografia	41
Ringraziamenti	45

Indice figure

Figura 1. Confronto delle emissioni di impianti a celle combustibile con impianti di generazione di potenza tradizionali _____	5
Figura 2. Principio di funzionamento di una cella PEMFC _____	7
Figura 3. Componenti di una singola cella PEMFC _____	8
Figura 4. Grafici del volcano ORR per catalizzatori metallici _____	15
Figura 5. Illustrazione schematica del confine di fase tripla nel catodo PEMFC. _____	17
Figura 6. Formula chimica generale per ionomeri PFSA commerciali, mostrata con i parametri strutturali chimici chiave _____	23
Figura 7. Struttura del Nafion _____	25
Figura 8. a) Modello concettuale selezionato per la riorganizzazione morfologica e continuità dei domini ionici negli ionomeri Nafion in funzione della concentrazione dell'acqua. b) Il modello di cluster-network per la morfologia di Nafion idratato _____	26
Figura 9. Conversione di PEEK in un precursore solubile utile. Preparazione della membrana mediante inversione di fase _____	30
Figura 10. Struttura chimica di polietere etere chetone solfonato (SPEEK) _____	31
Figura 11. Struttura chimica di poliimmidi solfonate (SPI) _____	33
Figura 12. Struttura dell'omopolimero solfonato di poli(fenilene) fenilato sPPB-H ⁺ _____	34
Figura 13. Struttura polibenzimidazolo (PBI) _____	35

Indice tabelle

Tabella 1. Proprietà membrane Nafion e SPEEK _____	32
--	----

Appendice acronimi

NDCs, *Nationally Determined Contributions* - Contributi determinati a livello nazionale
FC, *Fuel Cell* - Cella a combustibile
PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* - Cella a combustibile con membrana elettrolitica polimerica
FCEV, *Fuel Cell Electric Vehicle* - Veicolo elettrico a celle a combustibile
ICE, *Internal Combustion Engine* - Veicolo a combustione interna
HOR, *Hydrogen Oxidation Reaction* - Reazione di ossidazione dell'idrogeno
ORR, *Oxygen Reduction Reaction* - Reazione di riduzione dell'ossigeno
MEA, *Membrane Electrode Assembly* - Gruppo elettrodo a membrana
PEM, *Proton Exchange Membrane* - Membrana elettrolitica polimerica
GDL, *Gas Diffusion Layer* - Strato di diffusione del gas
CL, *Catalyst Layer* - Strato catalitico
BP, *Bipolar Plates* - Piatti bipolari
BOP, *Balance Of Plant* - Bilancio di impianto
PTFE, *Polytetrafluoroethylene* - Politetrafluoroetilene
LT-PEMFC *Low-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* - Cella a combustibile elettrolitica polimerica a bassa temperatura
HT-PEMFC, *High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* - Cella a combustibile elettrolitica polimerica ad alta temperatura
PMGs, *Platinum-Group Metals* - Metalli del gruppo del platino
DFT, *Density Functional Theory* - Teoria del Funzionale della Densità
PFSA, *Perfluorinated Alkylated Substances* - Sostanze perfluoroalchiliche
IEC, *Ion-Exchange Capacity* - Capacità di scambio ionico
DFT, *Density-functional theory* - Teoria del Funzionale Densità
DS, *Degree of Sulfonation* - Grado di Solfonazione
ECSA, *Electrochemically Active Surface Area* - Area superficiale elettrochimica
TPF, *Triple Phase Boundary* - Zona trifasica
HOPI, *High Oxygen Permeability Ionomer* - Ionomero ad alta permeabilità di ossigeno
SSC, *Short Side Chain* - Catena laterale corta
LSC, *Long Side Chain* - Catena laterale lunga
PEEK, *Polyetheretherketone* - Poli etere etere chetone
SPEEK, *Sulfonated Polyether-etherketone* - Polietere etere chetone solfonato
SPI, *Sulfonated polyimide* - Poliimmide solfonata
sPPB-H⁺, *Sulfo-phenylated poly(phenylene)* - Polifenilene bifenile solfonato fenilato
PBI, *Polybenzimidazole* - Polibenzimidazolo

Abstract

L'impiego dell'idrogeno negli ultimi anni ha visto uno sviluppo senza precedenti, diventando un vettore energetico cruciale nella transizione verso una società a zero emissioni nel 2050.

La produzione di energia elettrica mediante l'utilizzo di una cella a combustibile alimentata ad idrogeno rappresenta una tecnologia chiave al fine di ridurre la dipendenza dai combustibili fossili.

In particolar modo, la cella a combustibile con membrana a scambio protonico (PEMFC) risulta essere uno dei dispositivi attualmente più competitivi grazie ad una notevole efficienza elettrica, alla possibilità di utilizzo a basse temperature, che la rende adatta in applicazioni di uso comune come nelle autovetture.

Tuttavia lo sviluppo di tale tecnologia è ostacolato dall'impiego, nelle membrane fluoropolimeriche a conduzione protonica, di cui il marchio per eccellenza è il Nafion, membrana polimerica basata sulla struttura polimerica del politetrafluoroetilene e da catene laterali contenenti gruppi alchilici *i* per- e polifluorurati, e frammenti di catena con gruppi funzionali acidi come il perfluorosolfonico.

Tali sostanze, in accordo con la strategia adottata dalla Commissione Europea in materia di sostanze chimiche sostenibili (2020), dovranno essere gradualmente eliminate a causa delle conseguenze ambientali e sanitarie correlate al loro utilizzo.

Gli sforzi di ricerca per valide alternative sono aumentati nel corso degli anni col fine di ridurre i costi e migliorare la durata dei dispositivi senza sacrificare prestazioni ed efficienza.

In questo lavoro di tesi si è cercato quindi di valutare quali alternative al Nafion siano realmente disponibili in relazione alle proprietà di conduzione ionica, stabilità termica, chimica e meccanica.

1. INTRODUZIONE

1.1. L'energia, la crescita economica, lo sviluppo sociale e l'ambiente

Alla luce della crisi climatica odierna e del contesto geopolitico è in corso un profondo riorientamento del quadro di soddisfacimento dei fabbisogni energetici al fine di promuovere il paradigma della sostenibilità.

A causa della rapida evoluzione dei sistemi economici e della crescita demografica, il consumo di risorse naturali è aumentato costantemente negli ultimi decenni, determinando l'urgenza di diminuire l'impiego delle fonti fossili, in riferimento alle corrispettive conseguenze nocive sull'ambiente [1] [2] [3].

Secondo quanto sostenuto dal Comitato Economico e Sociale Europeo (CESE), si è resa necessaria la realizzazione di una serie di azioni volte a sviluppare un sistema socioeconomico ed energetico sostenibile, resiliente ai cambiamenti climatici, efficiente, competitivo e sicuro.

La transizione energetica è dunque il risultato dell'accresciuta consapevolezza dei limiti del modello energetico basato sull'utilizzo di fonti energetiche fossili e della sua insostenibilità nei confronti dell'ambiente. La responsabilità del riscaldamento globale, causato dalle emissioni di gas serra (GHG) è infatti da ricercare nell'attività umana, in particolare nell'utilizzo di combustibili fossili nei sistemi di conversione di energia, notoriamente responsabili delle emissioni di anidride carbonica in atmosfera [4].

Nel 2015, nel corso di una riunione delle parti della Convenzione Quadro delle Nazioni Unite sui Cambiamenti (UNFCCC), i paesi hanno redatto l'Accordo di Parigi, che sancisce l'adempimento della condizione della ratifica dei leader mondiali che rappresentano almeno il 55% delle emissioni globali di gas a effetto serra. Specificatamente, i governi hanno convenuto di mantenere l'aumento della temperatura media globale ben al di sotto dei 2°C in più rispetto ai livelli preindustriali e di proseguire gli sforzi per limitarlo a 1,5°C [5].

Si sono concordati piani d'azione nazionali globali (NDCs, *Nationally Determined Contributions*), che concorrono ad un'ampia, graduale e costante trasformazione nella corsa verso la neutralità climatica entro il 2050, delineando obiettivi quali la diversificazione delle fonti energetiche, garantendo così la sicurezza energetica attraverso

la cooperazione tra i paesi membri, la creazione di un mercato interno dell'energia integrato e lo sviluppo di adeguate infrastrutture, il miglioramento dell'efficienza energetica e la decarbonizzazione [6].

1.2. L'economia dell'idrogeno e lo sviluppo di celle a combustibile

L'Agenzia Internazionale dell'Energia (IEA) definisce l'idrogeno "l'anello mancante" della decarbonizzazione globale nei settori ad alta intensità energetica, come l'industria chimica, siderurgica e dei trasporti pesanti, per i quali risulta difficile abbattere le emissioni e l'elettrificazione non è la soluzione ottimale [7].

La necessità di diversificare l'approvvigionamento e introdurre forme di energia che possano garantire una migliore correlazione tra disponibilità della fonte energetica e la multifunzionalità della stessa, rendono l'idrogeno il candidato ottimale per essere il potenziale sostituto di qualsiasi tipo di carburante. Sebbene la scarsa densità di energia volumetrica dell'idrogeno rappresenti uno dei maggiori svantaggi nel suo utilizzo come combustibile, esso presenta un'elevata densità di energia gravimetrica, vale a dire che per unità di massa possiede il più alto contenuto energetico rispetto ai convenzionali combustibili, impiegati nei motori a combustione. In aggiunta, l'idrogeno non è una fonte di energia primaria, bensì un vettore energetico (*energy carrier*), ovvero è una sostanza in grado di accumulare e trasportare energia rinnovabile. In tale contesto s'inserisce "l'economia dell'idrogeno", un sistema economico in cui varie forme di energia vengono immagazzinate sotto forma di idrogeno. Ciò rappresenta una valida soluzione alla natura intermittente della produzione e dello stoccaggio di energia da fonti rinnovabili, garantendo una migliore flessibilità energetica.

Una siffatta ambizione è incoraggiata dallo sviluppo di tecnologie d'avanguardia, quali le celle a combustibile (FC, *Fuel Cell*), che destano particolare interesse in quanto sono una tecnologia ecosostenibile in grado di convertire l'energia chimica del combustibile in energia elettrica, attraverso reazioni elettrochimiche di ossidoriduzione. Difatti le celle a combustibile non sono sottoposte ai vincoli termodinamici, come l'efficienza di Carnot, tipici delle macchine a combustione interna.

Il principio di funzionamento è simile a quello delle batterie, tuttavia, a differenza di quest'ultima che richiede un processo di ricarica, la cella a combustibile è teoricamente

in grado di funzionare senza interruzioni fintantoché si alimentano rispettivamente il combustibile e il comburente. In realtà, l'usura, la degradazione o il malfunzionamento dei vari componenti ne limita la durata [8].

2. LE CELLE A COMBUSTIBILE CON MEMBRANA A SCAMBIO PROTONICO (PEMFC)

In questo contesto d'avanguardia riscuote molto successo la cella a combustibile con membrana a scambio protonico (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*), in quanto, il suo corretto funzionamento comporta come unici prodotti l'acqua e l'energia termica, senza alcuna emissione di sostanze inquinanti. In tal senso, le PEMFC costituiscono una delle prospettive più promettenti per l'affrancamento dall'impiego di combustibili fossili e dall'attuale economia "al carbonio". A confronto con un motore a gas della stessa taglia (rendimento 30%) e a parità di energia elettrica e calore prodotti (Figura 1), si stima che l'utilizzo delle celle a combustibile, porti ad un risparmio, in termini di emissioni di CO₂, di circa 1.000 t/anno, considerando un utilizzo medio di 7000 ore/anno [8].

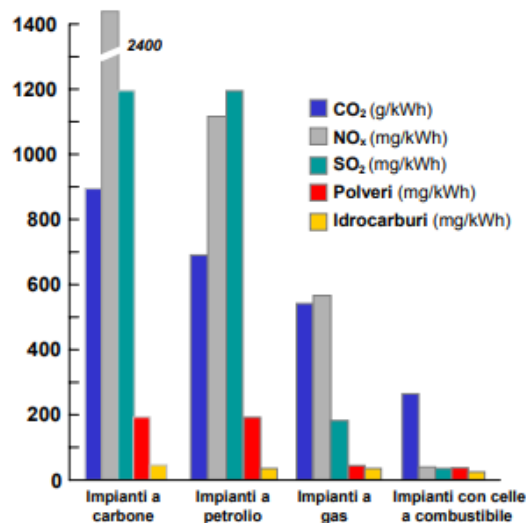


Figura 1. Confronto delle emissioni di impianti a celle combustibile con impianti di generazione di potenza tradizionali [8].

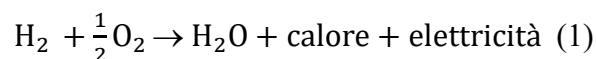
La tecnologia delle PEMFC è stata utilizzata con successo in sistemi cogenerativi di piccola taglia, in sistemi di generazione di energia stazionaria per la rete elettrica, in dispositivi portatili e nei veicoli elettrici a celle a combustibile (FCEV). Inoltre, notevoli sviluppi sono stati ottenuti sia nella ricerca dei materiali che nell'applicazione ingegneristica delle PEMFC, tra questi [8]:

- il ridotto impatto ambientale, grazie all'alimentazione ad idrogeno e all'assenza di fluidi corrosivi;
- la possibilità di operare a basse temperature (da 60 a 80°C), consentendo un avvio più veloce rispetto alle celle a temperatura superiore.
- l'elevata densità di carico;
- la possibilità di realizzare celle più piccole e più leggere, con rendimenti poco sensibili alle variazioni del carico elettrico e alle dimensioni dell'impianto, pertanto si possono ottenere elevate efficienze anche per sistemi di bassa potenza;
- la capacità di modulare la potenza installata a seconda della domanda di energia elettrica e dell'applicazione finale.

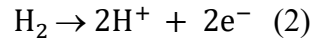
Per portare la tecnologia FCEV ad un grado di maturità conforme alla commercializzazione di massa, alcune case automobilistiche (Toyota, Hyundai e Honda) hanno avviato ingenti programmi di ricerca e proposto al mercato i primi veicoli elettrici a celle a combustibile con membrana elettrolitica polimerica, tra cui i modelli Toyota Mirai, Hyundai Nexo e Honda Clarity. Tuttavia, nonostante gli enormi progressi ottenuti, il costo elevato, dovuto al più alla produzione e ai materiali impiegati, le prestazioni a basso consumo e la scarsa durata, rendono ancora poco accessibile e poco competitiva questa tecnologia, rispetto veicoli a combustione interna (ICE) [9].

2.1. Principio di funzionamento

Il principio di funzionamento di una PEMFC si basa su due semireazioni fondamentali: la reazione di ossidazione dell'idrogeno (*Hydrogen Oxidation Reaction*, HOR) e la reazione di riduzione di ossigeno (*Oxygen Reduction Reaction*, ORR). La reazione elettrochimica complessiva (Eq.1) che si realizza all'interno della cella è la seguente:

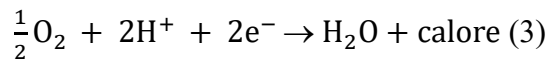


Il flusso di idrogeno viene inviato all'elettrodo anodico, dove, secondo l'HOR (Eq.2), l'idrogeno molecolare viene cataliticamente ossidato, producendo protoni e liberando due elettroni:



I protoni ottenuti permeano attraverso la membrana elettrolitica polimerica, raggiungendo il catodo, mentre gli elettroni si muovono lungo il circuito esterno, raggiungendo anch'essi il lato catodico; così facendo viene generata la corrente elettrica della cella a combustibile che alimenta il carico collegato.

Frattanto, l'ossigeno pre-umidificato attraversa il canale del flusso d'aria del collettore di corrente catodica, diffonde attraverso lo strato di diffusione del gas catodico e raggiunge l'elettrocatalizzatore catodico. L'ossigeno così fornito al catodo reagisce con i protoni e gli elettroni secondo la ORR (Eq.3), formando acqua e calore, che deve essere estratto al fine di mantenere costante la temperatura operativa della cella [10].



In Figura 2 è schematizzata il principio di funzionamento di una cella a combustibile PEMFC.

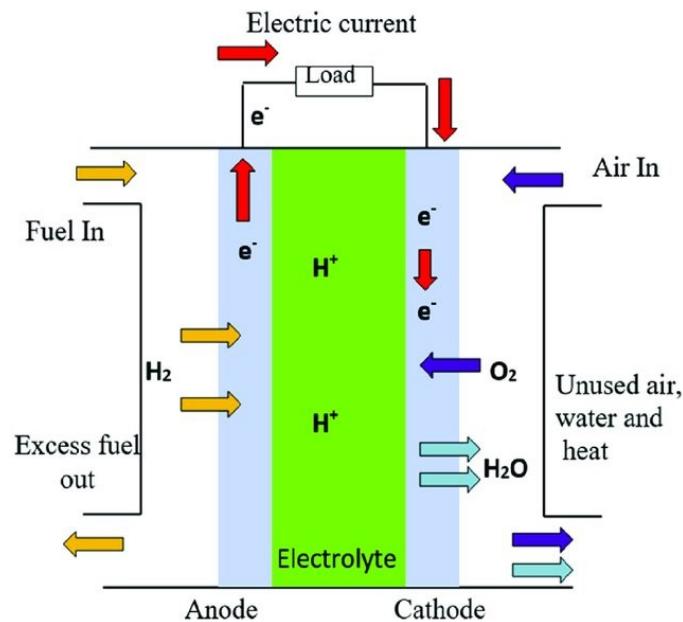


Figura 2. Principio di funzionamento di una cella PEMFC [10].

2.2. Stato dell'arte

Il nucleo di una cella a combustibile elettrolitica polimerica è identificato dal complesso membrana-elettrodo (MEA, *Membrane Electrode Assembly*), in cui avviene, per via elettrochimica, la conversione dell'energia chimica contenuta nel combustibile in energia elettrica.

La MEA è costituita da una membrana elettrolitica polimerica conduttrice di ioni (PEM, *Proton Exchange Membrane*), inserita tra due elettrodi, l'anodo e il catodo, ciascuno costituito da uno strato che permette la diffusione del gas (GDL, *Gas Diffusion Layer*) combustibile (l'idrogeno) e comburente (l'ossigeno) e uno strato di catalizzatore attivo (CL, *Catalyst Layer*), necessario al fine di accelerare la reazione ossidoriduttiva.

In aggiunta due piastre bipolari (BP, *Bipolar Plates*), garantiscono la distribuzione uniforme del gas combustibile sulla superficie dell'anodo e dell'aria sulla superficie del catodo, e fungono da separatore fisico sia dei gas reagenti, sia dei fluidi di raffreddamento [11].

Uno schema della componentistica di una cella PEMFC è riportato in Figura 3.

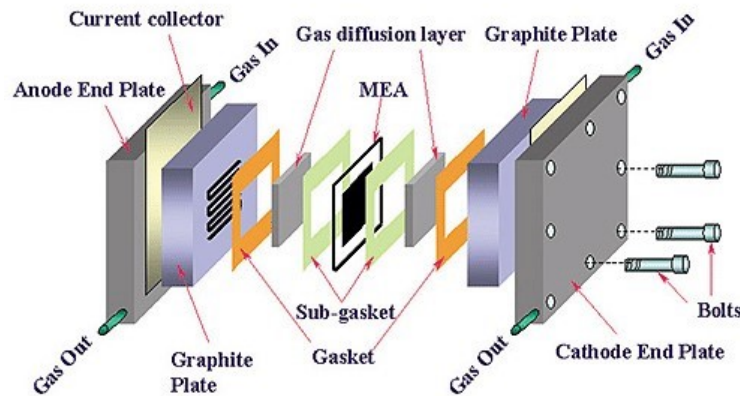


Figura 3. Componenti di una singola cella PEMFC [12].

In virtù della natura modulare delle PEMFC e per lo sviluppo di singole ad elevato potenziale, le singole celle, che tipicamente producono una tensione di circa 0,7 V e intensità di correnti comprese tra 300 e 800 mA/cm² [8], possono essere combinate in serie, secondo una configurazione bipolare, a formare lo stack. Uno stack permette di ottenere densità di corrente elevate, fino a 4 A/cm² [8].

Ciò è possibile grazie all'interposizione di piastre, che raccolgono e conducono la corrente dall'anodo di una cella al catodo della successiva, fungendo da collettori elettrici tra due celle adiacenti.

Infine, il sistema è integrato dal *balance of plant* (BOP), ossia l'insieme di tutti i componenti di supporto. Specificatamente nel caso di una PEMFC esso comprende:

- il reformer, che consente la rimozione di impurità e il condizionamento termico dei gas di sintesi;
- un sistema di gestione dell'aria di alimentazione;
- un sistema di gestione termica, garante di un attento controllo delle temperature;
- un sistema di gestione dell'acqua;
- l'inverter, ossia un sistema di conversione in corrente alternata, necessario dal momento che gli stack di celle a combustibile forniscono una corrente continua in uscita.

I sistemi ausiliari sopraelencati assistono l'unità di generazione di energia elettrica, assicurandone il funzionamento al massimo dell'efficienza. Difatti, studi condotti in questo campo di ricerca hanno evidenziato come l'entità del degrado delle prestazioni sia dovuto principalmente al sistema elettrodo-membrana (MEA) poiché in esso hanno luogo:

- le reazioni elettrochimiche, ossia la reazione di ossidazione dell'idrogeno all'anodo e la reazione di riduzione dell'ossigeno al catodo;
- i processi di trasferimento che coinvolgono il trasporto multifase di gas combustibili e ossidanti dai GDL ai CL, il trasferimento protonico dall'anodo al catodo attraverso il PEM e il trasporto dell'acqua prodotta nel catodo [9].

Per comprendere quali siano gli aspetti salienti per l'ingegnerizzazione di efficienti PEMFC, sono stati condotti numerosi studi riguardo alla degradazione chimica-fisica del MEA. A riguardo, Sharma *et al.* hanno condotto un'analisi attraverso caratterizzazioni strutturali volte a sondare i diversi componenti MEA di uno stack, specificatamente gli

elettrocatalizzatori catodici e anodici, gli strati catalitici, gli strati di diffusione del gas e la membrana elettrolitica polimerica a bassa temperatura.

Il sistema è stato sottoposto a test di durabilità a lungo termine per circa 18.500 ore di funzionamento, accumulando in questo tempo circa 900 cicli, con una produzione di energia totale pari a 3,39 kW h/cm², comportando ad un degrado complessivo del MEA, in termini di perdita di prestazioni della cella, pari all'87% [13]. Complessivamente la perdita di attività può essere attribuita a una combinazione di diversi meccanismi di degradazione che coinvolgono gli elettrocatalizzatori, gli strati di diffusione del gas del catodo e dell'anodo e l'interfaccia catalizzatore/ionomero, oltre che la membrana elettrolitica polimerica stessa. Indagini approfondite mediante spettroscopia fotoelettronica a raggi X hanno suggerito una significativa degradazione del Nafion, soprattutto in termini di abbondanza dei gruppi -SO₃, responsabili della conduzione protonica. Da ciò si evince che la degradazione degli ionomeri gioca un ruolo significativo e che la sua mitigazione deve essere enfatizzata come strategia per migliorare la durabilità del PEMFC e incentivare la ricerca di nuove membrane elettrolitiche polimeriche [13].

L'attenzione è quindi rivolta alla ricerca di materiali dei componenti MEA che contribuiscano ad un migliore trasporto dell'ossigeno, a sua volta correlato alla gestione dell'acqua e alla gestione termica e all'integrazione del sistema multifasico. Tali aspetti saranno chiariti nei paragrafi a seguire allo scopo di fornire una panoramica degli sviluppi dei componenti PEMFC e delle strategie attuate al fine di promuovere questa tecnologia d'avanguardia.

2.3. Ottimizzazione delle prestazioni di una cella

2.3.1. Gestione dell'acqua e delle temperature

Il controllo delle temperature operative e un corretto bilancio idrico all'interno della cella sono aspetti strettamente correlati per la preparazione di membrane elettrolitiche polimeriche efficienti in termini di resistenza meccanica e conducibilità protonica, la quale è fortemente legata al contenuto d'acqua, quindi al grado di idratazione.

Nel dettaglio si possono individuare, a seconda della temperatura operativa, due categorie di celle elettrolitiche polimeriche. Le celle a bassa temperatura LT-PEMFC operano a circa 60-80°C, garantendo un avvio rapido e un'elevata densità di potenza.

Nelle celle LT-PEMFC le membrane convenzionalmente utilizzate sono a base PFSA, tra i quali il più noto è il Nafion®. In questo tipo di materiale la conduttività protonica è fortemente legata al suo contenuto d'acqua in quanto il trasporto dei protoni avviene infatti per mezzo di molecole d'acqua. Lo stato di idratazione dei polimeri PFSA è mantenuto umidificando i reagenti: qualora la loro umidificazione fosse insufficiente, la membrana si deidraterebbe e diminuirebbe la sua conduttività protonica e di conseguenza le sue prestazioni. Dal lato opposto, un'eccessiva umidificazione dei reagenti può portare alla condensazione di acqua all'interno dell'elettrodo o dello strato di diffusione del gas (GDL), con susseguente ostruzione dei siti del catalizzatore, che si traduce in un minore trasporto di massa di ossigeno e peggioramento del trasporto di acqua [14].

Queste considerazioni hanno posto la base per lo sviluppo della cella a combustibile elettrolitica polimerica ad alta temperatura (HT-PEMFC), richiedendo la ricerca di nuovi materiali per le membrane elettrolitiche polimeriche che operano ad alte temperature e basse umidità relativa, poiché tali condizioni risultano incompatibili con l'impiego di Nafion.

Le celle HT-PEMFC operano tra 100°C e 200°C e offrono una gestione dell'acqua più semplice ed efficiente: lavorare con celle ad alta temperatura significa che l'acqua è presente unicamente in fase vapore. In questo modo si elimina il problema dei possibili fenomeni di condensazione e allagamento del GDL e la necessità di saturare i gas reagenti, riducendo considerevolmente il volume e la complessità del sistema [14].

La scelta di interporre la membrana elettrolitica polimerica tra due strati di supporti porosi, attraverso i quali fluiscono i gas reagenti rappresenta una prima strategia costruttiva atta a garantire un corretto flusso bifase gas-liquido all'interno della cella.

In effetti il GDL è una delle parti più importanti di una cella a combustibile con membrana a scambio protonico, in quanto svolge un ruolo chiave nel trasporto della corrente alle piastre del collettore, nella distribuzione dei gas reagenti sulla superficie del catalizzatore e nell'evacuazione del calore e dell'acqua che viene generato durante le reazioni redox all'interno della cella a combustibile [15]. Il GDL è un tipico materiale poroso, composto da un substrato macroporoso (MPS) e uno strato microporoso (MPL), da un legante e da

un rivestimento di politetrafluoroetilene (PTFE) che accelera il flusso dell'acqua, impedendo la saturazione. La capacità di diffusione dei reagenti nel GDL è correlata alle sue effettive caratteristiche strutturali legate allo spessore e alla porosità. È generalmente riconosciuto che minore è lo spessore del GDL e maggiore è la porosità, migliori saranno le prestazioni del PEMFC [16]. Tuttavia, la scelta dello spessore del GDL dipende principalmente dalle condizioni operative e dalla progettazione del campo di flusso. In generale, i GDL più spessi possono intrappolare più acqua e quindi sono più adatti per condizioni operative a secco poiché possono mantenere la membrana idratata, mentre i GDL più sottili forniscono una migliore rimozione dell'acqua in condizioni di umidità e densità di corrente elevate e funzionano meglio anche per i canali di flusso paralleli. Tuttavia, in condizioni asciutte, possono favorire la disidratazione della membrana [16]. Quanto descritto è a sua volta correlato alla gestione delle temperature e al calore coprodotto durante la reazione elettrochimica, che deve essere rimosso al fine di mantenere una temperatura operativa costante e la cui quantità prodotta è correlata alla potenza della cella. Di conseguenza, per celle di piccole dimensioni è possibile utilizzare l'aria puramente immessa per raffreddare la cella: in questo modo la maggior parte del calore sarà disperso per convezione naturale e irraggiamento. Per celle di potenza superiore, invece, vengono utilizzati dei ventilatori. Diversamente, per raffreddare le celle di potenza compresa tra circa 100 e 1000W si ricorre alla creazione di canali d'aria di raffreddamento supplementari nelle piastre bipolari (BP). Il design del campo di flusso è infatti responsabile del bilancio idrico, della distribuzione uniforme dei reagenti e dell'aumento del trasporto dei reagenti, variabili considerevoli per provvedere ad un aumento della densità energetica e alla riduzione del costo, favorendo lo sviluppo della tecnologia PEMFC [11]. Fino ad oggi, sono state sviluppate varie configurazioni del campo di flusso, differenziate in base al regime di flusso e al tipo di applicazione a cui è destinata la cella a combustibile. La configurazione a serpentina, in cui aria e combustibile seguono un percorso a zig-zag, è attualmente la più utilizzata per stack di taglia medio-grande, in quanto dimostra una buona capacità di rimozione dell'acqua. Ciò non si può dire per la configurazione cross-flow e co-flow, che invece promuove la formazione di aree stagnanti [17].

Allo scopo di ottimizzare i campi di flusso in PEMFC, la scelta di materiali dei BP è fondamentale. Le caratteristiche ricercate, quali un'elevata conduttività termica ed

elettrica, una buona resistenza alla corrosione, impermeabilità dei reagenti H_2/O_2 e proprietà meccaniche superiori, sono state identificate nella grafite; tuttavia, quest'ultima è risultata poco adatta alla produzione di massa. Pertanto, si sono individuati altri materiali a base di carbonio, metalli e leghe, per la preparazione di BP. Le piastre bipolari a base di carbonio comprendono un legante polimerico e un riempitivo a base di carbonio (come nerofumo, grafite, fibra di carbonio e nanotubi di carbonio). Il legante polimerico fornisce resistenza meccanica e impermeabilità ai gas, mentre il riempitivo a base di carbonio è responsabile della conducibilità elettrica e termica. In alternativa, le piastre in acciaio inossidabile con rivestimento in oro dimostrano prestazioni paragonabili ai BP in grafite [11] [17].

2.3.2. Miglioramento delle prestazioni catalitiche

Gli elettrodi sono formati da uno strato diffusivo composto da una miscela carbone/PTFE, che ha la funzione di diffondere i reagenti gassosi, e da uno CL composto da un catalizzatore a base di platino/carbone miscelato con un polimero [8].

In riferimento alle prestazioni catalitiche anodiche è opportuno considerare le problematiche legate ai catalizzatori anodici a base di platino, in quanto a basse temperature operative risultano molto sensibili all'avvelenamento da monossido di carbonio (CO), presente come impurezza in tutti gli idrocarburi soggetti a reforming. Il contenuto di CO può essere abbassato introducendo nell'impianto, in aggiunta al sistema di reforming, un reattore di ossidazione preferenziale (PROX), che però costituisce un aggravante nel costo e nel rendimento di conversione. Una valida strategia al fine aumentare la tolleranza alla CO del catalizzatore anodico consiste nell'aumentare la temperatura della cella: il CO presente nel combustibile adsorbendosi sulle particelle di catalizzatore provoca una diminuzione della superficie utile, tuttavia, tenendo presente che l'adsorbimento è un fenomeno esotermico e quindi sfavorito alle alte temperature, e dato che l'entalpia di adsorbimento dell'idrogeno è minore di quella del monossido di carbonio, all'aumentare della temperatura l'avvelenamento del catalizzatore è attenuato [18]. In questo modo il sistema sarebbe in grado di tollerare quantità di CO maggiori di 10 ppm [8].

In aggiunta, tra i fattori chiave nell'analisi dell'ottimizzazione delle prestazioni di una cella a scambio protonico vi è il trasporto dell'ossigeno. La reazione di riduzione dell'ossigeno al catodo è uno step fondamentale nella produzione di molecole d'acqua a partire dall'idrogeno molecolare ossidato all'anodo e a sua volta risulta cruciale nella produzione di energia elettrica. Infatti, nelle PEMFC, la reazione di ORR al catodo è decisamente più lenta dell'HOR all'anodo. Ne consegue che si verifichi una sostanziale perdita cinetica che limita le prestazioni di potenza della cella a combustibile [9].

Perfezionare le prestazioni catalitiche, comporta l'ottimizzazione della microstruttura e della composizione del catodo. A tale scopo si può intervenire (I) implementando la prestazione del catalizzatore oppure (II) migliorando l'interfaccia catalizzatore/ionomero.

I. La ricerca di catalizzatori attivi nei confronti della riduzione dell'ossigeno.

La microstruttura e la composizione dello strato catalitico prevede un film sottile composto da nanoparticelle altamente disperse, supportate da carbonio e da un additivo ionomerico. Queste nanoparticelle possono essere a base di metalli del gruppo del platino (PGM), oppure materiali privi di metalli del gruppo del platino (privi di PGM). Attualmente la scelta è nuovamente ricaduta sul platino, pur essendo un metallo nobile, raro e prezioso e di conseguenza molto costoso [9].

Le motivazioni di tale scelta si possono comprendere in Figura 4, con la rappresentazione di un volcano plot, ovvero un grafico a dispersione, ottenuto da misure elettrochimiche, calcoli DFT e dati di diffrazione X, che consente di identificare rapidamente il catalizzatore più attivo nei confronti della riduzione dell'ossigeno, indicato nella cima. Questa chiave di lettura si basa sul fatto che il legame tra la specie e il catalizzatore deve essere abbastanza forte da poter reagire con esso ma non troppo per potersi dissociare una volta avvenuta la reazione. Infatti la retta a sinistra individua i metalli che hanno un forte legame M-O, mentre a destra ci sono i metalli che hanno legame M-O debole [19].

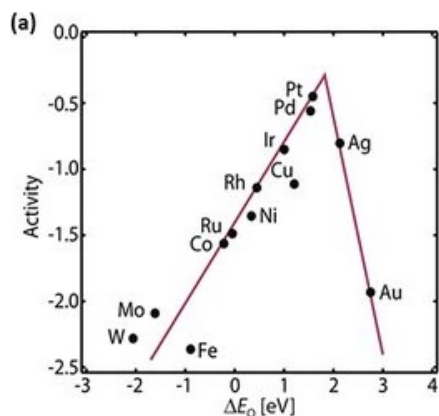


Figura 4. Grafici del volcano ORR per catalizzatori metallici [20].

Sono innumerevoli le analisi condotte sull'uso di PEMFC in applicazioni automobilistiche e rivolte allo sviluppo e alla ricerca di MEA economicamente vantaggiosi con basso carico di platino ed elevata durabilità in condizioni operative pratiche. Dei passi in questa direzione sono stati fatti da Chong *et al.*, che hanno raggiunto, con un carico Pt al catodo molto basso, pari a $0,033 \text{ mgPt/cm}^2$, una densità di potenza di cella superiore a 1 W/cm^2 , preparando catalizzatori ORR altamente attivi facendo crescere nanoparticelle di lega Pt-Co su substrato CoNC derivato da strutture zeolitiche di imidazolato [9].

Un ulteriore valido risultato è stato raggiunto da Ott *et al.*, utilizzando il carbonio N-modificato come supporto per catalizzatori di nanoparticelle di Pt. In questo caso è stata ottenuta una densità di potenza di $1,39 \text{ W/cm}^2$ con un carico Pt sul catodo di $0,11 \text{ mgPt/cm}^2$ [9].

I catalizzatori privi di PGM, ovvero catalizzatori a base di metalli di transizione e non metallici, sono i potenziali candidati per ridurre ulteriormente il costo delle PEMFC. Tra i più promettenti verso l'ORR per applicazioni PEMFC vengono individuati i materiali carboniosi drogati con azoto e uno (o più) metalli di transizione attivi del periodo 3D (ad esempio Fe, Co, Mn, Ni). Ciononostante, malgrado gli ingenti studi e i progressi ottenuti negli ultimi anni, ancora oggi l'attività elettrocatalitica e la stabilità dei catalizzatori privi di PGM non soddisfano le esigenze pratiche di PEMFC in breve tempo [9].

II. Ottimizzazione dell'interfaccia catalizzatore/ionomero e integrazione del sistema multifasico

Negli anni '80, l'introduzione di ionomeri conduttori di protoni negli elettrodi ha portato a un grande passo avanti nello sviluppo delle PEMFC. Gli ionomeri sono componenti presenti negli inchiostri catalitici e il loro scopo primario è condurre i protoni incrementando l'area elettrochimicamente attiva dei catalizzatori. Oltre a ciò, conferiscono al sistema una maggiore stabilità meccanica, comportandosi da materiali leganti e contribuiscono alla migliore gestione dell'acqua, essendo materiali idrofili che trattengono l'umidità e prevengono la disidratazione della membrana. Tuttavia si è osservato che non basta utilizzare un valido ionomero per avere risultati ottimali, ma è necessario scegliere quello adeguato, accoppiato al giusto catalizzatore, e disperderlo nel modo più efficiente possibile. L'eterogeneità nella struttura del CL dovuta alla distribuzione non uniforme degli ionomeri, all'ampia distribuzione nelle dimensioni e nelle forme degli agglomerati carboniosi influisce direttamente la conduttività protonica ed elettronica del CL, a causa del trasporto di massa di H^+ e O_2 attraverso il film ionomerico sulla superficie del catalizzatore [9].

Come dimostrano i risultati degli studi riportati da A. Kongkanand *et al.*, l'uso degli ionomeri PFSA come ionomero legante nei catodi PEMFC ha implicazioni significative sulle prestazioni. In particolare ad alta intensità di corrente si riscontrano delle cadute di tensione. Dai loro studi si è osservato che questa perdita di prestazioni è prevalentemente dovuta alla resistenza al trasporto di O_2 , la quale mostra una forte dipendenza dall'area di Pt disponibile, anche nota come fattore di rugosità Pt (r_f , unità di cm^2_{Pt} / cm^2_{MEA}), a sua volta ottenuto dal prodotto del carico di Pt (mg_{Pt} / cm^2_{MEA}) e della superficie di platino realmente attiva rispetto a quella caricata (ECSA, m^2_{Pt} / g_{Pt}) [21].

Per comprendere quanto accade nell'interfaccia catalitica, occorre chiarire che lo strato catalitico, nel funzionamento delle celle a combustibile, fornisce canali continui per il flusso di ioni, il flusso di elettroni di conduzione, e il flusso di gas, necessari per far avvenire le reazioni elettrochimiche agli elettrodi. Questa zona multifasica, di interfaccia tra elettrodo e l'elettrolita (cerchio rosso in Figura 5), viene definita “*triple phase boundary*”, ovvero zona trifasica (TPF) [9].

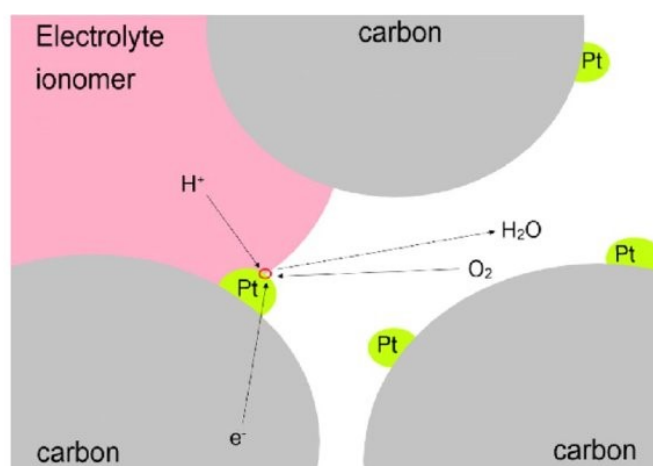


Figura 5. Illustrazione schematica del confine di fase tripla nel catodo PEMFC [9].

Studiando più nel dettaglio l'interfaccia tra i componenti, si è osservato che i gruppi solfonati dello ionomero PFSA vengono adsorbiti dal platino e quando sono presenti in gran numero tendono a far ripiegare lo ionomero al fine di incrementare l'interazione con il metallo catalitico. A ciò segue una notevole riduzione dell'area attiva del catalizzatore disponibile per la reazione ORR, che a sua volta comporta ad una diminuzione della concentrazione di ossigeno in prossimità della superficie di platino. Oltre a ciò, l'adsorbimento dei gruppi solfonati alla superficie della platino causa una riduzione dei gradi di libertà dello ionomero, escludendo la possibilità di formare domini polimerici e di domini acquosi liberi di orientarsi in modo casuale e determinanti per l'ottenimento di conduttività protoniche elevate [9]. Questo effetto è più marcato negli ionomeri a catena corta (SSC), i quali presentano concentrazioni di gruppi solfonati più elevate. Tale considerazione è da tener presente nel processo di solfonazione per lo sviluppo di PEM alternative, al fine di sviluppare membrane con ridotta concentrazione dei gruppi solfonati, dimensioni minori delle catene laterali, intraprendendo studi volti a ricercare possibili sostituti dei gruppi dell'acido solfonico e infine modificando la catena principale per evitare l'aggregazione degli strati ionomerici [21].

Un notevole passo in avanti in questo campo di ricerca è derivato dal lavoro di Ryosuke Jinnouchi *et al.*, riguardo all'impiego degli ionomeri HOPI, che incorporano un monomero strutturato ad anello (perfluoro-(2,2-dimetil-1,3- diossolo) noto come PDD), il quale è responsabile dei miglioramenti sia in termini di permeazione interfacciale di ossigeno che in termini di attività verso l'ORR [22].

3. MEMBRANE ELETTROLITICHE POLIMERICHE (PEM).

La membrana elettrolitica polimerica (*Proton Exchange Membrane*, PEM) rappresenta la componente chiave della tecnologia PEMFC, in quanto consente il trasporto selettivo degli ioni idrogeno dall'anodo al catodo della cella. Contemporaneamente la sottile pellicola polimerica (spessore da 25 a 250 μm), essendo un elettrolita solido, agisce come un separatore e impedisce la miscelazione di carburante e ossidante su entrambi i lati del MEA. Le proprietà desiderabili e ricercate nelle PEM sono le seguenti [23]:

- elevata stabilità termica;
- elevata conduttività protonica in un ampio intervallo di umidità e temperature relative;
- elevata resistenza meccanica;
- elevata stabilità chimica;
- bassa permeabilità dei reagenti che incentiva la ricerca di adattare i canali conduttivi ionici.

In particolar modo la conduttività protonica e la resistenza meccanica influiscono in modo significativo sulle prestazioni e la durata delle PEMFC. Infatti, la deformazione della MEA causata da sollecitazioni meccaniche è una delle cause della sua degradazione che limita la longevità delle celle a combustibile. Inoltre, il contenuto e le proprietà del legante sono fattori importanti nella selezione della membrana elettrolitica opportuna. Da un lato, se il contenuto di legante è troppo elevato, la diffusione del gas sarà ostacolata, al contrario, la conduttività ionica sarà influenzata e verranno isolati più catalizzatori con meno siti attivi [18] [23].

3.1. L'evoluzione delle membrane a scambio protonico

La prima generazione di PEM per celle a combustibile è rappresentata dal polistirene solfonato; tuttavia, a causa della forte sensibilità dei legami C-H delle catene dello stirene all'ossidazione dell'ossigeno e del perossido di idrogeno, fu ben presto soppiantata da

Nafion®, un fluoropolimero-copolimero costituito da tetrafluoroetilene solfonato. Nafion è stato scoperto alla fine degli anni Sessanta del XX secolo da Walther Grot della DuPont e ha avuto un notevole successo nella tecnologia PEMFC in quanto si presta bene alle severe condizioni termo-ossidative della cella e presenta un'eccellente conduttività protonica. Si svilupparono quindi le membrane a scambio protonico perfluorurate, note come membrane perfluorosolfoniche acide (PFSA). Tra queste, oltre alle membrane Nafion, sono disponibili le membrane Flemion e le Aciplex, rispettivamente delle società giapponesi Asahi Glass e Asahi Kasei e le Gore-Select della società americana Gore & Associates [24]. Quest'ultime presentano un minore peso specifico e di conseguenza una maggiore conduttività rispetto a Nafion, del quale, a sua volta, sono stati sviluppati derivati a peso molecolare variabile, ottenendo prodotti aventi catene laterali più piccole e di conseguenza proprietà diverse (Nafion 117,115,112,105). Malgrado gli innumerevoli vantaggi, per quanto riguarda questa categoria di membrane si sono evidenziate problematiche legate alla gestione dell'acqua e ai costi.

Per ovviare al problema della gestione dell'acqua, la ricerca si è orientata nell'individuazione di sostanze a bassa volatilità che, nelle applicazioni ad alta temperatura, possano condurre i protoni allo stesso modo. Tra le sostanze promettenti si è distinto l'acido fosforico. Ciononostante, si sono riscontrate delle limitazioni riguardanti l'interfaccia con i catalizzatori di metalli nobili supportati da carbonio per la riduzione dell'ossigeno: gli elettroliti PFSA portano ad un'attività catalitica più elevata rispetto all'acido fosforico. Inoltre, la solubilità dell'idrogeno e dell'ossigeno risulta essere 20-30 volte superiore negli elettroliti PFSA rispetto a quella dell'acido fosforico [18].

Al contempo, al fine di valicare le limitazioni dovute alla gestione dell'acqua, si elaborarono altrettante valide alternative sviluppando membrane che potessero lavorare a bassi livelli di umidificazione, sia per applicazioni a basse che ad alte temperature. Si è optato quindi alla modifica di membrane PFSA, prevedendo l'incorporazione di nanoparticelle di ossidi idroscopici inorganici, (ad esempio, SiO₂, TiO₂, WO₃, ZrP), nei domini idrofili, offrendo al materiale nanocomposito una migliore conduttività protonica e resistenza meccanica, oltre ad una maggiore stabilità termica e ritenzione idrica a temperature elevate [18].

Per quanto riguarda il problema relativo ai costi dell'uso del Nafion, connessi al più al processo di fluorurazione, sono stati esaminati nuovi materiali caratterizzati da gruppi

funzionali diversi, sviluppando le membrane parzialmente fluorurate o non fluorurate. In particolare numerosi studi si sono incentrati sulla sintesi di vari polimeri aromatici solfonati che presentano buone proprietà in termini di stabilità chimica, termica e ossidativa e, in aggiunta, buone proprietà meccaniche.

Infine, un'altra buona soluzione è stata trovata nell'utilizzo di miscele polimeriche acido-base: tra queste membrane s'individua il poli(2,5-benzimidazolo) drogato con acido fosforico (PBI).

Quest'ultime categorie di membrane alternative potranno permettere la risoluzione di un'ulteriore problematica, legata ai gas tossici e corrosivi rilasciati dalle membrane fluorurate. Le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) infatti contengono legami carbonio-fluoro, che sono tra i legami chimici più forti nella chimica organica. Inoltre, sono sostanze mobili, oltre che persistenti e tossiche, e la combinazione di queste caratteristiche li rende pericolosi, non solo per la salute dell'uomo, ma anche per l'ambiente. Queste sostanze, infatti, essendo estremamente persistenti, si accumulano nell'ambiente dove permangono a lungo negli anni. Per quanto detto, il 14 ottobre 2020 la Commissione europea ha adottato la propria strategia in materia di sostanze chimiche sostenibili, al fine di limitare ed eliminare l'utilizzo di tali sostanze [25].

Ricapitolando, i diversi materiali attualmente utilizzati nella preparazione di membrane conduttrici di protoni ad alta temperatura possono essere raggruppati nelle seguenti classi [18]:

- ionomeri perfluorurati;
- membrane composite di PFSA, che incorporano ossidi igroscopici e conduttori protonici inorganici solidi;
- polimeri parzialmente fluorurati e non-fluorurati con matrice aromatica
- membrane polimeriche acido-base.

3.2. Membrane perfluorosolfoniche acide (PFSA)

Le membrane perfluorosolfoniche acide sono tutte prodotte a partire dallo stesso ionomero dell'acido perfluorosolfonico (PFSA), a sua volta ottenuto dalla reazione di copolimerizzazione del tetrafluoroetilene (TFE) col perfluorovinilietere solfonico, noto come monomero LSC (long side chain).

Dopo il processo di polimerizzazione, lo ionomero è prodotto mediante idrolisi del solfonile fluoruro presente sulla catena laterale del polimero: i gruppi pendenti (SO_2F) vengono convertiti chimicamente in acido solfonico (SO_3H) attribuendo la funzionalità ionica al copolimero. Da ciò ne consegue che la struttura completamente fluorurata conferisce eccellenti caratteristiche di conducibilità, durata e resistenza termo-ossidativa, mentre il gruppo solfonico attribuisce una forte acidità, da cui l'elevata mobilità dei protoni [24]. I miglioramenti tecnologici nella gestione della zona trifasica e l'utilizzo di nuovi materiali nella progettazione del MEA hanno consentito di ottenere elettroliti meno spessi, che se correttamente idratati, migliorano la loro conduttività protonica, ampliano la gamma di temperature di funzionamento delle celle e migliorano l'efficienza [9].

Tuttavia, per il confronto delle prove in cella, risulta fondamentale considerare la gestione dell'acqua, quindi il valore del water uptake. Il fatto che la conduttività protonica e l'assorbimento dell'acqua, da parte degli ionomeri, aumentino al diminuire del loro peso equivalente, non esclude che si possa raggiungere un limite per cui la membrana si deteriora, perdendo la stabilità meccanica che la contraddistingue. Per tal motivo si rende necessario trovare il giusto compromesso in termini di peso equivalente, che a sua volta dipende dalle quantità relative dei comonomeri durante la polimerizzazione [13].

Ciò premesso, le membrane perfluorosolfoniche acide vengono classificate in base alla lunghezza della catena laterale o del peso equivalente. Dunque esistono ionomeri a catena corta (SSC- short side chain), tra i quali troviamo l'Aquivion, e quelli a catena lunga (LSC-long side chain), il cui principale esempio è il Nafion. Come si può evincere dalla Figura 6, i principali ionomeri commerciali si differenziano essenzialmente a seconda dei termini x,y,z [18].

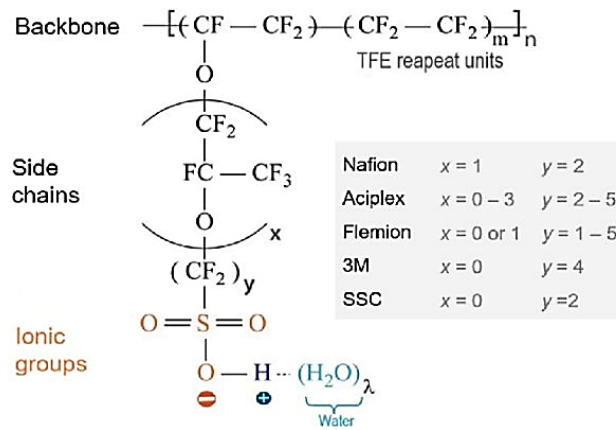


Figura 6. Formula chimica generale per ionomeri PFSA commerciali, mostrata con i parametri strutturali chimici chiave [17].

Sebbene si evidenzino innumerevoli vantaggi nell'impiego di membrane PFSA in PEMFC, quest'ultime presentano importanti limiti di impiego [24]:

- la temperatura massima di utilizzo nella cella è di circa 80 °C, pertanto vengono utilizzate solo in celle LT-PEMFC, limitando la possibilità di cogenerazione del calore;
- in condizioni di disidratazione si assiste ad un rapido calo della conducibilità elettrica, comportando grandi perdite resistive e ad una riduzione della tensione della cella. Infatti la conducibilità di Nafion 117 completamente idratato è 0,2 S/cm a 85 °C e, per uno spessore tipico della membrana (175 µm, Nafion 117), la resistenza elettrica del PEM è 0,0875 cm² crea una perdita di tensione di 66 mV ad una densità di corrente di 750 mA/cm². Questa caduta di tensione aumenta significativamente se la membrana Nafion è solo parzialmente idratata [18];
- costo molto elevato, legato al processo chimico complesso di fluorurazione;
- rischi ambientali dovuti all'impiego di composti fluorurati.

Inoltre, un ulteriore aspetto da considerare, che comporta una precoce disidratazione della membrana e problemi di gestione dell'acqua, è l'eventuale presenza di impurità sottoforma di ioni cationici (ad es. Fe²⁺, Cu²⁺), i quali mostrano un'elevata affinità per i gruppi solfonici nelle membrane Nafion. Al contempo è opportuno evitare la formazione di radicali dell'ossigeno, che talvolta possono essere prodotti di reazione tra l'idrogeno e

il perossido di idrogeno, intermedio ottenibile durante la reazione di riduzione dell'ossigeno, in ambiente acido.

3.2.1. Ionomeri a catena corta (SSC - *short side chain*)

Recentemente gli ionomeri a catena corta (tra i quali l'Aquivion della Solvay), destano molto interesse per le loro caratteristiche vantaggiose. Essi, infatti, tra gli ionomeri PFSA, dimostrano massima cristallinità, inerzia chimica e integrità meccanica fino a 140- 160°C. Gli ionomeri SSC, rispetto a quelli tradizionali LSC presentano:

- una temperatura di transizione vetrosa alfa superiore intorno ai 165°C, mentre quelli LSC presentano questa transizione a circa 110 °C;
- una stabilità termica fino a 230°C, pertanto, se soggetti a surriscaldamento in cella, restano integri;
- un superiore assorbimento di acqua, che implica una migliore conduttività protonica, in particolare a basse condizioni di umidità e temperature elevate;
- a parità di peso equivalente, risultano più cristallini. L'elevata cristallinità si traduce in un minore rigonfiamento in acqua;
- migliori proprietà meccaniche dovute alla ridotta dimensione della catena laterale a parità di capacità di scambio ionico. Ciò consente l'ottenimento di spessori della membrana inferiori e quindi conduttanze maggiori, caratteristiche estremamente desiderate in quanto permettono di raggiungere, con buone rese, elevate densità di corrente, riducendo la superficie di membrana necessaria [24].

3.2.2. Ionomeri a catena lunga (LSC - *long side chain*): Nafion®

A metà degli anni '60 DuPont sviluppò il Nafion, un copolimero dell'acido perfluorosolfonico, che può essere descritto da:

- una catena principale, nonché struttura portante di Teflon, ossia politetrafluoroetilene (PTFE);

struttura micellare all'interno dello scheletro di Teflon, basata su cluster sferici collegati da canali corti e stretti (1 nm) con diametri di 4 nm [26].

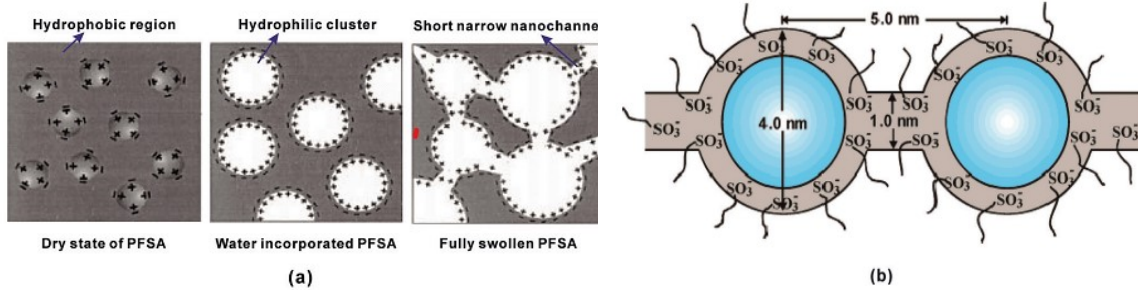


Figura 8. a) Modello concettuale selezionato per la riorganizzazione morfologica e continuità dei domini ionici negli ionomeri Nafion in funzione della concentrazione dell'acqua. b) Il modello di cluster-network per la morfologia di Nafion idratato [27].

A seguire, studi sullo scattering di raggi X a piccolo angolo (SAXS) hanno dimostrato chiaramente che i cluster ionici presentano una struttura allungata anziché sferica. I cluster ionici infatti sono aggregati allungati, simili a lamelle, con un nucleo idrofilo e un guscio idrofobo, impacchettati in fasci a corto raggio (poche centinaia di nanometri). Tuttavia, malgrado le discrepanze evidenziate dagli studi in merito, sembra esserci un accordo generale su alcune caratteristiche chiave:

- La regione idrofobica non è uniforme ed è divisa in domini amorfi e cristallini che conferiscono alla membrana una “reticolazione” fisica, responsabile della resistenza meccanica, della resistenza ai solventi e della bassa permeabilità ai gas.
- La conduzione dei protoni avviene quasi esclusivamente attraverso i canali dell'acqua. Pertanto, le proprietà di trasporto di un PEM dipendono fortemente dalla sua idratazione.

I cluster ionici nel Nafion secco sono dunque piccoli e isolati. Dopo l'assorbimento di acqua, aumentano di dimensioni e si uniscono, con conseguente percolazione nella frazione di fase idrofila: il nucleo idrofilo aumenta di dimensioni, formando una rete di canali d'acqua. Questa rete consente il trasporto veloce di protoni e molecole polari come l'acqua, attraverso la membrana Nafion.

- A livelli di idratazioni molto elevati, la rete di conduzione dei protoni si espande fino a diventare una fase acquosa continua diluita [26].

3.2.3. Membrane nanocomposite Nafion-ossido di metallo

La percezione che la membrana di Nafion sia costosa e il fatto che la sua conduttività protonica si riduca a bassi livelli di idratazione PEM, precludendo un uso diretto delle membrane Nafion in stack a temperature superiori a 100°C, ha promosso la ricerca di materiali compositi modificati, basati su PFSA [23].

Specificatamente, per migliorare la stabilità meccanica e la conduttività protonica del conduttore protonico polimerico sono state sviluppate membrane composite incorporando riempitivi inorganici e/o organici in matrici polimeriche, sfruttando la loro forte interazione interfacciale. I nanocompositi più comunemente utilizzati sono la nanosilice, i nanofili di TiO₂ e i nanotubi di carbonio [18].

I primi tentativi di disperdere particelle inorganiche in una soluzione organica del polimero, seguita dalla colata di film ed eliminazione del solvente, sono stati eseguiti oltre 40 anni fa. Così facendo tuttavia risulta difficile evitare la formazione di agglomerati non omogenei di particelle di dimensioni micrometriche all'interno della matrice polimerica. Per tal motivo, le membrane composite Nafion-ossido di metallo sono preferibilmente preparate mediante l'idrolisi in situ di alcossidi metallici in soluzioni di acqua, propanolo e Nafion. Il precursore idrolizzabile viene incorporato all'interno dei cluster idrofili di Nafion (pre-rigonfiati con propanolo e acqua). I cluster idrofili agiscono come reattori di dimensioni nanometriche e consentono un controllo preciso della dimensione delle particelle di silice, riducendo al minimo la possibilità di aggregazione. Le caratterizzazioni di questi nano-compositi (spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier, rilassamento dielettrico, analisi termica e diffusione di raggi X a piccolo angolo) dimostrano che la morfologia a fasi separate di Nafion agisce come un modello eccellente per la crescita delle nanoparticelle. Questo approccio offre quindi la possibilità di ottenere varie morfologie e diversi carichi di ossidi metallici [23].

In questa categoria di PEM riscuotono ottimi risultati le membrane composite di ossido di grafene (GO). Grazie alle membrane composite GO-Nafion, è possibile ottenere un aumento fino al 20% della densità di potenza massima a tutte le temperature operative e prestazioni eccellenti a 100 °C [18].

È opportuno evidenziare che, in generale, l'introduzione di cariche inorganiche di ossidi metallici potrebbe comportare una diminuzione della selettività (rapporto tra la conduttività protonica e la permeabilità del carburante), soprattutto se l'elemento inorganico scelto blocca i cluster del PFSA. Per perfezionare la selettività può essere utilizzato un approccio sintetico simile a quanto precedentemente descritto, colando soluzioni di Nafion mescolate con una soluzione colloidale di precursori di ossidi metallici idrolizzati contenenti tiolo, come il mercapto-propil trimetossi silano. I gruppi tiolici che rimangono sulla superficie dell'additivo inorganico incorporato possono essere facilmente ossidati utilizzando perossido di idrogeno diluito come agente ossidante.

Grazie alla presenza di silice solfonata, si riscontra un aumento della capacità di scambio ionico (IEC) proporzionale al carico di silice, che talvolta può essere approssimativamente raddoppiato con un carico additivo del 7,5% in peso. Inoltre, l'aggiunta della silice funzionalizzata comporta ad un maggiore assorbimento di acqua per grammo di membrana secca. Tuttavia, il grado di idratazione, espresso come numero di molecole d'acqua per gruppo solfonico, rimane costante ed è simile a quello di Nafion [23].

3.2.4. Membrane composite con eteropoliacidi

Le membrane composite con eteropoliacidi destano particolare interesse per la notevole conduttività ionica, l'assorbimento di acqua, la resistenza alla trazione e il comportamento termico.

Tali proprietà sono conferite dalla presenza degli eteropoliacidi, aventi una forte acidità e un'elevata conduttività protonica. Questa classe di composti, di cui fanno parte l'acido silicotungstico (STA), l'acido fosfotungstico (PTA) e l'acido fosfomolibdico, garantiscono l'aumento del numero di trasportatori di protoni e migliorano il carattere idrofilo dei PEM. D'altra parte la loro elevata solubilità, in acqua e nella maggior parte dei solventi, ne preclude l'uso diretto. Per ovviare a questo problema è possibile adottare delle strategie risolutive quali:

- intrappolare l'eteropoliacido in reti polimeriche ottenute per reazione di polieteri (come poli(ossido di etilene), poli(ossido di propilene) e

poli(tetrametilene-ossido)) con alcossisilani. I materiali vetrosi risultanti sono costituiti da domini di silice di dimensioni nanometriche interconnessi da catene polimeriche;

- stabilizzare gli additivi eteropoliacidi supportandoli su ossidi metallici (zirconia e titanio) ad elevata area superficiale per produrre materiali come silice-PTA (PTA/SiO₂) o silice-STA (STA/SiO₂);
- stabilizzare gli additivi eteropoliacidi mediante un processo di scambio ionico, ossia scambiare i protoni dell'eteropoliacido con un controione più grande come gli ioni cesio, al fine di rendere insolubile l'eteropoliacido in soluzione acquosa senza alcuna perdita [23].

3.3. Membrane poli etere etere chetone (PEEK)

Allo scopo di perseguire l'obiettivo di generare materiali a basso impatto ambientale, si sono ricercate membrane alternative, in grado di operare in condizioni difficili, comprese combinazioni di solventi organici, ad alte temperature, a pH estremi e in ambienti ossidativi.

Tra queste ci sono le membrane polimeriche asimmetriche basate su poliimmide reticolata (PI), poliacrilonitrile (PAN) e polibenzimidazolo (PBI), tuttavia per fare in modo che risultino stabili in ambienti difficili, esse richiedono una fase di reticolazione.

Pertanto, come classe alternativa di polimeri è stato proposto il poli(etere etere chetone) (PEEK), un polimero idrocarburico, semicristallino, che non richiede alcun passaggio di reticolazione perché è intrinsecamente insolubile in quasi tutti i solventi organici [28].

PEEK ha proprietà quali: basso costo, eco-compatibilità, elevata stabilità termica (può funzionare a temperature superiori a 120 °C), considerevole stabilità meccanica e chimica, preparazione semplice e capacità di miglioramento della conduttività protonica tramite un processo di post-solfonazione [18]. Tuttavia, l'eccezionale stabilità chimica e termica del PEEK ne limita la lavorabilità, già condizionata dall'utilizzo di solventi aggressivi, come l'acido metansolfonico (MSA) e l'acido solforico (H₂SO₄), nella sua preparazione.

Silva Burgal *et al.* hanno elaborato una procedura alternativa, che non richiede acidi forti o temperature elevate, per sintetizzare membrane PEEK resistenti ai solventi. Questa

sintesi si basa sulla conversione di PEEK in un precursore solubile utile, poi disciolto in una miscela di tetraidrofurano e N,N dimetilacetamide. La soluzione risultante viene impiegata per ottenere le membrane mediante inversione di fase. A questo punto, le membrane così ottenute vengono trattate con una soluzione acquosa acida, consentendo la riconversione del precursore in PEEK senza compromettere le proprietà finali del polimero. La sintesi di membrane PEEK mediante inversione di fase con soluzioni di colata acida hanno un'elevata stabilità nei solventi organici e alle alte temperature (fino a 140 °C) e una buona permeabilità [28].

L'individuazione di processi di sintesi alternativi incoraggiano lo sviluppo di altrettanti meccanismi per trasformare il PEEK in membrane innovative per un'ampia gamma di applicazioni.

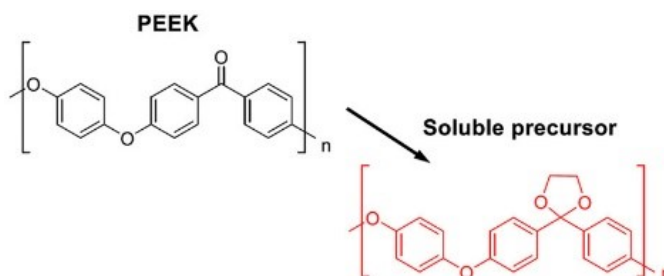


Figura 9. Conversione di PEEK in un precursore solubile utile. Preparazione della membrana mediante inversione di fase [28].

3.4. Membrane elettrolitiche polimeriche con struttura non fluorurata

Per sviluppare materiali alternativi PEM l'introduzione di gruppi di acido solfonico in polimeri aromatici più stabili, a base di idrocarburi contenenti strutture non fluorurate, risulta essere una valida soluzione.

È utile precisare che la maggior parte dei polimeri non possiede proprietà di conduzione intrinseche, pertanto le strutture polimeriche vengono funzionalizzate. In questo caso, mediante un processo di solfonazione post-polimerizzazione o copolimerizzazione solfonata di monomeri/comonomeri, si introducono gruppi di acido solfonico nella struttura. È opportuno riportare all'attenzione quando già detto riguardo il grado di solfonazione, che contribuisce a migliorare le proprietà di PEM fino ad un certo limite,

oltre il quale si riducono le proprietà di resistenza meccanica e la conducibilità protonica, legata alla resistenza al trasporto di ossigeno.

I polimeri aromatici solfonati sono promettenti delle membrane alternative grazie al loro basso costo e alla loro maggiore stabilità in condizioni difficili rispetto ai corrispondenti polimeri alifatici.

Se da una parte la struttura rigida aromatica conferisce un'eccellente stabilità dimensionale, il cui effetto contribuisce alla stabilità meccanica, dall'altra si è osservato che bilanciando attentamente i segmenti rigidi e flessibili della catena principale si riduce il rigonfiamento della membrana. In aggiunta, la combinazione in un'unica architettura polimerica di monomeri multifunzionali con copolimeri a blocchi consente di ottenere una serie di copolimeri multiblocco con blocchi idrofili altamente solfonati. Si sviluppa quindi una marcata separazione di fase idrofobica/idrofilica che stabilisce un'eccellente conduttività protonica [18].

In rappresentanza di questa categoria di PEM riscuotono successo:

- polietere etere chetone solfonato (SPEEK);
- poliimmide solfonata (SPI);
- polifenilene bifenile solfonato fenilato, (sPPB-H⁺)

3.4.1. Polietere etere chetone solfonato (SPEEK)

Il polietere etere chetone solfonato (SPEEK) è ampiamente studiato per il suo basso costo di produzione, stabilità termica e chimica e la capacità di formare membrane con struttura densa.

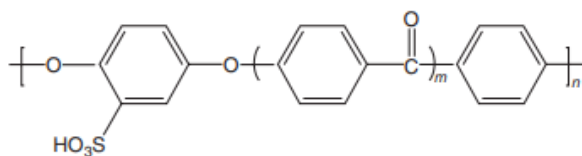


Figura 10. Struttura chimica di polietere etere chetone solfonato (SPEEK) [23].

Tale membrana si ottiene per solfonazione del PEEK, vale a dire che il polimero polietere etere chetone viene sciolto, sotto agitazione per 3-7 giorni, in acido solforico concentrato.

Il polimero solfonato precipita in acqua, a temperatura ambiente. Tramite il controllo del tempo di reazione è possibile controllare il grado di solfonazione (DS) [23].

Il grado di solfonazione di SPEEK è un parametro importante, che regola le proprietà fisico-chimiche dei PEM basati su SPEEK. Un DS più elevato determina una maggiore conduttività protonica dovuta alla presenza di domini idrofili nella matrice polimerica; d'altro canto, comporta proprietà meccaniche inferiori e un eccessivo rigonfiamento delle membrane. Per ottenere prestazioni soddisfacenti in PEMFC, la membrana dovrebbe essere meccanicamente e idroliticamente stabile per ottenere prestazioni soddisfacenti dalla cella a combustibile [29].

In Tabella 1 è possibile paragonare i risultati degli studi ottenuti dall'analisi delle proprietà di SPEEK rispetto al Nafion. È chiaro che lo sviluppo di questa tipologia di membrana sia ancora lontano dal poter raggiungere, in medesime condizioni operative di temperatura e umidità, livelli di conduttività protonica migliori rispetto a Nafion.

Inoltre, è emerso che ad alti livelli di idratazione di SPEEK, le regioni idrofile del polimero si deformano causando la degradazione fisica della membrana, che talvolta è motivo di guasto di PEMFC: la membrana risulta ammorbidita e meccanicamente debole, a causa del processo di rigonfiamento [23].

Si consideri un ulteriore aspetto connesso alla permeabilità dell'ossigeno: per le membrane SPEEK si osserva un corrispondente valore inferiore di un ordine di grandezza rispetto a quello del Nafion; ciò è principalmente dovuto alla diversa microstruttura degli ionomeri, che influisce sulla resistenza al trasporto di ossigeno, determinandone le prestazioni [30].

Membrana	Temperatura [°C]	Umidità relativa [%]	Conduttività protonica [mS cm⁻¹]	Permeabilità dell'O₂ [mol cm⁻¹ s⁻¹]	Resistenza al trasporto [s cm⁻¹]
Nafion	80	75	10	$3.9 \cdot 10^{12}$	1.6
SPEEK	80	75	1.6	$0.27 \cdot 10^{12}$	2.2

Tabella 1. Proprietà membrane Nafion e SPEEK [30].

Sebbene vi siano già numerosi studi sui PEM basati su SPEEK, le ricerche volte all'evoluzione delle microstrutture e agli studi del cambiamento delle proprietà rispetto

vari gradi di solfonazione, sono lungi dall'essere esplorati adeguatamente. La microstruttura della membrana gioca un ruolo cruciale nel determinare le prestazioni finali della cella a combustibile ed è fortemente influenzata dall'entità della solfonazione. Portale *et al.* hanno studiato la microstruttura e la conduttività protonica di SPEEK in funzione del contenuto di acqua, osservando che per ottenere proprietà ottimali della cella a combustibile, il grado di solfonazione di SPEEK dovrebbe essere pari al 60–80% in modo tale che all'interno della membrana si formino percorsi continui di conduzione dei protoni, mantenendo la stabilità meccanica o la robustezza strutturale [29].

Per far emergere le potenzialità della membrana SPEEK sono state condotte ricerche che prevedono essenzialmente la modifica morfologica della membrana stessa.

Li *et al.* hanno dimostrato che una membrana SPEEK modificata con l'agente di ramificazione di 1,3,5- il tris(4-fluorobenzoil) benzene migliora la resistenza, limita il rigonfiamento dell'acqua, oltre che evidenziare un'eccellente stabilità dimensionale e stabilità ossidativa, superiore a quella della corrispondente membrana lineare [18]. Un'ulteriore alternativa è correlata alla possibilità di sviluppare membrane composite introducendo eteropoliacidi in SPEEK, aventi una temperatura di transizione vetrosa più elevata e una maggiore idratazione a temperatura ambiente rispetto ai polimeri solfonati puri.

In aggiunta sono stati condotti approfondimenti riguardo la preparazione di compositi polimerici di ossidi metallici/idrocarburi. Membrane composite caricate con biossido di silicio, biossido di titanio e biossido di zirconio sono state preparate mediante idrolisi di silani e alcossidi metallici in soluzioni di SPEEK. Ad ogni modo, analogamente ai risultati ottenuti con le membrane PFSA, i riempitivi di ossido metallico hanno abbassato la permeabilità della membrana all'acqua [23].

3.4.2. Poliimmide solfonata (SPI)

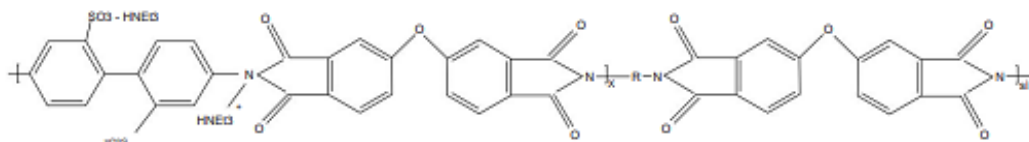


Figura 11. Struttura chimica di poliimmidi solfonate (SPI) [23].

Le poliimmidi solfonate (SPI) sono buoni candidati PEM in quanto sono meccanicamente e termicamente stabile e chimicamente resistenti. L'introduzione di gruppi di acido solfonico, mediante solfonazione diretta dei polimeri o mediante polimerizzazione di monomeri solfonati, consente a SPI di assumere carattere idrofilo, garantendo la conduzione dei protoni con buona selettività [23]. Il cambiamento nella conduttività protonica delle SPI a differenti temperature è stato analizzato da Ye *et al.* dimostrando che, sebbene a 120°C la conduttività delle SPI risulta inferiori a quelle del Nafion 115, già a 140°C, le membrane SPI dimostrano una conduttività maggiore rispetto allo stesso [31].

La sintesi di membrane SPI prevede dapprima la polimerizzazione della bis[3-(4-solfenossi) propossi benzidina con carbonato di potassio a 120°C, sotto atmosfera di azoto per 2–3 ore. Una volta che la miscela è stata raffreddata a temperatura ambiente, si precipita il polimero grazie a lavaggi con acqua distillata contenente acido acetico. A seguire, la solfonazione del polimero viene effettuata con l'uso di acido solforico fumante: il polimero solfonato (SDF-F) precipita in acqua e viene lavato fino al raggiungimento di pH neutro.

In più, sono stati condotti studi, da Bai *et al.*, riguardo a copolimeri di ossido di polietilene (PEO) contenenti segmenti morbidi di poliimmide solfonata (SPI) per PEM ad alta temperatura. È emerso che membrane SPI contenenti PEO esibiscono, a causa dei loro valori IEC più elevati, proprietà di ritenzione idrica molto elevate (42,9%) e maggiori rispetto a quelle di Nafion 115 (22,9%), dimostrando quanto riportato in letteratura in relazione al maggiore assorbimento di acqua di queste membrane rispetto alle altre non contenenti PEO [31].

3.4.3. Polifenilene bifenile solfonato fenilato, (sPPB-H⁺)

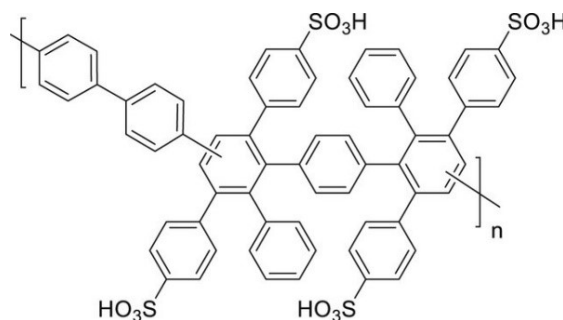


Figura 12. Struttura dell'omopolimero solfonato di poli(fenilene) fenilato sPPB-H⁺ [32].

L'elettrolita polimerico solido polifenilene bifenile solfonato fenilato (sPPB-H⁺) grazie alla sua duplice funzionalità di legante catalitico e di ionomero per PEM, è stato individuato come il più promettente sostituto dei materiali PFSA attuali nelle PEMFC, in quanto garante di un buon compromesso di stabilità e conduttività.

Si è osservato che la progettazione di un MEA completamente a base di idrocarburi consente di ottenere una potenza di uscita di >1,5 W cm⁻² (sotto H₂/O₂, pressione atmosferica), utilizzando sPPB-H⁺ lineare sia come membrana elettrolitica polimerica, sia come strato catalitico [32]. L'aggiunta di particelle di ionomeri sPPB-H⁺ riduce di otto volte della resistenza ionica e rivelano una conduttività protonica sei volte superiore rispetto a Nafion. Tuttavia vi sono degli evidenti svantaggi nel suo impiego in PEMFC: il polimero sPPB-H⁺ è insolubile in acqua a temperatura ambiente e si dissolve solo a temperature elevate. Inoltre, questa classe di polimeri soffre di eccessivo rigonfiamento, che comporta a una durabilità insufficiente e al distacco degli strati catalitici, limitando considerevolmente le applicazioni pratiche nei dispositivi elettrochimici [33].

Una strategia di successo per risolvere questa problematica prevede di ridurre la IEC introducendo segmenti idrofobici di arilene fenilato non solfonato. Tuttavia si è osservato che, se da un lato il valore IEC riduce significativamente il rigonfiamento al 68% in volume, con un rapporto di co-monomero idrofobico/idrofilo di 50:50, dall'altro anche la conduttività protonica viene notevolmente ridotta. In alternativa, un approccio fornito dalla letteratura prevede di ridurre il rigonfiamento attraverso la reticolazione, che però, complica la sintesi e la lavorazione, generando membrane fragili.

La riduzione della linearità della catena polimerica, incorporando segmenti di solfone non lineari in poli(immidi) solfonate, rimane una soluzione promettente e d'avanguardia [33].

3.5. Membrane polimeriche acido-base e polibenzimidazoli (PBI)

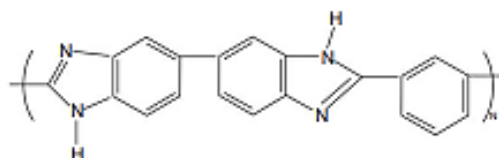


Figura 13. Struttura polibenzimidazolo (PBI) [23].

L'ultima categoria di PEM polimerici da esaminare comprende polimeri non funzionalizzati, con carattere basico e drogati con acidi conduttori di protoni, come l'acido fosforico e l'acido solforico, anche detti *bonded acid*.

Questa tipologia di membrane è presa in considerazione sia per i dispositivi portatili che per quelli portatili applicazioni stazionarie e sono promettenti per il settore automobilistico. L'efficacia alle alte temperature conferisce versatilità in termini di scelta del carburante e tolleranza alle impurità nei carburanti.

Con il termine “polibenzimidazolo” si intende una famiglia di polimeri aromatici eterociclici, costituiti da una o più unità di benzimidazolo. In senso più specifico, il termine si riferisce al composto meta-PBI, ossia il poli(2,2'-m-(fenilene)-5,5'-bibenzimidazole). Ogni unità del polibenzimidazolo è costituita da tre anelli benzenici, che conferiscono al polimero una notevole stabilità termica (temperatura di transizione vetrosa $T_g = 425 - 436$ °C) e grande resistenza meccanica, grazie anche al legame che si crea tra i siti N e N – H di due catene adiacenti [34].

Le membrane PBI preparate mediante drogaggio e fusione da una soluzione di poli(2,5-benzimidazolo) /acido fosforico contengono fino a 3,0 molecole di H_3PO_4 per unità ripetitiva PBI. [18]. In realtà, per ogni unità di PBI, in quanto sono presenti solo due siti N, dovrebbero legarsi al massimo due molecole di acido fosforico. Tuttavia, poiché il polimero è in grado di assorbire, attraverso legami più deboli, un'ulteriore molecola di acido fosforico, anche detto acido libero, è possibile raggiungere un numero di molecole di H_3PO_4 pari a tre.

Esistono due modi di produrre membrane a base di PBI impregnate con acido fosforico, e a seconda del processo scelto si avrà un diverso livello di *acid doping*. Un metodo di produzione consiste nell'immergere un film di PBI in una soluzione acida di molarità nota: la quantità di acido assorbita dal polimero dipende da temperatura e concentrazione della soluzione e da tempo di immersione [35]. In alternativa è possibile produrre la membrana direttamente (casting diretto) a partire da una soluzione contenente acido fosforico: in questo caso si possono ottenere livelli di acid [36].

È emerso che la conduttività protonica a temperatura ambiente del PBI/ H_3PO_4 è correlata al livello di acid doping: si osservano due tipi di comportamento: a tempi di drogaggio più brevi, le membrane mostrano una conduttività nell'intervallo di $10^5 - 10^4$ S cm^{-1} , mentre con un'immersione prolungata le membrane mostrano una conduttività $>10^3$ S cm^{-1} [23]. In

particolare, è emerso che il contributo alla conduttività protonica è fornito dall'acido libero è notevole, poiché comporta un aumento della concentrazione delle molecole coinvolte nel trasporto dei protoni [37].

Si è infatti osservato che per un livello di acid doping pari a 2, la conduttività della membrana è di $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 200 °C, molto vicina a quella del Nafion a 80 °C in condizioni di buona idratazione, che sono circa pari a 0.1 S cm^{-1} [38]. In aggiunta il PBI drogato con acido fosforico è stato anche combinato con conduttori protonici inorganici come fosfato di zirconio, acido fosfotungstico e acido silicotungstico. Per un composito PBI che conteneva il 15% in peso di ZrP, è stata ottenuta una conduttività di $9,6 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$ a 200 °C e 5% di umidità relativa (RH) [18].

Pertanto, la membrana acido/base più promettente, in grado di superare la conduttività di Nafion ad alte temperature e bassa umidità relativa è infatti la membrana PBI/acido fosforico [23].

Tuttavia, l'aggiunta di acido fosforico in quantità elevate, pur migliorando la conduttività protonica della membrana, comporta però un peggioramento delle sue proprietà meccaniche, dovute al fatto che l'acido si inserisce tra due catene di polimero adiacenti, diminuendone la coesione.

Conclusioni

Elevata conduttività protonica, forte stabilità meccanica e la bassa permeabilità del carburante sono le caratteristiche a lungo ricercate che influenzano la vitalità di un PEM in un dispositivo a celle a combustibile. La tecnologia delle celle a combustibile con membrana elettrolitica polimerica è generalmente basata sull'impiego di membrane polimeriche PFSA che operano ad una temperatura tipica di 80°C in condizioni completamente idratate. Tuttavia, malgrado gli innumerevoli vantaggi, dovuti al più alla morfologia di Nafion e al modello "cluster-network", a causa dei costi elevati e ai rischi ambientali, correlati all'impiego di composti fluorurati, si sono ricercate membrane polimeriche alternative.

Tra queste si identificano: le membrane composite di PFSA, che incorporano ossidi igroscopici e conduttori protonici inorganici solidi, al fine di migliorarne la conduttività protonica e la stabilità meccanica e chimica. Questi compositi vengono solitamente preparati mediante l'inserimento di un composto inorganico nella matrice polimerica. La crescita in situ di particelle inorganiche all'interno della matrice della membrana è preferita ai solidi in polvere perché si possono ottenere dispersioni omogenee ed è una tecnica impiegata con successo per preparare PEM compositi. Di seguito sono stati esaminate le membrane in cui vengono utilizzati additivi inorganici quali gli eteropoliacidi. Tuttavia, l'aggiunta di più gruppi acidi ai materiali per PEM può essere efficace al fine di aumentare la conduttività protonica, ma al contempo potrebbe provocare un eccessivo rigonfiamento della membrana, portando alla sua degradazione e, quindi, avere un impatto negativo sulle prestazioni delle celle a combustibile. Difatti spesso il miglioramento della conduttività di un PEM è a scapito della stabilità meccanica e della resistività alla permeazione del carburante, come nel caso delle membrane PBI, candidate promettenti ad alte temperature e dell'elettrolita polimerico solido polifenilene bifenile solfonato fenilato (sPPB-H⁺). Perciò, le prestazioni complessive di un PEM devono essere attentamente considerate per la progettazione di nuove strutture polimeriche. [18]

In conclusione, la ricerca ha evidenziato le potenzialità d'impiego di polimeri parzialmente fluorurati e non-fluorurati con matrice aromatica. Tuttavia dagli studi condotti è evidente che, sebbene alcuni materiali polimerici alternativi presentano

promettenti vantaggi soprattutto riguardo al costo contenuto di sintesi, dovuto al più alla preparazione di dorsali non fluorurate, si evidenziano ancora forti limiti di impiego. Infatti nessuna delle principali membrane alternative individuate per sostituire Nafion in PEMFC, come SPEEK, riesce a garantire una conduttività protonica adeguata a basse umidità relative. Le scarse prestazioni a umidità relative più basse possono essere attribuite al minor coefficiente di diffusione dello ione idronio nella maggior parte dei polimeri a base idrocarburica e alla minore acidità del protone dovuta alla presenza di gruppi che in natura sono meno elettron-attrattori (rispetto al gruppo $-CF_3$ negli ionomeri PFSA). Un altro problema che si oppone all'uso dei PEM a base di idrocarburi è la loro minore resistenza alla degradazione ossidativa rispetto alla maggior parte dei PFSA. [23]

Bibliografia

- [1] Yilanci A., Dincer I., Ozturk H.K., «A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 35, n. 3, pp. 231-244, Giugno 2009.
- [2] Serra L.M., Lozano, M., Ramos-Saravia, J., Ensinas A.V., Nebra S.A., «Polygeneration and efficient use of natural resources,» *Energy*, vol. 34, pp. 575-586, Maggio 2009.
- [3] Luzzatti T., Franco A., «Idrogeno fonti rinnovabili ed eco-efficienza: quale approccio alla questione energetica?,» 2004.
- [4] Cordiner S., «Enciclopedia Italiana IX Appendice,» 2015. [Online]. Available: [https://www.treccani.it/enciclopedia/tecnologie-per-la-transizione-energetica_\(Enciclopedia-Italiana\)/](https://www.treccani.it/enciclopedia/tecnologie-per-la-transizione-energetica_(Enciclopedia-Italiana)/).
- [5] Consiglio dell'Unione Europea, «Accordo di Parigi sui cambiamenti climatici,» [Online]. Available: <https://www.consilium.europa.eu/it/policies/climate-change/paris-agreement/>.
- [6] IEA, «Net Zero by 2050, A Roadmap for the Global Energy Sector,» Maggio 2021. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>.
- [7] IEA, «Global Hydrogen Review 2023,» Settembre 2023. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>.
- [8] Ronchetti M., «Celle a combustibile Stato di sviluppo e prospettive della tecnologia,» ENEA, Ministero dello Sviluppo Economico, Gennaio 2008.
- [9] Wang H., Wang R., Sui S., Sun T., Yan Y., Du S., «Cathode Design for Proton Exchange Membrane Fuel Cells in Automotive Applications,» *Automotive Innovation*, vol. 4, Aprile 2021.
- [10] Li C., Liu Y., Xu B., Ma Z., «Finite Time Thermodynamic Optimization of an Irreversible Proton Exchange Membrane Fuel Cell for Vehicle Use,» *Processes*, vol. 7, p. 419, Luglio 2019.
- [11] Fan L., Tu Z., Chan S.H., «Recent development in design a state-of-art proton exchange membrane fuel cell from stack to system: Theory, integration and

- prospective,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, n. 21, pp. 7828-7865, Marzo 2023.
- [12] Al Lafi A., «Cross Linked Sulphonated Poly(ether ether ketone) for the Development of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell,» 2009.
- [13] Sharma R., Morgen P., Chiriaev S., Lund P.B., Larsen M.J., Sieborg B., Grahl-Madsen L., Andersen S.M., «Insights into Degradation of the Membrane–Electrode Assembly Performance in Low-Temperature PEMFC: the Catalyst, the Ionomer, or the Interface?,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 14, n. 44, pp. 49658-49671, Settembre 2022.
- [14] Huang T., Wang W., Yuan Y., Huang J., Chen X., Zhang J., Kong X., Zhang Y., Wan Z., «Optimization of high-temperature proton exchange membrane fuel cell flow channel based on genetic algorithm,» *Energy Reports*, pp. 1374-1384, Novembre 2021.
- [15] Navarro A. J., Gómez M. A., Daza L., López-Cascales J. J., «Production of gas diffusion layers with cotton fibers for their use in fuel cells,» *Scientific Reports*, vol. 12, n. 1, p. 4219, Marzo 2022.
- [16] Omrani R., «Chapter 5 - Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells,» in *PEM Fuel Cells*, G. K., A cura di, Elsevier, 2021, pp. 91-122.
- [17] Sharma P., Pandey O.P., «Chapter 1 - Proton exchange membrane fuel cells: fundamentals, advanced technologies, and practical applications,» in *PEM Fuel Cells*, Elsevier, Gennaio 2022, pp. 1-24.
- [18] Sundmacher K., «Fuel Cell Engineering: Toward the Design of Efficient Electrochemical Power Plants,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, n. 21, pp. 10159-10182, Marzo 2010.
- [19] Wu D., Shen X., Pan Y., Yao L., e Peng Z. «Advances, Challenges and Perspectives of Platinum Alloy Catalysts for Oxygen Reduction Reaction,» *ChemNanoMat*, vol. 6, Luglio 2019.
- [20] Liu J., Wang R., Chen Z. et al., «Nanocarbon Based Electrocatalysts for Rechargeable Aqueous Li/Zn-Air Batteries,» *ChemElectroChem*, vol. 5, Marzo 2018.

- [21] Kongkanand A., Mathias M.F., «The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells,» *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 27, n.7, pp. 1127-1137, Aprile 2016.
- [22] Braaten J.P., Kariuki N.N., Myers D.J., Blackburn S., Brown G., Park A., Litster S., «Integration of a high oxygen permeability ionomer into polymer electrolyte membrane fuel cell cathodes for high efficiency and power density,» *Journal of Power Sources*, vol. 522, p. 230821, Febbraio 2022.
- [23] Trogadas P., Ramani V., «Membranes: Composites,» Elsevier, 2009.
- [24] Tommasi G., Ghielmi A., Arcella V., «Nuove membrane perfluorate per PEMFC,» *RICHMAC Magazine*, Luglio/Agosto 2001.
- [25] Consiglio dell'Unione Europea, «Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions,» 2020.
- [26] Gloukhovski R., Freger V. e Tsur Y., «Understanding methods of preparation and characterization of pore-filling polymer composites for proton exchange membranes: A beginner's guide,» *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 34, Gennaio 2017.
- [27] Fan L., Tu Z. e Chan S.H., «Recent development in design a state-of-art proton exchange membrane fuel cell from stack to system: Theory, integration and prospective,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. Volume 48, n. 21, pp. 7828-7865, Marzo 2023.
- [28] Aristizábal S., Chisca S., Pulido B. e Nunes S. «Preparation of PEEK Membranes with Excellent Stability Using Common Organic Solvents,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 59, n. 12, pp. 5218-5226, Marzo 2020.
- [29] Banerjee S., Kar, K.K., «Impact of degree of sulfonation on microstructure, thermal, thermomechanical and physicochemical properties of sulfonated poly ether ether ketone,» *Polymer*, vol. 109, pp. 176-186, Gennaio 2017.
- [30] Sambandam S., Parrondo J., Ramani V., «Estimation of electrode ionomer oxygen permeability and ionomer-phase oxygen transport resistance in polymer electrolyte fuel cells,» *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 15, Agosto 2013.

- [31] Ramani V., Kunz H.R., Fenton, J.M., «Investigation of Nafion (R)/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation,» *Journal of Membrane Science - J MEMBRANE SCI*, pp. 31-44, Marzo 2004.
- [32] Peressin N., Adamski M., Schibli E., Ye E., Frisken B. J. e Holdcroft S., «Structure–Property Relationships in Sterically Congested Proton-Conducting Poly(phenylene)s: the Impact of Biphenyl Linearity,» *Macromolecules*, vol. 53, n. 8, pp. 3119-3138, Aprile 2020.
- [33] Balogun E., Cassegrain S., Mardle P., Adamski M., Saatkamp T., Holdcroft S., «Nonconformal Particles of Hyperbranched Sulfonated Phenylated Poly(phenylene) Ionomers as Proton-Conducting Pathways in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Layers,» *ACS Energy Letters*, vol. 7, n. 6, pp. 2070-2078, Giugno 2022.
- [34] Li Q., He R., Jensen J.O., Bjerrum N., «Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C,» *Chemistry of Materials*, vol. 15, Dicembre 2003.
- [35] Li Q., He R., Berg R.W., Hjuler H.A., Bjerrum N.J., «Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells,» *Solid State Ionics*, vol. 168, p. 177–185, Marzo 2003.
- [36] Schmidt T., «Properties of high – temperature PEFC Celtec ® - P 1000 MEAs in start/stop operation mode,» *Journal of Power Sources*, vol. 176, p. 428 – 434, 2008.
- [37] Liu Z., «New process for high temperature polybenzimidazole membrane production and its impact on the membrane and the membrane electrode assembly,» *Lancet*, vol. 196, pp. 1055-1060, Febbraio 2011.
- [38] Li Q., He R., Jensen J. e Bjerrum N., «PBI-Based Polymer Membranes for High Temperature Fuel Cells – Preparation, Characterization and Fuel Cell Demonstration,» *Fuel Cells*, vol. 4, pp. 147-159, Agosto 2004.

Ringraziamenti

Ogni nuovo inizio arriva dalla fine di altri inizi, motivo per cui voglio un attimo fermarmi, in un giorno come questo, in cui si è soliti riprogrammare la vita ricaricandola di nuove promesse e progetti.

Questi ultimi anni sono stati anni di assestamento:
disinnescare, oscillare, riflettere e ricalibrare,
razionale eppure viva nella mia vulnerabilità.

Ho sperimentato la ragione per cui "il problema non è cadere da cavallo, ma rimanere imbrigliati nelle staffe", magari a terra ma con lo sguardo in alto, perché c'è sempre altro oltre a ciò in cui cado, c'è altro che non vedo e c'è altro che non faccio.

Ci sono tanti altri luoghi e altrettante persone da conoscere e dalle quali imparare.

Ho imparato ad essere il più grande critico e sostenitore per me stessa, maturando una forte sensibilità, avendo sempre riguardo verso la sofferenza, che talvolta abbatte l'ego e rende consapevoli.

È con questa consapevolezza che mi riprometto di non smettere di camminare attraverso quelle porte che rimarranno aperte o che si apriranno, valorizzando ciò che è stato, adoperandomi per ciò che è e assecondando con fiducia ciò che sarà.

Quindi agli inizi lenti e ai giorni di vero e profondo presente.

A chiunque mi abbia dedicato del tempo nelle ore da vivere e mi abbia regalato ricordi e preziosi consigli da custodire.

A voi amici miei, costanti punti di riferimento,
in cui ho posato il cuore e ho messo radici.

Con voi ho sperimentato l'incomparabile gioia di vedere le persone che amo affezionarsi ad altre persone che amo.

A te cara Alessia, mia complice in questo destino e in questo viaggio della vita.

Al mio adorato papà, dolce e simile anima compagna.
Grazie per avermi insegnato ad aver cura e maniere semplici.
Come sai, la vita è imprevedibile e nulla ci assicura di poter restare l'uno accanto all'altro per il resto della vita, ma posso prometterti di amarti e sostenerti sempre.

Alla mia amata e sempre vicina mamma:
ti ritrovo quotidianamente in mille miei modi di fare.
Fatti vedere in sogno, in una notte qualunque, dove possa ancora una volta trovare
consolazione accanto a te, nei tuoi occhi, fra le tue braccia.

Al sempre nostro “arriverà la fine, ma non sarà la fine”.

A tutti voi, il mio amore e la mia gratitudine.

Silvia