

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

***Relazione per la prova finale***  
***«Metodi di preparazione di assemblati***  
***membrana-elettrodo e test in cella a combustibile***  
***a membrana tipo PEMFC»***

Tutor universitario: Prof. Vito di Noto

Laureando: *Andrea Magro*

Padova, 18/11/2024

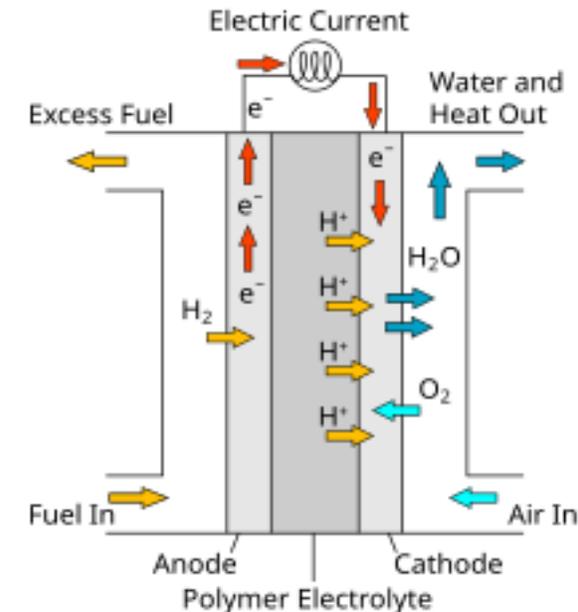
Le celle a combustibile a membrana a scambio protonico (PEMFC) sono dispositivi elettrochimici che convertono direttamente l'energia chimica di un combustibile e di un ossidante in energia elettrica sfruttando le reazioni di ossidoriduzione.

Le PEMFC sfruttano le seguenti reazioni redox:

All'anodo:



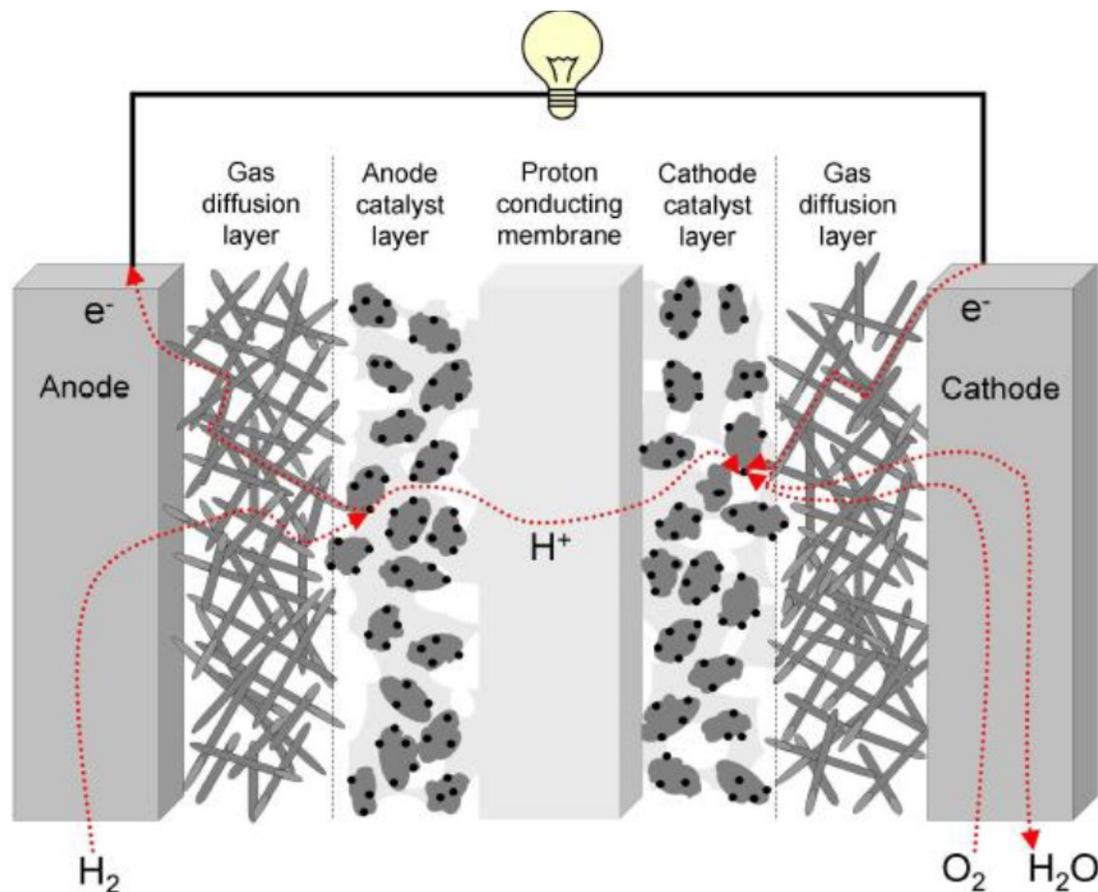
Al catodo:



## OBIETTIVO

Sviluppo di metodologie innovative per fabbricare assemblaggi membrana elettrodo (MEA) utilizzando elettrocatalizzatori catodici a basso carico di platino comprendenti un co-catalizzatore di nichel.

Il MEA (*Membrane-Electrode Assembly*) costituisce il nucleo della PEMFC, dove avvengono i processi alla base del funzionamento del sistema.



Il MEA si compone di:

- GDL (Gas Diffusion Layers),
- CL (Catalyst Layers),
- PEM (Proton Exchange Membrane).

I GDL (Gas Diffusion Layers) sono un intreccio di fibre di carbonio teflonate, che svolgono le seguenti funzioni:

- Distribuzione gas reagenti
- Gestione trasporto acqua
- Supporto meccanico al sistema

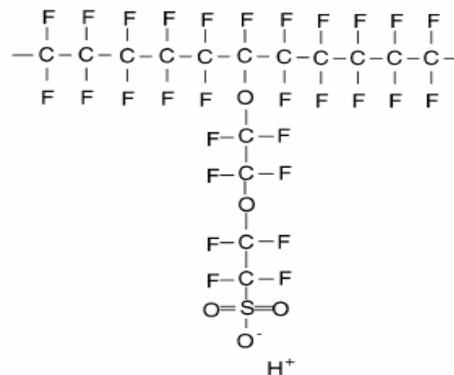
In tutti i MEA qui descritti i GDL presentano dimensioni pari a 2 x 2 cm.

## PEM (Proton-Exchange Membrane)

La PEM usata è la GORE-SELECT™ (spessore: 15 micron), realizzata impregnando un supporto di Teflon poroso con Nafion™, uno ionomero perfluorurato.

Requisiti:

- Essere impermeabile ai gas reagenti;
- Non condurre elettroni;
- Possedere un'elevata conducibilità protonica.



Formula  
approssimativa  
del Nafion

## CL (catalyst layer)

Lo strato elettrocatalitico è il luogo dove avviene la reazione elettrochimica (anodo: HER; catodo: ORR).

Requisiti:

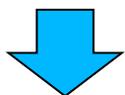
- elevato numero di siti attivi (three-phase boundary)
- facile rimozione dell'acqua prodotta

Lo strato elettrocatalitico catodico è quello più importante → La ORR è molto più lenta della HOR e dunque serve molto più platino come elettrocatalizzatore.



## Inchiostro per CL anodico

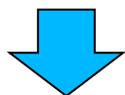
- 8.8 mg di catalizzatore commerciale al 20% di peso in platino
- 91  $\mu\text{L}$  di Nafion\*
- 100  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}$  distillata
- 500  $\mu\text{L}$  di isopropanolo



Caricamento di Pt:  
**0.4 mg/cm<sup>2</sup>**

## Inchiostro per CL catodico

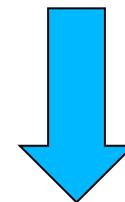
- 5.74 mg di catalizzatore «PtNi10.A11»<sup>[1]</sup> + nerofumo XC72R (rapporto 2:1 in massa)
- 4.63 mg di ZnO
- 71  $\mu\text{L}$  di Nafion\*
- 200  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}$  distillata
- 500  $\mu\text{L}$  di isopropanolo



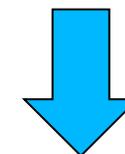
Densità di Pt:  
**0.05 mg/cm<sup>2</sup>**

## Soluzione di Nafion per interfaccia elettrodo catodico-membrana

- 250  $\mu\text{L}$  di Nafion\*
- 100  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}$  distillata
- 3 mL di isopropanolo
- 200  $\mu\text{L}$  di Nafion\*
- 100  $\mu\text{L}$  di  $\text{H}_2\text{O}$  distillata
- 600  $\mu\text{L}$  di isopropanolo



Soluzione per  
strato di Nafion da  
trasferire su  
membrana



Soluzione da  
spruzzare su  
CL

\*Trattasi di una sospensione al 5% in peso di Nafion in una soluzione idroalcolica  
[1] V. Di Noto *et al.*, domanda di brevetto PCT/IB2020/059249 (2020).

## Elettrodo anodico

Stesura manuale dell'inchiostro su GDL

## Elettrodo Catodico

### Metodo ad elettrodi separati

Stesura manuale dell'inchiostro su GDL + lavaggio in acido nitrico



Attivazione  
membrana  
+



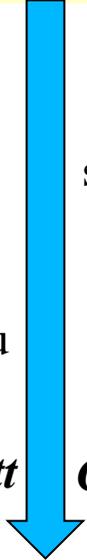
Decalcomania  
strato Nafion su  
membrana  
+

Decalcomania  
strato Nafion su  
membrana

Attivazione  
membrana

**CCS/NafPostAtt**

**CCS/NafPretAtt**

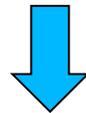


Nafion spruzzato su CL

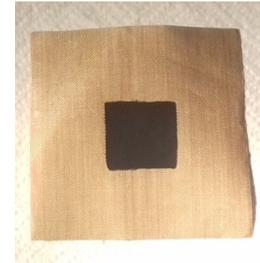
**CCS/NafSpr**

### Metodo decalcomania CL

Stesura con CAM-CAD dell'inchiostro su Teflon + lavaggio in acido nitrico



Decalcomania CL  
su membrana +  
strato Nafion  
**DecEC/NafPreAtt**



Decalcomania CL con  
Nafion spruzzato su  
membrana  
**DecEC/NafSpr**

### Metodo applicazione diretta CL

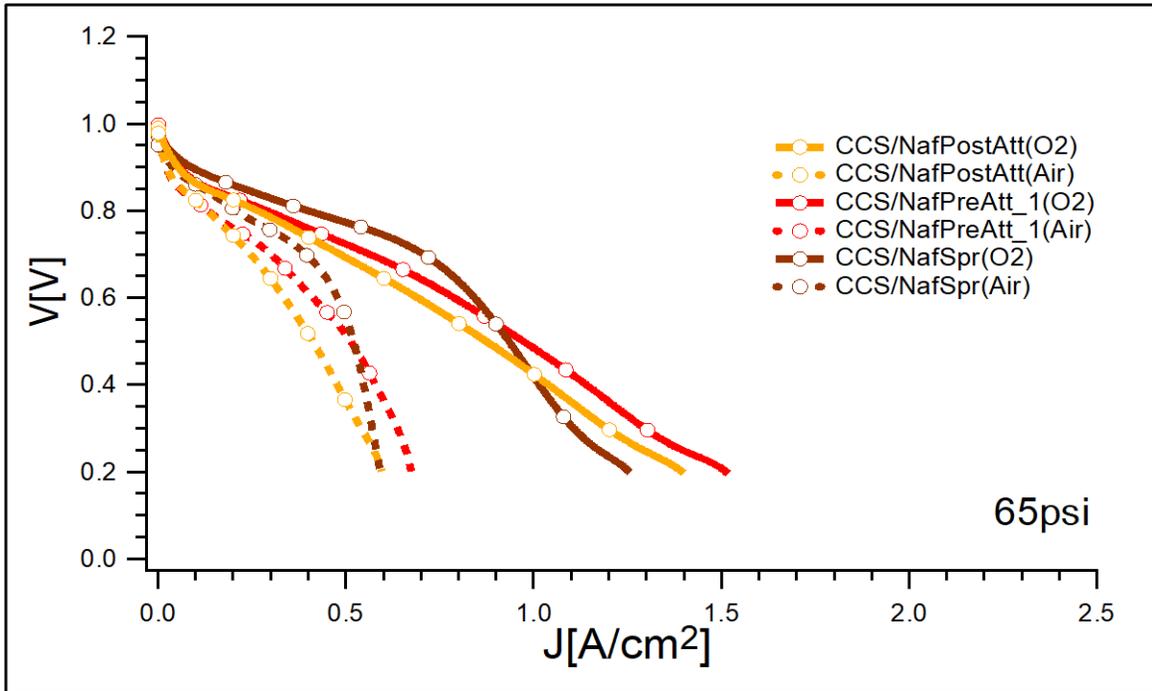
Stesura con CAM-CAD  
dell'inchiostro su membrana +  
lavaggio in acido nitrico

**«Catalyst-Coated Membrane» - CCM**

**Parametri test in cella:** T =  
85°C; Back Pressure = 15 / 65  
psig; Flussi H<sub>2</sub>, Aria ed O<sub>2</sub>:  
800/1700/500 sccm; umidità  
Relativa 100%.

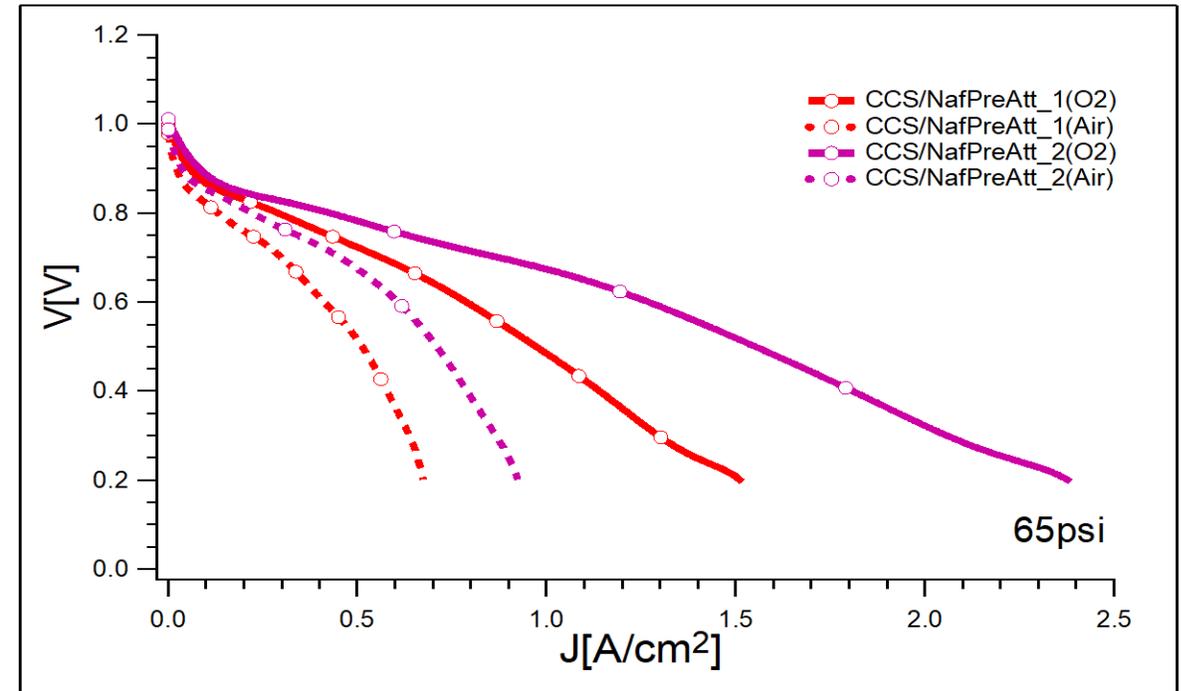
**Parametri hot-pressing:**  
T=146°C; P=400psi per 5 minuti

## Metodo ad elettrodi separati



Il MEA *CCS/NafSpr* ha un crollo nella regione di polarizzazione di concentrazione → occlusione di parte dei pori con il Nafion spruzzato.

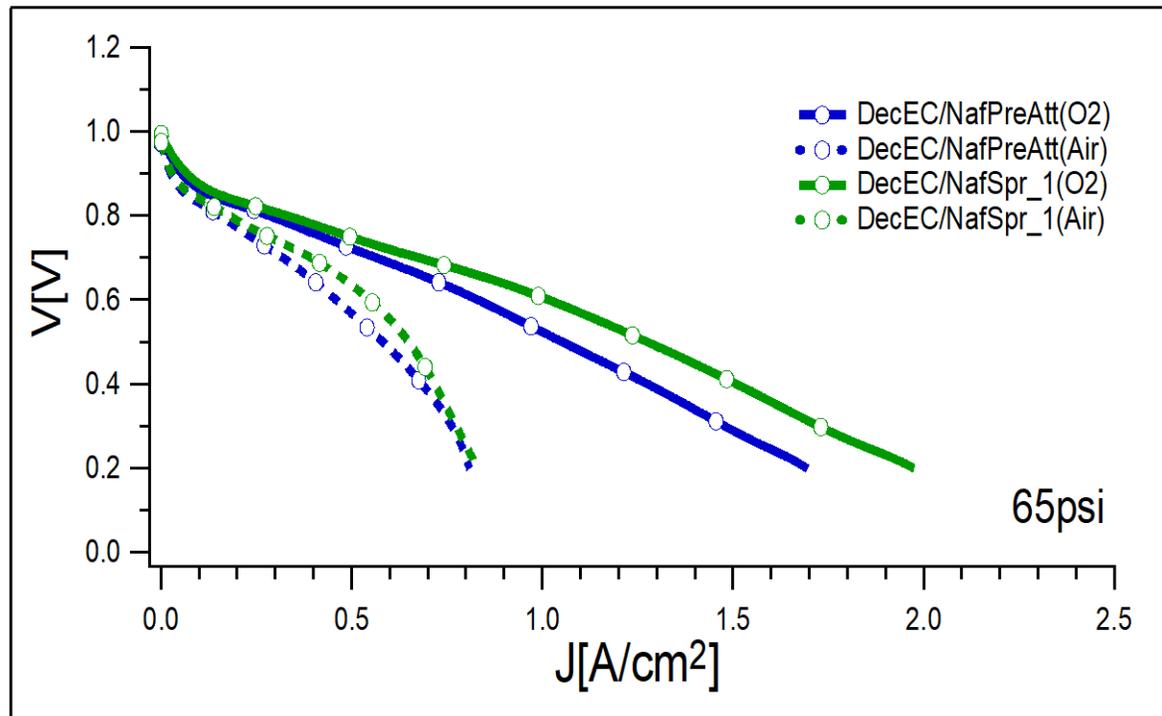
Il MEA *CCS/NafPreAtt\_1* fornisce prestazioni migliori → l'attivazione della membrana risulta più efficiente quanto fatta assieme allo strato di Nafion all'interfaccia.



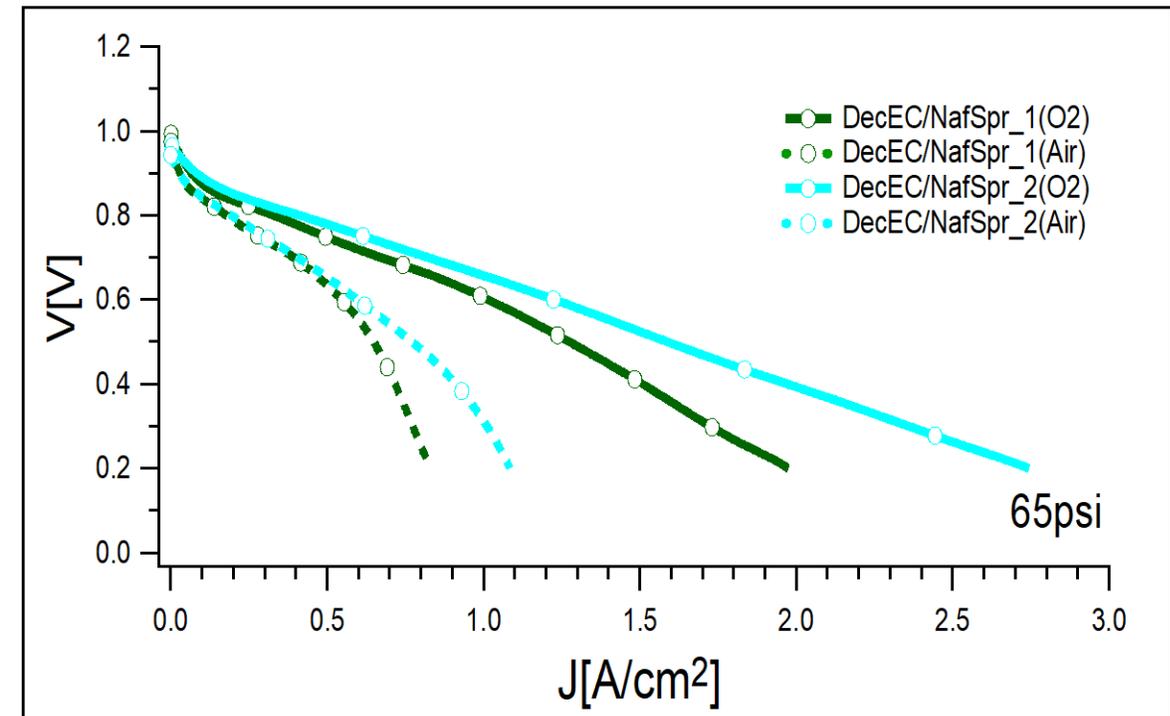
Replichiamo la procedura usata per *CCS/NafPreAtt\_1* puntando a ottenere un film di Nafion di interfaccia elettrodo-membrana di spessore minore e più omogeneo.

**I risultati migliorano notevolmente.**

## Metodo decalcomania CL



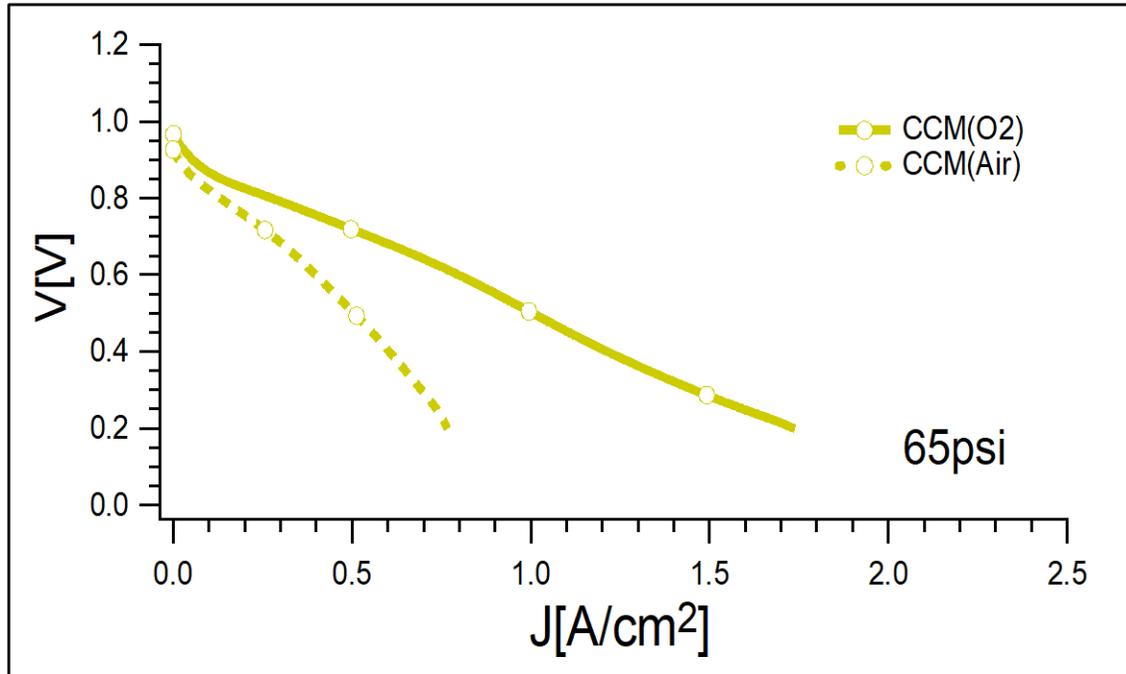
Risultati leggermente migliori spruzzando la sospensione contenete Nafion direttamente sul CL prima di trasferirlo sulla membrana.



Replichiamo la procedura usata per *DecEC/NafSpr* disperdendo meglio la soluzione di Nafion.

**I risultati migliorano notevolmente.**

## Metodo applicazione diretta CL



La procedura testata di applicazione diretta del CL porta a risultati scadenti:

- CL depositato con l'uso del macchinario CAD/CAM sulla membrana poco omogeneo
- Perdita di parti del CL durante il lavaggio in acido nitrico

Confronto tra i MEA migliori con catalizzatore *PtNi10.A11*  
VS.

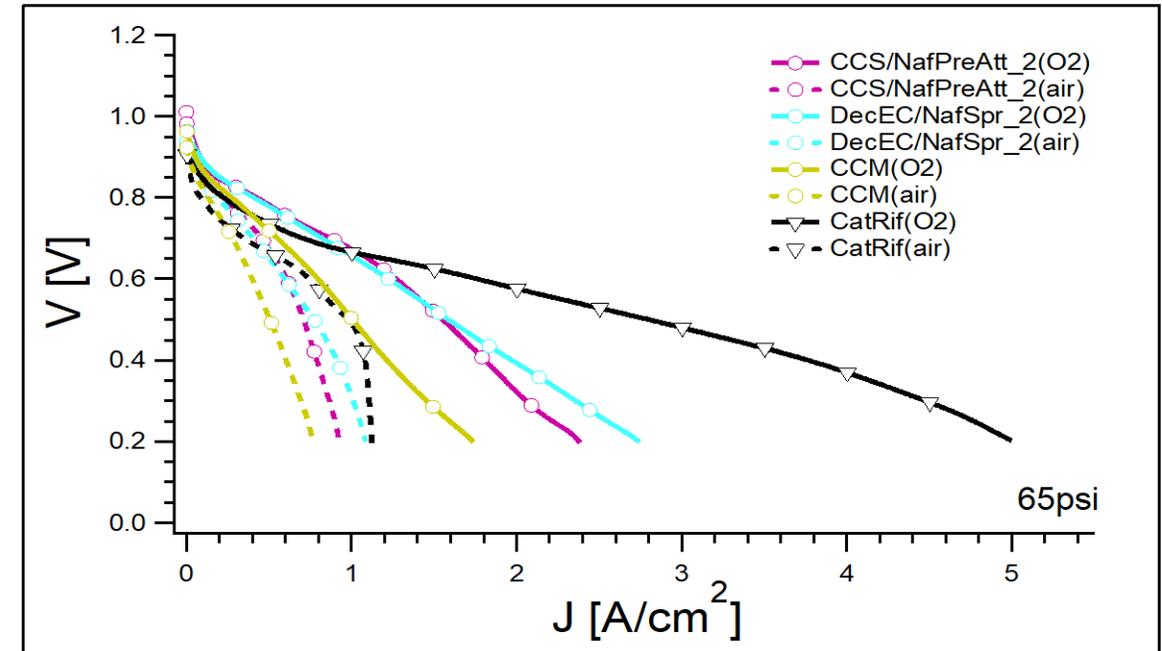
MEA con catalizzatore commerciale  
al catodo diluito con nerofumo

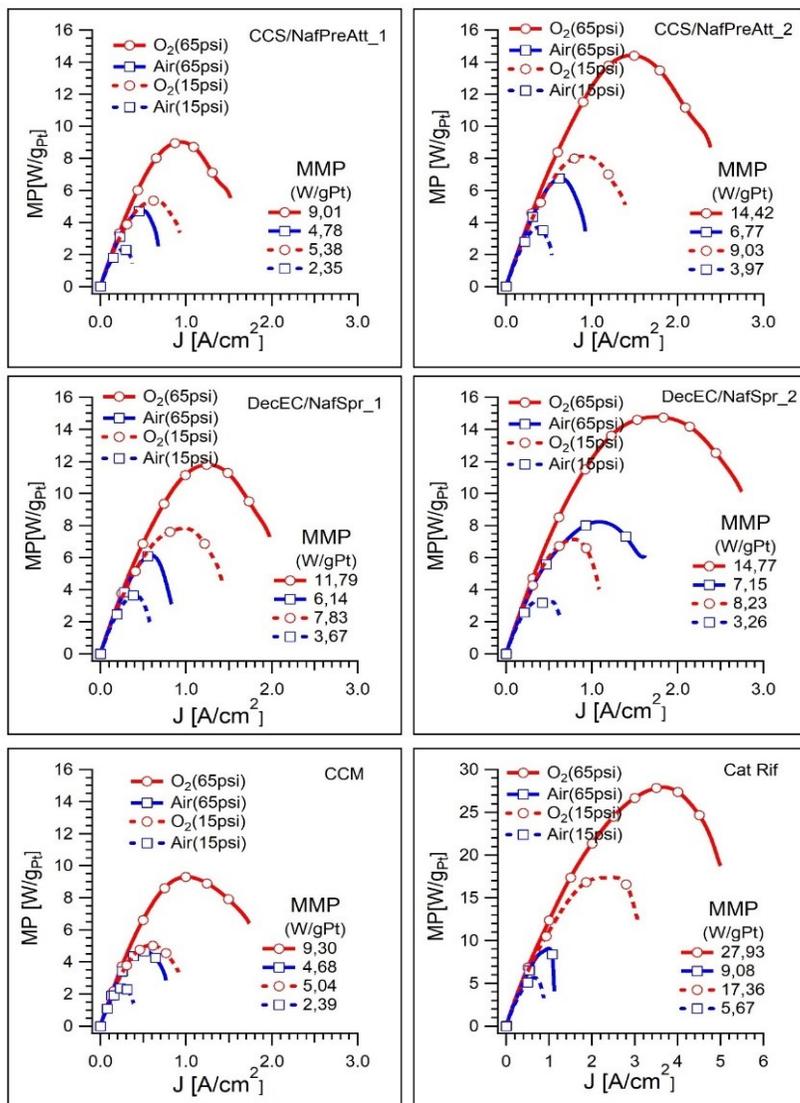
**ANODO**

Catalizzatore commerciale al  
20% di peso in platino.  
Caricamento di Pt 0.4 mg/cm<sup>2</sup>

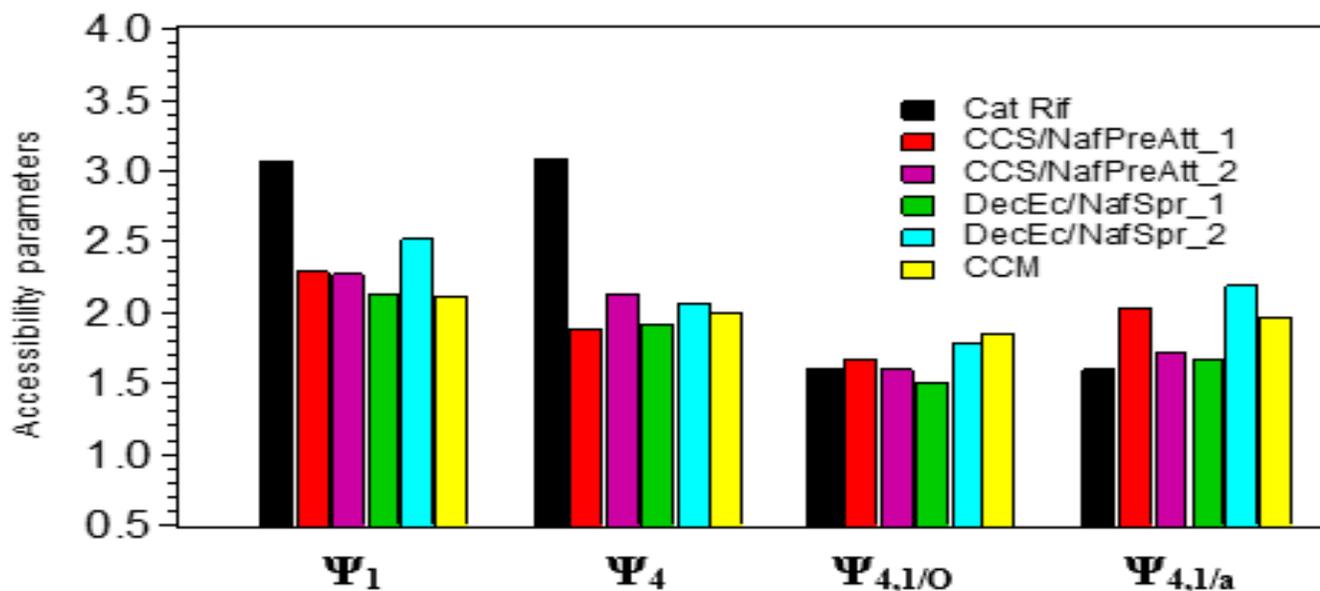
**CATODO**

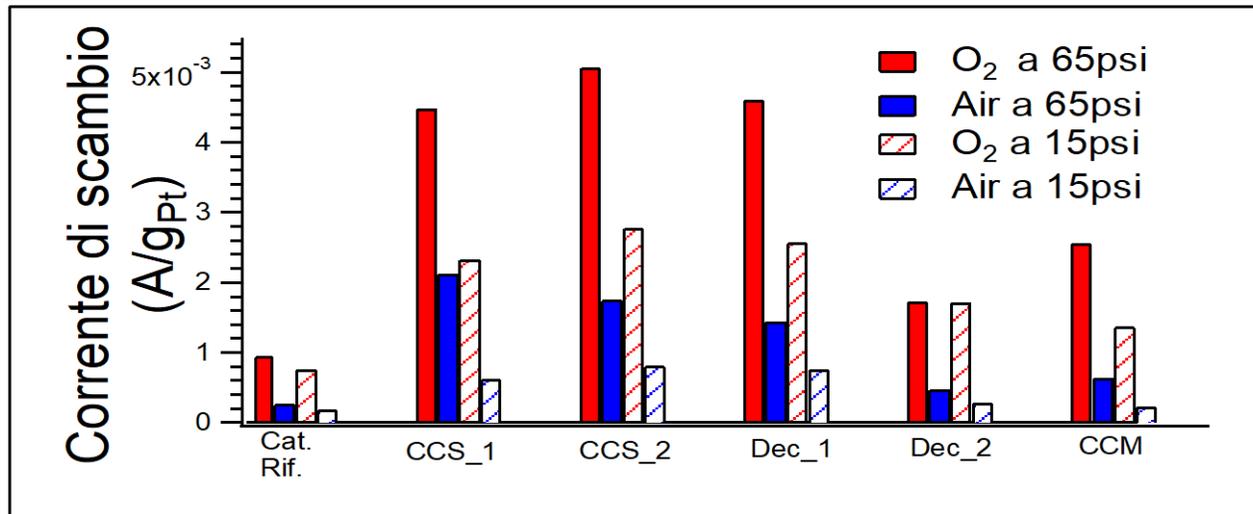
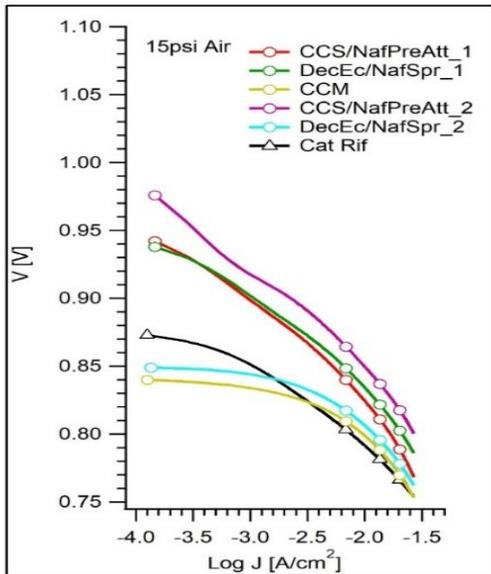
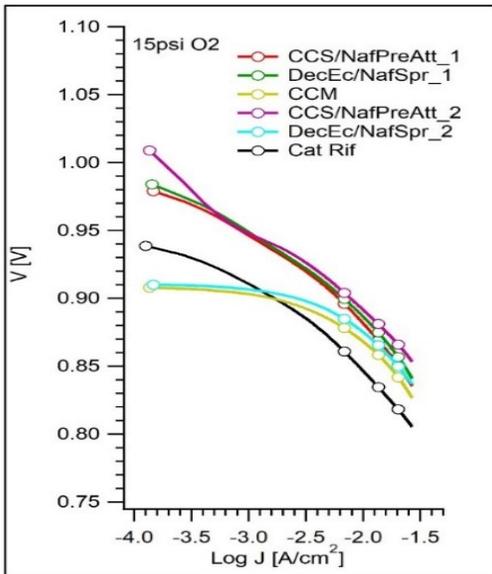
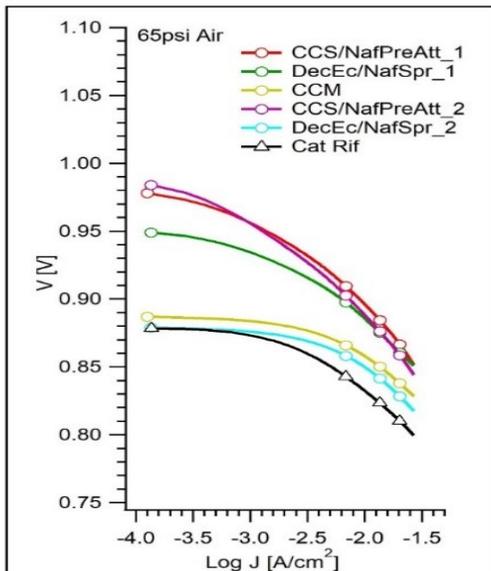
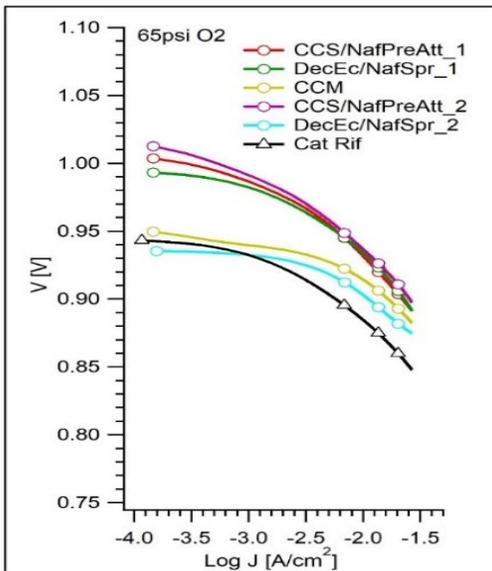
Catalizzatore commerciale al  
10% di peso in platino.  
Caricamento di Pt 0.05 mg/cm<sup>2</sup>





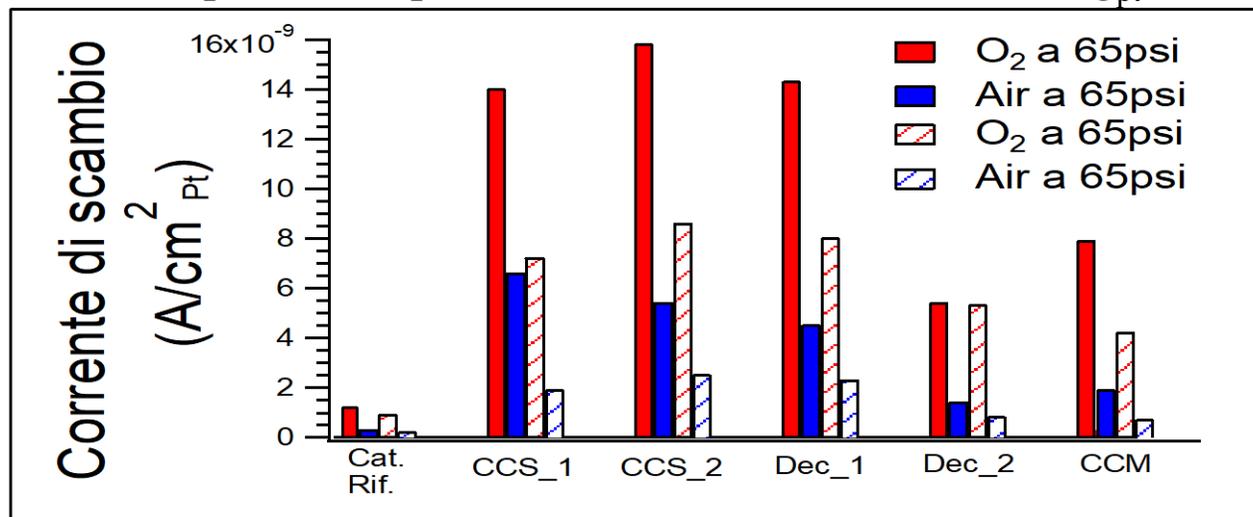
MEA	$\Psi_1$ [MMP O <sub>2</sub> - 15psi / MMP air-15psi]	$\Psi_4$ [MMP O <sub>2</sub> - 65psi / MMP air-65psi]	$\Psi_{4,1/O}$ [MMP O <sub>2</sub> - 65psi / MMP O <sub>2</sub> -15psi]	$\Psi_{4,1/a}$ [MMP air- 165psi / MMP air-15psi]
<b>Cat Rif</b>	3.06	3.08	1.61	1.60
<b>CCS / NafPreAtt_1</b>	2.29	1.88	1.67	2.03
<b>CCS / NafPreAtt_2</b>	2.27	2.13	1.60	1.71
<b>DecEC / NafSpr_1</b>	2.13	1.92	1.51	1.67
<b>DecEC / NafSpr_2</b>	2.52	2.07	1.79	2.19
<b>CCM</b>	2.11	1.99	1.85	1.96





Area superficie di platino cat. *PtNi10.A11* → 32 m<sup>2</sup>/g<sub>pt</sub>

Area superficie di platino cat. commerciale → 81 m<sup>2</sup>/g<sub>pt</sub>



\*Corrente di scambio determinata estrapolando il Tafel plot fino a sovratensione nulla. Tafel slope = 70 mV/dec.

- Un catalizzatore bimetallico innovativo «*PtNi10.A11*» è stato integrato con successo in MEA caratterizzati da un **basso caricamento di Pt al catodo** (appena **0.05 mg/cm<sup>2</sup>**)
- Sono state testate **diverse metodologie per assemblare i MEA**, tese a migliorare: (i) **le proprietà di trasporto** dello strato elettrocatalitico (CL) catodico; e (ii) la **qualità dell'interfaccia** fra la membrana a scambio protonico (PEM) ed il CL catodico.
- Tali metodologie comprendono: (i) **l'applicazione del CL sul GDL**; (ii) **il trasferimento del CL sulla membrana mediante decalcomania**; e (iii) **la stesura diretta del CL sulla membrana**.
- E' necessario sviluppare **un'elevata perizia tecnica** per riuscire a ottenere **CL omogenei**, indispensabili per massimizzare le prestazioni del MEA.
- Una volta ottimizzato il processo di fabbricazione, **le prestazioni dei MEA risultano piuttosto simili fra loro**.

- ✓ **Nel regime a basse correnti** le prestazioni in cella del catalizzatore bimetallico innovativo «*PtNi10.A11*» **sorpassano** quelle del catalizzatore commerciale di riferimento. Questo **conferma** i risultati ottenuti **in studi elettrochimici «ex situ»**, che indicano come «*PtNi10.A11*» presenti **una cinetica intrinseca nella ORR molto migliore rispetto a quella espressa dal catalizzatore di riferimento commerciale**.
- ✓ Tuttavia, ad **alte densità di corrente** la situazione si rovescia; le prestazioni in cella del catalizzatore commerciale di riferimento **sorpassano** quelle del catalizzatore bimetallico innovativo «*PtNi10.A11*». Quest'ultimo forma CL catodici caratterizzati **da peggiori proprietà di trasporto**, a **prescindere dal metodo usato per fabbricare i MEA**.
- ✓ Sono necessari ulteriori studi **per migliorare le proprietà di trasporto di CL catodici** comprendenti **catalizzatori innovativi caratterizzati da proprietà molto diverse** rispetto a quelle dei catalizzatori commerciali di riferimento.

# *Grazie per l'attenzione*

Un ringraziamento particolare a:

- Prof. Vito Di Noto
- Prof. Enrico Negro
- Prof.ssa Ketì Vezzù
- Dr. Yannick Hervé Bang