

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

***Sviluppo di materiali elettrocatalitici catodici
innovativi e la loro implementazione in
assemblaggi membrana - elettrodo***

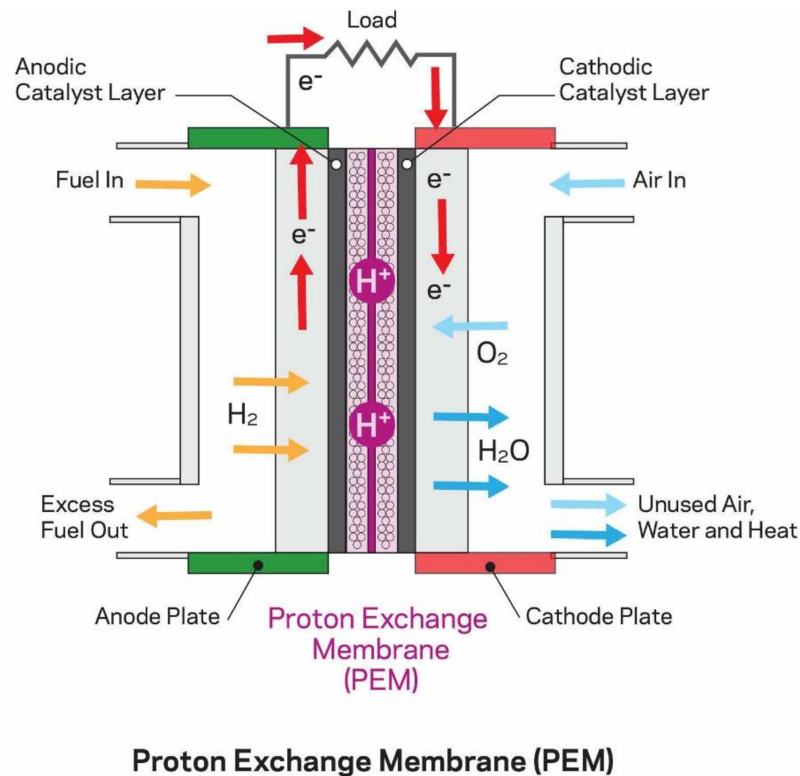
Tutor Universitario: Prof. Vito di Noto

Tutor Aziendale: Dr. Stefano Zeggio

Laureando: *Federico Guerra*

Padova, 15/03/2022

Le celle a combustibile (*Fuel Cell, FC*) sono dispositivi elettrochimici in grado di convertire l'energia chimica direttamente in energia elettrica sfruttando le reazioni di ossidoriduzione che avvengono al suo interno. In una qualsiasi cella a combustibile si possono individuare: (i) due elettrodi (anodo e catodo), (ii) un elettrolita, (iii) un circuito esterno.

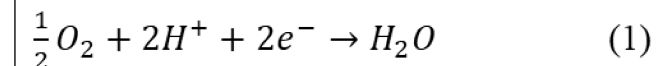


A seconda del tipo di reazioni di ossidoriduzione e dell'elettrolita impiegato, si individuano diverse tipologie di celle a combustibile:

- PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)
- AFC (Alkaline Fuel Cell)
- MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)
- SOFC (Solid-Oxide Fuel Cell)

PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell): utilizzano come elettrolita una membrana polimerica a scambio protonico; sfruttano le seguenti due reazioni redox:

- (1) Oxygen Reduction Reaction (ORR)
- (2) Hydrogen Oxidation Reaction (HOR)
- (3) Processo complessivo

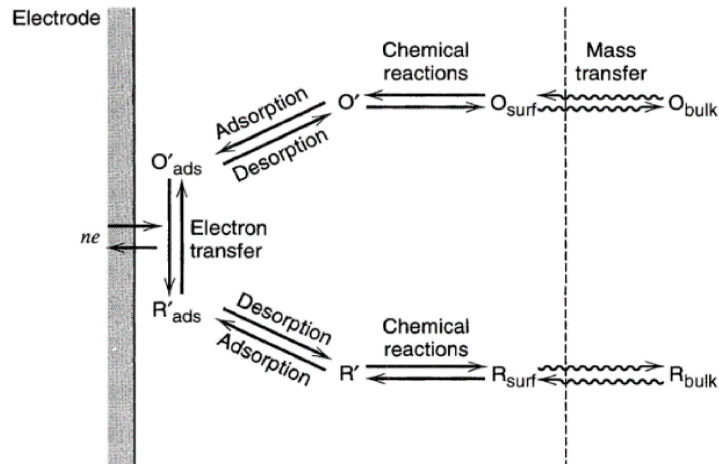


A livello ideale il potenziale elettrochimico di cella ha un valore massimo pari a quello definito dalla termodinamica ($V = E_{thermo} = 1.23 \text{ V}$). In condizioni reali il potenziale effettivo misurato risentirà di alcune perdite irreversibili:

$$V = E_{thermo} - \eta_{act} - \eta_{ohmic} - \eta_{conc}$$

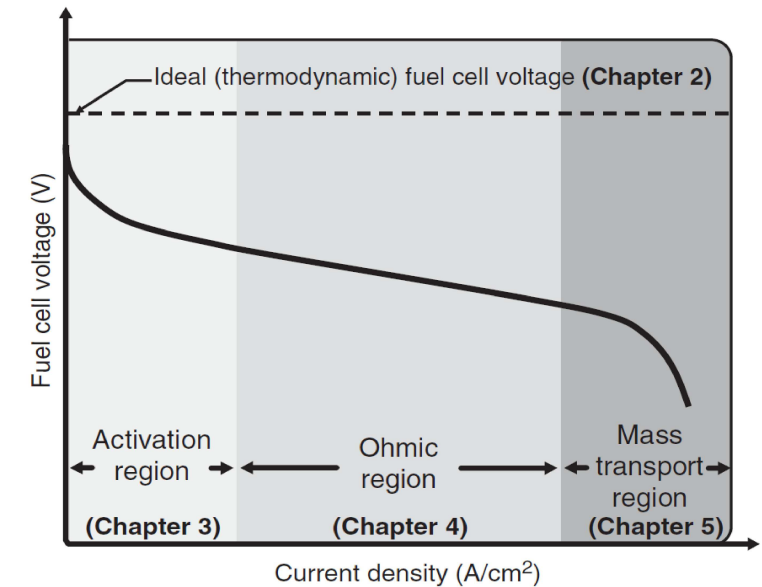
- η_{act} : sovrapotenziale di attivazione dovuto alla cinetica della reazione all'interfaccia
- η_{ohmic} : caduta ohmica legata al moto delle specie cariche
- η_{conc} : perdita di tensione dovuta al trasporto di massa

Ciascuna di queste tre principali perdite contribuisce a dare la caratteristica forma al grafico corrente – tensione ($i - V$) che permette di descrivere e analizzare le prestazioni della cella.



Ciascun sovrapotenziale è legato a degli step di reazione ben specifici, i quali avvengono nell'interfaccia elettrodo - elettrolita:

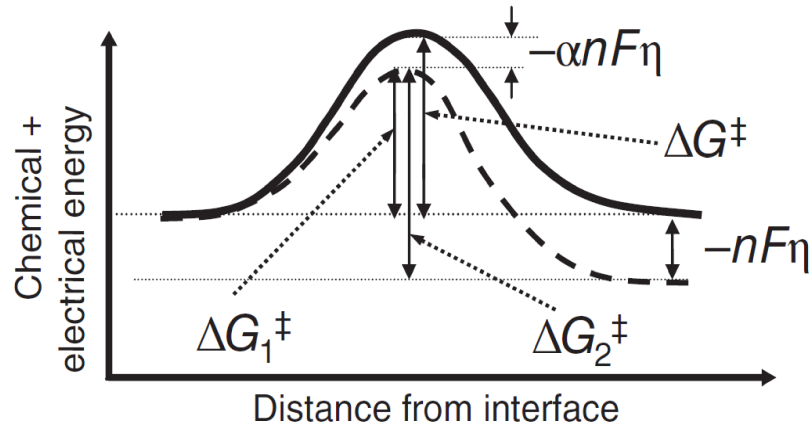
- Trasporto dei reagenti
- Adsorbimento reagenti
- Trasferimento elettronico
- Desorbimento prodotti
- Trasporto prodotti



Un'ulteriore importante fonte di sovratensione è causata dal trasporto di ioni attraverso la membrana elettrolitica.

Il meccanismo di trasferimento elettronico è fortemente legato alla cinetica complessiva della reazione. Tale meccanismo va considerato come un:

- *Processo attivato*: si passa attraverso uno stato molecolare di transizione (complesso attivato) che permette il passaggio da reagenti a prodotti. Solo le specie in questo stato di attivazione possono subire la trasformazione a prodotto.



ΔG^\ddagger : Energia di attivazione del complesso attivato

α : Coefficiente di trasferimento elettronico

F: Costante di Faraday

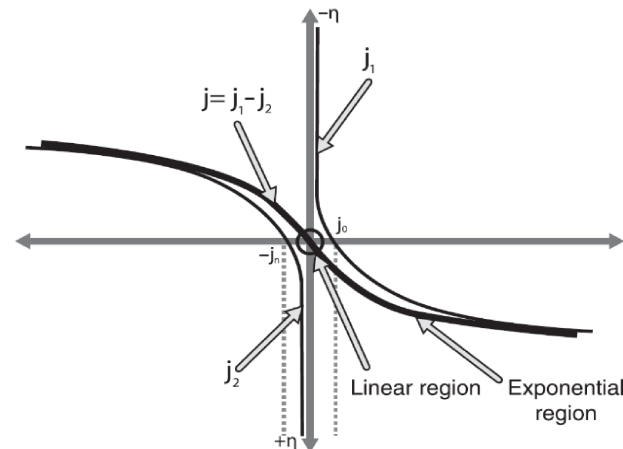
n : Numero di elettroni coinvolti

Come si può modificare la barriera energetica di attivazione?

→ Variando il potenziale

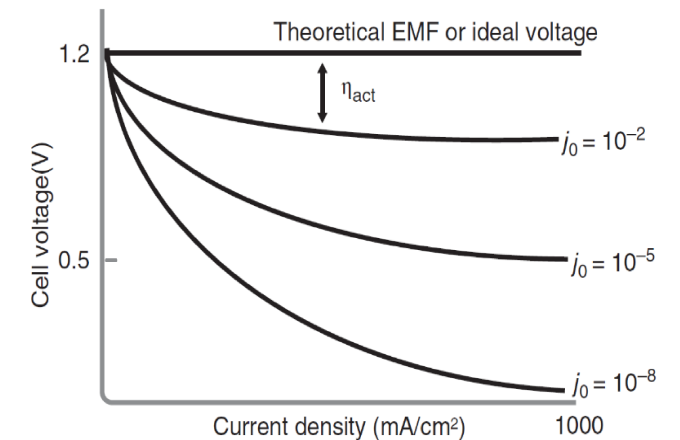
La variazione di potenziale rompe la condizione di equilibrio (che si ottiene a corrente nulla); si misurerà quindi una densità di corrente netta, determinabile dalla relazione di *Butler – Volmer*:

$$j = j_0 \left(e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right)$$



η_{act} : Sovrapotenziale complessivo associato alla cinetica dei processi elettrochimici nella cella. Si ottiene sommando i seguenti due termini:

- $\eta_{act-catodo}$:perdite processo catodico, ORR (molto maggiori, ca. 300 mV)
- $\eta_{act-anodo}$:perdite processo anodico, HOR (minori, ca. 30 mV)



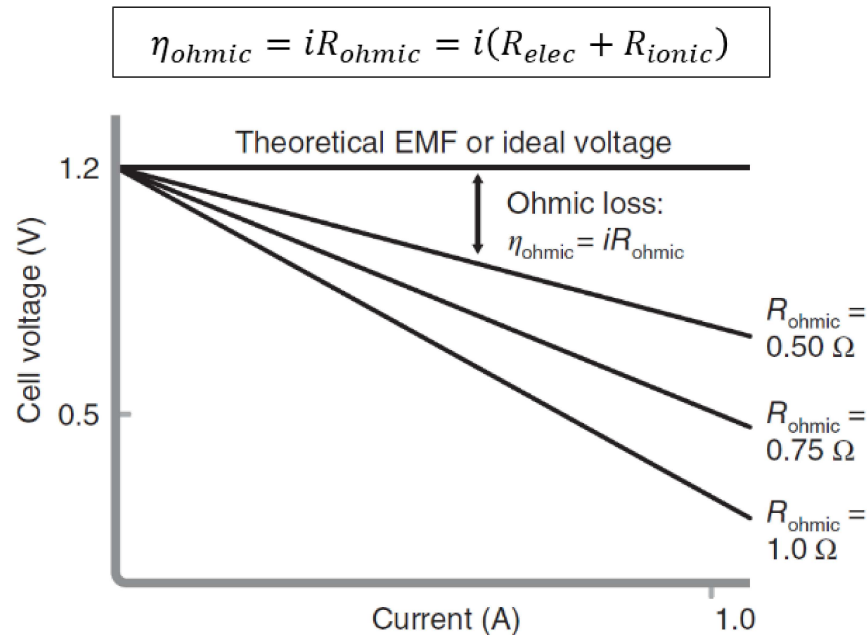
All'interno di una fuel cell si individuano due principali famiglie di fenomeni di trasporto:

Trasporto delle specie cariche

Le reazioni di ossidoriduzione all'interno della cella coinvolgono due tipi principali di specie cariche:

- Elettroni
- Ioni

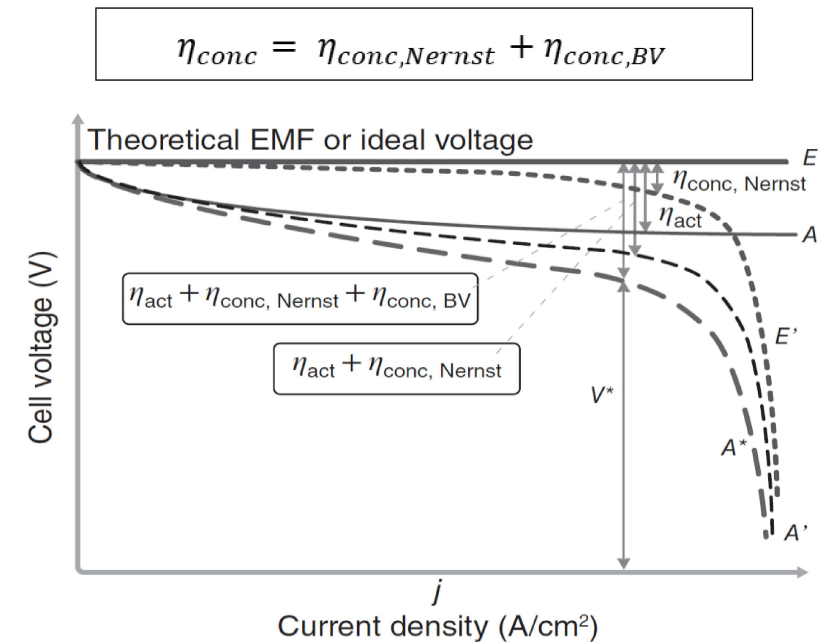
Il moto di tali specie cariche attraverso le varie componenti della cella dà luogo a cadute ohmiche. Le cadute ohmiche maggiori sono associate alla migrazione di ioni attraverso la membrana.



Trasporto di massa (specie neutre)

La variazione della concentrazione delle specie reagenti all'interno del sistema, influisce sul potenziale con un duplice contributo negativo:

- Perdite Nernstiane: $\eta_{conc,Nernst} = E_{Nernst}^0 - E_{Nernst}^* = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_R^0}{c_R^*}$
- Perdite della cinetica di reazione: $\eta_{conc,BV} = \eta_{act}^* - \eta_{act}^0 = \frac{RT}{anF} \ln \frac{c_R^0}{c_R^*}$



Il MEA (*Membrane-Electrode Assembly*) rappresenta il cuore della PEMFC dato che al suo interno avvengono i processi alla base del funzionamento del sistema. Esso si compone di: GDL (*Gas Diffusion Layers*), PEM (*Proton Exchange Membrane*), CL (*Catalyst Layers*).

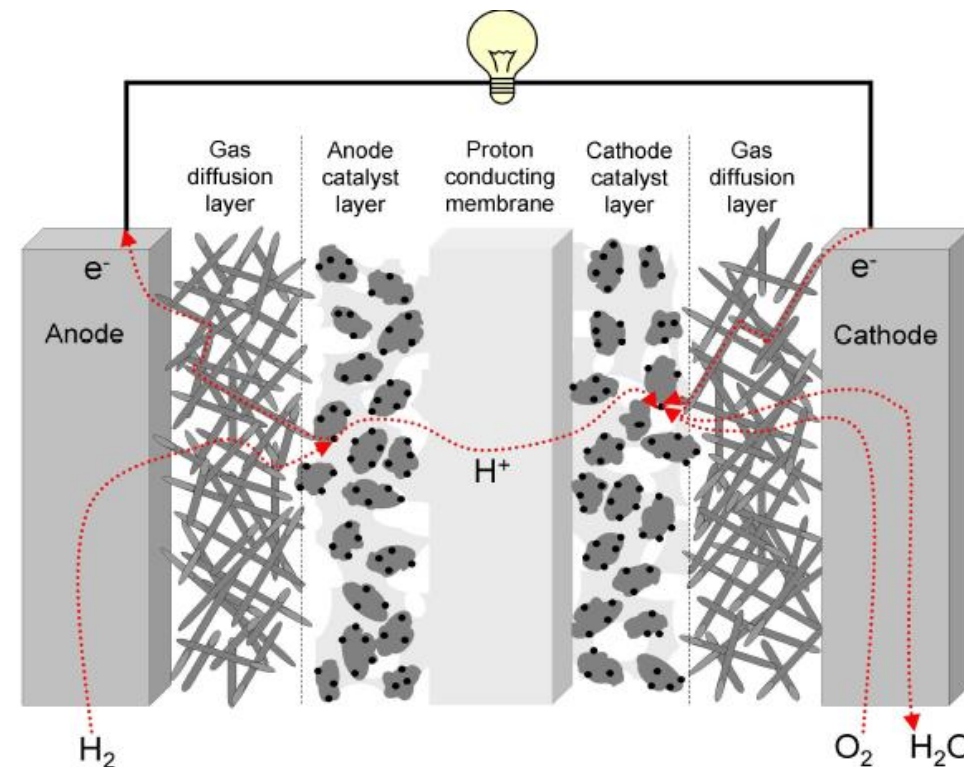
GDL (Gas Diffusion Layer)

Foglio sottile e poroso che svolge importanti funzioni all'interno della cella:

- Regola il trasporto dei reagenti
- Gestisce il trasporto dell'acqua
- Gestisce il trasferimento di calore
- Fornisce supporto meccanico al sistema

A sua volta è suddivisibile in due parti distinte:

- GDM (Gas Diffusion Medium): funzione di supporto fisico e di trasporto dei reagenti.
- MPL (Microporous Layer): incide sulla porosità complessiva del GDL, regolando l'accesso dei reagenti allo strato elettrocatalitico.



Proprietà essenziali che un buon elettrolita deve possedere:

- Elevata conducibilità ionica
- Conducibilità elettrica
- Elevata stabilità (sia in ambiente riducente che ossidante)
- Buona resistenza meccanica
- Facile da produrre ed economico

Fixed charge site (siti a carica fissa): hanno lo scopo di fornire centri temporanei sui quali gli ioni in movimento possono essere accettati o rilasciati.

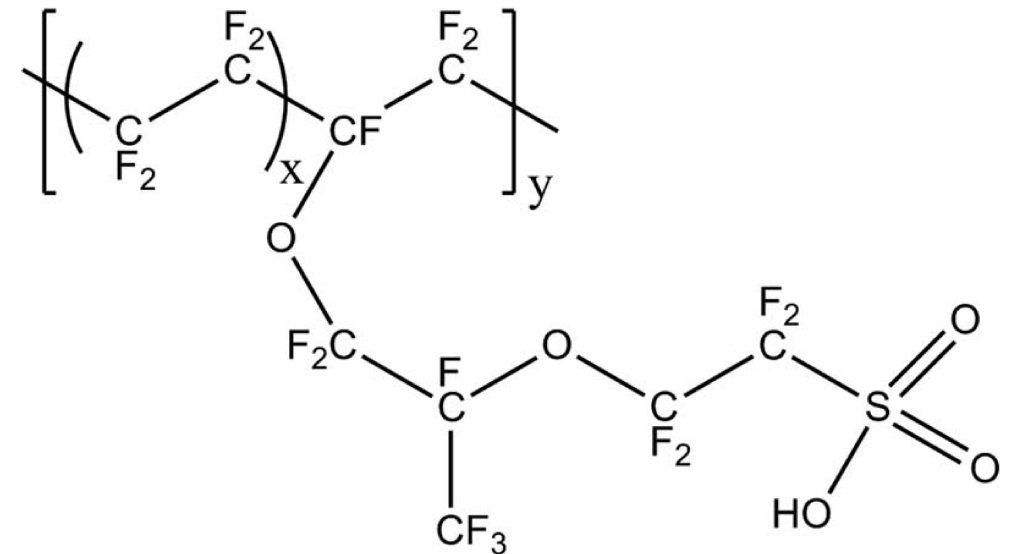
Free Volume (volume libero): l'elettrolita deve presentare una struttura polimerica non completamente densa ma porosa, la quale faciliti la capacità di movimento degli ioni attraverso di essa. A tale struttura porosa si collega il "*vehicle mechanism*" (trasporto degli ioni associati ad altre specie libere, come ad esempio l'acqua)

PEM (Proton Exchange Membrane):

L'elettrolita maggiormente impiegato nelle PEMFC è il Nafion™:

- Backbone di Teflon™ con dei gruppi solfonici (SO_3H^+) alla fine delle catene laterali perfluoroeteree (garantiscono la conduzione ionica)
- Elevata stabilità termica
- Elevata stabilità meccanica
- Elevata conducibilità ionica

Necessita di una costante e buona idratazione; la struttura facilita il "*vehicle mechanism*".



Struttura Nafion™

Lo strato elettrocatalitico è il luogo nel quale avvengono le reazioni redox sfruttate nel funzionamento della PEMFC. Il suo sviluppo si pone degli obiettivi ben precisi:

- Massimizzare la superficie attiva dell'elettrocatalizzatore
- Minimizzare gli ostacoli per il trasporto dei reagenti
- Facilitare il trasporto degli elettroni
- Facilitare la rimozione dell'acqua prodotta

L'elettrocatalizzatore impiegato deve soddisfare richieste molto stringenti:

- Elevata attività
- Elevata selettività
- Elevata stabilità
- Resistenza all'avvelenamento



Il Platino è al momento la miglior soluzione come elettrocatalizzatore per la sua capacità di minimizzare in modo molto efficace sia il sovrapotenziale della HOR e che quello della ORR.

La ORR è una reazione molto più lenta della HOR; dunque, l'elettrodo catodico (dove avviene la ORR) richiede un notevole caricamento di platino.

→ L'elevato costo e la scarsa abbondanza del platino sono fattori limitanti nell'applicazione su vasta scala delle PEMFC.

Per determinati standard, i caricamenti di Platino sul lato catodico potrebbero superare anche di 8-10 volte quelli dell'anodo, arrivando quindi a caricamenti pari a 0.4-0.5 mg Pt/cm². Il costo del elettrocatalizzatore risulterebbe troppo elevato per un suo impiego su larga scala.

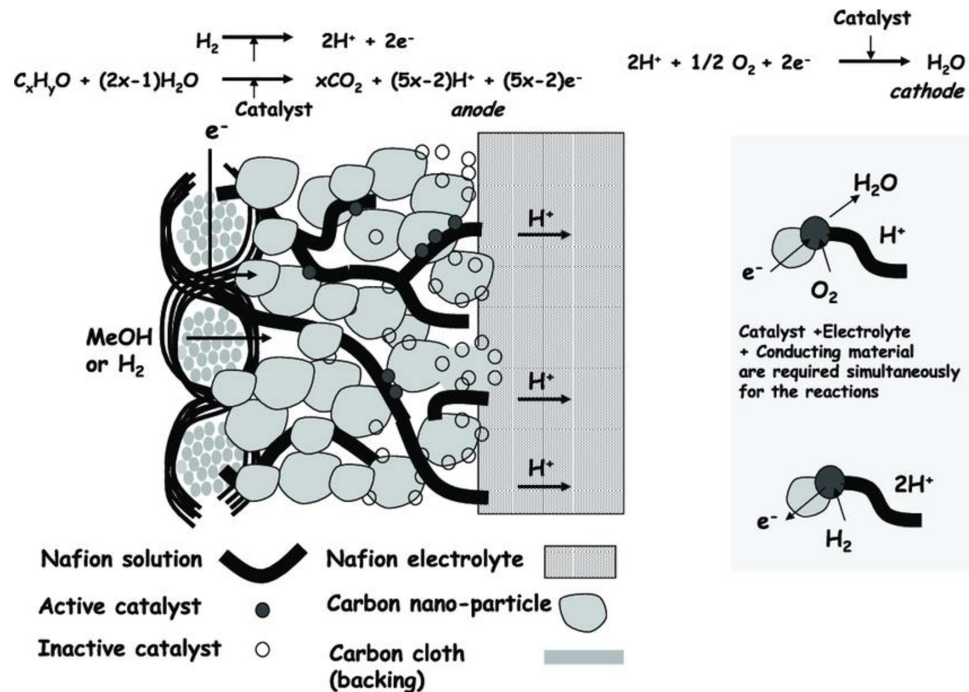
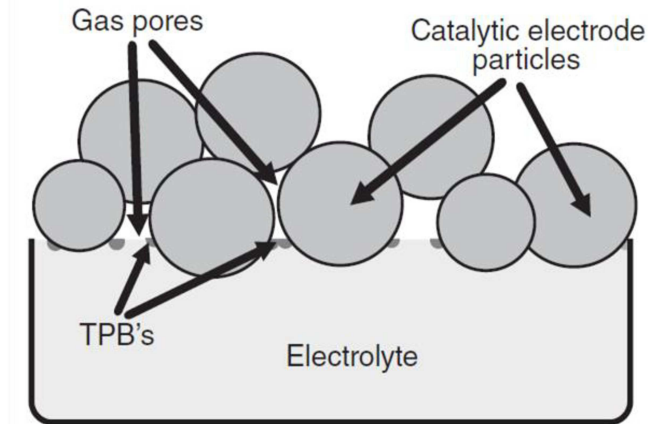
→ Con delle nuove soluzioni si riesce a ridurre il caricamento da 0.4 a 0.1 mg Pt/cm².

Tipici caricamenti di Platino sugli elettrodi	
Anodo - HOR	Catodo - ORR
0.1 mg/cm ²	0.4 mg/cm ²

Deposizione dell'elettrocatalizzatore al Platino su un supporto di carbonio ad elevata area superficiale

Vantaggi:

- Forte riduzione del quantitativo di Platino necessario (e conseguente riduzione dei costi)
- Aumento della superficie totale di reazione
 - Riduzione delle perdite di attivazione
 - Massimizzazione del numero totale dei siti di reazione (*Triple Phase Boundaries, TPBs*)



La struttura dello strato elettrocatalitico risulterà pertanto altamente porosa, favorendo l'accesso ai siti attivi.

VULCAN[®] XC72R

Carbon Black che meglio soddisfa i requisiti che il CL deve possedere:

- Abbondante area superficiale
- Offre una struttura di supporto altamente porosa
- Economico
- Stabile
- Buona conduzione elettrica

Obiettivi della procedura sperimentale illustrata:

- Sviluppo di uno strato elettrocatalitico catodico che riduca al minimo il quantitativo di Platino
- Sviluppo di MEA caratterizzati da elevate prestazioni e lunga durabilità

1) Preparazione membrana:

- Test Meccanico
- Pesatura membrana

2) Trattamento preliminare dell'elettrocatalizzatore:

- Procedura di disaggregazione

3) Pre - Inchiostro:

- Si copre il catalizzatore con uno strato sottile di ionomero

4) Inchiostro:

- Si sospende il pre-inchiostro con un liquido opportuno

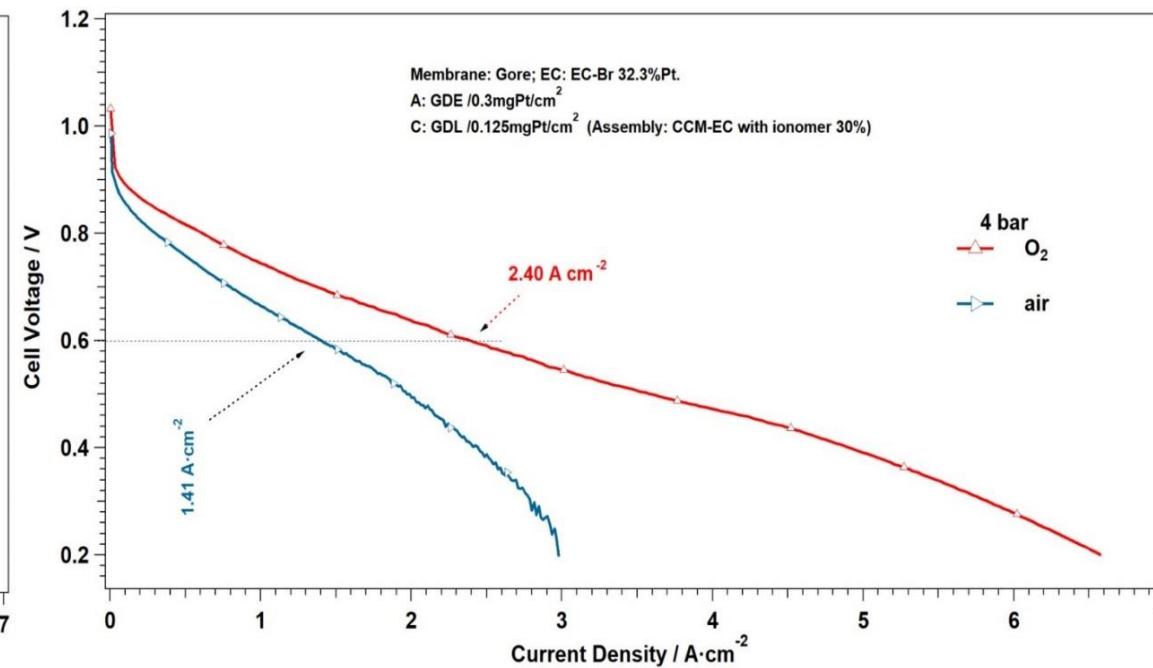
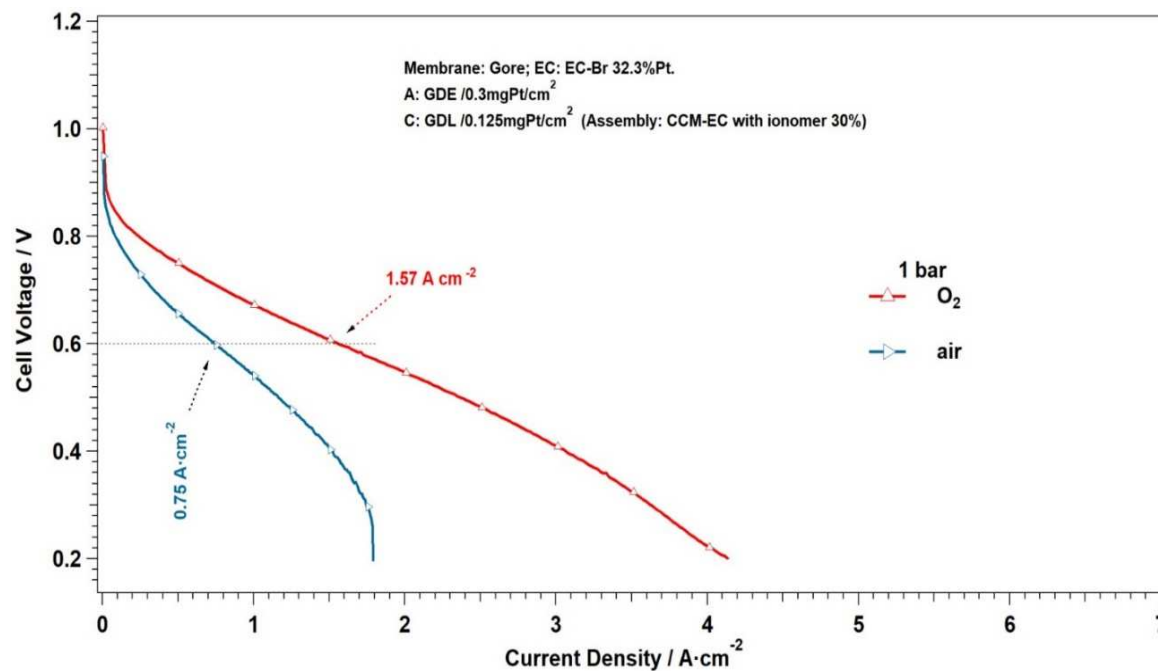
5) Deposito strato elettrocatalitico:

- Si deposita l'inchiostro sulla membrana

6) Montaggio e Test MEA:

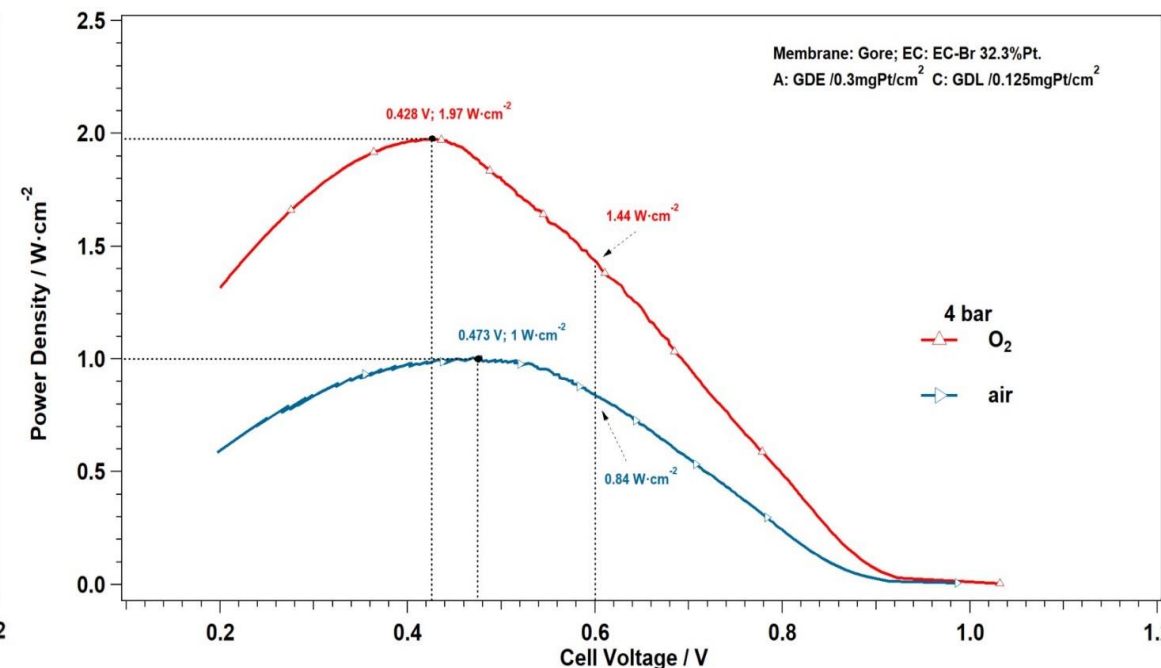
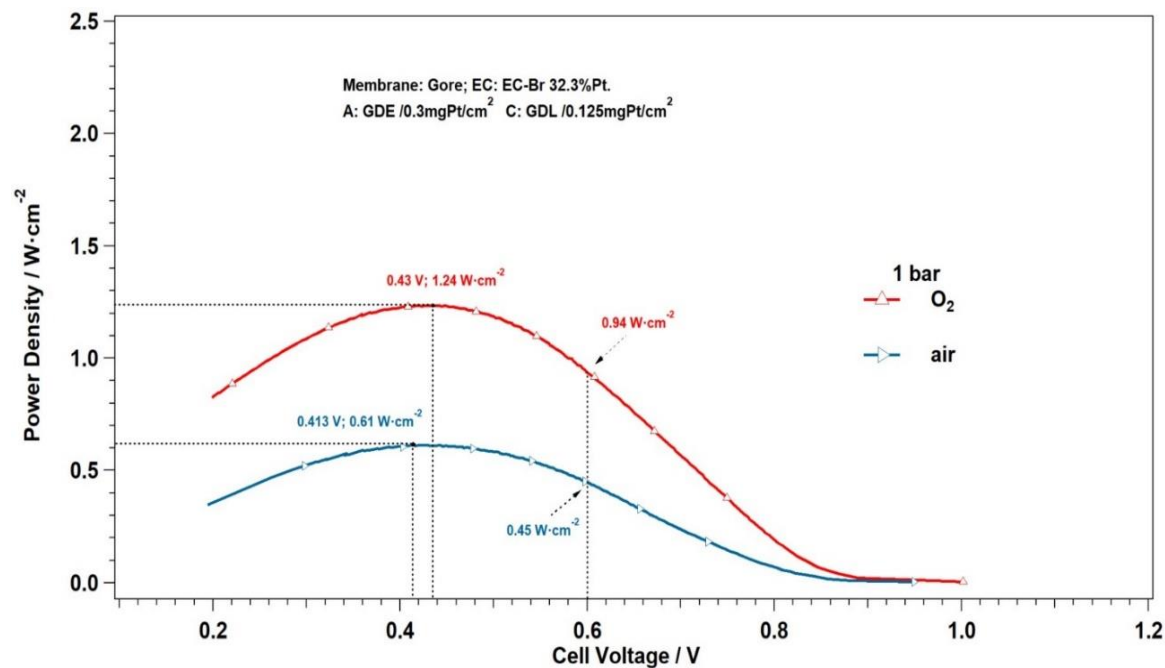
- Si uniscono insieme i componenti del MEA
- Si registrano le curve di polarizzazione e di potenza sottoponendo il MEA a diverse condizioni operative.

Densità di corrente erogata al potenziale di utilizzo (0.6 V)			
Back pressure: 1 bar		Back pressure: 4 bar	
Aria	Ossigeno	Aria	Ossigeno
0.75 A/cm ²	1.57 A/cm ²	1.41 A/cm ²	2.40 A/cm ²



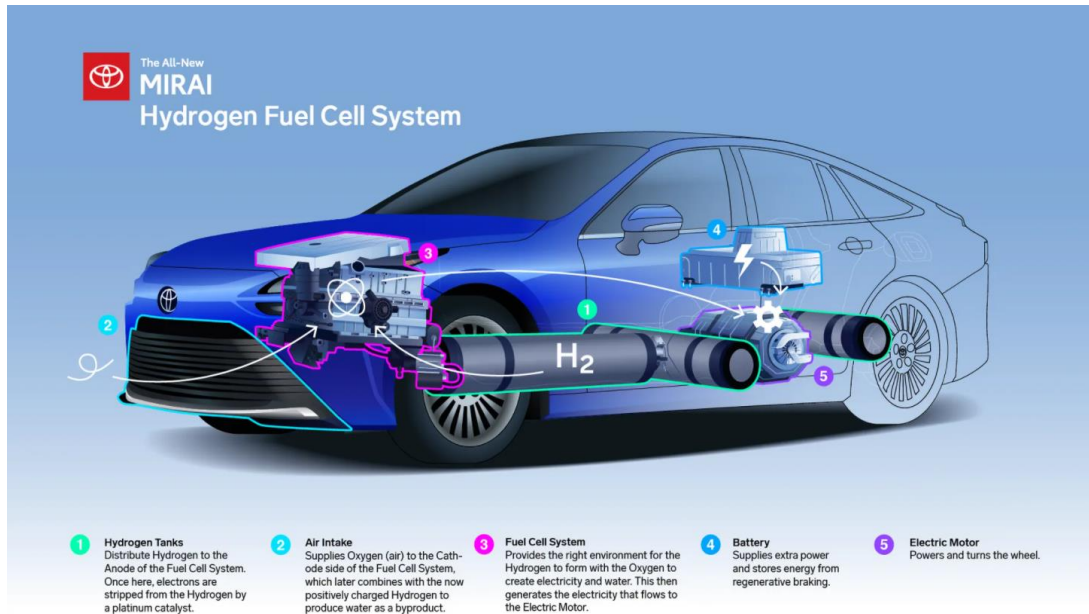
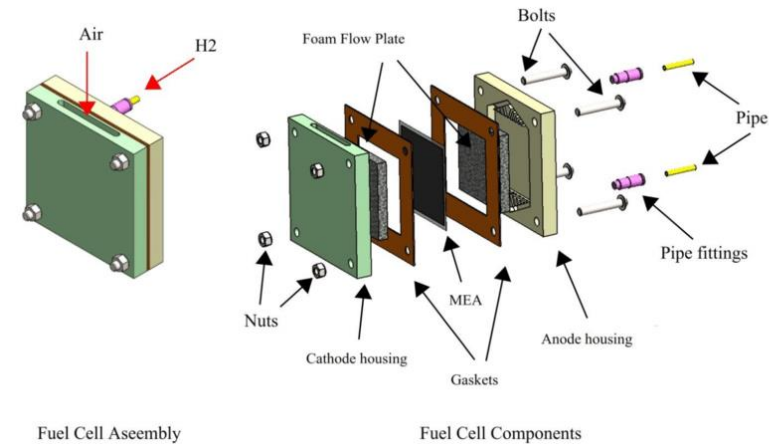
Massima densità di potenza erogata			
Back pressure: 1 bar		Back pressure: 4 bar	
Aria	Ossigeno	Aria	Ossigeno
0.61 W/cm ²	1.24 W/cm ²	1.00 W/cm ²	1.97 W/cm ²

Massima potenza specifica per grammo di platino al catodo			
Back pressure: 1 bar		Back pressure: 4 bar	
Aria	Ossigeno	Aria	Ossigeno
3.6 kW/g _{Pt}	7.52 kW/g _{Pt}	6.77 kW/g _{Pt}	11.52 kW/g _{Pt}



Gli obiettivi di questa Tesi erano:

- ✓ Dare un'introduzione generale sulla tecnologia relativa alle PEMFC
- ✓ Studiarne le relative problematiche
- ✓ Proporre una procedura di assemblaggio di MEA
 - Facilmente realizzabile in laboratorio
 - Capace di realizzare prototipi con buone prestazioni



In termini di densità di corrente prodotta e potenza erogata, i valori sono comparabili allo stato d'arte:

- Densità di corrente prodotta:
 - ✓ Tra 0.75 e 2.4 A/cm^2 a 0.6 V ; nello stato dell'arte si registrano valori compresi fra *ca.* 1 e 3 A/cm^2 a 0.6 V
- Potenza specifica erogata:
 - ✓ Fra 3.6 ed $11.52 \text{ kW/g}_{\text{Pt}}$; nello stato dell'arte si registrano valori compresi fra *ca.* $3 \text{ kW/g}_{\text{Pt}}$ (l'automobile a celle a combustibile "Toyota Mirai") e $8 \text{ kW/g}_{\text{Pt}}$ (indicati come obiettivo per il 2020 da parte del Dipartimento dell'Energia del Governo degli Stati Uniti).



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



Si ringrazia per l'attenzione

Un ringraziamento particolare a:

- Prof. Vito Di Noto e ai suoi collaboratori
- Breton S.p.A, nella persona del Dr. Stefano Zeggio