

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Caratterizzazione elettrochimica e test di stress accelerato del GDE per l'ottimizzazione della formulazione dell'inchiostro catalitico della reazione di riduzione dell'ossigeno di una PEMFC



Relatore

Prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde

Candidata

Martina Prastaro

Marzo 2024

Indice

1. INTRODUZIONE	8
1.1 CRISI CLIMATICA E FONTI ENERGETICHE ALTERNATIVE	8
1.2 L'IDROGENO E LE SUE APPLICAZIONI	14
1.3 LE FUEL CELLS	15
1.4 LE PEMFC	18
1.5 OBIETTIVI DEL LAVORO	22
2. STATO DELL'ARTE DELLE PEMFC	24
2.1 PEMFC PER <i>HEAVY DUTY</i>	24
2.2 PRINCIPI TEORICI	27
2.3 CARATTERISTICHE DELLE PEMFC	29
2.3.1 GAS DIFFUSION LAYER	30
2.3.2 CATALYTIC LAYER	32
2.3.3 MEMBRANA A SCAMBIO PROTONICO	34
2.3.4 PIATTI BIPOLARI	35
2.4 PROBLEMATICHE DEL TRASPORTO DELL'OSSIGENO	37
2.5 PROSPETTIVE FUTURE	37
2.6 ANALISI ECONOMICA	39
3. FORMULAZIONE E DEPOSIZIONE DELL'INCHIOSTRO CATALITICO	43
3.1 CATALIZZATORE	43
3.2 SOLVENTE	45
3.3 IONOMERO	49
3.4 METODO DI DISPERSIONE	53
3.5 METODO GDE	55
3.6 METODO DI DEPOSIZIONE	58
3.6.1 SPRAY COATING	59
3.6.2 TECNICHE DI DEPOSIZIONE <i>ROLL-TO-ROLL</i>	60
3.7 ESSICCAZIONE	61
4. PROTOCOLLI TEST DI CARATTERIZZAZIONE, ATTIVITÀ E STABILITÀ	65
4.1 VOLTAMMETRIA CICLICA (CV)	66
4.2 POTENIOSTATIC STAIRCASE (PS)	70
4.3 SPETTROSCOPIA D'IMPEDENZA (EIS)	71
4.4 TEST DI STRESS ACCELERATO (AST)	72
5. ANALISI SPERIMENTALE: MATERIALI E METODI	76
5.1 FASE DI FORMULAZIONE DISPERSIONE DELL' <i>INK</i>	76
5.2 FASE DI DEPOSIZIONE	79
5.3 FASE DI CARATTERIZZAZIONE E TEST ATTIVITÀ E DI STABILITÀ	81
5.4 FASE DI PULIZIA	87
6. RISULTATI	89
6.1 CALCOLO DELL'ECDSA	90
6.2 CALCOLO DI ATTIVITÀ SPECIFICA E MASSICA	93
6.3 STABILITÀ ELETTROCHIMICA	97

6.4	ANALISI DI TAFEL	113
6.5	CONFRONTO CON LA LETTERATURA.....	120
7.	CONCLUSIONI.....	123
	RIFERIMENTI.....	127

Abbreviazioni

CCS : Carbon Capture and Storage – Cattura e accumulo di carbonio

FC : Fuel Cell – Celle a combustibile

PEM : Proton Exchange Membrane – Membrana a scambio protonico

PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell – Celle a combustibile con membrana a scambio protonico

CL : Catalytic Layer – Strato catalitico

GDE : Gas Diffusion Electrode – Elettrodo di diffusione del gas

GDL : Gas Diffusion Layer - Strato di Diffusione del Gas

SOFC : Solid Oxide Fuel Cell – Celle a combustibile con ossidi solidi

MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell – Celle a combustibile con carbonati fusi

PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell – Celle a combustibile ad acido fosforico

DMFC : Direct Methanol Fuel Cell – Celle a combustibile a metanolo diretto

AFC : Alkaline Fuel Cell – Celle a combustibile alcaline

ORR : Oxygen Reduction Reaction – Reazione di riduzione dell'ossigeno

TPB : Triple Phase Boundary – Punto triplo

ECSA : Electro Chemical active Surface Area – Area superficiale elettro-chimicamente attiva

AST : Accelerated Stress Test - Test di stress accelerato

IPA : Alcol isopropilico

EG : Glicole Etilenico

CV : Cyclic Voltammetry - Voltammetria ciclica

PS : Potentiostatic Staircase - Analisi a gradino potenziostatico

EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy - Spettroscopia di impedenza elettrochimica

RHE : Reference Electrode for Hydrogen Evolution - elettrodo di riferimento specifico utilizzato per misurare potenziali in condizioni legate all'evoluzione dell'idrogeno

BEV : Battery Electric Vehicle - Veicoli elettrici a batteria

FCEV : Fuel Cell Electric Vehicle - Veicoli elettrici a celle a combustibile

DOE : Department Of Energy - Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti

HDV : Heavy Duty Vehicles – Veicoli pesanti

LDV: Light Duty Vehicles – Veicoli leggeri
MEA : Membrane Electrode Assembly - Assemblato membrana-elettrodo
BP : Bipolar Plates - Piatti bipolari
MPS : Macro Porous Substrate – Substrato macro-poroso
MPL : Micro Porous Layer – Strato micro-poroso
RH : Relative Humidity - Umidità relativa
EOL : End of Life – Fine vita utile
BOL : Beginning of Life – Inizio vita utile
SSC : Short Side Chain – Catena laterale corta
LSC : Long Side Chain – Catena laterale lunga
IPA : IsoPropyl Alcohol - 2-propanolo o isopropanolo
EG : Ethylene Glycol – Glicole etilenico
PFSA : PerFluoroSulfonic Acid - Acido perfluorosolfonico
EW : Equivalent Weight - Peso equivalente
IEC : Ion-Exchange Capacity - Capacità di scambio ionico
MWsc : Molecular Weight of side chain - Peso molecolare della catena laterale
RDE : Rotating Disk Electrode – Elettrodo a disco rotante
DC : Differential Cell - Cella differenziale
UPD : Underpotential Deposition – Deposizione a potenziale inferiore
 R_{ct} : Resistenza di polarizzazione
 R_s : resistenza interna
 iR : Ohmic drop or Voltage drop - Caduta ohmica o caduta di tensione
PTFE : PolyTetraFluoroEthylene – Politetrafluoroetilene, Teflon
RE : Reference electrode - Elettrodo di riferimento
CE : Counter electrode – Contro-elettrodo
WE : Working electrode - Elettrodo di lavoro
TOC : Total Organic Carbon - Carbonio organico totale
FCS : Fuel Cell Systems – Sistemi a celle a combustibile

1. Introduzione

1.1 Crisi climatica e fonti energetiche alternative

Le attività umane hanno inequivocabilmente causato il surriscaldamento globale tramite l'emissione di gas climalteranti, quali anidride carbonica, metano, azoto e fluorati. Come riportato in Figura 1.1, dalla fine del 1800 fino al 2020 l'aumento delle emissioni ha portato all'aumento della temperatura della superficie terrestre di 1,1 °C.

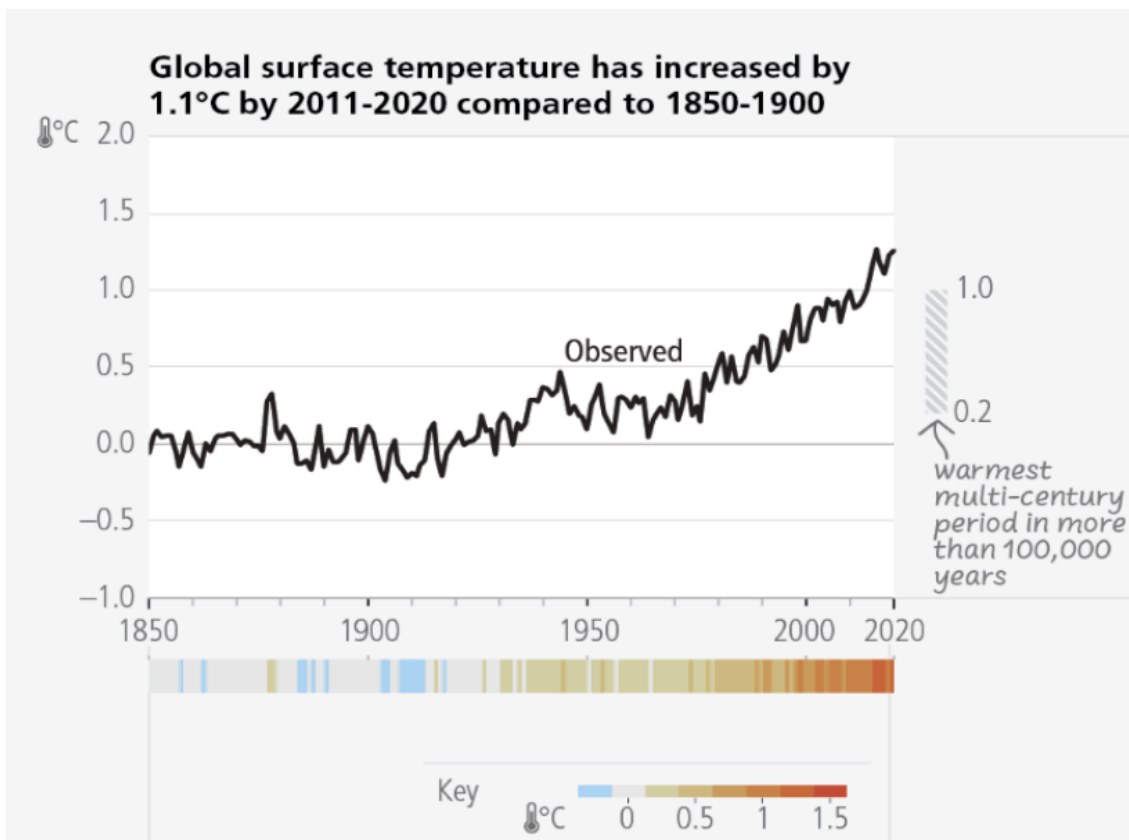


Figura 1.1: Andamento della temperatura superficiale terrestre dal 1850 al 2020 [1].

Il bioassorbimento terrestre e oceanico ha compensato una percentuale quasi costante, del 56% all'anno, delle emissioni di CO₂ equivalenti derivanti dalle attività umane negli ultimi sei decenni [1]. Le concentrazioni di CO₂ atmosferica alla fine del 2021 hanno raggiunto circa 414 parti per milione (ppm), variando leggermente a seconda della località e delle condizioni atmosferiche. Nel gennaio 2022 la concentrazione atmosferica di metano (CH₄) misurata era pari a 1.87 ppm. Parametro di uso comune è il GWP (Global Warming Potential, potenziale di riscaldamento globale), utile per confrontare gli effetti di diversi gas serra. Il GWP del metano su un periodo di 20 anni è di circa 84-87, a seconda delle fonti. Ciò significa che, su un periodo di 20 anni, una tonnellata di metano ha un effetto sul riscaldamento globale equivalente a circa 84-87 tonnellate di CO₂, una tonnellata di metano è quindi equivalente a 30 tonnellate di CO₂. Attualmente, la concentrazione atmosferica di protossido di azoto (N₂O) è di circa 331 parti per miliardo (ppb), che è equivalente a

0,000331 parti per milione (ppm). Il GWP del protossido di azoto è circa 298 per un periodo di 20 anni e circa 106 per un periodo di 100 anni. Questi valori indicano che il potenziale di riscaldamento globale del protossido di azoto è rispettivamente 298 e 106 volte superiore rispetto a quello della CO₂ negli stessi tempi [1].

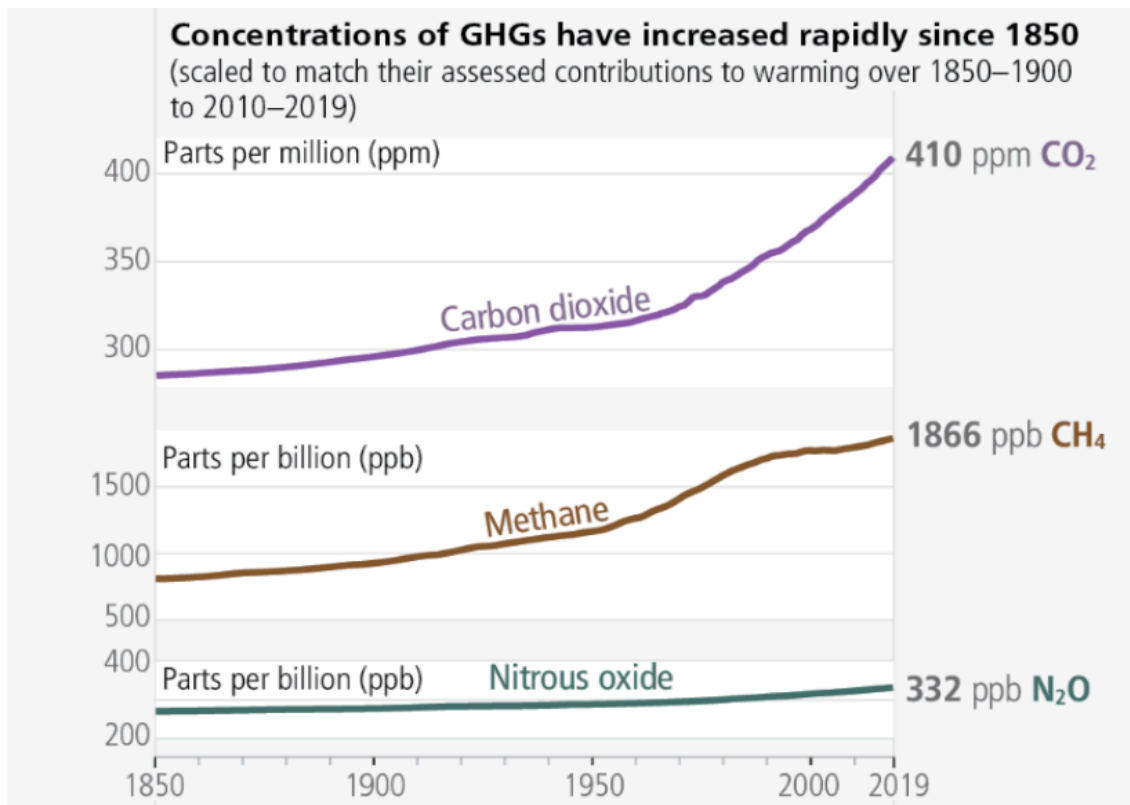


Figura 1.2: Andamento della concentrazione dei Gas climalteranti nell'aria dal 1850 al 2019 [1].

L'incremento della temperatura diventa notevolmente più rapido tra il 2010 e il 2020, dato dalle continue e aumentate emissioni di gas serra, con contributi storici e territoriali diseguali, derivanti da:

- Consumo non sostenibile dell'energia: sia in termini di fonti energetiche non sostenibili e rinnovabili, quali i combustibili fossili, sia in termini di efficienza dei sistemi di distribuzione dell'energia [1].
- Sfruttamento del suolo: l'incipiente urbanizzazione e industrializzazione con conseguente cementificazione porta sia ad elevate emissioni che causano l'aumento delle temperature, ma anche all'aumento diretto della temperatura causato dalla capacità del cemento di trattenere il calore. Anche i cambiamenti d'uso del suolo e la deforestazione e desertificazione che ne consegue causano la privazione di aree verdi, che non solo aiutano la cattura dei gas climalteranti, ma che in sé permettono la riduzione localizzata delle temperature [1].
- Stili di vita e modelli di consumo e produzione tra regioni diverse, paesi e individui: le emissioni variano in base al paese, che esso sia sviluppato o in via di sviluppo; in base alla regione all'interno dello stesso paese per esigenze

territoriali; in base all'individuo, per un connubio di scelte personali e di classe sociale ed economica [1].

- La rapida crescita di popolazione richiede più risorse e suolo, così come la crescita della densità di popolazione dovuta alla massiva urbanizzazione comporta l'aumento dell'inquinamento di acqua, aria e suolo, l'incremento delle emissioni e alterazioni climatiche, l'incremento dei problemi nella catena di produzione e distribuzione del cibo, la rottura degli equilibri ecologici, perdita della biodiversità e la perdita del capitale naturale [1].

Secondo l'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), organismo delle Nazioni Unite per valutare la scienza relativa ai cambiamenti climatici, vi sono molteplici opportunità per contrastare il cambiamento climatico, soprattutto di mitigazione e adattamento. Le azioni di risposta e adattamento sono state valutate tecnicamente fino al limite dell'incremento di temperatura di 1,5°C di innalzamento medio, oltre questo limite si usano modelli predittivi proprio perché la letteratura scientifica è poca a causa la complessità della concatenazione di eventi naturali. Le riduzioni nette delle emissioni di gas serra sono la somma delle politiche di riduzione e dei pozzi di assorbimento potenziati. Il cambio di combustibile nell'industria, passaggio all'elettricità, all'idrogeno, alla bioenergia e al gas naturale, dipende fortemente da fattori quali la posizione geografica, la disponibilità di risorse e le circostanze territoriali. Il potenziale di mitigazione dipende dalla tecnologia di riferimento, dal tasso di adozione di nuove tecnologie e da diversi altri fattori [1].

La riduzione delle emissioni del settore industriale comporterà un'azione coordinata lungo tutta la catena causa effetto della crisi climatica, per promuovere tutte le opzioni di mitigazione, tra cui la gestione della domanda, l'efficienza energetica e dei materiali, i flussi circolari di materiali, nonché le tecnologie di abbattimento e i cambiamenti trasformativi nei processi produttivi. L'industria leggera e pesante possono essere ampiamente de-carbonizzate attraverso le tecnologie di abbattimento disponibili, l'elettrificazione e il passaggio a combustibili a basse e zero emissioni di gas serra - ad esempio, idrogeno, ammoniaca, biocarburanti e altri combustibili sintetici - mentre la profonda riduzione delle emissioni del processo del cemento dipenderà dalla sostituzione dei materiali cementizi e dalla disponibilità di Carbon Capture and Storage (CCS) fino a quando non saranno padroneggiate nuove sostanze chimiche [1].

La riduzione delle emissioni derivanti dalla produzione e dall'uso di sostanze chimiche dovrebbe basarsi su un approccio basato sul ciclo di vita, compreso un maggiore riciclaggio della plastica, il cambio di carburante e materie prime e il carbonio proveniente da fonti biogeniche e, a seconda della disponibilità, la cattura e l'utilizzo del carbonio, la cattura diretta di CO₂ nell'aria e il suo stoccaggio. Le azioni volte a ridurre le emissioni del settore industriale possono avere ripercussioni anche sull'occupazione e sulla struttura economica [1].

I sistemi urbani sono fondamentali per ottenere profonde riduzioni delle emissioni e promuovere uno sviluppo resiliente ai cambiamenti climatici, in particolare quando ciò comporta una pianificazione integrata che incorpora infrastrutture fisiche, naturali e sociali. Le città possono raggiungere emissioni nette zero se le emissioni vengono ridotte all'interno e all'esterno dei loro confini amministrativi attraverso le catene di approvvigionamento, creando effetti benefici a cascata in altri settori. Considerare gli impatti e i rischi dei cambiamenti climatici nella progettazione e pianificazione degli insediamenti e delle infrastrutture urbane e rurali è fondamentale per la resilienza e il miglioramento del benessere umano [1].

Le emissioni di gas a effetto serra legate ai trasporti possono essere ridotte mediante opzioni sul versante della domanda, con tecnologie a basse emissioni di gas a effetto serra. I veicoli elettrici alimentati da elettricità a basse emissioni offrono il più grande potenziale di decarbonizzazione per il trasporto terrestre, in base al ciclo di vita. I costi dei veicoli elettrificati stanno diminuendo e la loro adozione sta accelerando, ma richiedono continui investimenti nelle infrastrutture di supporto per aumentare la scala di implementazione. L'impronta ambientale della produzione di batterie e le crescenti preoccupazioni per i minerali usati possono essere affrontate attraverso strategie di diversificazione dei materiali e dell'offerta, miglioramenti dell'efficienza energetica e dei materiali e flussi circolari di materiali.

I biocarburanti sostenibili possono offrire ulteriori vantaggi in termini di mitigazione nel trasporto terrestre a breve e medio termine. I biocarburanti sostenibili, l'idrogeno verde e i derivati (compresi i carburanti sintetici) possono contribuire alla mitigazione delle emissioni di CO₂ derivanti dal trasporto marittimo, aereo e terrestre pesante (*heavy duty*), ma richiedono miglioramenti del processo di produzione e riduzioni dei costi. Il ritardo nella presa di coscienza sociale e politica limita la qualità della vita di oggi e mette in pericolo la vita delle generazioni future [2].

Nonostante le necessità climatiche, ad oggi i combustibili fossili rimangono le fonti energetiche più utilizzate, primeggiando nel settore della produzione di energia e nei trasporti. Come mostra l'Energy Institute nella Statistical review of world energy del 2023, in tutto il mondo, con percentuali diverse, i combustibili fossili, quali petrolio (oil), gas naturale (natural gas) e carbone (coal), sono fonte primaria, con percentuali molto superiori alle fonti rinnovabili, nonostante la loro crescente implementazione.

World consumption

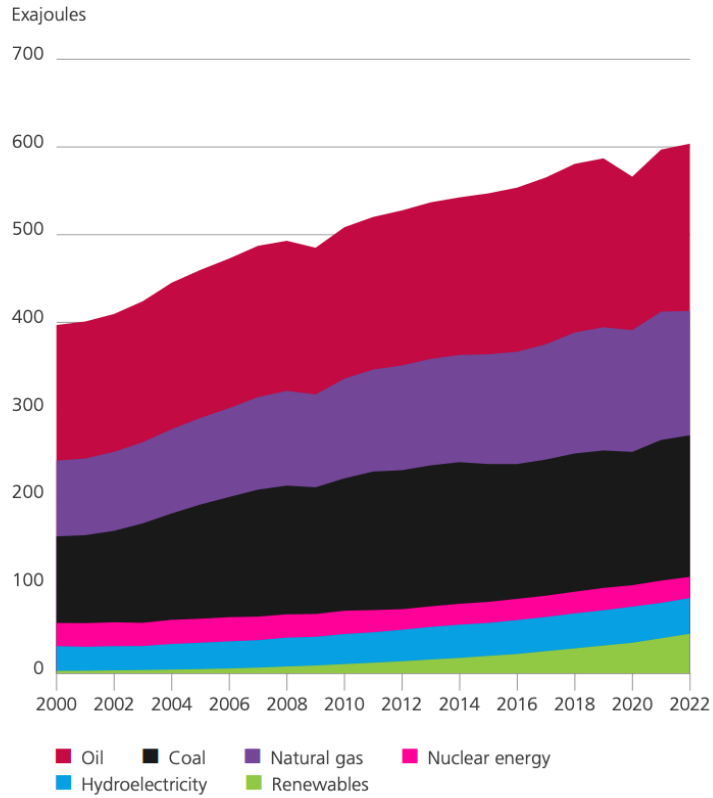


Figura 1.3: Consumi mondiali di combustibili fossili e fonti rinnovabili [3].

Regional consumption pattern 2022

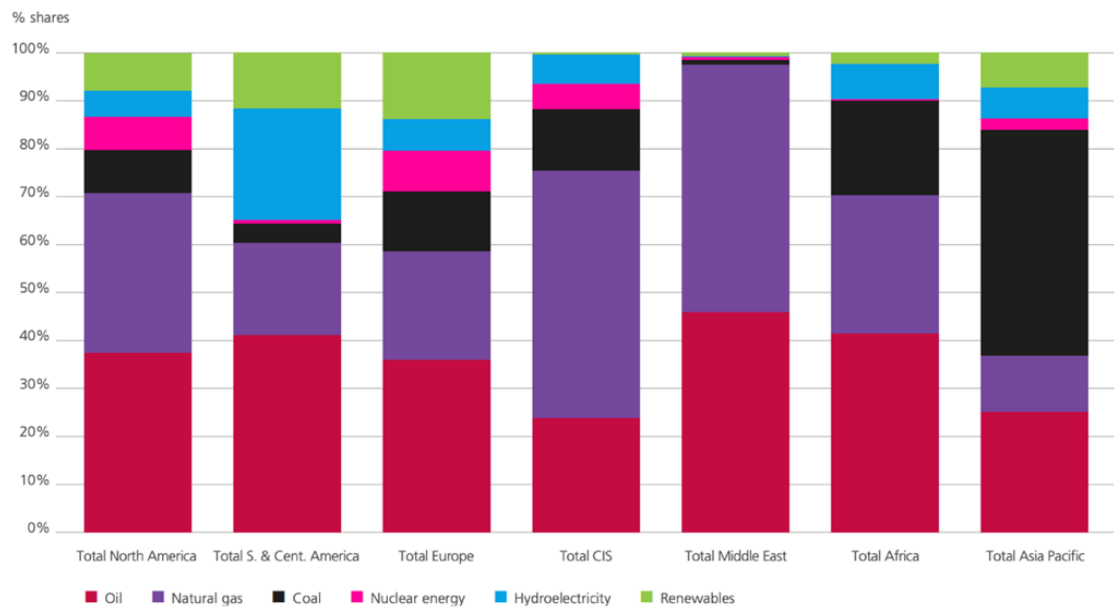


Figura 1.4: Consumi mondiali visti per regioni di combustibili fossili e fonti rinnovabili [3].

Le fonti fossili non sono considerate fonti sostenibili, oltre che per l'elevata emissione di gas climalteranti, dall'estrazione fino all'utilizzo, anche e soprattutto perché fonti primarie esauribili. La produzione, il trasporto e l'elaborazione di petrolio e gas hanno generato nel 2022 un totale di 5,1 miliardi di tonnellate di CO₂ equivalente, rappresentando quasi il 15% delle emissioni globali di gas serra nel settore energetico. Circa la metà di queste emissioni è attribuibile alla combustione e al rilascio di metano durante le operazioni petrolifere. Le emissioni del settore petrolifero e del gas naturale sono sempre più sotto i riflettori, a seguito degli obiettivi di riduzione delle emissioni stabiliti da governi e aziende, nonché delle pressioni da parte di investitori e membri del consiglio per una maggiore trasparenza e obiettivi più ambiziosi.

Le performance in termini di emissioni variano notevolmente all'interno dell'industria. Le politiche governative, unite agli sforzi delle aziende leader per condividere e promuovere le migliori pratiche, necessarie per allineare l'industria del petrolio e del gas naturale con lo Scenario di Emissioni Net Zero entro il 2050 [3].

Quello che non è stato considerato fin dalla scoperta storica dell'applicazione delle fonti fossili, è il perturbamento del ciclo naturale bio-geochimico del carbonio. In un ciclo che ha una temporalità geologica, quindi lungo milioni di anni, l'uomo in quello che viene chiamato un'istante geologico, circa cento anni, ha prelevato gran parte del carbonio sedimentato, reimmettendolo in fase gassosa in atmosfera. Il primo ad aver compreso la portata del problema e la limitatezza dell'utilizzo dei combustibili fossili è stato Hubbert, che presentò la sua teoria alla conferenza di San Antonio del 1956. Sviluppò una funzione logistica da cui deriva una curva gaussiana nota come picco di Hubbert, che stima la quantità di combustibili fossili estraibili. Questa quantità è strettamente legata alla velocità di estrazione e alla scoperta di nuovi giacimenti. Il limite di questo modello sta nel non considerare l'avanzamento tecnologico e le pressioni geopolitiche. Infatti, Hubbert aveva predetto inizialmente il picco di produzione del petrolio negli anni 70, che coincise effettivamente con la crisi del petrolio americana, ma effettuando i calcoli più accuratamente successivamente il picco slittò tra il 2006 e il 2020. Secondo una stima basata sui dati di OPEC e BP, le riserve di petrolio provate di tutto il mondo sono stimate tra circa 1600-1700 miliardi di barili. Senza considerare il 2020 che porta con sé delle anomalie produttive dovute alla pandemia di COVID-19, negli ultimi anni nel mondo si consumano circa tra i 87 e i 100 milioni di barili al giorno, ovvero circa 36 milioni l'anno. Utilizzando il parametro R/P, il rapporto tra la quantità di riserve note e disponibili e il tasso di produzione attuale, impiegheremo circa 50 anni a consumare tutte le riserve di petrolio note estraibili, circa 53 anni per consumare il gas naturale e circa 110 per il carbone, che però non possiamo considerare utilizzabile date le sue elevatissime emissioni di gas climalteranti. Negli ultimi anni la diffusione dell'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili e diversificate ha permesso ad oggi un rallentamento dell'utilizzo del petrolio e del gas naturale, permettendo di arrivare a rispettivamente ancora 53 e 55 di utilizzo [5].

Il settore più critico, dopo quello industriale, nel consumo di combustibili fossili ed emissioni, è quello dei trasporti. In Italia solo nel 2019 i consumi di energia nel settore dei trasporti coprono il 34,5% dei consumi energetici complessivi, per il 91% è costituito da prodotti petroliferi e il 54% è in particolare dal diesel. Biocarburanti, elettricità, e gas naturale si attestano invece intorno al 3%. Tra le modalità di trasporto l'83% sono i consumi associati ai trasporti stradali, il 12% all'aviazione. Nei trasporti sono ancora maggioritari i motori a combustione interna, che emettono un quantitativo importante di gas climalteranti dal processo di combustione, la transizione a sistemi più sostenibili in questo settore è quindi di vitale importanza. Negli ultimi anni si è pensato che la soluzione migliore per gli autoveicoli, quindi per il *light duty*, sia l'elettrificazione della flotta, in modo da usare direttamente l'energia verde prodotta da fonti rinnovabili, eliminando le emissioni a livello produttivo e anche all'utilizzatore. L'utilizzo dell'idrogeno come carburante vero e proprio, che all'inizio era stato preso in considerazione per la totalità dei trasporti, negli ultimi anni si è ridimensionata all'utilizzo per il settore dei trasporti pesanti (*heavy duty*), quindi per autotrazione, trasporto ferroviario, navale e aeronautica. In questo lavoro di tesi verrà analizzata la tecnologia delle celle a combustibile (FC - Fuel Cell), in particolare quelle a membrana a scambio protonico (PEM – Proton Exchange Membrane), adatte all'utilizzo in questo settore. Nelle celle a combustibile con membrana a scambio protonico (PEMFC) viene usato l'idrogeno come combustibile, che prodotto da fonti rinnovabili funge da vettore energetico, in modo che nella sua catena di produzione e utilizzo non vengano emessi gas climalteranti. Producono soltanto acqua come scarto, che non è in alcun modo nociva dal punto di vista ambientale. La problematica maggiore ad oggi nell'utilizzo dell'idrogeno sono le infrastrutture e la distribuzione, poiché deve avvenire ad elevate pressioni e con complessi e solidi sistemi di sicurezza. Queste infrastrutture inoltre andrebbero costruite da zero, che non combacia con l'ottica di sostenibilità di riutilizzare le infrastrutture che già abbiamo, come avviene per i biocarburanti con le infrastrutture dei combustibili fossili. L'energia derivante da idrogeno verde è già molto usata, e lo sarà in crescendo in futuro, per immagazzinare elettricità rinnovabile, essendo l'idrogeno un vettore versatile che può essere utilizzato come prodotto chimico grezzo nell'industria, bruciato per generare calore o riconvertito elettrochimicamente in acqua durante la produzione di energia elettrica nelle celle a combustibile [3].

1.2 L'idrogeno e le sue applicazioni

L'idrogeno allo stato elementare è estremamente raro sulla Terra, ma è abbondante allo stato combinato, essendo l'elemento più comune nell'universo. Nella natura, l'idrogeno è prevalentemente un mix di due isotopi: idrogeno ordinario (con numero di massa uno) e deuterio (con numero di massa due), presenti in proporzione di 3200:1. C'è anche un terzo isotopo instabile, il trizio, ma è molto raro a causa della sua radioattività e breve tempo di dimezzamento. A temperatura ambiente, l'idrogeno è un gas incolore, inodore e praticamente insolubile in acqua; è un buon conduttore di

calore ed elettricità e viene facilmente assorbito da alcuni metalli. Nonostante sia generalmente poco reattivo a basse temperature, l'idrogeno può dare luogo a numerose reazioni chimiche in presenza di calore o catalizzatori. L'idrogeno si combina direttamente con la maggior parte dei non metalli e dei metalli alcalini e alcalino-terrosi. La sua combinazione con l'ossigeno, formando acqua, può avvenire con esplosioni a temperature elevate o in presenza di catalizzatori. L'idrogeno ha il più alto contenuto di energia per unità di massa tra tutti i combustibili, con un potere calorifico superiore di 141,9 MJ/kg, a fronte dei circa 50 MJ/kg del gas naturale, 40 MJ/kg del petrolio e circa 30 MJ/kg del carbone. Anche se non esiste un accordo universale sui colori dell'idrogeno, comunemente l'idrogeno "verde" è prodotto dall'acqua mediante elettrolisi usando elettricità da risorse rinnovabili, l'idrogeno "grigio", ottenuto tramite Steam Reforming, quindi fonti fossili, che prodotto più economicamente e quindi più comunemente. Se questo processo è combinato con la tecnologia di cattura della CO₂ per mitigare le emissioni, si ottiene l'idrogeno "blu".

Va notato che l'idrogeno è altamente volatile ed infiammabile, richiedendo un attento trattamento e sistemi progettati per minimizzare perdite ed accumuli. Dal punto di vista della sicurezza, l'idrogeno non è più o meno pericoloso degli altri gas combustibili, ma presenta sfide specifiche, come la minima energia di accensione in aria. La sua rapida diffusione in aria e la fiamma praticamente invisibile durante la combustione sono aspetti importanti da considerare. Le squadre antincendio sono attrezzate per gestire la sua fiamma, ma rimane un problema per chi non è esperto. Tuttavia, l'idrogeno ha alcuni vantaggi, come la minore tossicità dei suoi prodotti di combustione. In alcune applicazioni, come sulle navi, l'idrogeno è già utilizzato anche per suoi benefici in termini di sicurezza in quanto si tratta di ricariche a elevato quantitativo di carburante, operate da tecnici. Per motivi legati alla sicurezza delle ricariche, più il costo infrastrutturale della gestione dell'idrogeno per applicazioni civili, hanno fatto indietreggiare lo sviluppo tecnologico dell'utilizzo dell'idrogeno per autoveicoli *light duty*, a favore dell'elettrico.

Recenti ricerche si concentrano sull'utilizzo dell'idrogeno nelle celle a combustibile per sviluppare un sistema energetico basato su questo elemento. L'obiettivo è la realizzazione di impianti per la produzione di energia che impiegano l'idrogeno ottenuto tramite l'elettrolisi dell'acqua. Questa prospettiva rappresenta un passo significativo verso la creazione di sistemi energetici più sostenibili e basati su fonti rinnovabili.

1.3 Le Fuel Cell

Le Fuel Cell (FC), ovvero celle a combustibile, usano l'energia chimica di un carburante per produrre energia elettrica attraverso reazioni di ossidoriduzione. Sono fonti energetiche alternative a quelle che usano come carburanti i combustibili fossili, utili sia nel campo dei trasporti che negli impianti stazionari.

Le FC sono sistemi elettrochimici in cui avviene una reazione di ossidoriduzione, in seguito alla quale viene convertita l'energia chimica delle reazioni direttamente in energia elettrica, calore e acqua. Dal processo elettrochimico non si producono gas climalteranti o altri inquinanti, l'unico scarto è l'acqua, questo è il loro principale vantaggio rispetto ai motori a combustione interna, oltre all'utilizzo di una fonte potenzialmente rinnovabile. Inoltre, al contrario delle batterie, le FC non necessitano del ciclo di ricarica.

Sono tutte accomunate dall'essere costituite da due elettrodi, anodo e catodo, e da un elettrolita. L'elettrolita può essere una soluzione liquida acida, basica oppure una membrana solida polimerica, e questo è il principale fattore discriminante che determina la classificazione della tipologia di FC. All'anodo viene alimentato il combustibile, che viene ossidato e dalla cui reazione si sviluppano ioni ed elettroni. Gli ioni attraversano l'elettrolita arrivando al catodo, gli elettroni invece passano attraverso il circuito elettrico esterno, generando corrente. Nel mentre al catodo viene alimentato l'agente ossidante, spesso l'ossigeno dell'aria. Gli ioni generati dell'ossidazione, ricombinandosi con quelli che superano l'elettrolita e con gli elettroni nel circuito, producono calore e molecole di scarto, solitamente acqua.

Le reazioni di ossidazione e riduzione per avvenire hanno bisogno della presenza dello strato catalitico (Catalytic Layer, CL) che è costituito dal catalizzatore, elemento o composto metallico che abbassa l'energia di attivazione delle reazioni senza parteciparvi, dallo ionomero, molecola che favorisce il movimento degli elettroni, e da un supporto poroso carbonioso. L'elettrolita separa anche fisicamente anodo e catodo, evitando che combustibile e agente ossidante possano miscelarsi, evitando ricombinazione, e favorisce il trasporto degli ioni.

Le celle a combustibile rappresentano una tecnologia all'avanguardia nel campo delle Green Technologies, non solo per la loro intrinseca sostenibilità ambientale, ma anche per le promettenti funzionalità che offrono. Questi dispositivi sono in grado di convertire l'energia chimica in elettrica con un'efficienza del 40%, che può salire all'80% se accoppiata alla cogenerazione di calore. Tale efficienza risulta superiore rispetto ai motori a combustione interna, i quali raggiungono al massimo un'efficienza elettrica del 20-25%, o rispetto a una turbina a vapore, che ha un'efficienza elettrica di circa il 45% in un ciclo singolo, e può arrivare fino al 55% in un ciclo combinato [5].

Si distinguono diverse tipologie di FC a seconda dell'elettrolita usato, e conseguentemente per campo di applicazione e condizioni operative. La scelta dei materiali dipende dalla temperatura operativa della cella: temperature più elevate favoriscono la cinetica, ma rendono i catalizzatori più instabili, con il rischio di sinterizzazione. In questi casi, si preferiscono catalizzatori più stabili e meno attivi, evitando l'uso di metalli nobili, che, al contrario, risultano necessari nelle situazioni di basse temperature operative, in quanto più attivi, come in questo caso di studio.

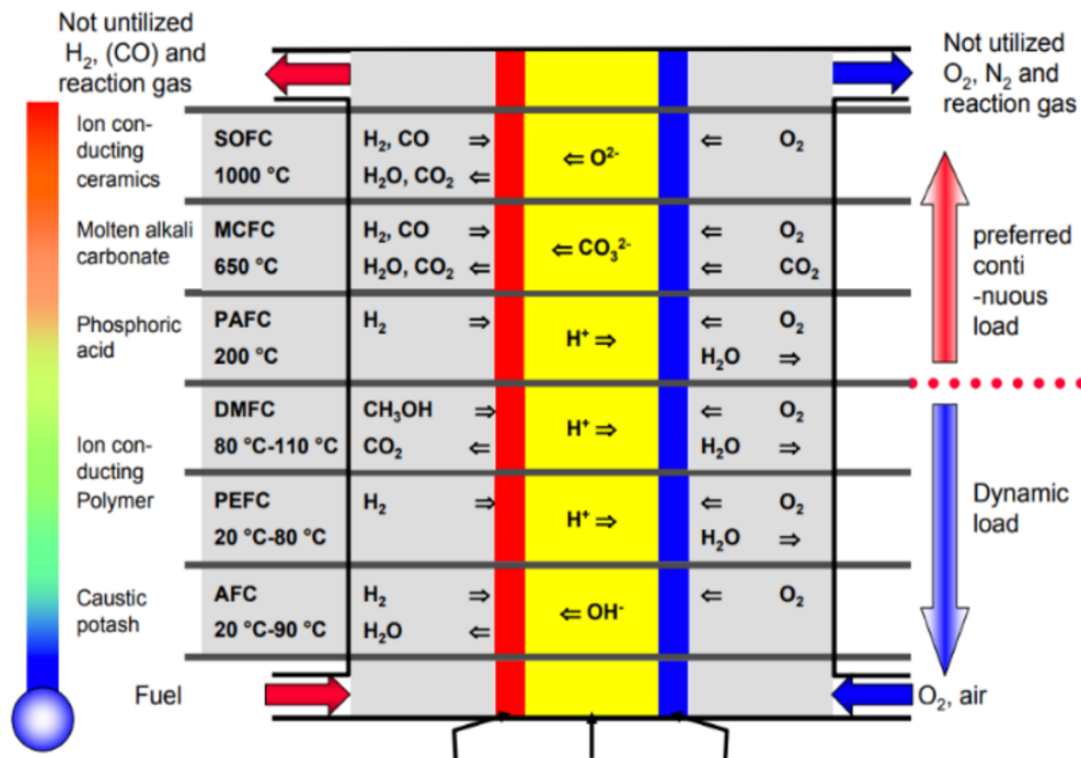


Figura 1.5: Schema di confronto tra le condizioni operative dei tipi di FC sopra elencati [4].

Le tipologie di FC più conosciute e utilizzate, schematizzate in Figura 1.5, includono:

1. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC):

Nelle SOFC l'elettrolita è un ossido solido, generalmente Zirconia (ZrO₂) dopata con Ittria (Y₂O₃). Operano a temperature elevate, fino a 1000 °C, e questo porta a un lento start-up e ad attività inferiori, proprio a causa delle alte temperature. Questa combinazione non le rende adatte ai trasporti ma ad applicazioni stazionarie.

2. Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC):

L'elettrolita in questo caso è costituito da carbonati fusi e opera a temperature medio-elevate, circa 600-650 °C, perciò non sono adatte alle applicazioni che hanno bisogno di start-up rapidi. Hanno un'ottima flessibilità operativa data la possibilità di alimentare direttamente come combustibile il metanolo, sfruttando il reforming interno, e producendo internamente l'H₂ da ossidare successivamente.

3. Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC):

Molto simile alla PEM ma opera a temperature più elevate, circa 200 °C, per questo richiede una maggiore resistenza alla presenza di CO che si forma a quelle temperature. L'elettrolita è acido fosforico puro immerso in carburo di silicio (SiC). Hanno un lento start-up e bassa densità di potenza, il che le rende non adatte per l'applicazione ad autoveicoli.

4. Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

Le celle a combustibile a metanolo diretto costituiscono una sottocategoria delle celle a combustibile a scambio protonico, in cui il metanolo viene utilizzato come combustibile. Lavorano in un range di temperatura tra 50 e 120°C generalmente sotto pressione. Il loro principale vantaggio risiede nella facilità di trasporto e stoccaggio del

metanolo. Molto vantaggioso visto che il metanolo è allo stato liquido, ha alta densità energetica ed è stabile in tutte le condizioni ambientali.

5. Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC):

Utilizzata principalmente nel settore dei trasporti poiché opera a basse temperature, circa 40-80 °C, consentendo quindi rapidi start-up, il che è fattore discriminante per l'utilizzo in autoveicoli. Presenta una densità di potenza elevata, caratteristica molto importante per motori di dimensioni compatibili con lo spazio disponibile. L'elettrolita è una membrana solida polimerica o un materiale composito, il Nafion è il materiale più comunemente utilizzato.

6. Alkaline Fuel Cell (AFC):

L'elettrolita nelle AFC è una soluzione di idrossido di potassio (KOH) in cui gli anioni OH^- si spostano da catodo ad anodo. In presenza di CO_2 , l'elettrolita si disattiva trasformandosi in carbonato di potassio (K_2CO_3). Vengono principalmente utilizzate perciò in applicazioni spaziali.

1.4 Le PEMFC

Le celle a combustibile a membrana a scambio protonico (PEMFC) rappresentano attualmente i sistemi più avanzati, offrendo una promettente soluzione per decarbonizzare diversi settori, inclusi il trasporto e le applicazioni stazionarie. Numerosi paesi nel mondo stanno investendo in programmi di ricerca mirati a sviluppare la produzione di idrogeno verde mediante l'accoppiamento di fonti energetiche rinnovabili con l'elettrolisi dell'acqua, seguita dall'utilizzo di PEMFC, riconoscendo il loro ruolo fondamentale nella transizione ecologica.

Le PEMFC sono considerate cruciali per l'integrazione efficiente dell'idrogeno nell'economia energetica. Queste celle convertono direttamente l'energia chimica immagazzinata in idrogeno e ossigeno in energia elettrica, attraverso processi di ossidazione dell'idrogeno all'anodo e riduzione dell'ossigeno al catodo. L'impiego dell'idrogeno verde porta alla sola generazione di acqua e calore come sottoprodotti, riducendo significativamente le emissioni.

Rispetto ad altre tecnologie di conversione energetica, come motori a combustione interna o altre tipologie di celle a combustibile, le PEMFC offrono vantaggi quali elevata efficienza energetica e bassa temperatura di esercizio. Dopo oltre 30 anni di ricerca e sviluppo, le PEMFC hanno dimostrato successo in sistemi di generazione stazionari e mobili, spaziando dal trasporto marittimo, terrestre, aereo o ferroviario, e stanno procedendo verso la commercializzazione in diversi settori. Tuttavia, la necessità di costosi catalizzatori a base di platino, necessari a causa delle basse temperature operative, rimane una sfida. Per competere efficacemente con motori a combustione interna e batterie agli ioni di litio, è imperativo ridurre costi e migliorare prestazioni e durata [5].

L'unica FC adatta per l'impiego automobilistico è la PEMFC, caratterizzata dalla membrana polimerica a scambio protonico che funge da elettrolita. Le PEMFC sono ampiamente impiegate nel settore automobilistico grazie a diversi vantaggi: elevata densità di potenza, che garantisce compattezza e adattabilità agli spazi disponibili nei veicoli, capacità di operare a basse temperature (40-80°C), assicurando una rapida accensione. Allo stesso tempo, non presentano problemi di corrosione, poiché non si fa uso di fluidi corrosivi, e mostrano resistenza a elevate densità di corrente (4 A/cm²). Le limitazioni principali sono la bassa tolleranza al monossido di carbonio (CO), che presente in tracce nell'idrogeno fornito all'anodo può causare l'avvelenamento del platino tramite chemisorbimento sui siti attivi, e il loro elevato costo attribuibile all'impiego del platino.

Comunemente la membrana è costituita da acido perfluorosolfonico, che favorisce il trasporto protonico grazie alla dissociazione di alcuni gruppi SO₃H. Attualmente, le membrane perfluorosolfoniche più utilizzate sono fatte di Nafion. La presenza dello ionomero nella membrana è fondamentale per facilitare il trasporto protonico e mantenere un adeguato livello di umidificazione, dato che la disidratazione della membrana comprometterebbe notevolmente l'efficienza del trasporto protonico.

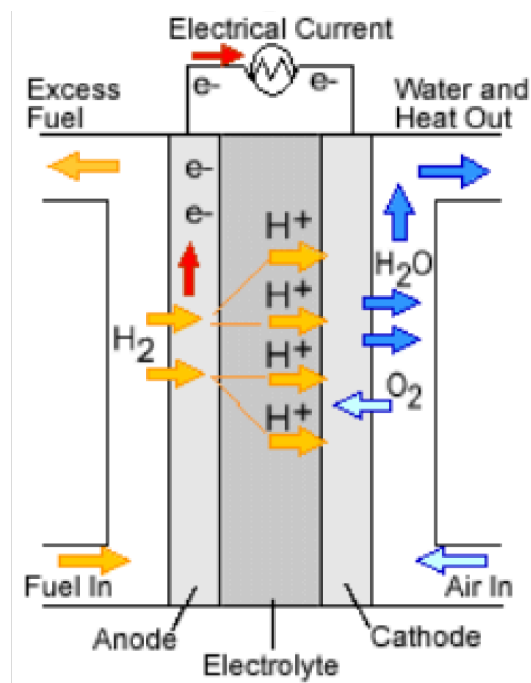


Figura 1.3: Schema semplificato del funzionamento di una PEMFC (Fonte: https://auto.hwupgrade.it/news/trasporti-elettrici/idrogeno-schaeffler-ha-migliorato-le-piastre-bipolari-per-le-celle-a-combustibile_119401.html).

La struttura delle PEMFC comprende due elettrodi, anodo e catodo, posizionati ai lati della membrana protonica. Gli elettrodi contengono strati di catalizzatori (CL- Catalytic Layer), generalmente con meno catalizzatore il platino, che favoriscono le reazioni elettrochimiche. La reazione inizia all'anodo, dove l'idrogeno si ossida e si ionizza,

generando protoni ed elettroni. Gli elettroni sono veicolati in un circuito esterno, generando corrente elettrica. Nel frattempo, i protoni attraversano la PEM per raggiungere il catodo.

I principali componenti che costituiscono una PEMFC sono:

- Anodo: elettrodo con catalizzatore platino/carbone (Pt/C), dove viene alimentato H₂ e si verifica l'ossidazione elettrochimica



- Circuito esterno: dove migrano gli elettroni generando il voltaggio della cella.
- Membrana polimerica (PEM): attraverso la quale migrano i protoni dall'anodo al catodo. Membrana selettiva, non consentendo la migrazione di H₂ e O₂.
- Catodo: elettrodo anch'esso dotato di catalizzatore Pt/C, dove viene alimentata aria, di cui si riduce l'ossigeno presente ad anioni O⁻ che poi ricombinandosi con i protoni che hanno attraversato la membrana generano i due scarti del processo elettrochimico, calore e acqua.



La somma delle due semi reazioni porta alla reazione totale:



La formazione di energia elettrica è termodinamicamente favorita quando il voltaggio della cella è positivo, come in questo caso.

Le reazioni descritte si verificano entrambe sulla superficie degli elettrodi, dove è presente il *Catalytic Layer* (CL), ovvero lo strato catalitico composto da nanoparticelle di platino, con dimensioni comprese tra 20 e 40 Å, disperse su un supporto conduttivo e poroso di carbone. La porosità interna del carbone permette l'aumento di area superficiale disponibile per la dispersione del platino, questo minimizza la quantità di platino utilizzato. Inoltre, la conduttività è un elemento cruciale per facilitare il trasporto delle cariche, sia degli elettroni che dei protoni.

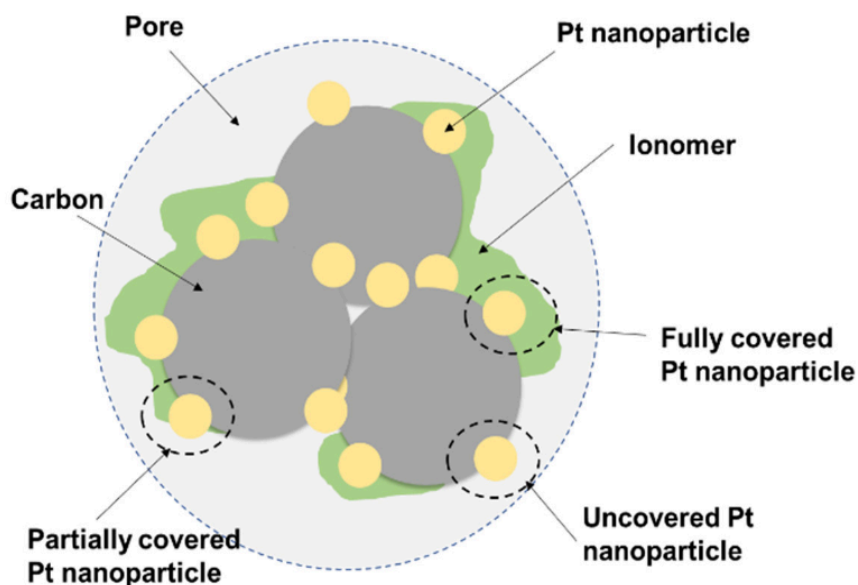


Figura 1.4: Illustrazione di un poro del supporto catalitico con catalizzatore ricoperto da ionomero [6].

Lo ionomero nel CL è utile, ed estremamente selettivo, nell'agevolare il trasporto protonico al catodo collocandosi tra le nanoparticelle di platino e il supporto carbonioso. La distribuzione dello ionomero influenza notevolmente l'efficacia del catalizzatore, che per questo deve essere il più omogenea possibile. Distribuzione che è a sua volta influenzata dalla modalità di dispersione. La distribuzione dello ionomero, la quale è correlata al rapporto ionomero/catalizzatore (I/C [mg/mg]), incide sulle prestazioni degli elettro-catalizzatori in termini di attività.

Come già menzionato, uno dei più grandi problemi delle PEMFC è la competitività di mercato a causa del costo elevato del platino, il cui carico - che si aggira attualmente intorno a $0,25 \text{ mg cm}^{-2}$ per *light duty* e $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ per *heavy duty* - va ridotto mantenendo comunque un livello soddisfacente di densità di potenza (kW L^{-1}) [5]. Nel raggiungere il target desiderato di densità di potenza diventa necessario accoppiare più moduli (stack), ma questo comporta un aumento significativo della quantità complessiva di platino, influenzando negativamente i costi. Inoltre, il carico di platino nei due elettrodi di solito non è uniforme, poiché la cinetica delle semi-reazioni coinvolte è differente: la reazione di riduzione dell' O_2 (Oxygen Reduction Reaction - ORR) è cinematicamente più lenta rispetto all'ossidazione dell' H_2 all'anodo.

Questo rende la ORR cinematicamente controllante rispetto all'intero processo per bassi valori di corrente, corrispondenti a basse potenze in uscita. Con densità di corrente intermedie diventa cinematicamente controllante il trasporto protonico attraverso la membrana, offrendo una maggiore resistenza al flusso dei protoni. Per densità di corrente ancora più alte, il fenomeno controllante diventa la diffusione di bulk dell' O_2 , che per raggiungere la superficie dell'elettrodo deve attraversare uno strato laminare d'acqua. Per migliorare l'efficienza del trasporto dei protoni anche a densità di corrente più elevate va ottimizzato il tipo e la quantità di ionomero.

Il punto triplo, o Triple Phase Boundary (TPB), rappresenta il luogo cruciale in cui i reagenti devono convergere per innescare la reazione. La presenza dello ionomero e del supporto carbonioso conduttivo risulta fondamentale per agevolare il trasporto delle cariche fino al catalizzatore di platino. Nel supporto carbonioso è indispensabile trovare un equilibrio ottimale tra porosità e conduttività: pori troppo piccoli possono aumentare l'area superficiale specifica, ma allo stesso tempo riducono la conduttività poiché le molecole incontrano maggiore resistenza nell'attraversarli. Dagli anni '80, l'introduzione dello ionomero nel CL ha portato a una riduzione significativa della quantità di platino da 4 mg cm^{-2} a $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$. Questa innovazione è stata possibile grazie alla capacità dello ionomero di ampliare l'interfaccia tra le tre fasi, contribuendo così a migliorare l'attività del platino.

La valutazione dell'attività di un elettro-catalizzatore si basa sulla densità di corrente che attraversa la cella. Un aumento della densità di corrente corrisponde a un miglioramento dell'attività e, di conseguenza, della produttività. La densità di corrente e l'attività di un elettro-catalizzatore dipendono sia dalla cinetica intrinseca del catalizzatore, e quindi dall'area superficiale specifica effettiva (Electro Chemical active Surface Area - ECSA), sia dalle limitazioni associate ai fenomeni di trasferimento di materia.

1.5 Obiettivi del lavoro

L'obiettivo di questo lavoro di tesi sperimentale è la caratterizzazione elettrochimica per l'ottimizzazione della formulazione dell'inchiostro catalitico (*ink*) della ORR al catodo di una PEMFC, agendo sul catalizzatore, sullo ionomero e sul solvente, studiandone l'attività e la resistenza a test di stress accelerato (AST). Si vogliono confrontare i risultati della caratterizzazione, a ogni fase del test di stress accelerato, per arrivare alla composizione dell'*ink* più performante.

Il lavoro all'atto pratico si è articolato in due fasi distinte:

- 1) la formulazione dell'*ink* catalitico con conseguente deposizione;
- 2) i test di attività e AST in semicella.

Si è deciso di valutare prima un catalizzatore commerciale di diffuso utilizzo, a base di platino (Pt) su carbone grafite (Pt/C) dell'azienda Tanaka, con un contenuto in peso del platino del 46,9%. Inizialmente è stato combinato a una soluzione di acqua e isopropanolo (IPA) al 50% in peso, solvente più adatto, da letteratura, per la tecnica di deposizione scelta, ovvero lo *spray coating*. Lo si è poi voluto confrontare con un catalizzatore PtCo su carbone dopato con eteroatomo (Pt/Co/C) dell'azienda pHMatter, col platino al 47% in peso, mantenendo lo stesso solvente per permettere un confronto tra catalizzatori. Essendo lo *spray coating* una tecnica di più facile applicazione laboratoriale, ma di complessa scalabilità industriale, si è voluto indagare un solvente più viscoso applicabile alla famiglia di metodi del *roll-to-roll*, di più diffuso utilizzo e

applicazione industriale. Il solvente scelto è il glicole etilenico (EG), che accoppiato al catalizzatore Tanaka permette di ottenere risultati confrontabili tra i due solventi. Ognuna di queste tre combinazioni catalizzatore-solvente è stata testata con tre diversi ionomeri, un comune Nafion a catena lunga e due ionomeri Aquivion dell'azienda Solvay a catena laterale corta, D98 e D79. Sono state ottenute così nove formulazioni diverse su GDL (*Gas Diffusion Layer*) da testare in semicella nella seconda fase del lavoro, due volte per ciascuna formulazione per solidità sperimentale dei dati. Sono poi state valutate ECSA, attività specifica e massica tramite voltammetria ciclica (CV – *Cyclic Voltammetry*), analisi a gradino potenziostatico (PS - *Potentiostatic staircase*) e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS - *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), previa procedura di attivazione. Successivamente sono stati eseguiti i test di stress accelerato (AST – *Accelerated Stress Testing*), poiché l'obiettivo è il confronto tra le varie formulazioni di inchiostro, sia dal punto di vista della attività che della stabilità.

2. Stato dell'arte delle PEMFC

2.1 PEMFC per *Heavy Duty*

Le PEMFC vantano una maggiore densità di potenza [kW L^{-1}] e, grazie alle basse temperature operative tra i 40 e gli 80 °C, un'accensione (start-up) rapida. Tuttavia, ci sono ancora molteplici miglioramenti da apportare alla tecnologia, necessari per raggiungere la commercializzazione e la diffusione su vasta scala. La sfida principale è aumentare al massimo la densità di potenza, per soddisfare gli obiettivi futuri di applicazione nel settore dei trasporti su strada. Il trasporto stradale consuma il 28% della domanda di energia mondiale, ed è una fonte significativa di emissioni di CO_2 , con una previsione di crescita fino a 10,3 Gt di CO_2 all'anno a livello globale entro il 2040. Risulta essere uno dei settori più difficili da decarbonizzare, data la dipendenza da questa tipologia di veicoli sia dei civili che delle attività commerciali. Tenendo presente le tecnologie mature ed economiche dei motori a combustione, i bassi costi dei combustibili fossili, e le loro molto limitate alternative. Il settore dei trasporti, a livello mondiale, utilizza meno del 3,4% di energie rinnovabili, ciò significa che dipende preponderantemente dai combustibili fossili, in particolare dal petrolio, e il trasporto su strada è proprio il sottosettore più energivoro [7].

Una valida alternativa di decarbonizzazione per questo settore è l'utilizzo di veicoli elettrici a batteria (BEV) e veicoli elettrici a celle a combustibile (FCEV). Questi veicoli includono tipi e dimensioni diversi, che vanno dalle autovetture leggere per passeggeri ai camion pesanti, treni, barche e aerei [8]. I BEV e i FCEV presentano molti vantaggi rispetto ai loro omologhi diesel:

- I BEV hanno un'efficienza energetica superiore rispetto ai motori a combustione interna, essendoci minori perdite di calore e una reversibilità di potenza associata a un'efficienza di carica-scarica delle batterie al litio, che riduce il consumo complessivo di energia, recuperando inoltre l'energia di frenata. Pertanto, i BEV si sono dimostrati essere più adatti per applicazioni leggere (*light duty*) [8].
- I FCEV utilizzano l'idrogeno come fonte di alimentazione, generato da diverse fonti. Sono ideali per sostituire i veicoli a combustione interna pesanti (*heavy duty*), grazie all'alto contenuto energetico specifico di questo vettore energetico e all'efficienza energetica delle celle a combustibile. I FCEV offrono tempi di ricarica più rapidi e una maggiore autonomia rispetto ai BEV. Inoltre, i serbatoi di idrogeno occupano meno spazio e pesano meno delle batterie, consentendo un maggiore carico trasportabile nel rimorchio. La sfida principale consiste nel trovare soluzioni di stoccaggio dell'idrogeno efficienti, sicure, compatte ed economiche attraverso miglioramenti nello sviluppo delle infrastrutture e dei materiali. Questo permetterebbe un'ottimale disposizione spaziale all'interno

del veicolo e una gestione termica efficiente per garantire le prestazioni richieste. Per assicurare una consegna sicura dell'idrogeno al veicolo durante il processo di ricarica, occorre tenere in considerazione vari dettagli, come lo stato di carica, la temperatura del serbatoio del veicolo, il flusso di idrogeno, la quantità di gas idrogeno accumulato nel serbatoio del veicolo e le condizioni dei recipienti di stoccaggio ad alta pressione [8].

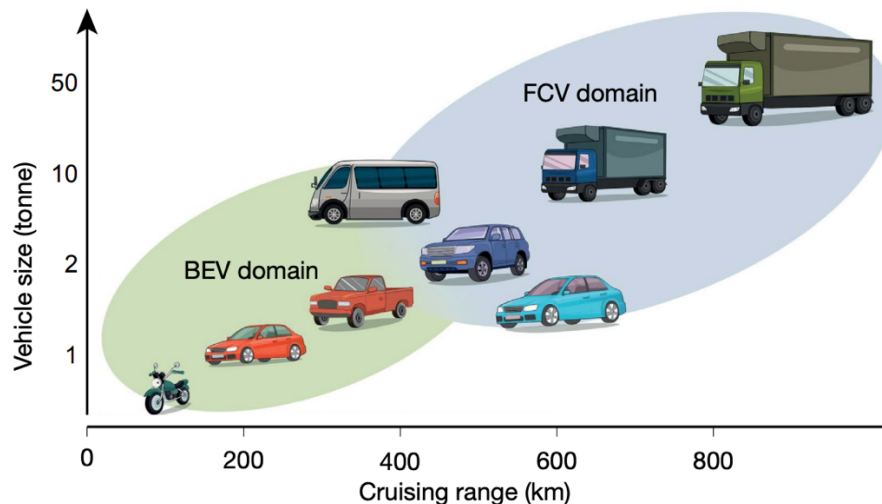


Figura 2.1: Relazione tra taglia del veicolo e lunghezza di crociera in rapporto all'applicabilità di BEV FCEV [9].

Una corretta ibridazione potrebbe portare a significativi benefici, superando ostacoli come il costo, la durabilità e l'infrastruttura di rifornimento dell'idrogeno. La sfida in questo caso è trovare una gestione ottimale dell'energia per massimizzare l'economia dell'idrogeno e mantenere la carica della batteria. Raggiungere una dimensione ottimale per celle a combustibile e moduli di batteria potrebbe minimizzare il consumo di idrogeno e il costo del veicolo [8].

Dal punto di vista ambientale, sia i veicoli elettrici a batteria che quelli a celle a combustibile producono emissioni minime, le FCEV emettono solo acqua dal tubo di scarico. Tuttavia, è cruciale considerare il consumo di energia e le emissioni durante la produzione di elettricità e nella catena di approvvigionamento dell'idrogeno, specialmente se si utilizza idrogeno grigio o blu. In generale, le BEV hanno emissioni inferiori, a condizione che siano implementati l'accoppiamento settoriale, lo stoccaggio stagionale dell'energia e la gestione della domanda. Le FCEV che utilizzano idrogeno prodotto mediante energia rinnovabili (come la solare) quindi l'idrogeno verde, o l'elettricità in eccesso, hanno emissioni ancora inferiori rispetto alle BEV. Un'altra strategia per ridurre le emissioni è l'uso di veicoli con un mix di idrogeno e gas naturale o benzina, rappresentando anche un'opportunità a breve termine per promuovere l'uso dell'idrogeno [8].

Le FCEV potrebbero avere un grande potenziale con il supporto governativo, poiché i loro principali ostacoli sono:

- economici, legati al prezzo di acquisto, soprattutto dati i catalizzatori al Pt usati;
- disponibilità del carburante, che deve essere idrogeno verde;
- tipo di veicolo, che richiede una certa autonomia e densità di potenza;
- infrastruttura di ricarica.

Dati i vantaggi che le FCEV si prestano al settore dei trasporti su strada a uso intensivo, meglio rispetto alle BEV, e per questo molti paesi stanno considerando la distribuzione delle FCEV nel loro percorso di transizione energetica verso un'economia più sostenibile. Ciò è supportato da modelli di trasporto che prevedono l'impatto di queste strategie net-zero [8].

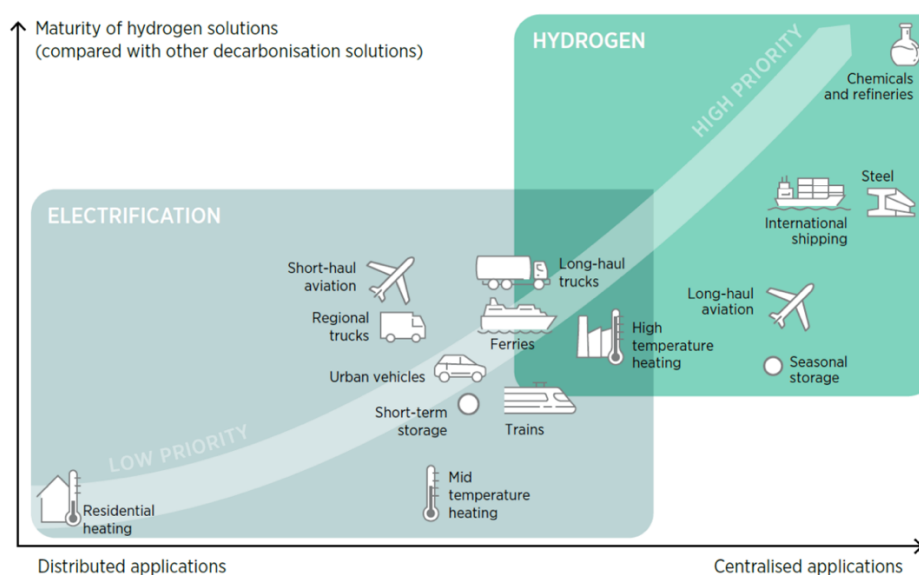


Figura 2.2: Maturità tecnologica delle tecnologie BEV e FCEV nei trasporti [7].

Il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) [5] ha annunciato l'obiettivo di sviluppo dei camion a lunga percorrenza di Classe 8 a celle a combustibile nel dicembre 2019, con l'obiettivo di raggiungere una durata del sistema a celle a combustibile di 25.000 ore e un'efficienza massima del 68% entro il 2030 [10]. Volvo e Daimler hanno annunciato nell'aprile 2020 che avrebbero finanziato congiuntamente una nuova iniziativa per sviluppare e produrre sistemi a celle a combustibile per camion pesanti. Hyundai ha consegnato 10 camion pesanti a celle a combustibile Xcient nel luglio 2020, promuovendo la trasformazione strutturale e l'aggiornamento nel mercato globale verso veicoli commerciali ecologici. Toyota e Hino hanno sviluppato congiuntamente prototipi di camion pesanti a celle a combustibile e prevedono di lanciare i prodotti nel 2025.

Gli studi dell'applicazione delle PEMFC per *heavy duty vehicles* (HDV) si stanno focalizzando sullo sviluppo di catalizzatori ad elevata attività con il più basso carico possibile, di platino (Pt) in lega o in gruppo con altri metalli di transizione; ionomeri stabili a temperatura più elevate di quella ambiente e in condizioni secche; ma più di tutto sui test di stabilità sotto stress, poiché questi veicoli richiedono un utilizzo più intensivo e prolungato rispetto ai *light duty vehicles* (LDV). Il carico di platino richiesto,

anche in base alle dimensioni della flotta, è compreso tra 0,3 e 0,4 mg cm⁻². Un aspetto su cui è importante indagare è la perdita di ECSA durante il ciclo vita, principalmente causata da due fattori: dissoluzione del Pt con maturazione di Ostwald, che porta alla coalescenza di particelle sempre più grandi; fenomeno di corrosione del carbone, sia di supporto che catalitico.

La distribuzione e le dimensioni delle particelle svolgono un ruolo cruciale nella mitigazione della perdita di ECSA. Inoltre, recenti studi si focalizzano sul miglioramento dell'attività del Pt nella ORR grazie a metalli di transizione, soprattutto con cobalto (Co).

2.2 Principi teorici

In condizioni di equilibrio termodinamico, l'energia libera di Gibbs determina l'energia massima teorica disponibile per una cella elettrochimica PEMFC.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cella}$$

Dove n è il numero di elettroni trasferiti, in questo caso 2 per ogni molecola di idrogeno, $F = 96485 \frac{C}{mol}$ è la costante di Faraday, e E°_{cella} è il potenziale standard di cella, pari in questo caso a 1,23 V in condizioni standard (1 atm, 25°C, 1 M).

Nel caso specifico è possibile riscrivere l'equazione precedente con l'equazione di Nerst:

$$E^\circ_{cella} = \frac{\Delta G^\circ}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\prod_{reagenti} \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\nu}}{\prod_{prodotti} \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\nu}}$$

Dove R [J mol⁻¹ K⁻¹] è la costante dei gas, T [K] la temperatura di esercizio, p_i [Pa] la pressione parziale dei gas, p_0 [Pa] la pressione parziale di riferimento.

A causa di diversi fenomeni di polarizzazione però il potenziale si discosta dall'equilibrio all'aumentare della densità di corrente erogata: l'energia elettrica fornita è sempre inferiore a quella teorica.

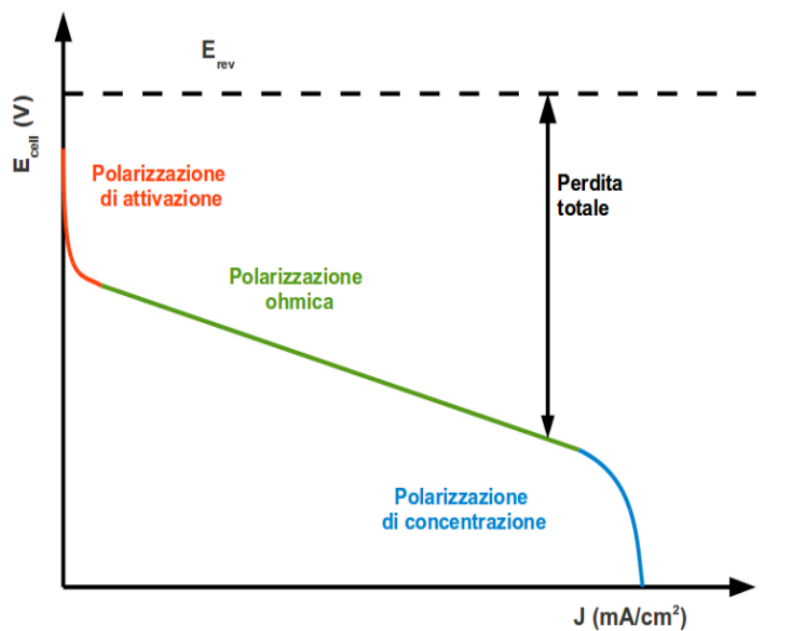


Figura 2.3: Tipica curva di polarizzazione di una PEMFC con zone di influenza evidenziate [11].

I tipi di polarizzazione, riportati sulla curva di polarizzazione il Figura 2.3, sono:

- Polarizzazione di attivazione: dovuta alle perdite relative alla barriera energetica da superare perché la reazione avvenga. Va calcolato il sovrapotenziale catodico e anodico che permette di abbattere la barriera, anche se solitamente, essendo la reazione anodica molto più rapida, viene considerato solo quello catodico.
- Polarizzazione ohmica: dovuta alle perdite causate dalle resistenze interne del sistema come: resistenza dell'elettrolita al flusso di ioni, resistenza degli elettrodi e resistenza dei collettori di carica al passaggio di elettroni. Viene calcolata con la legge di Ohm, come vedremo più avanti.
- Polarizzazione di concentrazione: per alti valori di concentrazione l'elettrodo è controllato dai fenomeni diffusivi dei reagenti, la diffusione del gas verso l'elettrodo è troppo lenta per poter sostituire i reagenti consumati sul catalizzatore, portando a una riduzione del potenziale.

2.3 Caratteristiche delle PEMFC

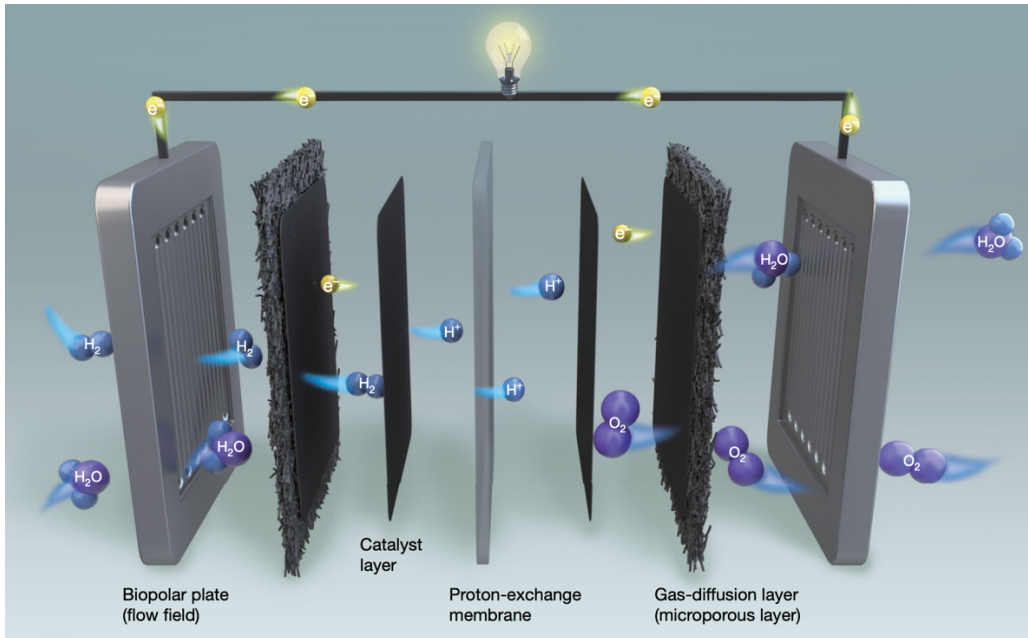


Figura 2.4: Rappresentazione di una PEMFC nelle sue principali caratteristiche [9].

Una PEMFC è composta da un assemblato membrana-elettrodi (MEA – Membrane Electrode Assembly) e da due piatte bipolari (BP – Bipolar Plates). Come si può vedere in Figura 2.4, la MEA è costituita dal Gas Diffusion Layer (GDL), dallo strato catalitico (CL) contenente supporto, catalizzatore e ionomero, e dalla membrana a scambio protonico (PEM). L'obiettivo principale è la produzione di energia elettrica, ma è importante anche gestire efficacemente i sottoprodotti generati, come acqua e calore, al fine di massimizzare le prestazioni complessive della PEMFC.

	Biopolar plate (flow field)	Catalyst layer	Proton-exchange membrane	Gas-diffusion layer (microporous layer)
Major functions	<ul style="list-style-type: none"> • Current collection • Heat dissipation • Reactant distribution • Water management 	<ul style="list-style-type: none"> • Electrochemical reaction site 	<ul style="list-style-type: none"> • Proton conductor • Reactant separator • Electron barrier 	<ul style="list-style-type: none"> • Reactant distribution • Electricity and heat conduction • Structure transition • Water drainage
Present state	<ul style="list-style-type: none"> • Carbon (~1.0 mm thick) • Metal (~0.6 mm thick) • Rib/channel structures (0.5-0.8 mm width) 	<ul style="list-style-type: none"> • Platinum loading (0.1–0.2 g kW⁻¹) • Heterogeneous ionomer coverage 	<ul style="list-style-type: none"> • Perfluorosulfonic acid -based polymers • ~90 °C operation 	<ul style="list-style-type: none"> • Carbon paper with fibre structure • Carbon black and hydrophobic agents
Future trends	<ul style="list-style-type: none"> • Metallic material mainly (<0.5 mm thick) • Convection-enhanced structures (0.1–0.5 mm unit) 	<ul style="list-style-type: none"> • Platinum loading (<0.1 g kW⁻¹) • Lower ionomer content and better distribution 	<ul style="list-style-type: none"> • Composite material -based polymers • >100 °C operation 	<ul style="list-style-type: none"> • Carbon paper with modified fibre structure or porous material integrated with BP • Carbon black and adapted wettability agents

Tabella 2.1: Riassunto caratteristiche dei componenti principali di una PEMFC [9].

Come illustrato nella Tabella 2.1:

- Il GDL è uno strato di carta carbone (*carbon paper*) con diverse funzioni: distribuzione dei gas, supporto meccanico e collegamento elettrico. Solitamente, è accoppiato a un altro strato costituito da nerofumo e

politetrafluoroetilene (PTFE), noto come MPL, che agevola la tempestiva rimozione dell'acqua prodotta elettrochimicamente.

- Il CL è il sito in cui si verificano le reazioni elettrochimiche di ossidazione dell' H_2 e di riduzione dell' O_2 . Il catalizzatore più utilizzato è a base platino su carbone grafittico, disperso finemente insieme allo ionomero. La riduzione del carico di platino è un obiettivo chiave dato l'elevato costo e la limitata disponibilità.
- La PEM, che funge da conduttore selettivo di protoni, è un isolante elettrico e un separatore per i gas. Per soddisfare le future esigenze di maggiore densità di potenza e durata, sono richieste temperature più elevate e una maggiore tolleranza al range di umidità, oltre ha una sufficiente resistenza meccanica.
- I piatti bipolari (BP) rappresentano strutture rigide di supporto su cui sono costruiti i campi di flusso dei reagenti, responsabili della raccolta di corrente e della dissipazione del calore. Considerando che il BP costituisce una parte significativa del volume e dei costi, la prospettiva per raggiungere una PEMFC con maggiore densità di potenza e minore costo consiste nella riduzione dello spessore del BP, mantenendo comunque elevata la capacità di mass transfer, conduttività elettrica e termica [9].

2.3.1 Gas Diffusion Layer

Il Gas Diffusion Layer (GDL) è un componente cruciale, responsabile principalmente del trasporto di gas e acqua in una PEMFC [12]. Si struttura principalmente in due strati, la macro porous substrate (MPS) e il micro porous layer (MPL).

Il MPS si trova per primo esposto al campo di flusso del gas, e generalmente consente la sua diffusione attraverso il supporto di carbone, raccogliendo contemporaneamente gli elettroni. Il MPL è utilizzato principalmente per ridurre la resistenza di contatto tra CL e GDL. Il trattamento idrofobo di questo strato controlla principalmente il flusso dell'acqua liquida, stabilendone così la gestione tra il CL e il MPS [12].

I materiali a base di carbone sono preferiti per la costruzione del GDL, essendo un materiale in grado di fornire una buona conducibilità elettrica, permeabilità al gas, elasticità e durata. La struttura del GDL, costituita da fogli di carbone con fibre intrecciate a formare un tessuto, consente la manipolazione della disposizione anche delle fibre di carbone del catalizzatore. Questo permette di modificare la dimensione dei pori, facilitando il trasferimento di materia nella MEA.

Il MPL, composto da *carbon black* e da un agente idrofobo: è uno strato piatto tra CL e MPS, che supporta fisicamente il CL. Svolge un ruolo critico nella gestione dell'acqua grazie ai pori idrofobi nella sua struttura [12].

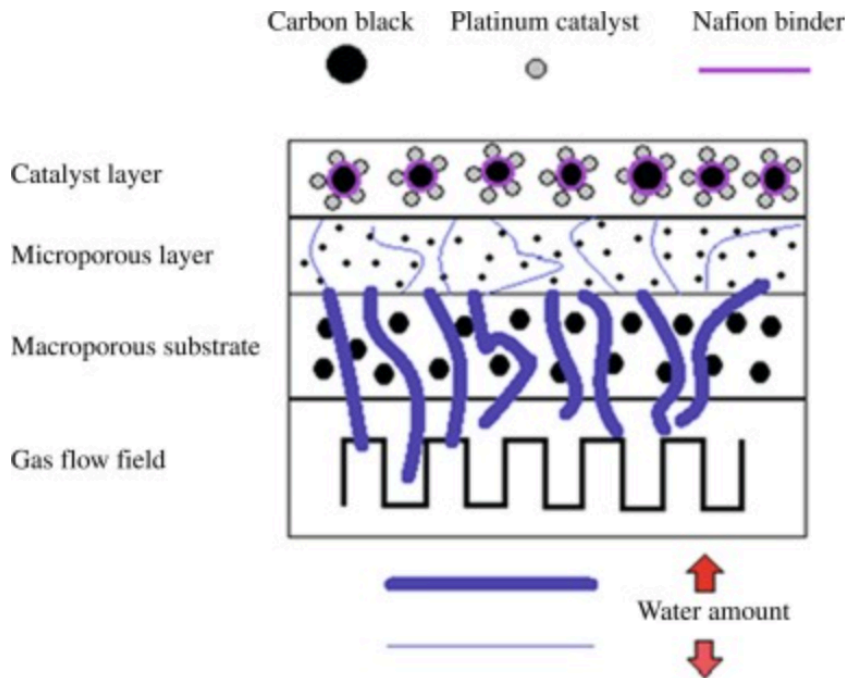


Figura 2.5: Rappresentazione del GDL [12].

La performance ottimale della cella a combustibile è effettivamente raggiungibile con la corretta progettazione delle proprietà del GDL come: la porosità, la dimensione dei pori, la permeabilità al gas, la struttura, la bagnabilità, la conducibilità elettrica e termica, la morfologia della superficie. In molte ricerche, sono state applicate diverse tecniche di caratterizzazione nella cella anche solo sul GDL, per determinarne le proprietà valutando così la relazione tra le proprietà menzionate e la performance della cella a combustibile. Attraverso la cella la conducibilità elettrica diminuisce significativamente a causa dell'alta resistenza di contatto tra GDL, CL e BP. La resistenza elettrica attraverso la cella può essere alleviata mediante una pressione di compressione più elevata. Le conducibilità termiche ed elettriche dipendono dalla direzione in esame a causa dell'orientamento anisotropo delle fibre di carbonio. Per evitare che il GDL schiacci sulle piastre bipolari, è importante progettare il GDL con materiali ad alta resistenza meccanica; in caso contrario, si può verificare perdita di conducibilità elettrica, aumento della resistenza di contatto tra GDL e piastre bipolari e perdita di performance della cella a combustibile [12].

La porosità del GDL non ha un effetto significativo sulla performance della cella per tensioni superiori a 0.7 V, diventa importante con l'aumento della produzione di acqua al di sotto di 0.7 V. La porosità è principalmente influenzata dalla pressione applicata durante la preparazione della Membrana Electrode Assembly (MEA).

Poiché il GDL è un mezzo poroso in cui i gas reagenti e l'acqua liquida vengono trasferiti, la permeabilità è un parametro importante per la performance della cella: controlla la diffusività capillare e quindi i livelli di saturazione dei reagenti. La permeabilità del GDL diminuisce con l'aumento del carico di carbone.

Anche la sinterizzazione diminuisce la permeabilità del GDL, a causa della diminuzione della frazione di vuoti del mezzo poroso. I pori del GDL non devono essere ostruiti dall'acqua liquida per consentire il trasferimento del gas; pertanto, i GDL sono progettati per essere impermeabili, ed è possibile conferire al GDL una proprietà idrofoba incorporando polimeri idrofobi [12].

Lo spessore del GDL è un altro parametro nel design e nella selezione del GDL che può influenzare le prestazioni della cella [13], le dimensioni disponibili commercialmente sono tipicamente di 150-400 μm . Lo spessore del GDL influenza il trasporto di massa all'interno della cella, così come la conducibilità elettrica e termica. Sebbene ci si aspetti che lo spessore del GDL non influenzi le proprietà come la distribuzione delle dimensioni dei pori e la bagnabilità, è stato riportato che un aumento dello spessore comporta una pressione di rottura più elevata e una maggiore saturazione d'acqua [13]. L'effetto di idrofobizzazione è riportato essere più significativo nei GDL con spessori inferiori. Un aumento dello spessore del GDL è dannoso per il trasporto attraverso la piastra dei reagenti e dell'acqua. La scelta dello spessore del GDL dipende principalmente dalle condizioni operative e dal design del campo di flusso. In generale, GDL più sottili consentono una migliore rimozione dell'acqua in condizioni umide e a elevate densità di corrente, e funzionano meglio anche per canali di flusso paralleli. Tuttavia, in condizioni secche, potrebbero favorire la disidratazione della membrana. D'altra parte, GDL più spessi possono trattenere più acqua e sono quindi più adatti a condizioni operative secche in quanto possono mantenere idratata la membrana [13].

2.3.2 Catalytic Layer

Lo strato catalitico (CL), dove avvengono le reazioni degli elettrodi, è un componente chiave delle celle a combustibile a membrana polimerica. Il CL è costituito tipicamente da reti continue, intersecanti:

- catalizzatori a base di Pt su carbone, che forniscono siti attivi e un percorso di trasporto degli elettroni;
- ionomeri, che forniscono un percorso di trasporto dei protoni e agiscono come legante per migliorare la stabilità meccanica dei CL;
- pori, che forniscono un percorso di trasporto di reagenti e acqua.

Le reazioni elettrochimiche avvengono nella regione di intersezione dei tre componenti, comunemente indicata come Triple Phase Boundary (TPB). Pertanto, non solo l'attività dei catalizzatori, ma anche l'accessibilità dei siti attivi ai reagenti gassosi, ai protoni e agli elettroni, cioè la formazione del TPB, è essenziale per migliorare le prestazioni e la durata delle PEMFC, e quindi ridurre i costi. Questo potrebbe spiegare perché, nonostante l'attività e la durata dei catalizzatori siano migliorate nell'ultimo decennio, le prestazioni e la durata delle PEMFC sono aumentate solo leggermente. Ne consegue che le prestazioni, la durata e i costi del CL dipendono in gran parte dalle sue strutture micro-, meso-, e macroscopiche, che

determinano l'area superficiale elettrochimica (ECSA), così come le proprietà di trasporto efficaci di protoni, elettroni, reagenti, acqua e calore. Un modo per ottimizzare le strutture micro-, meso-, e macroscopiche del CL è ottimizzare il processo di produzione e/o fabbricare CL con struttura ordinata. I CL convenzionali sono principalmente prodotti mediante la formulazione di un inchiostro catalitico depositato con diverse tecniche [6].

La reazione elettrochimica nel CL avviene al Triple Point Boundary (TPB), come già spiegato precedentemente. Questo richiede percorsi di trasporto di massa da e per il TPB nel CL, Pt/C per catalizzare la reazione elettrochimica e il trasporto di elettroni, e i pori accanto per il trasporto di gas reagenti e acqua.

Sebbene i CL tipici abbiano uno spessore di soli 5 -10 μm , presentano una struttura complessa su più scale a causa delle particelle di catalizzatore e ionomero, delle particelle di agglomerato primario e dell'aggregazione secondaria di agglomerati primari. Le particelle di catalizzatore, nanoparticelle di Pt da 2 a 5 nm, supportate su carbone da 10 a 50 nm con un diametro di poro di alcuni nm, tendono ad aggregarsi formando agglomerati primari di catalizzatore, comunemente circondati da film di ionomero assorbito spessi da 3,5 a 20 nm, ossia agglomerati primari di catalizzatore-ionomero di qualche centinaio di nm totali. Gli agglomerati primari di catalizzatore-ionomero di solito si aggregano in agglomerati secondari, di alcuni μm , attraverso la forza di van der Waals. Pertanto, gli agglomerati secondari di catalizzatore-ionomero di solito presentano una distribuzione bimodale delle dimensioni dei pori, con pori di dimensioni comprese tra 2 e 20 nm all'interno degli agglomerati primari e pori più grandi, di oltre 20 nm, tra gli agglomerati primari negli agglomerati secondari - i primi spesso indicati come pori primari e i secondi come pori secondari. Inoltre, esistono anche grandi patch irregolari formati da agglomerati di ionomero non assorbiti. Pertanto, per soddisfare i requisiti di attività per la produzione di corrente elevata, la distribuzione del film di ionomero deve essere ottimizzata. Molte tecniche avanzate di caratterizzazione e metodi di simulazione sono stati utilizzati per indagare la struttura su più scale.

Oltre alla composizione e al processo di preparazione dell'*ink*, regola la morfologia e la struttura del CL anche il suo processo di formazione, ovvero la deposizione dell'inchiostro su un substrato mediante tecniche di rivestimento e successiva essiccazione. Il metodo di deposizione determina lo spessore, l'uniformità, la porosità, la formazione di crepe, la rugosità della superficie e la distribuzione dello ionomero, influenzando così le prestazioni e la durata della PEMFC. Per fabbricare il CL desiderato, le proprietà macroscopiche dell'inchiostro preparato, la struttura e le proprietà fisiche dei substrati, i metodi di deposizione e i parametri di deposizione, nonché i metodi di essiccazione e i parametri di essiccazione, devono essere compatibili [6].

2.3.3 Membrana a scambio protonico

Le membrane elettrolitiche polimeriche (PEM) sono il componente essenziale che caratterizza le PEMFC, i materiali che le compongono richiedono elevata conducibilità protonica e stabilità meccanica. La maggior parte delle membrane commercializzate, come Nafion 117, permettono di essere utilizzate a basse temperature (<120 °C), mentre le membrane a base di polibenzimidazolo sono preferite a temperature di esercizio più elevate. Rispetto alle membrane a basse temperature, lo sviluppo di materiali per membrane utilizzabili a temperature più elevate può migliorare la tolleranza del sistema ai contaminanti, ridurre l'uso di catalizzatori a base di metalli preziosi e semplificare il sistema eliminando la necessità di un funzionamento con acqua liquida [14].

Una membrana ideale per una PEMFC ad alta densità di potenza, quindi adatta al settore dei trasporti, deve possedere elevata conduttività protonica in condizioni di bassa umidità, nonché una buona stabilità elettrochimica e meccanica. La strategia principale per migliorare la densità di potenza delle PEMFC consiste nella riduzione dello spessore della membrana a base di acido perfluorosolfonico. L'adozione di membrane sottili può comportare problemi meccanici e di degradazione elettrochimica. Membrane trattate con ossidi di cerio incorporati nella struttura mostrano contemporaneamente maggiore durabilità chimica e meccanica, rappresentando un approccio potenziale per stabilizzare le future PEMFC ad alta densità di potenza [15]. Le migliori PEM garantiscono ottime prestazioni in condizioni di bassa umidità relativa (RH) e alte temperature, questo viene assicurato da membrane auto-umidificanti strutturate con nanocrack. Queste membrane presentano strati sottili idrofobici con nanocracks, nano-fessure sulla superficie della PEM, in grado di gestire la ritenzione dell'acqua anche a bassi valori di RH ed alte temperature (120 °C). Caratterizzate da canali di trasporto protonico orientati, offrono un'ottima conduttività protonica anche a RH molto bassa (20-40%) e mostrano una densità di potenza in uscita notevolmente elevata a 120 °C. Inoltre, queste PEM con strutture di trasporto protonico orientate, mostrano un'elevata ritenzione dell'acqua grazie alle loro strutture microporose e una durabilità inaspettata rispetto alle membrane a base di Nafion. L'incorporazione di gruppi di ferrocianuro nelle strutture polimeriche conferisce conduttività protonica ed elevata resistenza alla degradazione ossidativa da radicali liberi: si è dimostrato che a 90 °C e 30% di RH, la tensione a circuito aperto è mantenuta con solo il 2% di perdite ohmiche dopo 80 ore, rispetto al 28,2% di perdite con il Nafion dopo 50 ore [15].

Guardando al futuro, è probabile che le membrane polimeriche a base di acido perfluorosolfonico continueranno a svolgere un ruolo essenziale nei prossimi 5-10 anni. Gli sforzi mirati al perfezionamento di queste membrane contribuiranno a incrementare la densità di potenza delle PEMFC di circa il 10-20%. Tuttavia, una svolta

significativa potrebbe verificarsi con l'avvento di membrane non perfluorate, più economiche e capaci di operare in condizioni di bassa umidità.

Queste nuove membrane potrebbero assumere la leadership, soprattutto se dimostrassero di poter funzionare efficacemente in condizioni di bassa umidità. Questo aspetto è cruciale perché consentirebbe di ridurre i requisiti di umidificazione, rappresentando un progresso indiretto ma significativo nella densità di potenza complessiva [9].

2.3.4 Piatti bipolari

La capacità di trasporto di massa è un criterio importante per il design di un Piatto Bipolare (BP) e dipende principalmente dalla struttura del campo di flusso. Ci sono due percorsi di progettazione consolidati per i design strutturali dei BP: uno è quello di modificare e restringere la struttura canale-costola, l'altro è sviluppare campi di flusso senza costole ma con strutture porose. I canali di flusso attuali, con una profondità inferiore a 0,5 mm, possono facilmente raggiungere una permeabilità di 10^{-8} m². I recenti cambiamenti nel design del BP indicano che la capacità di trasporto di massa potrebbe non essere una preoccupazione principale per gli stack attuali. Anche se un aumento concomitante del flusso di gas può accentuare la caduta di pressione e la maldistribuzione nei canali di flusso, portando a un aumento delle perdite di potenza parassite, alla carenza locale di carburante e, di conseguenza, alla perdita di trasferimento di massa [9].

Un altro problema è la rimozione del liquido, causata da un'elevata produzione di acqua elettrolitica. Anche se le MEA modificate possono funzionare a livelli di umidificazione più bassi, la condensazione e l'accumulo d'acqua sono ancora difficili da evitare, specialmente a densità di corrente superiori a 2 A cm⁻². Tuttavia, a temperature di esercizio superiori a 100 °C, questo problema potrebbe essere in gran parte mitigato dall'evaporazione. Il potenziamento del trasferimento di massa rimane una sfida principale per il design del BP [9].

La conduzione di calore e di elettroni sono due sfide nel design del BP. Poiché il calore dissipato dai bordi della cella o rimosso dal flusso di massa è quasi trascurabile, la maggior parte del calore disperso deve essere trasferito attraverso la MEA e il BP e poi rimosso dal refrigerante esterno attraverso la convezione termica. Per uno stack con una densità di potenza di circa 4 kW L⁻¹, il BP ha una conducibilità termica circa 30 volte superiore rispetto a quella del GDL o del CL, ma la resistenza termica interfacciale tra il BP e il GDL può essere circa 10 volte più grande rispetto a quella nel BP. La resistenza elettrica interfacciale tra il BP e il GDL è quasi quattro ordini di grandezza superiore rispetto a quella nel BP. Anche se i separatori metallici attuali possono facilmente raggiungere valori di gran lunga superiori ai criteri del DOE degli Stati Uniti per il 2020, la resistenza interfacciale è solo comparabile. Pertanto, la principale preoccupazione è ridurre la resistenza al contatto termico ed elettrico interfacciale tra il BP e il GDL, che è sensibile alla compattezza dello stack di celle,

all'area di contatto tra il BP e la MEA, alla rugosità della superficie del BP e alla conducibilità del substrato. Inoltre, i canali del refrigerante attuali devono essere integrati con distributori di idrogeno e/o aria per una struttura compatta della cella, suggerendo un conflitto tra l'aumento della capacità di raffreddamento e la riduzione dello spessore [9].

La durata del BP è influenzata principalmente dalla corrosione elettrochimica e dal degradamento meccanico:

- Un ulteriore aumento della densità di corrente può causare un aumento della corrosione elettrochimica dei componenti, che è una delle principali cause del degrado della cella, specialmente per i BP metallici. L'efficacia della resistenza alla corrosione è principalmente determinata dall'uniformità dei rivestimenti privi di difetti, da film passivi stabili o da rivestimenti di nitruro. Tuttavia, è ancora necessaria una tecnica di rivestimento avanzata per ottenere una migliore resistenza alla corrosione, una minore resistenza di contatto e, soprattutto, un costo di rivestimento più basso [9].
- Dal punto di vista meccanico, il gonfiore e il restringimento della MEA e le variazioni di pressione del gas e del refrigerante possono causare fluttuazioni di carico e pressione del BP, portando a deformazioni plastiche e alla rottura per fatica. I materiali tipici del substrato del BP, come l'acciaio inossidabile e la grafite flessibile rispettano questi criteri. Tuttavia, la riduzione dello spessore localizzata, le crepe e la suscettibilità alla deformazione plastica possono verificarsi durante i processi di produzione o dopo un funzionamento a lungo termine [9].

Recentemente, è stato proposto un nuovo tipo di BP che utilizza una schiuma porosa di metallo/grafene come distributore di reagente. Con adeguate proprietà meccaniche, i BP porosi di volume e peso ridotto possono ottenere una distribuzione uniforme di massa e calore. Questi materiali porosi possono essere fabbricati a un costo considerevolmente inferiore e i loro parametri geometrici, tra cui porosità, densità di pori e forma dei pori, sono controllabili. Ciò potrebbe consentire la rimozione completa del GDL e la sua sostituzione con un materiale poroso per il trasporto di massa tra il CL e l'ambiente esterno, cioè un design integrato BP-MEA poroso.

L'integrazione proposta non solo fornisce una struttura di cella più compatta, ma può anche eliminare in modo vantaggioso il trasporto interfacciale di massa, calore ed elettroni tra il BP e il GDL, evitando così le resistenze al trasporto interfacciale. Anche se si ottiene una migliore performance con una cella più sottile nel design integrato BP-MEA, i materiali porosi del campo di flusso con elevata conducibilità elettrica sono suscettibili alla corrosione chimica in ambienti acidi. Di conseguenza, sono necessari materiali di rivestimento efficaci e metodi di rivestimento per le strutture porose tridimensionali al fine di garantire una stabilità operativa a lungo termine [9].

2.4 Problematica del trasporto dell'ossigeno

A causa delle sfide economiche, nel tempo si è assistito a significative riduzioni del carico di platino, in particolare nel catodo delle PEMFC, passando da valori compresi tra 0,4 - 0,8 mg cm⁻², fino a soli 0,1 - 0,2 mg cm⁻² per LDV e 0,3 - 0,4 mg cm⁻² per HDV. Tuttavia, con questo ridotto carico di platino sul catodo, sono emerse perdite di tensione, particolarmente evidenti a elevate intensità di corrente, portando a decrementi di voltaggio che influenzano negativamente le prestazioni complessive della cella.

Queste perdite di tensione sono risultate essere causate dalla presenza di una resistenza, che si manifesta con carichi bassi di platino sul catodo, una resistenza al trasporto di ossigeno sulla superficie del catalizzatore. Questa resistenza è inversamente proporzionale al fattore di rugosità, il quale è il prodotto tra il carico di platino sull'elettrodo e l'ECSA. Pertanto, per mitigare queste perdite di tensione e ottimizzare le prestazioni, è necessario minimizzare la resistenza al trasporto di ossigeno ottimizzando l'ECSA, attraverso una maggiore rugosità della superficie del catalizzatore.

Per mitigare la problematica sono state considerate inizialmente due possibili soluzioni: aumentare l'area superficiale attiva del catalizzatore, e ridurre il contatto tra catalizzatore e ionomero. Entrambe queste opzioni nel tempo sono state abbandonate: la prima avrebbe comportato la sintesi di particelle molto piccole, generando instabilità e sinterizzazione, la seconda avrebbe comportato una diminuzione della conduttività protonica compromettendo le prestazioni.

La soluzione finale a cui si è arrivati è l'ottimizzazione dell'interfaccia ionomero-platino, mantenendo costante sia l'area superficiale attiva del platino sia il contatto ionomero-platino. Successivamente si è scoperto che i gruppi solfonati dello ionomero vengono adsorbiti dal platino, immobilizzando lo ionomero, specialmente negli ionomeri SSC che hanno una concentrazione elevata di gruppi solfonati.

Gli studi si concentrano quindi sull'ottimizzazione dell'interfaccia ionomero-catalizzatore, con particolare attenzione alle modifiche nella struttura chimica dello ionomero.

2.5 Prospettive future

Per raggiungere le prestazioni richieste, è essenziale un trasporto efficiente di elettroni, protoni, gas e acqua all'interno del CL. La struttura multi-scala formata durante il processo di deposizione è cruciale e dipende dalla composizione e dal processo di preparazione dell'*ink* catalitico. Comprendere come la composizione e il processo di preparazione dell'*ink* influenzano la struttura del CL richiede una caratterizzazione precisa della microstruttura dell'inchiostro. Le tecniche di caratterizzazione esistenti presentano limitazioni a causa della natura opaca, dinamica e complessa dell'inchiostro. Inoltre, le simulazioni di modelli, come la simulazione dinamica molecolare o il metodo degli elementi discreti, possono offrire approfondimenti

sull'interazione tra catalizzatore, ionomero e solvente, contribuendo a ottimizzare la formulazione dell'inchiostro e i processi di dispersione. La variabilità nella microstruttura e nelle proprietà macroscopiche deriva non solo dai tipi e dai rapporti di catalizzatore, ionomero e solvente, ma anche dal processo di preparazione. Diverse ricerche che modificano una singola variabile, come cambiare il catalizzatore o utilizzare diversi metodi di dispersione, possono produrre risultati contrastanti. La complessità aumenta quando si considerano le interazioni della struttura del CL da parte di molteplici fattori, tra cui il substrato, il processo di rivestimento, il processo di essiccamento e i metodi di deposizione. Questa complessità rende difficile trovare la relazione tra la formulazione e la preparazione dell'inchiostro e la struttura multi-scala del CL. La struttura dello strato di catalizzatore, il processo di pressatura e l'assemblaggio della cella influenzano collettivamente le prestazioni e la durata delle PEMFC. La scelta dei solventi può influenzare significativamente gli agglomerati di ionomero, la porosità e le prestazioni [9].

La stabilità dell'*ink* durante la conservazione è cruciale quando non viene depositato immediatamente o completamente consumato in breve tempo. Per garantire la coerenza della struttura e delle prestazioni dei CL fabbricati in periodi diversi, la composizione e la microstruttura dell'inchiostro dovrebbero essere stabili. Tuttavia, è generalmente difficile evitare la degradazione del materiale, l'agglomerazione o la sedimentazione nell'inchiostro durante la conservazione.

Per ottenere una comprensione approfondita della relazione tra la formulazione e la preparazione dell'*ink*, la struttura dello strato di catalizzatore e le prestazioni della cella a combustibile PEM, sono necessari ulteriori sforzi di ricerca. Tecniche avanzate di caratterizzazione, abbinate a simulazioni di modelli, possono fornire preziosi approfondimenti sulle intricate interazioni all'interno dell'inchiostro e sul suo impatto sulla struttura dello strato di catalizzatore e sulle prestazioni della cella a combustibile [9].

Di conseguenza, i CL prodotti in periodi diversi mostreranno probabilmente strutture differenti e, di conseguenza, prestazioni diverse a causa della microstruttura e delle proprietà macroscopiche modificate, il che avrà un impatto negativo sulle prestazioni e sulla durata dello stack. Mentre la degradazione del materiale, specialmente quella causata dalla catalisi del Pt, è difficile da inibire e recuperare. L'agglomerazione e la sedimentazione possono essere inibite, ritardate o recuperate in qualche misura. L'agitazione prima e dopo dispersione può prevenire la sedimentazione in qualche misura, ma non è chiaro se l'agglomerazione possa essere inibita poiché l'agitazione non può spezzare efficacemente i grandi agglomerati [6].

Attualmente, la maggior parte degli studi sulla composizione e sul processo di preparazione dell'inchiostro si concentra sui casi di bassa concentrazione di solidi, come in questo caso di studio. I metodi di rivestimento adatti per una produzione

continua e scalabile richiedono sempre un *ink* con elevata concentrazione di solidi, che può presentare una microstruttura e proprietà macroscopiche diverse rispetto all'inchiostro a bassa concentrazione. Esso mostra una caratteristica newtoniana; quindi, la sua reologia può influire scarsamente sul processo di deposizione dell'inchiostro e quindi sulla formazione del CL. Ad elevata concentrazione di solidi la reologia dell'inchiostro avrà un'influenza importante sul processo di deposizione e sulla formazione del CL, è necessario quindi progettare razionalmente la reologia dell'*ink* modulando la composizione e il processo di dispersione. Pertanto, maggiore attenzione dovrebbe essere dedicata all'indagine dell'impatto dei componenti e della preparazione sulla microstruttura e sulle proprietà macroscopiche dell'*ink* concentrato per promuovere la produzione di massa di MEA [6].

Inoltre, il processo di essiccazione svolge un ruolo vitale nella formazione della morfologia e della struttura dello strato di catalizzatore, ma ci sono limitati studi che esaminano l'evoluzione del film di inchiostro in uno strato di catalizzatore essiccato durante l'evaporazione del solvente. A causa delle proprietà opache, dinamiche e complesse dell'inchiostro e della mancanza di tecniche di caratterizzazione in situ, è difficile capire come le particelle nel film di inchiostro si muovano con l'evaporazione del solvente e si assemblino nella struttura porosa finale, così come il meccanismo di nucleazione delle crepe. Tuttavia, chiarire il processo di essiccazione contribuirà a fabbricare i CL con una struttura desiderata. Pertanto, sono necessarie anche ulteriori ricerche per comprendere il processo di essiccazione e le ragioni che causano le crepe, in particolare il processo di essiccazione dell'*ink* con elevata concentrazione di solidi [6].

2.6 Analisi economica

I veicoli *heavy duty* sono essenziali sia per i trasporti su strada quanto per l'agricoltura, la costruzione e l'industria mineraria. Nel 2018 l'industria agricola statunitense ha speso 13,5 miliardi di dollari per carburante, gas e olio. La dimensione del mercato globale degli escavatori nel 2018 era di 44 miliardi di dollari e si prevede che raggiungerà i 63 miliardi di dollari nel 2026. La dimensione del mercato globale dei caricatori nel 2018 era di 27 miliardi di dollari, con una proiezione di raggiungere i 38 miliardi di dollari nel 2026 [16].

Quasi tutti sono alimentati da motori diesel che emettono anidride carbonica e inquinanti atmosferici non conformi agli emergenti standard ambientali e sanitari. I motori diesel a funzionamento transitorio possono emettere uno o due ordini di grandezza in più di NOx e particolato rispetto ai motori quasi stazionari. Gli escavatori idraulici rappresentano il 60% delle emissioni di CO₂ di tutti i macchinari da costruzione. L'attività mineraria è stata responsabile del 4% - 7% di tutte le emissioni globali di gas serra. Nel 2011, i veicoli fuoristrada hanno emesso il 20% - 40% di tutte le particelle aerosolizzate di dimensioni 2,5 μm negli Stati Uniti e in Europa. Le PEMFC

progettate per i HDV sono dimensionate per soddisfare i requisiti di potenza del veicolo alla fine della vita utile (EOL), per garantire che le esigenze dell'applicazione siano sempre soddisfatte durante l'intera durata del veicolo. La cella a combustibile è più efficiente dei motori diesel su tutto l'intervallo di potenza, con una differenza di efficienza maggiore a carichi del motore più bassi. Sebbene queste tendenze dipendano da vari fattori di progettazione del motore, i motori diesel più grandi sono generalmente più efficienti perché meno energia si disperde sotto forma di calore e attrito per chilogrammo di carburante. All'aumentare del carico del motore diesel, viene bruciato più carburante per ciclo durante la fase di combustione, il che aumenta la temperatura del motore: per un motore a volume costante, l'efficienza di conversione del carburante aumenta con la temperatura [16].

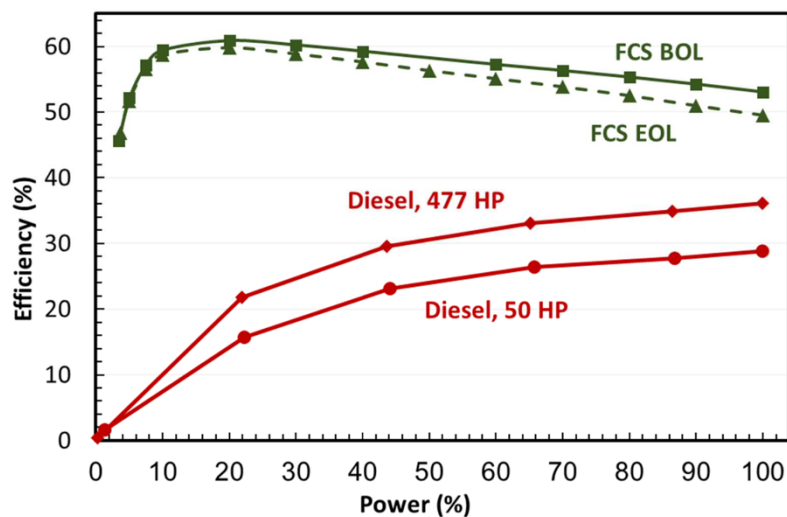


Figura 2.6: Curve di efficienza modellate del sistema PEMFC in funzione del percentuale di potenza (carico del motore) all'inizio della vita (BOL) e alla fine della vita (EOL) insieme a un motore diesel da 477 cavalli e un motore diesel da 50 cavalli [16].

La quantità di tempo durante la quale un veicolo può operare senza dover fare rifornimento, definita come autonomia, è cruciale per il settore *heavy duty*. Per i sistemi di PEMFC che sostituiscono i gruppi propulsori diesel, si ritiene che dodici ore di autonomia siano auspicabili, otto ore siano considerate lo standard e quattro ore siano considerate il minimo assoluto. I sistemi di stoccaggio sono progettati in modo che i sistemi diesel e a PEMFC, alla fine della vita operino con pari autonomia. Per aumentare lo stoccaggio del carburante, e quindi l'autonomia, si assume che l'idrogeno sia immagazzinato a bordo come liquido (L_{H_2}). L'idrogeno compresso è stato preso in considerazione ma è stato ritenuto insufficientemente denso in energia per volume per essere considerato praticabile data l'elevata autonomia richiesta, con vincoli pratici di imballaggio dei sistemi sui veicoli. Va notato che in base al potere calorifico inferiore (PCI), l' H_2 (120 MJ/kg PCI) incorpora 2,8 volte più energia rispetto al diesel (43,1 MJ/kg PCI). Gli obiettivi di costo del DOE per lo stoccaggio di L_{H_2} a bordo di veicoli pesanti sono di 9 \$/kWh entro il 2030, con una riduzione a 8 \$/kWh nello scenario finale. Studi

precedenti suggeriscono che il costo dello stoccaggio criocompresso di L_{H_2} per i veicoli pesanti può avvicinarsi a 10 \$/kWh [16].

Le metriche dei costi delle FCS (Fuel Cell Systems) applicate in questo TCO (Total Cost of Ownership), metrica utilizzata per valutare tutti i costi associati al possesso e all'operazione di un determinato bene o sistema nel corso del tempo, sono riportate in Tabella 2.2.

Variable	Engine	Battery	Fuel	Fuel Storage	Drivetrain
Diesel	\$80 / kW	-	\$3.25 / gal	\$1000 / m ³	\$15 / kW
FCS Status	\$323 / kW	\$268 / kW	\$5 / kg	\$9.5 / kWh	\$30 / kW
FCS Ultimate	\$60 / kW	\$125 / kW	\$4 / kg	\$8.0 / kWh	\$12 / kW

Tabella 2.2: Metrica TCO di confronto tra l'uso di motori a diesel, FCS allo stato attuale e allo stato ultimo posto come obiettivo dal DOE per veicoli heavy duty [16].

Il volume di produzione influisce sul costo: il costo 'FCS Status' è il costo modellato come se la tecnologia attuale per il sistema FCS fosse scalata a un volume di produzione di 1.000 sistemi all'anno, mentre 'FCS Ultimate' è un obiettivo di costo basato su obiettivi futuri. Il costo per sistema tiene conto di: tolleranze dei materiali e della durata che forniscono; un carico catalitico del platino di 0,4 mg cm⁻²; una membrana PEM spessa 20 μ m e il previsto degrado delle prestazioni a 25.000 ore di vita. La durata comunemente accettata della FCS è infatti di 25.000 ore per i veicoli pesanti. Il costo del sistema più elevato, di circa \$323/kWe, sarebbe probabilmente accettato dai clienti perché il sistema offre una maggiore autonomia del veicolo e durata. I gruppi elettrogeni includono motori, controlli, elettronica di potenza e scatole del cambio. I costi attuali del powertrain assumono un tasso di produzione di 50.000 unità/anno. Il costo finale del powertrain delle FCS si basa sugli obiettivi del 2025 a un elevato volume di produzione stabilito dall'Ufficio della Tecnologia dei Veicoli del Dipartimento dell'Energia (DOE) degli Stati Uniti. Tutti i costi iniziali sono ammortizzati durante la vita economica del veicolo di 15 anni. I valori residui sono il 23% del prezzo di listino, il costo di installazione è il 30% del prezzo di listino, il tasso interno di rendimento è del 7%, e il tasso medio di inflazione è del 2%. I dati provenienti da un programma di valutazione di autobus elettrici a PEMFC suggeriscono che il costo attuale del carburante è di \$5 per chilogrammo per l' H_2 stoccato come L_{H_2} , con una previsione finale di \$4 per chilogrammo. Ciò presuppone che tutti gli obiettivi di prestazioni delle PEMFC del DOE e i target di costo per la conservazione dell'idrogeno saranno raggiunti. L'obiettivo attuale per il costo delle batterie è di 268 \$/kWh con un obiettivo finale del DOE di 125 \$/kWh, sempre assumendo che gli obiettivi di riduzione dei costi saranno raggiunti.

Il principale vantaggio tecnico delle powertrain a celle a combustibile è il notevole guadagno nell'efficienza operativa a vita. Elettrificare i gruppi motopropulsori e ibridarli con una batteria ha comportato una riduzione del consumo di carburante del 12% - 17% possibile attraverso la cattura di energia rigenerativa. Il rifiuto di calore rimane una sfida: è stato determinato un carico termico del 28% - 74% superiore che

richiedeva ventole e radiatori 43% - 132% più grandi. Anche lo stoccaggio dell'idrogeno è rimasto una sfida: da 92 a 316 kg di H₂ dovevano essere immagazzinati nei veicoli equivalenti da 500 CV a 700 CV. Il TCO considera i costi capitali del sistema di alimentazione, dell'archiviazione dell'energia, del powertrain elettrico e dell'archiviazione del carburante, del costo del carburante e dei costi operativi e di manutenzione [16].

3. Formulazione e deposizione dell'inchiostro catalitico

Il CL è generalmente prodotto attraverso un processo basato sulla deposizione di un inchiostro (*ink*) catalitico, preparato mescolando uniformemente polvere di catalizzatore, soluzione ionomerica e il solvente. Anche se dispersi in modo efficace, si possono formare comunque alcuni agglomerati, primari e secondari, non dispersi a causa della complessa interazione tra catalizzatore, ionomero e solvente. Prendendo come esempio l'*ink* a base di acqua e alcol, comunemente molto utilizzato, possono esistere agglomerati primari di catalizzatore-ionomero, agglomerati primari di ionomero non assorbito e agglomerati secondari formati dagli agglomerati primari. Durante il processo di rivestimento ed essiccazione, questi agglomerati primari e secondari si assemblano in una struttura porosa, formando la struttura multi-scala. Pertanto, la struttura multi-scala del CL, e quindi le sue prestazioni e durabilità sono influenzate dalle dimensioni, dalla distribuzione delle dimensioni e dalla forma dei vari agglomerati, dal contenuto di ionomero assorbito sul catalizzatore o dall'interfaccia catalizzatore-ionomero nell'*ink*, che a loro volta sono sensibili alla formulazione dell'inchiostro e al processo di dispersione.

Le proprietà macroscopiche dell'*ink*, tra cui la reologia (viscosità e tissotropia), la tensione superficiale e la stabilità, sono influenzate dalla composizione dell'*ink* e dalla sua microstruttura. Le proprietà macroscopiche dell'*ink* influenzano notevolmente il processo di deposizione e il film di inchiostro depositato, quindi la struttura multi-scala del CL [6].

La stabilità dell'*ink* include la stabilità del materiale - l'ossidazione del carbone, ionomero e solvente organico- e la stabilità colloidale. Essa si riferisce alla capacità degli agglomerati nel nuovo inchiostro di rimanere dispersi nel solvente. Nel tempo, gli agglomerati ben dispersi possono collidere tra loro durante il moto browniano casuale e aggregarsi quando la forza di collisione è maggiore della forza repulsiva. Se le dimensioni degli agglomerati raggiungono un certo punto, si verificherà una sedimentazione a causa della gravità, rendendo l'*ink* non omogeneo [6].

3.1 Catalizzatore

La struttura, le proprietà superficiali e il contenuto di catalizzatore svolgono un ruolo fondamentale nella determinazione della microstruttura e delle proprietà macroscopiche dell'*ink* catalitico. Questi aspetti includono le dimensioni degli agglomerati di catalizzatore, la copertura ionomerica su Pt e carbone, la viscosità, la reologia e il rapporto ottimale I/C [6].

Lo ionomero dimostra un'interazione preferenziale con Pt, attraverso la catena laterale, rispetto al carbone, a causa dell'interazione idrofobica tra la catena principale dello ionomero e il carbone. Si è osservato che un aumento del carico di Pt su carbone comporta una riduzione della densità e un aumento dello spessore dello strato di

ionomero adsorbito nell'*ink*. Inoltre, sia il supporto che il carico di Pt/C influenzeranno il rapporto I/C ottimale, il quale dipende anche dal tipo di ionomero, dal carico di Pt e dalle condizioni operative.

La quantità e il tipo di carica dei gruppi funzionali del carbone interagiscono con il solvente: il carbone idrofobo ha una propensione a formare grandi agglomerati nel solvente polare a causa dell'interazione idrofobica; al contrario, l'aumento dell'idrofilia del carbone attraverso l'introduzione di numerosi gruppi funzionali tende a formare agglomerati più piccoli in solventi polari grazie, alla forza di repulsione [6].

Le strutture e le proprietà superficiali del catalizzatore influenzano l'interazione catalizzatore-catalizzatore, catalizzatore-ionomero e catalizzatore-solvente, con conseguente impatto sulla microstruttura e sulle proprietà macroscopiche dell'*ink*, e quindi sulla struttura del CL.

Il film ionomerico che copre il Pt, specialmente nei CL con un basso carico di Pt, aumenta la perdita di polarizzazione cinetica a causa:

- dell'avvelenamento dei gruppi solfonato;
- la perdita di polarizzazione del trasporto di massa.

La perdita di polarizzazione del trasporto di massa è causata a sua volta:

- dall'aumento della resistenza locale al trasporto del gas attraverso lo strato ionomerico;
- dall'aumento della resistenza interfacciale causato dall'interazione tra ionomero e Pt.

Se il contenuto di catalizzatore nell'inchiostro aumenta, la quantità e le dimensioni degli agglomerati aumentano, e la distanza tra gli agglomerati diminuisce, aumentando la viscosità dell'inchiostro [6].

Il contenuto di catalizzatore nell'inchiostro dipende comunemente dal metodo di deposizione. Lo *spray coating* richiede un contenuto di catalizzatore inferiore, con una concentrazione solida comunemente inferiore al 3% in peso per evitare l'occlusione dell'erogatore di spruzzo (ugello). Mentre il *roll-to-roll coating* di solito richiede un alto contenuto di catalizzatore, con una concentrazione solida comunemente superiore al 5% in peso fino al 33,76% per la serigrafia. Pertanto, il contenuto di catalizzatore dovrebbe essere regolato in base alla tecnica di deposizione scelta, al fine di migliorare la qualità del rivestimento e ridurre il tempo e il costo di fabbricazione del CL [6].

I catalizzatori usati in questo lavoro di tesi sono due:

- uno a base di platino (Pt) su carbone grafítico dell'azienda Tanaka, comunemente molto usato e studiato, composto da Pt/C con un contenuto in peso del platino del 46,9%;
- uno PtCo su carbone dopato con eteroatomo, catalizzatore dell'azienda phMatter, contenente una lega Pt/Co/C col platino al 47% in peso.

Il contenuto di catalizzatore nella formulazione dell'*ink* è stato fissato, per motivi di riproducibilità sperimentale e di confronto tra i risultati, all' 1% in peso, essendo il

contenuto tipico per la tecnica dello spray coating, scelta per motivi di disponibilità laboratoriale in questo studio sperimentale.

L'*ink* per lo *spray coating* non può essere diluito maggiormente, sia perché avrebbe un basso tasso di produzione, sia perché sarebbe uno spreco di solvente.

3.2 Solvente

Per ottimizzare la microstruttura dell'*ink* e le sue proprietà macroscopiche, e di conseguenza quelle della struttura del CL, esistono due possibili vie, quella chimica e quella fisica. I metodi chimici possono cambiare o modificare le proprietà fisico-chimiche del catalizzatore e dello ionomero, ad esempio la distribuzione di Pt su carbone, i gruppi funzionali sulla superficie del carbone o la catena laterale dello ionomero. I metodi fisici cambiano le caratteristiche di dispersione del catalizzatore e dello ionomero o della loro interfaccia attraverso la variazione del mezzo di dispersione, l'ordine di miscelazione degli ingredienti o il processo di dispersione.

Sebbene il solvente evapori completamente e non sia presente nei CL, se non in tracce, esso esercita un impatto significativo sulla microstruttura e sulle proprietà macroscopiche dell'*ink* e sulla struttura del CL. Ciò avviene principalmente attraverso la sua influenza sulle interazioni tra ionomero e catalizzatore, la loro dispersione, l'interazione tra il film d'inchiostro e il substrato, il processo di rivestimento e il processo di essiccazione. Le proprietà fisiche di un solvente includono la costante dielettrica (ϵ), il parametro di solubilità (δ), la viscosità, il punto di ebollizione, la pressione di vapore e la tensione superficiale [6].

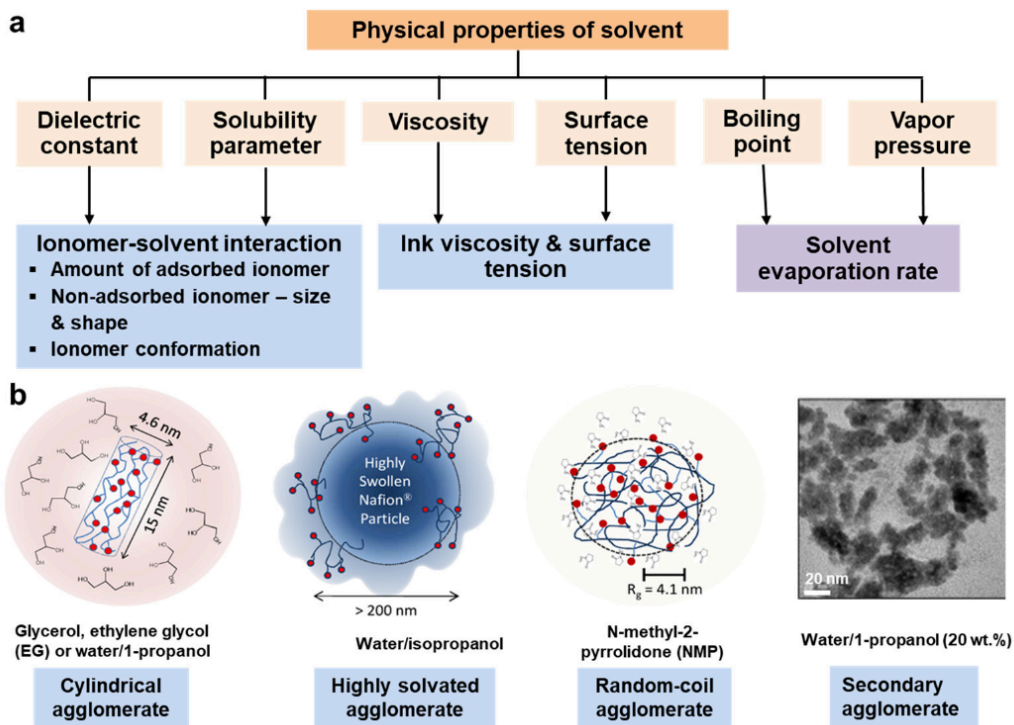


Figura 3.1: (a) Le proprietà fisiche del solvente e i loro effetti sulla microstruttura e sulle proprietà macroscopiche dell'*ink*, o sul tasso di evaporazione; (b) le dimensioni e le morfologie dello ionomero di Nafion in solventi diversi [6].

La costante dielettrica di un solvente è correlata alla sua polarità e riflette la capacità di separare cariche opposte. I parametri di solubilità forniscono una stima numerica del grado di interazione tra materiali e possono essere utilizzati per indicare la solubilità di un polimero in un solvente. Due materiali con parametri di solubilità simili sono miscibili, seguendo la legge del "simile scioglie il simile". La costante dielettrica e i parametri di solubilità di un solvente influenzano principalmente la dispersione del catalizzatore, dello ionomero e la sua conformazione, se viene assorbito o meno. Poiché gli agglomerati del catalizzatore sono comunemente coperti dallo ionomero, il solvente influenza la dispersione e la sua stabilità, probabilmente influenzando la copertura ionomerica sul catalizzatore, quindi la conformazione dello ionomero adsorbito. Dovrebbe essere principalmente attraverso l'impatto dell'interazione tra solvente e ionomero che il solvente influisce sulla microstruttura e sulle proprietà macroscopiche dell'inchiostro. Di conseguenza, gli studi sulla costante dielettrica e il parametro di solubilità del solvente si concentrano principalmente sulla dispersione e sulla conformazione dello ionomero [6].

Per migliorare la dispersione e la conformazione dello ionomero nell'*ink* catalitico, spesso è necessario selezionare attentamente il solvente. Lo ionomero è composto da una catena principale e da catene laterali. La catena principale è idrofobica e apolare. La catena laterale è idrofila, polare e il gruppo terminale $-SO_3H$ può dissociarsi in $-SO_3^-$ e H^+ in un solvente protico, solitamente acqua. Il Nafion possiede parametri di solubilità duali: la catena principale e la catena laterale sono incompatibili, solventi con diverse costanti dielettriche e solubilità hanno una diversa compatibilità con la catena principale e la catena laterale, risultando in agglomerati di ionomero con diverse morfologie, dimensioni e conformazioni. Ad esempio, la morfologia del Nafion può formare una soluzione, una miscela colloidale o un precipitato in alcuni solventi organici con diverse costanti dielettriche. Una tale variazione della morfologia causata dalla costante dielettrica non avviene in tutti i casi poiché la costante dielettrica non è l'unico fattore coinvolto. Lo ionomero Nafion è probabile che si auto-assembli in varie morfologie con dimensioni diverse in diversi mezzi di dispersione. La morfologia e la dimensione degli agglomerati di ionomero influenzeranno la copertura ionomerica sugli agglomerati del catalizzatore, e quindi la porosità dei CL. La relazione tra i due è ancora poco chiara ma sicuramente le proprietà fisiche del solvente hanno un effetto significativo sulla morfologia e sulle dimensioni dello ionomero disperso [6].

Oltre alla morfologia e alle dimensioni, la conformazione dello ionomero nell'inchiostro dipende anche dalla costante dielettrica e dal parametro di solubilità dei solventi a causa della diversa affinità della catena principale, e delle catene laterali, con le molecole del solvente. A causa dell'alta affinità con le molecole d'acqua, le catene laterali del Nafion tendono ad estendersi in solventi acquosi, aumentando la forza di repulsione coulombiana tra gli agglomerati di Nafion, o tra agglomerati di catalizzatore-Nafion, o tra entrambi. Questo potenzia la stabilità colloidale dell'*ink*, mentre le catene principali tendono ad aggregarsi all'interno a causa della bassa affinità con le molecole

d'acqua polari. Se il solvente è estremamente incompatibile con la catena principale, come per l'acqua pura, il Nafion sarà scarsamente disperso, formando grandi agglomerati e risultando in una debole interazione con gli agglomerati di catalizzatore. Potrebbe persino perdere la funzione di legante e rendere difficile la fabbricazione del CL. Se il solvente ha un'ottima compatibilità con la catena principale, essa tende ad estendersi. Il Nafion risulterebbe ben disperso, portando alla riduzione delle dimensioni degli agglomerati di ionomero e all'avvicinamento al comportamento di soluzione. Inoltre, la conformazione dello ionomero influenzerà l'interfaccia tra esso e il catalizzatore, inclusa la sua copertura su carbone e Pt, lo spessore del film ionomerico e la sua interazione con Pt. Questi influenzeranno la resistenza locale al trasporto di gas attraverso lo strato ionomerico e la resistenza interfacciale tra film ionomerico e Pt [6].

Finora, gli studi sull'effetto dei solventi sulla dispersione e sulla conformazione dello ionomero si concentrano principalmente sul Nafion. Tuttavia, i risultati derivati dal Nafion potrebbero non essere applicabili agli ionomeri Short Side Chain (SSC) in alcuni casi, a causa della diversa distanza tra i gruppi acidi solfonici e la catena principale, che probabilmente comporta diverse orientazioni conformazionali quando in un mezzo di dispersione simile. Si è scoperto che gli ionomeri Aquivion formano sempre soluzioni in tutti i solventi misti acqua-alcol, e la mobilità della catena principale diminuisce con l'aumento della frazione di alcol, diversamente dal caso del Nafion [6]. I più comunemente utilizzati sono quindi i solventi misti acqua/alcol, come metanolo, etanolo, 1-propanolo o 2-propanolo (IPA). La morfologia, le dimensioni e la conformazione degli agglomerati di ionomero dispersi varieranno con la frazione d'acqua o il tipo di alcol, modificando la struttura del CL e le sue prestazioni. Mentre 1-propanolo e 2-propanolo hanno proprietà fisiche simili, gli inchiostri corrispondenti presentano probabilmente una diversa microstruttura o proprietà macroscopiche a causa della diversa simmetria di polarità: 1-propanolo ha polarità non simmetrica e il 2-propanolo ha polarità simmetrica. Negli inchiostri contenenti solventi misti acqua/propanolo con lo stesso rapporto, l'inchiostro contenente acqua/1-propanolo ha agglomerati più piccoli rispetto al caso di acqua/2-propanolo. Inoltre, l'inchiostro contenente 2-propanolo mostra un comportamento di assottigliamento al taglio più accentuato e una viscosità più elevata rispetto a quello contenente 1-propanolo [6].

La viscosità del solvente influenza la viscosità dell'inchiostro e la sua stabilità, il processo di rivestimento e il processo di essiccazione. L'inchiostro contenente un solvente viscoso è comunemente più stabile di quello contenente un solvente meno viscoso a causa della diminuzione del moto browniano degli agglomerati e quindi della diminuzione delle loro possibilità di collisione. La viscosità del solvente può influenzare la sedimentazione e l'impilamento degli agglomerati durante l'evaporazione del solvente, influenzando quindi la dimensione e il volume dei pori del CL. Nell'inchiostro contenente un solvente meno viscoso, gli agglomerati hanno la tendenza a essere

impacchettati densamente, formando molti piccoli pori nei CL, mentre nell'inchiostro contenente un solvente più viscoso, gli agglomerati tendono a essere impacchettati in modo più lasco a causa della bassa fluidità, formando molti pori ma meno pori piccoli. Più è alto il punto di ebollizione o più è bassa la pressione di vapore, più piccolo è il tasso di evaporazione del solvente a una temperatura o umidità relativa specifiche, influenzando i processi di rivestimento e di essiccazione. Un tasso di evaporazione veloce rende l'ink instabile durante il processo di rivestimento in cui è esposto all'aria, come nelle tecniche *roll-to-roll*. L'evaporazione rapida potrebbe anche portare a crepe sulla superficie nei CL essiccati. Un basso tasso di evaporazione del solvente potrebbe aumentare la stabilità dell'inchiostro durante il processo di rivestimento, aumentando in cambio, il tempo di essiccazione. A volte è difficile rimuovere completamente i solventi con un alto punto di ebollizione. Il solvente residuo bloccherà i pori dei CL, riducendo il trasporto di gas e acqua. Pertanto, è necessario selezionare solventi con un opportuno intervallo di punto di ebollizione, o pressione di vapore, per garantire la stabilità sufficiente dell'inchiostro durante il processo di deposizione e l'evaporazione completa del solvente. La tensione superficiale del solvente determina la tensione superficiale dell'inchiostro. Tuttavia, la tensione superficiale dell'*ink* è determinata non solo dal solvente, ma anche da ionomero e catalizzatore [6].

Il solvente influisce sulla morfologia degli ionomeri, sulla struttura di agglomerazione, sull'adsorbimento degli ionomeri su Pt/C, e sulla reologia nell' *ink*, tutte caratteristiche correlate alla microstruttura dell'inchiostro catalitico. Indagando sul legame tra la morfologia degli ionomeri, o la dimensione frattale (df) della dispersione, e la microstruttura dell'inchiostro catalitico, attraverso la variazione del solvente, si è scoperto che la mobilità dello ionomero glicole etilenico (EG) è relativamente bassa, mentre l'interazione tra normal-propanolo (nPA) e lo ionomero è molto più forte. Il fattore di dimensionamento (df) degli aggregati in acqua, EG e nPA dimostra che la struttura a rete degli aggregati in nPA è più densa rispetto a quella in acqua o EG. L'aggiunta di uno ionomero trasforma la dispersione da un fluido che si addensa sotto sforzo a un fluido newtoniano e riduce la viscosità del sistema [17].

Per i motivi sopracitati, in questo lavoro di tesi si è voluto indagare l'influenza di due solventi sulla formulazione dell'*ink*, selezionando:

- una soluzione al 50% in peso di acqua e IPA: ha una densità di $0,89 \text{ g cm}^{-3}$, una temperatura di ebollizione di $81,21^\circ\text{C}$, e una viscosità di $1,26 \text{ mPa s}^{-1}$ a 20°C .
- Glicole etilenico (EG) puro: ha una densità di $1,11 \text{ g cm}^{-3}$, una temperatura di ebollizione di $197,6^\circ\text{C}$ ($470,6 \text{ K}$), e una viscosità di 21 mPa s^{-1} a 20°C .

Il primo è adatto alla tecnica dello spray coating, tecnica di deposizione scelte, molto usato quindi a livello di ricerca laboratoriale, per questo si ha più supporto bibliografico sia nei metodi che nei risultati. L'EG, essendo più viscoso, risulta più adatto a tecniche di deposizione e rivestimento *roll-to-roll*, come *knife coating* o *doctor blading*, che sono più adatte allo scale-up industriale del processo. Per poterlo depositare con la tecnica

disponibile in laboratorio, ovvero lo spray coating, si è mantenuto il contenuto di solidi in soluzione all'1% in peso anche nelle formulazioni con EG, contenuto però che andrebbe incrementato almeno fino ad almeno il 5% per rendere la soluzione abbastanza viscosa per le tecniche industriali sopracitate. Futuri studi dovrebbero concentrarsi su sullo studio di *ink* a più alto contenuto di solidi per tecnica di deposizione consone allo scale-up del processo.

3.3 Ionomero

Lo ionomero contribuisce ad aumentare la conduttività dei siti attivi, estendere il TPB, mantenere insieme le particelle di catalizzatore e conservare l'integrità meccanica del CL durante la fabbricazione e il funzionamento. I polimeri di acido perfluorosolfonico (PFSA) sono la classe di ionomeri più comunemente utilizzate per la formulazione del CL. Gli ionomeri PFSA sono composti da una catena principale di politetrafluoroetilene idrofobico, e catene laterali idrofile terminate con un gruppo di acido solfonico. Tale architettura induce le catene principali ad aggregarsi con le catene laterali che circondano il solvente polare. Le proprietà fisico-chimiche degli PFSA possono essere modificate variando la lunghezza della catena laterale o il peso equivalente (EW), il che influisce sulla microstruttura e sulle proprietà macroscopiche dell'*ink* attraverso l'interazione con il catalizzatore e il solvente. Inoltre, il rapporto I/C ha un'influenza non trascurabile sulla microstruttura e sulle proprietà macroscopiche dell'*ink*, e influisce ulteriormente in modo significativo sulla struttura del CL.

In base alla lunghezza della catena laterale, gli ionomeri possono essere classificati in ionomeri a catena laterale lunga (LSC), come il Nafion prodotto da DuPont, e ionomeri a catena laterale corta (SSC), come gli ionomero Aquivion prodotti da Solvay Solexis [6], in particolare come quelli usati in questo lavoro di tesi, D79 e D98.

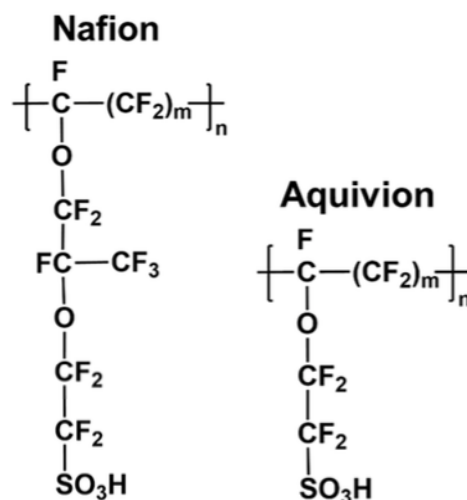


Figura 3.2: A sinistra la struttura molecolare dello ionomero Nafion e a destra quella di un SSC Aquivion [6].

In base al EW, gli ionomeri possono essere categorizzati come a basso, medio e alto peso molecolare, da cui dipende la capacità di scambio ionico (IEC). Il peso

equivalente dipende dal numero (m) di unità di ripetizione -CF₂- nella catena principale e dal peso molecolare della catena laterale (MW_{sc}).

$$EW = 50 m + MW_{sc}$$

Per un EW specifico, uno ionomero SSC ha un valore di m più grande, rispetto a uno LSC, cioè una frazione di catena principale più grande, risultando in una maggiore cristallinità e quindi una temperatura di transizione vetrosa più alta e una maggiore stabilità termica. Pertanto, uno ionomero SSC può essere preparato con un EW basso sulla premessa della sufficiente cristallinità residua, cioè la stabilità adeguata durante l'assorbimento di acqua, che porta a una maggiore conducibilità protonica, e quindi a una minor perdita ohmica.

Ionomer Dispersion	Content (wt.%)	Solvent	EW (g/mol)	IEC (meq/g)	Viscosity (mP s, 25 °C)	
Nafion PFSA	D-520	5-5.4	Water (45 wt.%), 1-propanol (48 wt.%)	890-970	1.03-1.12	10-40 (40 s ⁻¹)
	D-1020	10-12	Water (87-90 wt.%)			2-10
	D-2020	20-22	Water (34 wt.%), 1-propanol (44 wt.%)	970-1050	0.95-1.03	50-500
	D-521	5-5.4	Water (45 wt.%), 1-propanol (48 wt.%)			10-40
	D-1021	10-12	Water (87-90 wt.%)			2-10
	D-2021	20-22	Water (34 wt.%), 1-propanol (44 wt.%)			50-500
Aquivion PFSA	D72-25BS	25	99% water, free of ethers %	700-740	1.35-1.43	<25
	D79-25BS	25		790 ± 20	1.23-1.30	<25
	D83-24B	24	>99% water	810-850	1.17-1.23	5-15
	D98-25BS	25	99% water, free of ethers %	940-1020	0.98-1.06	<25

Tabella 3.1: Caratteristiche principali delle soluzioni di ionomeri trattate in questo lavoro [6].

Gli ionomeri a SSC comunemente mostrano diversi vantaggi rispetto agli ionomeri di Nafion, tra cui una minore sensibilità al cambiamento di solvente e un aumento della mobilità, solubilità e dispersione della catena principale nel solvente. Un SSC con basso EW si disperde meglio nei solventi polari rispetto a un LSC con alto EW, a causa dell'interazione più forte tra i gruppi acidi solfonici e l'acqua rispetto all'alcol. Di conseguenza, gli ionomeri LSC e SSC potrebbero richiedere solventi o miscele di solventi diverse per ottenere la dispersione e la conformazione ottimali. CL contenenti SSC mostrano di solito pori secondari migliorati e connessi, una copertura uniforme e continua dello ionomero sul catalizzatore, e una distribuzione migliorata, portando a un'efficienza di utilizzo superiore del Pt e a un miglioramento del trasporto di massa. Le relative PEMFC mostrano di solito prestazioni aumentate, in particolare nella regione di polarizzazione del trasporto di massa, una maggiore durata e una minore sensibilità alle condizioni operative, come l'umidità relativa (RH), la pressione operativa o la temperatura [6]. Gli ionomeri SSC hanno contribuito a ottenere resistenze al trasporto protonico ridotte, abbassando la resistenza al trasferimento di carica al catodo e la resistenza al trasporto di massa. Le prestazioni superiori dell'elettrodo sono state attribuite alla maggiore conduttività protonica dello ionomero SSC e al volume più elevato dei micro-pori. Quest'ultimo aspetto è fondamentale per agevolare l'evaporazione dell'acqua, migliorando così la disponibilità sia dei siti del catalizzatore per il trasporto di carica, sia dei meso-pori per il trasporto del gas [6].

Se si aggiunge una piccola quantità di ionomero nell'*ink* catalitico (basso rapporto I/C) le molecole di ionomero si adsorbono sugli agglomerati del catalizzatore, aumentando la forza di repulsione coulombica e l'ostacolo sterico tra gli agglomerati, inibendo l'aggregazione in modo simile a un agente stabilizzante, riducendo la dimensione degli agglomerati e migliorando quindi la stabilità colloidale. Quando il rapporto I/C raggiunge un certo valore, aumentare ulteriormente il contenuto di ionomero nell'inchiostro non contribuirà alla dimensione degli agglomerati o all'aumento della stabilità colloidale. Si è osservato che l'adsorbimento dello ionomero su Pt/C segue l'isoterma di Langmuir sia per gli ionomeri SSC che LSC quando la concentrazione dello ionomero è inferiore a 1,0 I/C. La quantità assorbita sul catalizzatore dipende comunemente dalle proprietà superficiali del catalizzatore, dal EW dello ionomero e dal mezzo di dispersione. Inoltre, il rapporto I/C influenza la viscosità dell'*ink*, in modo diverso per ogni tipo di catalizzatore [6].

Il rapporto I/C nell'inchiostro è un parametro critico che influenza le prestazioni e la durata delle PEMFC, che generalmente deve essere ottimizzato per casi diversi al fine di aumentare l'utilizzo del Pt e minimizzare le resistenze al trasporto di massa. Se il rapporto I/C è troppo basso per formare una rete continua per un trasporto efficace di protoni, l'accessibilità del Pt ai protoni è insufficiente, diminuendo il TPB. Se il rapporto I/C è troppo alto i pori bloccati del CL ostacoleranno il trasporto di gas e acqua, causando un aumento della resistenza al trasporto locale e del bulk, fino a ottenere un allagamento. La presenza dello ionomero non assorbito nell'*ink* si ha anche per rapporti I/C bassi, e aumenta con l'aumento del rapporto I/C: aumenta al crescere di I/C da 0.25 a 0.50, e poi è quasi costante fino a 1,00 I/C. Avere ionomero non adsorbito ha un'influenza sulla viscosità dell'inchiostro, che infatti aumenta con l'aumento del rapporto I/C [6].

L'ECDSA è linearmente dipendente dal carico di Pt, per i vari rapporti I/C, senza alcuna interruzione nella pendenza, questo dimostra nuovamente la stabilità del contatto elettrico e protonico tra tutti gli strati. Il contenuto ottimale di ionomero dipende non solo dallo spessore del CL, ma anche dal carico e dall'umidità del gas.

Nella regione di attivazione, indipendentemente dal tipo di catalizzatore utilizzato, la dipendenza della densità di corrente dal carico di Pt è lineare fintanto che il contenuto di ionomero: non è troppo basso tanto da ostacolare la conducibilità protonica, e non è troppo alto da ostacolare significativamente la diffusione dell'ossigeno.

Nella regione ohmica e di trasporto di massa della curva di polarizzazione, aumentare il contenuto di ionomero a un valore superiore all'ottimale comporta una diminuzione della densità di corrente con un carico di Pt più elevato. Con un carico di Pt e un contenuto di ionomero elevati, le perdite per diffusione attraverso il piano diventano limitanti, di più rispetto alla conducibilità protonica [18].

Sono state analizzate in letteratura varie dispersioni ionomeriche con differenti pesi equivalenti, lunghezze delle catene laterali e solventi di dispersione, al fine di indagare

l'effetto della microstruttura del CL sulle prestazioni. Cinque diverse dispersioni ionomeriche di acido perfluorosolfonico disponibili commercialmente, due tipi di Nafion e due tipi di Aquivion (D98 e D72) sono state utilizzate per preparare dispersioni ionomeriche a base di glicole propilenico prodotte in laboratorio. Le dispersioni ionomeriche con catene laterali corte e a base di glicole propilenico formano film più spessi a causa delle dimensioni medie più piccole dei loro aggregati ionomerici. I CL avvolti da ionomeri spessi, in particolare preparati con dispersioni ionomeriche a base di glicole propilenico, non influenzano la perdita di attivazione, ma mostrano circa il 42% in meno di perdita ohmica e una densità di corrente limite del 43% più alta nelle celle a combustibile a membrana a scambio protonico. Inoltre, è confermato che le prestazioni leggermente superiori si manifestano con l'aumentare dello spessore del film ultracompatto dello ionomero a causa dell'effetto della lunghezza delle catene laterali. Le MEA che utilizzano il Nafion con superficie idrofobica mostrano un tasso di aumento inferiore rispetto a quelle che utilizzano l'Aquivion (D98) con superficie idrofila, a causa della differenza nella capacità di trattenere l'acqua [20]. I solventi aggiuntivi sono gli stessi utilizzati nella dispersione ionomerica per mantenere uno stato di dispersione stabile degli ionomeri e per regolare la viscosità degli inchiostri catalizzatori in base ai metodi di rivestimento degli elettrodi. I solventi influenzano significativamente la forma dello ionomero in dispersione, determinando la microstruttura del TPB. Infine, la microstruttura determina le prestazioni e/o la durata nelle PEMFC. Indagando l'effetto dello spessore del film ionomerico sulle prestazioni, utilizzando dieci tipi di dispersioni ionomeriche, sia a base d'acqua/alcol commercialmente disponibili che a base di glicole propilenico prodotte in laboratorio, emergono due risultati principali:

- le dispersioni ionomeriche SSC mostrano un film più spesso rispetto a quelle LSC, e le dispersioni ionomeriche a base di glicole propilenico formano un film più spesso rispetto a quelle a base d'acqua/alcol. Di conseguenza, lo spessore aumenta nell'ordine delle dispersioni ionomeriche LSC a base d'acqua/alcol, SSC a base d'acqua/alcol, LSC a base di glicole propilenico e SSC a base di glicole propilenico [20].
- Le prestazioni delle MEA, compresi i CL applicati con le dispersioni ionomeriche a base di glicole propilenico, sono superiori a quelle applicati con le dispersioni ionomeriche a base d'acqua/alcol nelle regioni di perdita ohmica e/o sovratensione di trasporto di massa, con un rapporto I/C di 0,89. Questo è principalmente influenzato dal film ionomerico più spesso nei CL che utilizzano le dispersioni ionomeriche a base di glicole propilenico e le dispersioni ionomeriche SSC [20].

Si ritiene che la microstruttura formata tra gli elettro-catalizzatori avvolti da ionomeri spessi porti a ionomeri ben interconnessi e a uno spazio interstiziale più ampio per favorire una migliore conduzione protonica e una minore resistenza al trasferimento di

massa. Lo spessore e la bagnabilità dei film ionomerici sono determinati significativamente dalle dimensioni medie e dal tipo di aggregati ionomerici nelle dispersioni. Gli aggregati più piccoli promuovono uno spessore maggiore dello ionomero auto-assemblato sugli elettro-catalizzatori nell'*ink*. La sostituzione del solvente delle dispersioni ionomeriche commercialmente disponibili con il glicole propilenico è una tecnologia semplice e innovativa per ridurre le dimensioni medie degli aggregati ionomerici e migliorare infine le prestazioni della MEA nelle PEMFC [20].

3.4 Metodo di dispersione

Quando si introducono catalizzatore e ionomero in un solvente, essi tendono a formare grandi agglomerati con interazioni deboli tra di loro. Il processo di dispersione dell'inchiostro è cruciale per determinare la dimensione e la distribuzione delle dimensioni di questi agglomerati, nonché l'interazione tra il catalizzatore e lo ionomero stessi. Il processo di dispersione svolge un ruolo vitale nel raggiungere l'omogeneità, migliorare la riproducibilità, controllare la viscosità, la tissotropia e la stabilità dell'inchiostro, tutti elementi essenziali per ottimizzare l'utilizzo del platino [6].

Diversi metodi di dispersione sono comunemente impiegati, in questo lavoro di tesi, in particolare, si è scelta la sonicazione in vasca a ultrasuoni.

L'obiettivo principale del processo di dispersione dell'inchiostro è scomporre gli agglomerati iniziali, distribuire uniformemente catalizzatore e ionomero nel solvente e potenziare l'interazione tra di loro. La sonicazione, di tutti i tipi, è adatta per inchiostri con bassa viscosità e bassa concentrazione di solidi. Per gli inchiostri viscosi o a elevata concentrazione di solidi con circa il 10% in peso, il *ball milling* è più appropriato. Ciascun metodo di dispersione ha i suoi vantaggi e limitazioni, e la scelta dipende dalle caratteristiche specifiche dell'inchiostro. Un processo di dispersione adeguato è in grado di frammentare efficacemente gli agglomerati di grandi dimensioni, ridurre le dimensioni e migliorare la dispersione di catalizzatore e ionomero nel solvente. Ciò massimizza la lunghezza del TPB, evita la formazione di crepe e migliora il volume dei pori nel catodo, influenzando positivamente il trasporto di massa. Se il processo di dispersione è insufficiente, gli agglomerati di grandi dimensioni nell'inchiostro non si frammentano, dando luogo a un CL non omogeneo e, nel peggiore dei casi, a crepe. Gli agglomerati di grandi dimensioni nel CL aumenterebbero la resistenza al trasporto di protoni, gas e acqua, e le molecole di ionomero, che si adsorbono principalmente sulla superficie esterna degli agglomerati di catalizzatore, penetrerebbero a malapena all'interno. Pertanto, il platino all'interno degli agglomerati di grandi dimensioni non può accedere allo ionomero, aumentando la resistenza al trasporto di protoni. A causa del basso rapporto superficie/volume esterno, potrebbe formarsi uno spesso strato di ionomero all'esterno degli agglomerati di grandi dimensioni, aumentando la resistenza al trasporto di gas attraverso lo strato di ionomero. Inoltre, la distanza maggiore che il

gas deve affrontare all'interno degli agglomerati di grandi dimensioni ha un effetto sfavorevole anche sul trasporto di gas e acqua.

Un processo di dispersione insufficiente limita la riproducibilità dell'*ink* e, di conseguenza, dei CL prodotti. Influisce sulla viscosità dell'*ink*: quando gli agglomerati vengono frammentati fino a raggiungere una certa dimensione o una certa durezza, non vengono più dispersi ulteriormente all'aumentare del tempo di dispersione, pertanto, la viscosità dell'inchiostro non cambia più [6].

Un processo di dispersione efficace, inoltre, può formare un inchiostro omogeneo, portando a una maggiore stabilità colloidale. Tuttavia, un processo di dispersione troppo aggressivo provocherebbe la degradazione del catalizzatore e dello ionomero, ad esempio il distacco, l'aggregazione o l'invecchiamento di Ostwald delle nanoparticelle di Pt, e la degradazione o decomposizione dello ionomero [6].

A causa delle diverse forze coinvolte nei vari processi di dispersione, le dimensioni delle particelle e le proprietà reologiche della sospensione preparata sono ovviamente diverse. Le forze di taglio possono disperdere le particelle degli ammassi nell'inchiostro, distruggere rapidamente la struttura di flocculazione, rilasciare acqua libera e ridurre la viscosità. Il metodo ad ultrasuoni impiega la cavitazione generata dalle onde ultrasoniche per far scoppiare rapidamente le bolle d'inchiostro e rompere le particelle degli ammassi. La potenza ultrasonica influenza significativamente la posizione attiva del CL tanto che l'elettrodo a membrana preparato mediante il metodo ad ultrasuoni mostra prestazioni superiori [21].

Al contrario, il metodo ad ultrasuoni si mostra incapace di disperdere in modo sufficiente la sospensione del catalizzatore, generando alcuni agglomerati. Nel caso dell'*ink* con una concentrazione solida dell'12% in peso, risulta difficile disperdere completamente la fanghiglia con una sola azione ad ultrasuoni a causa delle bolle generate dalla cavitazione, le quali sono complesse da eliminare [21].

Il principio di cavitazione coinvolge la generazione di onde ultrasoniche ad alta frequenza mediante un trasduttore ultrasonico incorporato nella vasca. Gli oggetti da trattare vengono immersi nel liquido della vasca, in questo caso acqua, in cui le onde ultrasoniche causano la formazione e il collasso di bolle microscopiche di gas durante il fenomeno di cavitazione. Questo collasso produce onde d'urto e forze microscopiche che puliscono la superficie degli oggetti, smuovendo il contenuto delle provette immerse. La generazione di calore in una vasca a ultrasuoni è spesso un sottoprodotto del processo di cavitazione, durante il quale le bolle di gas collassano violentemente sotto l'azione delle onde ultrasoniche. Questo fenomeno può provocare un aumento della temperatura del liquido presente nella vasca. Tuttavia, la quantità di calore generato dipende da vari fattori, tra cui la frequenza degli ultrasuoni, la potenza dell'apparecchio, la durata del trattamento e la densità di potenza. Tenendo presente il fenomeno, durante la sperimentazione la temperatura della vasca a ultrasuoni verrà tenuta sotto controllo.

3.5 Metodo GDE

Il mezzo più ampiamente utilizzato in letteratura per caratterizzare l'attività del catalizzatore per la ORR è l'elettrodo a disco rotante (Rotating Disk Electrode - RDE), popolare da più di tre decenni per facilità di utilizzo. In particolare, l'uso di una RDE è compatibile con la caratterizzazione di piccole quantità di catalizzatori, vantaggio per i produttori di catalizzatori per PEMFC che talvolta incontrano difficoltà nella sintesi di lotti dei loro materiali, grandi pochi mg. Le caratterizzazioni dirette su PEMFC sarebbero difficilmente realizzabili con tali quantità, oltre a essere molto costose. La metodologia per valutare i catalizzatori ORR in RDE è stata così tanto ottimizzata nel corso degli anni, che porta ora a metodologie molto robuste e riproducibili sia in termini di prestazioni iniziali che di durata. Tuttavia, la RDE presenta un inconveniente intrinseco quando si tratta di caratterizzare reazioni che coinvolgono reagenti gassosi: il gas O_2 viene trasportato all'interfaccia del catalizzatore disciolto nell'elettrolita, la solubilità è bassa, e il coefficiente di diffusione anche. Ne risulta che il trasporto di O_2 è approssimativamente quattro ordini di grandezza più lento rispetto alla fase gassosa, per questo si osservano plateau limitati dalla diffusione-convezione del trasporto di massa. Ne risulta che la RDE può condurre solo a una valutazione diretta dell'attività catalitica sopra 0.85 V vs RHE, che non è la regione di interesse per i catodi delle PEMFC, e a densità di corrente piuttosto più basse rispetto ai sistemi PEMFC reali. Queste condizioni sperimentali impediscono di accedere alle prestazioni catalitiche nello stesso intervallo di potenziale di un reale PEMFC, e devono essere fatte delle estrapolazioni se si vuole prevedere il comportamento di un dato catalizzatore, il che è una grande fonte di incertezza. La questione è ancora più importante quando i catalizzatori ORR studiati sono più attivi rispetto allo stato dell'arte attuale, che è l'obiettivo di tutti i produttori di catalizzatori per PEMFC. La comunità scientifica si è gradualmente resa conto delle limitazioni intrinseche della configurazione RDE e ha cercato di superarle proponendo nuovi metodi [22].

Per affrontare queste difficoltà si è mirato a confrontare in modo sistematico tre metodologie per valutare l'attività catalitica intrinseca di catalizzatori ORR a base di Pt: la RDE, la GDE in semicella e la MEA in una PEMFC di piccole dimensioni, la cosiddetta cella differenziale (DC) [22].

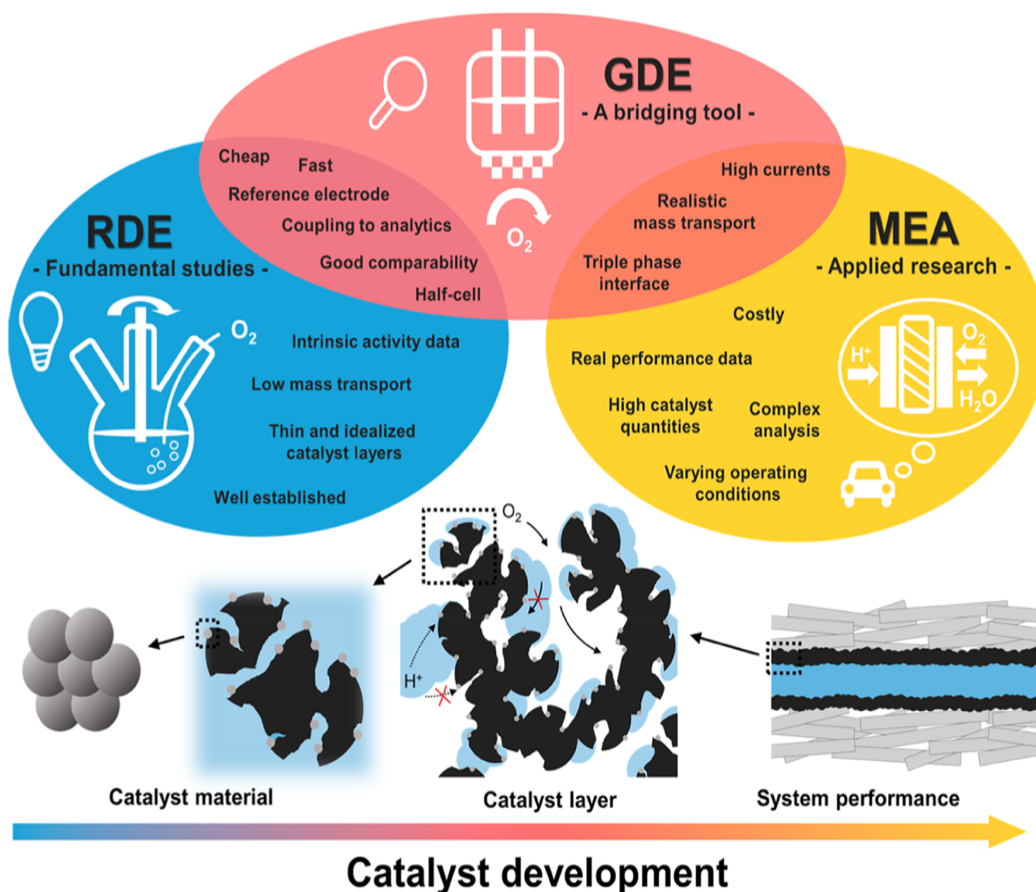


Figura 3.3: Paragone tra le tecniche di valutazione di catalizzatori elettrochimici [23].

Per CL catodici fabbricati mediante il metodo di dispersione ad ultrasuoni e deposizione *spray coating*, e con carico di platino simile a quello di questa sperimentazione, le correnti geometriche ORR di RDE risultano significativamente inferiori a quelle misurate in GDE e DC, a causa del trasporto di massa di O_2 . Le limitazioni del trasporto di massa di O_2 sono in ordine $DC < GDE \ll RDE$ e si verificano essenzialmente a causa di un dannoso allagamento da acqua dei siti attivi. Problemi di allagamento da acqua sono osservati solo a correnti elevate e basse potenziali nel caso del GDE [22].

Ogni configurazione ha vantaggi e svantaggi, influenzando l'intervallo di potenziale affidabile per le misurazioni: l'RDE ha cinetiche di trasporto di massa più lente in elettrolita liquido, limitando le misurazioni della ORR a 0,85-0,95 V vs RHE; il GDE ha trasporto di massa più rapido, consente misurazioni delle cinetiche della ORR nell'intervallo 0,6-0,95 V vs RHE, ma possono verificarsi problemi di allagamento; la DC, ostacolata dal crossover del H_2 , fornisce una migliore performance sotto 0,9 V vs RHE, specialmente a elevate densità di corrente [22].

Si è dimostrato quindi che, mentre l'RDE è preciso ma limitato, il GDE è uno strumento intermedio adatto per potenziali più bassi, e la DC è preziosa per indagini approfondite. I risultati suggeriscono la possibilità di confrontare i risultati tra queste configurazioni,

con il GDE, che emerge come uno strumento pratico per misurazioni ad alta densità di corrente con basso carico di platino [22].

Il metodo del Gas Diffusion Electrode (GDE) è quindi, uno dei metodi di formazione del CL, quindi di deposizione del substrato, insieme al metodo Catalyst coated membrane (CCM) e al Decal transfer method (DTM). L'*ink* viene depositato su una sottile lastra porosa (MPL), formando direttamente il CL su un substrato di GDL, ottenendo così un elettrodo a diffusione di gas chiamato, appunto, GDE [6].

I catalizzatori elettrochimici innovativi e personalizzati richiedono procedure solide per valutare le loro prestazioni, e un'attività ORR determinata in un approccio modello. Solo di recente, i GDE testati in semicella sono stati introdotti come tecnica per colmare la lacuna del RDE e hanno dimostrato di avere chiari vantaggi. Garantiscono l'uso economico di catalizzatori al platino nelle fasi di test simili al RDE in termini di quantità usate, mentre simulano anche il TPB come nei test in cella delle MEA. I test GDE mostrano un trasporto di massa di ossigeno comparabile all'elettrodo vero e proprio di una PEMFC. Le condizioni operative realistiche nei set-up GDE sono più simili ai test MEA che ai RDE, senza preclusione di test anche su cella completa. Sono stati fatti tentativi di comparazione, e tutti i set-up GDE in semicella hanno mostrato densità di corrente più elevate per l'ORR, notevolmente migliori rispetto a quelle ottenibili con il RDE. Nei risultati di GDE e MEA è stata trovata una relativa buona concordanza nella ECSA calcolata [24].

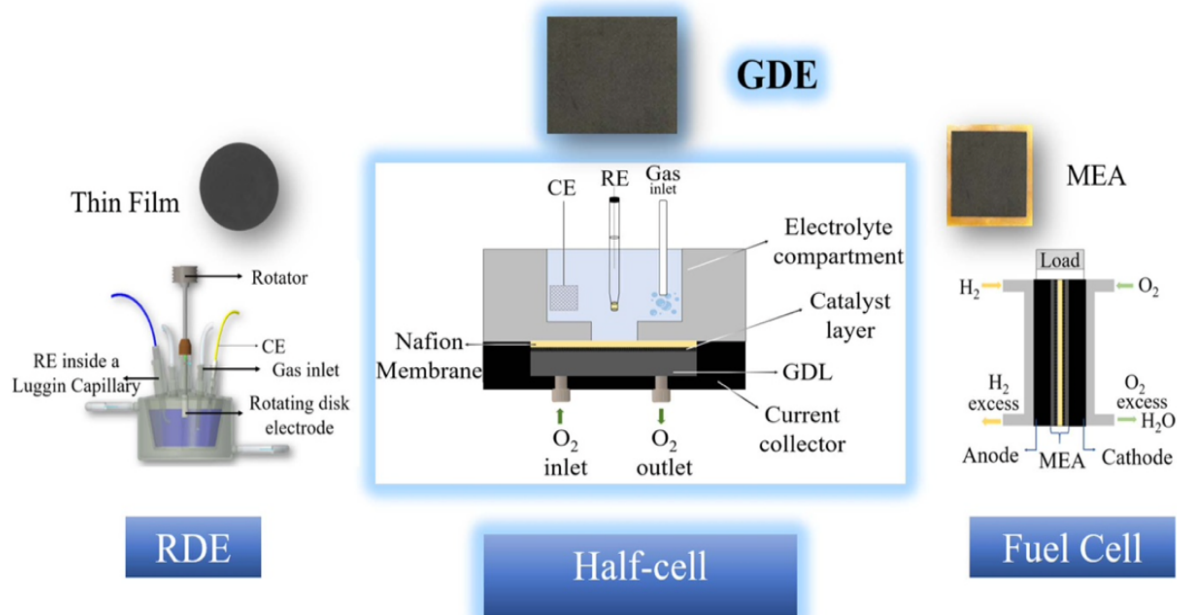


Figura 3.4: A sinistra rappresentazione schematica dell'allestimento di un RDE per l'analisi elettrochimica, al centro l'allestimento di una semicella con GDE e a destra MEA in cella a combustibile completa [24].

3.6 Metodo di deposizione

Durante il processo di rivestimento è necessario un *ink* con una certa viscosità per ottenere un rivestimento di alta qualità, continuo e privo di difetti. La viscosità dell'*ink* è generalmente determinata dalla temperatura, dalla viscosità del solvente, dalla frazione di volume di solidi e dalla velocità di taglio della dispersione. La viscosità di un liquido diminuisce sempre con l'aumento della temperatura e aumenta con l'aumento del volume di solidi nell'inchiostro. Il solido in questo caso sono il catalizzatore, lo ionomero e i loro agglomerati, nonché il solvente intrappolato negli agglomerati, che ha una fase pseudo-solido. Per un certo contenuto di solidi, la viscosità dell'*ink* aumenta con la diminuzione delle dimensioni degli agglomerati e diminuisce quando la forza di repulsione elettrostatica tra gli agglomerati aumenta [6]. Nella maggior parte dei casi, quindi durante il processo di deposizione il film d'inchiostro depositato subisce deformazioni, mostrando una diversa microstruttura rispetto all'*ink*. Tale deformazione complica la relazione tra la microstruttura dell'*ink* e la struttura del CL, oltre ad aumentare la difficoltà nel controllarne la struttura. Tuttavia, il comportamento di assottigliamento sotto taglio contribuirà all'uniformità del CL e al controllo dello spessore. La viscosità e la reologia dell'*ink* sono sensibili alla sua microstruttura: le misurazioni potrebbero essere utilizzate per indagare sulla microstruttura e studiare l'effetto dei componenti dell'*ink* e del processo di preparazione su di essa. Quando viene rimossa la forza di taglio, il fluido che si assottiglia sotto taglio ha bisogno di tempo per ritornare allo stato viscoso iniziale, comunemente chiamato tissotropia. Oltre al comportamento viscoelastico, la tissotropia è essenziale anche per il processo di rivestimento, specialmente per le tecniche di rivestimento roll-to-roll, a causa dell'elevata concentrazione di solidi e velocità di rivestimento. Una risposta tissotropica appropriata contribuirà alla formazione di un CL con uno spessore uniforme e una superficie piana. Se il tempo di recupero della viscosità dell'inchiostro è troppo breve, è difficile ottenere un buon livellamento, portando alla formazione di una superficie irregolare. Mentre un lungo tempo di recupero causerà un fenomeno di sospensione, rendendo difficile formare un film d'inchiostro con uno spessore sufficiente. La microstruttura del film d'inchiostro potrebbe non ritornare allo stato iniziale prima di essicarsi completamente. La tissotropia dell'inchiostro potrebbe essere regolata variando il metodo di dispersione, aggiustando la costante dielettrica del solvente o variando il rapporto I/C [6].

Durante il processo di rivestimento la tensione superficiale dell'inchiostro dovrebbe essere minimizzata, o dovrebbe essere almeno inferiore a quella del substrato, per aumentare la bagnabilità dell'*ink* sul substrato. Pertanto, una bassa tensione superficiale sarà benefica per ridurre la formazione di difetti, migliorare l'adesione del CL al substrato e ottimizzare l'interfaccia tra di loro. Durante il processo deposizione tramite spruzzatura, la tensione superficiale dell'inchiostro potrebbe influenzare la qualità della spruzzatura, influenzando la dimensione delle gocce.

Per garantire un rivestimento riproducibile devono essere considerate non solo la microstruttura a tempo zero e le proprietà macroscopiche di un *ink* catalitico, ma anche la sua stabilità. La riproducibilità è un fattore estremamente critico e fondamentale per la produzione industriale [6].

Le tecniche comuni di deposizione dell'*ink* catalitico sul GDL includono lo *spray coating*, il *brush coating*, il *doctor blading*, lo *screen printing*, l'*inkjet-print coating*, lo *slot-die coating* o *gravure coating*. Lo *spray coating* è la tecnica di rivestimento comunemente utilizzata su piccola o media scala e viene spesso impiegata in laboratorio per valutare le prestazioni di materiali avanzati. Poiché la domanda di applicazioni delle PEMFC cresce, e ci si aspetta che aumenti notevolmente nei prossimi anni, sta diventando necessario ridurre ulteriormente il costo e aumentare la resa di produzione delle MEA, nonché realizzare una produzione continua. Ciò richiede di ridurre le fasi di processo e di eliminare la dipendenza dal lavoro manuale: le tecniche di rivestimento su piccola/media scala richiedono spesso manodopera altamente specializzata e sono intensivi dal punto di vista delle ore di lavoro. Pertanto, i metodi di rivestimento tramite spalmatura, che possono essere *roll-to-roll*, *doctor blading* e *knife coating*, hanno attirato l'attenzione e sono state recentemente implementate per depositare il CL [6].

3.6.1 Spray coating

Il processo di *spray coating* funziona principalmente applicando un'alta energia, per esempio turbolenza del gas ad alta pressione o vibrazione ultrasonica, per frammentare le grandi gocce di *ink* in gocce più piccole, che vengono depositate sul substrato. Presenta diversi vantaggi, come l'uniformità relativamente elevata del CL e un controllo relativamente preciso del carico di catalizzatore, poiché l'*ink* viene depositato strato dopo strato. Tuttavia, è un processo lento e adatto solo per depositare su scala ridotta o moderata, di conseguenza è più adatto al lavoro manuale e quindi per fabbricare CL in laboratorio e valutare le prestazioni dei materiali avanzati. Il metodo di spruzzatura più utilizzato, usato anche in questo lavoro di tesi, è la spruzzatura assistita da gas. Durante lo *spray coating*, alcuni parametri influenzano la morfologia e la struttura del CL e quindi le prestazioni della cella, come l'altezza e il diametro dell'ugello, la modalità di spruzzatura o la tensione di spruzzatura. Mentre lo spessore e la porosità sono indipendenti dall'altezza dell'ugello ultrasonico, la superficie può creparsi quando la distanza tra l'ugello e il substrato è troppo breve, a causa della minor dispersione delle gocce che porta a una presenza di un eccesso di inchiostro liquido localizzato. Può essere formato un regime ottimale stabile di getto a cono, in cui le grandi gocce di inchiostro possono essere efficacemente frammentate in gocce più piccole grazie a una forza repulsiva coulombiana sufficientemente forte. Nel regime a cono, la forza repulsiva coulombiana aumenterà con l'aumentare

dell'intensità del campo elettrico, il che è vantaggioso per creare le gocce più piccole. Le dimensioni degli agglomerati nel CL vengono ridotte e si otterrà un CL con una distribuzione di pori più uniforme. Il CL fabbricato mostra una diminuzione dello spessore della pellicola di ionomero che copre i catalizzatori, riducendo così la resistenza al trasporto locale del gas attraverso la pellicola di ionomero [6].

3.6.2 Tecniche di deposizione *roll-to-roll*

Il processo di produzione *roll-to-roll* è un metodo di produzione continuo e scalabile. La velocità di fabbricazione del CL aumenterebbe di oltre 500 volte rispetto allo *spray coating* su scala di laboratorio. L'*ink* viene depositato sul substrato in una sola volta, pertanto deve avere una concentrazione di solidi relativamente elevata e una viscosità relativamente alta, a differenza dello *spray coating*. Spesso è necessario applicare un ulteriore strato di ionomero sulla superficie del CL per migliorare il contatto interfacciale tra il CL e la membrana quando si sceglie il GDL come substrato. Tuttavia, questo aumenterà le fasi del processo, diminuendo il vantaggio del metodo GDE per la produzione di massa. Per evitare di depositare uno strato aggiuntivo di ionomero e migliorare il contatto interfacciale tra il CL e la membrana polimerica, si usano tecniche di rivestimento ed essiccazione, al fine di creare direttamente una superficie ricca di ionomero durante il processo di fabbricazione. Hanno osservato che aumentare la velocità di evaporazione del solvente poteva arricchire lo ionomero nella parte superiore del CL (rivolta verso la membrana) durante il processo di produzione *roll-to-roll* abbinato allo *slot-die coating*, migliorando le prestazioni della MEA.

Lo *slot-die coating* e il *gravure coating* sono tecniche *roll-to-roll* comuni di rivestimento dell'*ink*. Per lo *slot-die coating* il carico di catalizzatore e l'omogeneità del film di inchiostro possono essere controllati regolando la concentrazione di solidi nell'inchiostro, l'altezza della fessura o il volume di inchiostro fornito. Per il *gravure coating* lo spessore e la qualità del CL depositato sono influenzati dalla velocità di rotazione del cilindro e dal volume inciso. Il volume inciso e la velocità di rotazione del cilindro forniscono un controllo più grossolano e relativamente fine sul carico di catalizzatore, rispettivamente. Il carico di catalizzatore aumenta all'aumentare del volume inciso e della velocità di rotazione del cilindro. Aumentare la velocità di rotazione e il volume inciso, migliora anche la qualità del rivestimento ed evita la formazione di difetti visibili, come fori o bolle. Inoltre, è stato riscontrato che il grado di penetrazione del catalizzatore nei pori e nelle crepe della sottile lastra porosa può essere ridotto utilizzando il *gravure coating*, a causa della relativamente alta viscosità dell'inchiostro utilizzato. Il CL rivestito con *slot-die coating* o con *gravure coating* mostrano una porosità o uno spessore significativamente maggiori rispetto ai CL prodotti con *spray coating*, a causa della concentrazione di solidi e della deposizione in una sola spalmata. Rispetto al CL rivestito con *gravure coating*, è stato riscontrato che il CL rivestito con *slot-die coating* può avere un utilizzo di Pt maggiore e una

migliore performance a varie RH, specialmente per basse umidità relative. Questi risultati possono essere attribuiti alla maggiore durata di taglio con beccuccio a fessura, che porta alla distribuzione omogenea di catalizzatore e ionomero nel film di inchiostro depositato con spalmatura, migliorando così il contatto ionomero-catalizzatore, riducendo la tortuosità e aumentando i percorsi di conduzione nel CL. L'applicazione del metodo di produzione *roll-to-roll* nella fabbricazione del CL è ancora nella fase iniziale. Pertanto, per applicarlo nella produzione pratica, sono necessari ulteriori sforzi per ottimizzare la formulazione e la preparazione dell'*ink*, i parametri di rivestimento, le condizioni di essiccazione, e studiarne gli effetti sulla qualità del rivestimento nonché sulla morfologia e sulla struttura del CL [6].

La tecnica *roll-to-roll* di tipo *gravure-coating* rappresenta una metodologia valida per rivestire in modo uniforme i CL di PEMFC a carichi tecnologicamente rilevanti. Si è constatato che il fattore di volume del cilindro applicante il *roll-to roll* con *gravure-coating* forniva un controllo approssimativo del carico, mentre il rapporto di velocità offriva un controllo più fine; i cilindri con fattori di volume più elevati producevano film uniformi per una gamma più ampia di rapporti di velocità rispetto ai cilindri con fattori di volume più bassi. Sono emerse differenze nella morfologia e nelle prestazioni tra gli elettrodi rivestiti con *gravure-coating* e quelli rivestiti con *spray-coating*. I CL rivestiti con *gravure-coating* mostrano uno spessore più uniforme e pori di dimensioni maggiori rispetto ai CL rivestiti con *spray-coating*. Gli elettrodi rivestiti con *gravure* avevano attività di massa ORR inferiori rispetto agli elettrodi rivestiti con *spray coating* ma presentavano prestazioni simili a correnti elevate. Questi risultati prestazionali evidenziano la necessità di ulteriori studi sui CL rivestiti a rullo per comprendere come le inchiostri dovrebbero essere formulati e processati per ottenere prestazioni simili ai CL di laboratorio ad alte prestazioni. La comprensione di queste e di altre relazioni tra materiali, processi e prestazioni è cruciale per ridurre il tempo e la sperimentazione necessari nel passaggio dal laboratorio alla produzione su larga scala per celle a combustibile e altre tecnologie di conversione dell'energia elettrochimica [25].

3.7 Essiccazione

Il processo di essiccazione del film di *ink* depositato sul substrato determinerà la morfologia e la struttura del CL. Ci sono diversi fattori influenti da considerare, come la tecnica di essiccazione, le condizioni di evaporazione, le proprietà fisiche del solvente o la concentrazione di solidi nell'inchiostro. I metodi di essiccazione più utilizzati per essiccare i CL includono la liofilizzazione, l'essiccazione sottovuoto, l'essiccazione del substrato per riscaldamento, l'essiccazione in forno o l'essiccazione in forno a flusso d'aria forzato. Rispetto ai CL essiccati sottovuoto o essiccati in forno, quelli liofilizzati mostrano una porosità e una distribuzione dello ionomero migliori, migliorando quindi anche il trasporto del gas. Tuttavia, la tecnica di liofilizzazione non

è ampiamente utilizzata per essiccare il CL poiché il processo è complicato, costoso e pericoloso a causa dell'uso di azoto liquido [6].

Ci sono due fattori principali che influenzano il tasso di evaporazione, ovvero le proprietà fisiche del solvente utilizzato - il punto di ebollizione e la pressione di vapore - e la condizione di evaporazione - temperatura, pressione ambiente e umidità relativa. Dopo che il solvente è completamente evaporato, la superficie risultante del CL diventa più ruvida e la distribuzione di catalizzatore e ionomero diventa più disomogenea [6]. Anche se l'evoluzione della struttura dei CL durante il processo di essiccazione è ancora poco chiara, ci sono alcuni processi che potrebbero influenzare la distribuzione dei materiali o governare la formazione della struttura del CL, come: l'evaporazione del solvente, il flusso interno delle particelle nel film di inchiostro dovuto a gradienti di concentrazione e temperatura indotti dall'evaporazione del solvente, la sedimentazione dovuta alla forza gravitazionale, l'agglomerazione e l'assemblaggio. Nel periodo iniziale, la concentrazione di solidi nel film di inchiostro aumenta e lo spessore del film di inchiostro diminuisce rapidamente durante l'evaporazione. Quando la concentrazione di solidi raggiunge un valore critico, le particelle nel film di inchiostro si contattano tra loro formando una rete. Successivamente il processo di essiccazione entra nella seconda fase che richiede un tempo più lungo rispetto al primo stadio. La struttura porosa si forma gradualmente e lo spessore diminuisce leggermente durante l'evaporazione del solvente. Durante questa fase, la forza capillare agisce tra le particelle vicino al fronte di essiccazione, che si sposta dalla superficie verso l'interno durante l'evaporazione. La forza capillare comprime le particelle, e i pori si restringono fino a quando la struttura porosa è abbastanza resistente; tuttavia, la forza capillare eccessiva può causare crepe. Un tasso di evaporazione rapido accorcerà il primo e il secondo stadio di essiccazione, portando a un aumento della porosità, ma avrà scarso impatto sulle dimensioni dei pori. Il tasso di essiccazione ha un'influenza evidente sulle dimensioni dei pori secondari, che diminuiscono con la diminuzione del tasso di evaporazione del solvente, poiché le particelle nel film di inchiostro hanno abbastanza tempo per migrare e impacchettarsi densamente [6].

Le crepe sono un problema comune durante la formazione del CL, specialmente quando si applica un film spesso di inchiostro sul substrato in una sola volta, ad esempio tramite la serigrafia o metodi di spalmatura. Sebbene i CL con crepe guidate abbiano mostrato un miglioramento del trasporto dell'acqua nella regione del catodo e quindi un aumento delle prestazioni, le crepe non guidate formate durante il processo di formazione del CL hanno un impatto negativo sulla durabilità, causando ad esempio allagamenti [6]. Pertanto, la formazione di crepe dovrebbe essere evitata il più possibile durante il processo di essiccazione.

Potrebbero esserci diversi fattori che ne promuovono la formazione:

- Evaporazione estremamente veloce del solvente: un tasso di vaporizzazione del solvente troppo veloce, ad esempio con solvente a basso punto di ebollizione, causa facilmente una grande differenza nella velocità di essiccazione tra la superficie e l'interno [6].
- Debole interazione tra ionomero e il catalizzatore: una buona affinità aumenta la forza di adesione tra le particelle poiché lo ionomero agisce come un legante, il che potrebbe evitare la formazione di crepe. Inoltre, la deformazione dello ionomero dissiperebbe gli sforzi di essiccazione in qualche misura a causa del basso modulo di Young, diminuendo il rischio di crepe [6].
- Difetti: piccoli vuoti, bolle, buchi, film non uniforme, grandi agglomerati catalizzatore-ionomero o ionomero libero auto-organizzato, potrebbero indurre una concentrazione di stress, aumentando il rischio di crepe [6].

Pertanto, un inchiostro ben disperso con agglomerati piccoli e omogenei e la deposizione di uno strato di inchiostro uniforme sul substrato saranno utili per sopprimere la formazione di crepe [6].

Le crepe nel CL delle celle a combustibile hanno un effetto avverso sulla loro durabilità meccanica. Pertanto, è necessario chiarire il meccanismo di formazione delle crepe per poter adottare opportune contromisure.

Durante il processo di essiccazione dell'*ink*, viene indagata la riduzione delle crepe nel CL mediante l'aggiunta all'*ink* catalitico di un solvente ad alto punto di ebollizione, il glicole propilenico (PG). L'analisi di queste misurazioni indica che un solvente di buona dispersione per le particelle Pt/C, come il PG, rimane fino alla fine del processo di essiccazione, in modo che l'agglomerazione delle particelle Pt/C sia soppressa durante il processo di essiccazione e la formazione di crepe sia inibita. La composizione del solvente è un fattore di controllo nell'aggregazione delle particelle Pt/C attraverso l'analisi delle variazioni della composizione del solvente durante il processo di essiccazione dell'*ink*. L'agglomerazione delle particelle Pt/C durante il processo di essiccazione è la causa della formazione delle crepe nel CL. Si ritiene che l'agglomerazione rapida delle particelle Pt/C non proceda in presenza di PG e che la struttura delle particelle Pt/C sia fissata, mantenendo una dispersione uniforme, riducendo la formazione di crepe. Pertanto, il meccanismo di riduzione delle crepe mediante l'aggiunta di PG all'*ink* è stato confermato sperimentalmente [26].

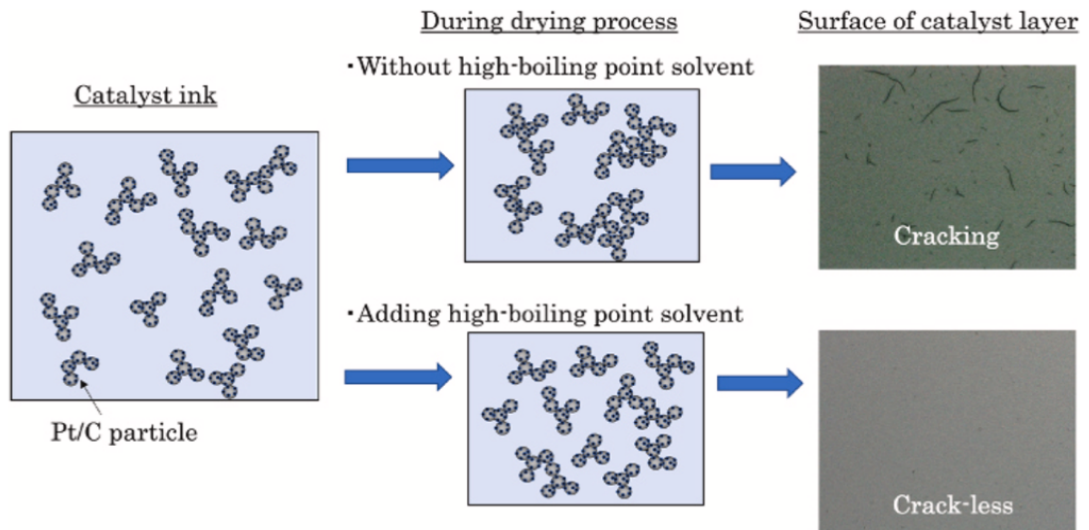


Figura 3.5: Paragone tra cracking del CL con solvente PG nell'ink catalitico e senza [26].

Essendo la temperatura di ebollizione del PG 188,2°C e quella dell'EG 197,6°C, si prevede un effetto sul cracking simile, se non migliore.

4. Protocolli test di caratterizzazione, attività e stabilità

Nella seconda fase di questo lavoro di tesi sono stati eseguiti i protocolli di caratterizzazione elettrochimica e di test di stabilità e durabilità sui CL depositati nella prima fase, scegliendo protocolli consolidati da letteratura. Vengono eseguiti il trattamento preliminare per la pulizia della superficie degli elettro-catalizzatori, ovvero la preriduzione, la voltammetria ciclica (CV), la *potentiostatic staircase* (PS) e l'EIS [24] [27], per la caratterizzazione elettrochimica e lo studio dell'attività. Sono stati eseguiti poi i test di stress accelerato, ripetendo ogni 5000 cicli i test di caratterizzazione per monitorare il decadimento fino a 15000 cicli. I protocolli adottati sono riportati in Tabella 4.1, e verranno approfonditi e giustificati nei paragrafi seguenti di questo capitolo.

Step	Metodo	Parametri	
1	Pulizia elettrochimica con voltammetria ciclica (CV)	Flusso di azoto	300 mL/min
		Potenziali limite della CV	0,05-1,2 V
		Scan rate	500 mV/s
		Numero di cicli	200
2	Preriduzione	Potenziale imposto	0,2 V
		Tempo	20 min
		Flusso di ossigeno	200 mL/min
3	Voltammetria ciclica (CV) per il calcolo dell'ECSA	Flusso di azoto	300 mL/min
		Potenziali limite della CV	0,05-1,2 V
		Scan rate	500 - 100 - 50 mV/s
		Numero di cicli	200 - 10 - 10
4	Potentiostatic staircase per ORR	Flusso di ossigeno	200 mL/min
		Range del potenziale applicato	0,1 - 1,05 V
		Step size	10 mV
		Tempo per ogni punto	10 s
5	Determinazione della caduta di tensione iR con spettroscopia di impedenza (EIS)	Flusso di azoto	300 mL/min
		Range di frequenza	0,02-10000 Hz
		Corrente	0 mA
		Potenziale AC	0,005 V
		Potenziale DC	0,8 - 0,9 V
6	Test di stress accelerato (AST) tramite voltammetria ciclica (CV)	Flusso di azoto	300 mL/min
		Potenziali limite della CV	1,2 - 1,7 V
		Scan rate	500 mV/s
		Numero di cicli	5000
		Numero cicli di test	3

Tabella 4.1: Protocolli dei test elettrochimici di caratterizzazione, attività e stabilità usati.

4.1 Voltammetria ciclica (CV)

La voltammetria ciclica è una tecnica elettrochimica che prevede la variazione ciclica del potenziale di elettrodo in funzione del tempo. Durante una CV, il potenziale viene variato in modo lineare, in funzione del tempo, tra due valori estremi, e questa variazione ciclica viene ripetuta più volte. La CV è ampiamente utilizzata per studiare la cinetica elettrochimica delle reazioni redox, identificare i potenziali di picco, valutare le costanti di velocità e ottenere informazioni sulla stabilità elettrica di un sistema.

Nel corso di una CV, vengono registrate le correnti elettriche generate a causa delle reazioni elettrochimiche che si verificano all'elettrodo. Il risultato è un grafico che mostra la corrente in funzione del potenziale applicato, noto come voltammogramma ciclico. Questo tipo di esperimento fornisce una visione dinamica del comportamento elettrochimico di un sistema, in funzione del potenziale applicato.

Il voltammogramma ciclico del platino (Pt) ha una tipica forma ad ala di farfalla. Nella regione dell'idrogeno, a bassi potenziali, abbiamo un picco di densità di corrente negativa per l'adsorbimento dell'idrogeno, indicativo della sua riduzione; mentre il picco superiore positivo in un voltammogramma ciclico del platino è spesso associato al processo di desorbimento dell'idrogeno adsorbito sulla superficie dell'elettrodo, rilasciato sotto forma di protoni ed elettroni, reazione inversa alla riduzione dell'idrogeno. Nella regione dell'ossigeno il picco positivo è associato all'ossidazione del platino che avviene a potenziali più elevati, dando luogo alla formazione di ossidi di platino o a specie con valenza più alta; mentre il picco negativo è associato proprio alla reazione ORR del catodo, ovvero la riduzione dell'ossigeno, riflettendo la corrente prodotta da questa riduzione. Le rappresentazioni grafiche delle curve di voltammetria ciclica (CV) relative al platino sono illustrate nella Figura 4.1.

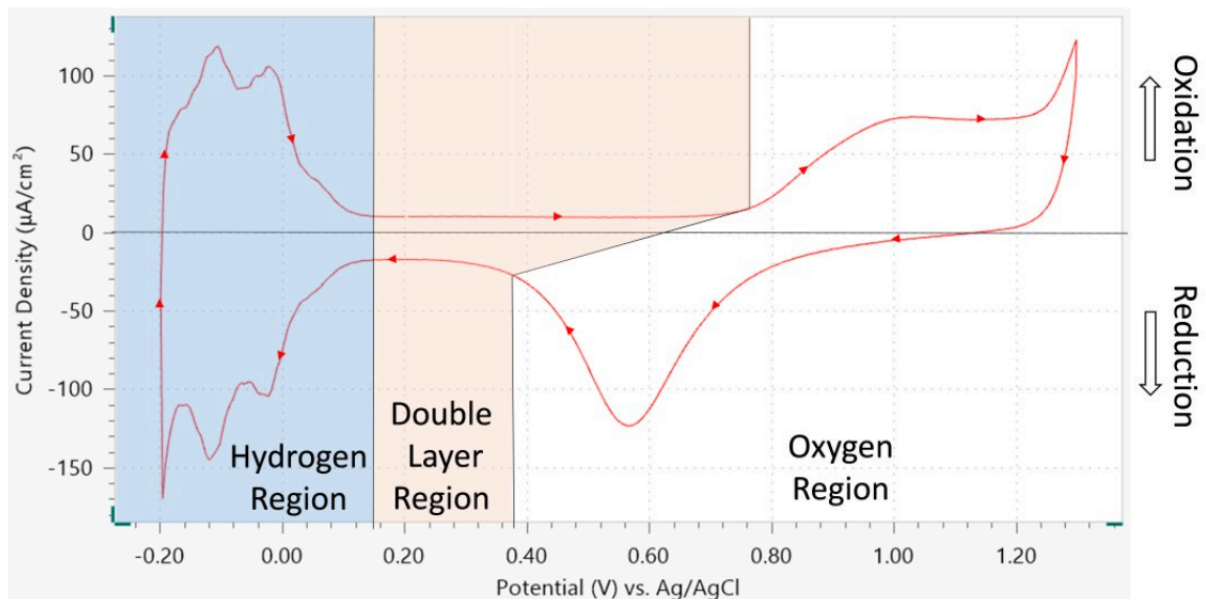


Figura 4.1: Il voltammogramma ciclico di un elettrodo di lavoro Pt immerso in una soluzione acquosa di 0,5 mol/L di H₂SO₄. Il riferimento è un elettrodo Ag/AgCl 3M KCl, mentre il contro elettrodo è un elettrodo Pt [28].

Si nota che l'intensità dei picchi di adsorbimento dell'idrogeno nella parte inferiore della curva è maggiore rispetto ai picchi di desorbimento nella parte superiore. Questo fenomeno è particolarmente evidente nei catalizzatori a base di platino supportati da carbone. Potrebbe essere attribuito a varie influenze, come la sovrapposizione della risposta elettrochimica di funzionalità contenenti ossigeno presenti nel supporto di carbone, e altri fattori, tra cui il cosiddetto effetto spill-over dell'idrogeno. L'effetto spill-over dell'idrogeno si verifica quando gli atomi di idrogeno adsorbiti sulla superficie di un catalizzatore, come il platino, migrano dalla superficie del catalizzatore a una specie reattiva sulla superficie del supporto carbonioso. L'idrogeno adsorbito su un metallo catalizzatore può diffondersi sulla superficie del supporto e reagire con altre specie chimiche presenti, influenzando così le reazioni chimiche globali. L'effetto spill-over dell'idrogeno può influire sulla cinetica della reazione di riduzione dell'ossigeno facilitandola e migliorandone l'efficienza.

I test in semicella con GDE richiedono una fase di pretrattamento per pulire la superficie, riportata nello step 1 della Tabella 4.1: una voltammetria ciclica in atmosfera inerte, con N₂, necessaria per pulire la superficie del Pt, tra l'evoluzione di idrogeno e ossigeno in un elettrolita acquoso. Sono necessari più di 50 cicli a 500 mV s⁻¹ in un intervallo di potenziale tra 0,05 e 1,2 V vs RHE per ottenere una superficie elettrochimicamente pulita. Si può discutere di ridurre la finestra di potenziale a 1,1–0,1 V vs RHE per proteggere l'integrità del carbone GDE da potenziali estremi evitando una corrosione significativa del carbone [24]. Le misurazioni in semicella sono meno sensibili alla contaminazione rispetto alle misurazioni RDE. Si è ipotizzato che ciò sia dovuto alla maggiore area geometrica testata per i GDE rispetto agli elettrodi di carbonio vetrosi utilizzati nelle misurazioni RDE, e che il carico del catalizzatore abbia

un impatto significativamente più elevato rispetto a quello generalmente utilizzato per i test RDE [29].

Una misurazione accurata dell'ECSA del catalizzatore è un passo importante nella determinazione dell'attività complessiva di un catalizzatore per la ORR. L'ECSA varia in base al carico di Pt e all'area geometrica esposta. Essa è necessaria per normalizzare i valori della corrente ottenuti rispetto alla quantità esatta di siti Pt attivi esposti per l'elettrocatalisi. Per GDE in semicella, similmente all' RDE, viene misurato con una CV da 0,05 a 1,2 V in gas inerte, come N₂, a una velocità di scansione specifica, di solito, 100 mV s⁻¹ [24].

La *Underpotential Deposition* (UPD) dell'idrogeno si riferisce all'adsorbimento di atomi di idrogeno sulla superficie di un elettrodo metallico a potenziali più positivi rispetto al potenziale di equilibrio per la reazione di evoluzione dell'idrogeno. Gli atomi di idrogeno vengono adsorbiti sulla superficie di un metallo prima di combinarsi per formare l'idrogeno molecolare. Durante il UPD, gli atomi di idrogeno si legano alla superficie metallica in modo altamente ordinato, formando spesso un monostrato. Questo processo avviene a potenziali in cui normalmente non si verificherebbe la reazione di evoluzione dell'idrogeno. L'adsorbimento degli atomi di idrogeno può modificare significativamente le proprietà della superficie metallica e influenzare il suo comportamento elettrochimico.

Solitamente per calcolare l'ECSA viene integrata la regione H_{upd} di adsorbimento dell'idrogeno. Le voltammetrie cicliche in letteratura vengono generalmente eseguite facendo variare il potenziale dell'elettrodo catodico tra 0,07 e 1 V vs RHE a velocità di scansione di 150, 100 e 50 mVs⁻¹ a 40 °C, con flussi di gas di 20/5 nccm H₂/Ar (anodo/catodo). La scansione CV eseguita a 100 mV s⁻¹ è quella utile al calcolo dell'ECSA dai valori di H_{upd}, utilizzando una carica superficiale di 210 μC cm⁻² di Pt per Pt policristallino e assumendo una copertura del 100% [30]. Come vedremo meglio nel paragrafo 6.1, l'integrazione della regione H_{upd} porta a una sovrastima dell'area superficiale dalla corrente di evoluzione dell'idrogeno nelle celle di prova con purga convettiva del gas, ed è influenzata da altri fenomeni come lo spill-over dell'idrogeno. Se limite di potenziale inferiore viene scelto troppo alto, la regione H_{upd} viene tagliata, portando a una sottostima dell'ECSA. Se il limite di potenziale inferiore viene scelto troppo basso si genera un picco di ossidazione dell'H₂ sulla scansione in salita positiva [23]. Questo picco di ossidazione si sovrappone alla regione di desorbimento dell'idrogeno, portando a una sovrastima dell'ECSA. Pertanto, dovrebbe essere scelto un idoneo limite di potenziale inferiore intermedio. Tutte queste considerazioni comportano che una determinazione affidabile dell'ECSA tramite H_{upd} in configurazioni con GDE in semicella non è banale. Pertanto, se possibile per le condizioni di laboratorio si suggerisce di utilizzare lo stripping del CO come metodo più robusto per la determinazione dell'ECSA non solo per le leghe di Pt, ma anche per i catalizzatori di Pt puro [23].

La metodologia H_{upd} potrebbe sottostimare l'ECSA quando le misure avvengono con GDE e DC e non con RDE [31], e nel corso del AST, la determinazione dell'ECSA tramite il metodo H_{UPD} risulta sempre più errata, richiedendo l'implementazione dello stripping del CO per determinare in modo affidabile la superficie restante del Pt [32]. Il picco di desorbimento dell'idrogeno nel voltammogramma ciclico può essere utilizzato per calcolare l'ECSA in quanto rappresenta la quantità di platino esposto sulla superficie del catalizzatore elettrochimico. L'integrazione del picco di desorbimento consente di ottenere una misura quantitativa della carica elettrica effettivamente associata al processo di adsorbimento/desorbimento dell'idrogeno, senza le influenze che ha il picco di adsorbimento. La carica elettrica può quindi essere correlata alla quantità di idrogeno realmente adsorbito sulla superficie del Pt, e questa quantità è proporzionale all'area superficiale del Pt esposto.

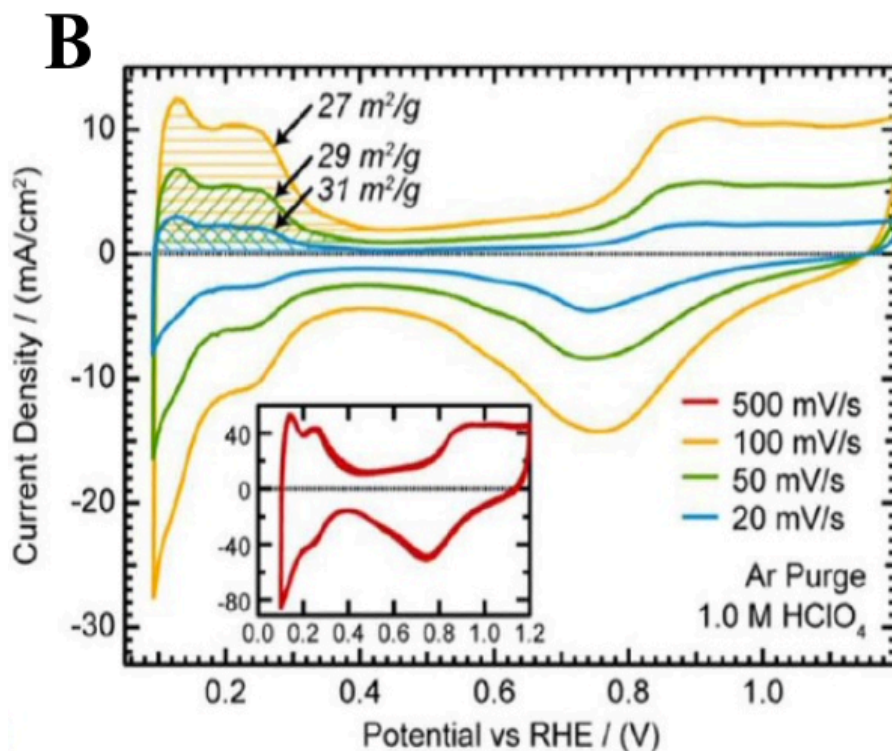


Figura 4.2: Pre-trattamento (CV) nel riquadro in rosso, e integrazione della carica di desorbimento dell'idrogeno per l'area superficiale elettrochimica (ECSA) [29].

Poiché l'area superficiale del Pt è direttamente legata alla reattività e all'efficacia del catalizzatore nell'eseguire reazioni elettrochimiche, misurare l'ECSA fornisce informazioni cruciali sulla prestazione del catalizzatore.

In questo lavoro di tesi si è adottato il protocollo di voltammetria ciclica riportato in Tabella 4.1 allo step 3, in cui si flussa azoto a 300 mL min^{-1} e si eseguono prima 200 cicli a 500 mV s^{-1} , poi 10 cicli a 100 mV s^{-1} e infine 10 cicli a 50 mV s^{-1} [27].

In particolare, per il calcolo dell'ECSA si è tenuto conto dell'ultimo ciclo eseguito a scan rate 50 mV s^{-1} .

4.2 Potentiostatic staircase (PS)

La *potentiostatic staircase* è una tecnica elettrochimica che combina il controllo potenziostatico con passaggi in gradini di potenziale. Durante questa tecnica, il potenziale è tenuto costante (potenziostatico) per un certo periodo di tempo, e poi viene cambiato a un nuovo valore fisso in modo graduale (gradino).

Questa tecnica è utilizzata principalmente per studiare le reazioni elettrochimiche e ottenere informazioni sulla cinemática delle reazioni redox. I passaggi in gradini potenziali consentono di esplorare diverse regioni del potenziale e di rilevare eventuali cambiamenti nelle proprietà del sistema in esame. L'approccio potenziostatico associato ai passaggi in gradini potenziali consente un controllo accurato del potenziale durante l'esperimento, fornendo dati dettagliati sulla dinamica elettrochimica di un sistema.

In particolare, i gradini della *potentiostatic staircase* consentono di esaminare specifiche regioni elettrochimiche e di rilevare le correnti associate. La conoscenza di queste correnti in relazione al potenziale applicato consente di calcolare le correnti massiche (correnti per unità di massa di catalizzatore) e le correnti superficiali (correnti per unità di superficie dell'elettrodo catalizzato). Questo approccio fornisce informazioni dettagliate sulla cinetica elettrochimica dell'elettrodo catalizzato e può essere utilizzato per caratterizzare le prestazioni elettrocatalitiche del materiale catalizzatore.

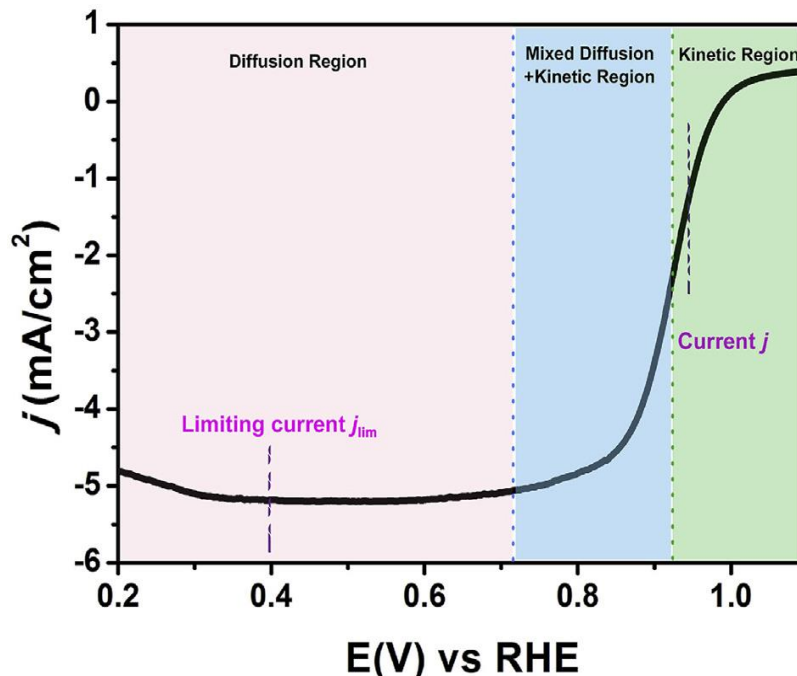


Figura 4.3: Tipica curva di polarizzazione di un elettrocatalizzatore al platino [33].

Le curve che si ottengono da questa voltammetria si compongono di 3 aree: ad alti potenziali, superiori a 0,9 V vs RHE si ha generalmente la reazione controllata dalla cinetica; per potenziali intermedi compresi tra 0,7 e 0,9 V vs RHE si ha una regione mista in cui mass transfer e cinetica hanno lo stesso peso sul controllo della reazione;

al di sotto dei 0,7 V vs RHE il controllo è della diffusione massica. In questa regione la velocità di reazione dell'ossigeno è così alta che il trasferimento di massa è limitante, e nonostante si incrementi il potenziale la corrente non cambia. Vi è quindi un plateau, in cui il valore di densità di corrente più elevato è la densità di corrente limitante. Non è possibile escludere le perdite di corrente date dalla resistenza al trasporto di massa anche a potenziali più elevati. In questo lavoro di tesi è stato usato il protocollo della staircase riportato in Tabella 4.1 allo step 4 [27].

Nel caso preso in esame, per motivi di limiti sperimentali non si è potuto indagare nell'area a controllo diffusivo ma solo da 0,8 V vs RHE in su.

Per cui non si è potuta calcolare la corrente limite di *mass transfer* utile all'equazione di Koutecky-Levich per il calcolo della corrente cinetica.

Si sono prese in considerazione direttamente le correnti dell'area a controllo cinetico e misto per il calcolo dell'attività massica e specifica.

4.3 Spettroscopia d'impedenza (EIS)

L'EIS, noto come Electrochemical Impedance Spectroscopy (spettroscopia di impedenza elettrochimica), è una tecnica sperimentale che studia la risposta elettrica di un sistema elettrochimico in funzione della frequenza. Questo metodo si basa sull'applicazione di una perturbazione sinusoidale al sistema e sulla successiva analisi della risposta in frequenza. La perturbazione può essere applicata in varie modalità, come un'onda sinusoidale a potenziale costante o a corrente costante.

Durante una misurazione EIS, il sistema viene sottoposto a una perturbazione sinusoidale con frequenza variabile e la risposta viene misurata in termini di impedenza, che è rappresentata da una parte reale (resistenza) e una parte immaginaria (reattanza) in un grafico noto come "piano complesso dell'impedenza".

L'analisi dei dati EIS consente di ottenere informazioni dettagliate sulle caratteristiche elettrochimiche del sistema, come la resistenza ohmica, la resistenza di trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita, la capacità e altri parametri.

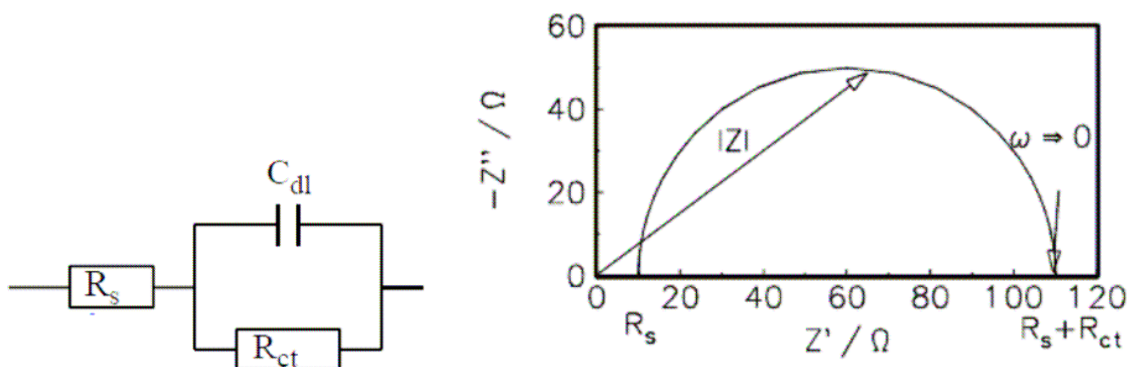


Figura 4.4: Sulla sinistra circuito equivalente dello spettro EIS, sulla destra un tipico piano complesso dell'impedenza equivalente [34].

L'EIS è uno strumento altamente sensibile per esaminare l'interfaccia elettrodo-elettrolita, consentendo la simultanea risoluzione di vari trasferimenti di carica e processi di trasferimento di massa, inclusi quelli cinetici, ohmici e di diffusione. L'interpretazione degli spettri può risultare complessa, spesso richiedendo l'uso di modelli di fitting basati su circuiti equivalenti e modelli fisici. Questi approcci permettono l'estrazione dei parametri più significativi dei processi elettrochimici.

Lo spettro presenta semi-cerchi a bassa frequenza in cui il diametro del semi-cerchio rappresenta la resistenza di polarizzazione (R_{ct}).

Nel contesto dell'EIS, "iR" rappresenta la caduta di tensione ohmica associata alla resistenza interna (R_s) del sistema, che in questo lavoro di tesi è il dato di interesse obiettivo di questo test. La presenza della resistenza ohmica è comune in molti sistemi elettrochimici e deriva dalla resistenza del materiale attraverso il quale fluisce la corrente di protoni e/o elettroni. L'espressione "iR" è spesso utilizzata per indicare la componente ohmica dell'impedenza misurata durante uno spettro EIS.

La correzione della componente iR può essere applicata per isolare gli effetti non ohmici e consentire una migliore analisi dei fenomeni elettrochimici di interesse.

Nel tipico processo di stima dell'attività ORR utilizzando l'approccio RDE, la resistenza viene inizialmente misurata al potenziale di circuito aperto e compensata per la caduta di tensione iR. Quando si tratta di GDE questo approccio porta a una sovra-compensazione della caduta di tensione iR. Si è dimostrata questa problematica confrontando le curve di polarizzazione dell'ORR basate sulla resistenza misurata ad ogni passo di corrente utilizzando la perturbazione di corrente rispetto alla resistenza misurata a potenziale di circuito aperto. Il metodo convenzionale ha portato a una sovra-compensazione sostanziale, specialmente a correnti elevate, dove anche un piccolo errore nella misurazione della resistenza potrebbe causare una deviazione significativa dal potenziale effettivo [29].

Misurare accuratamente la resistenza è cruciale per estrarre parametri cinetici veri dalle curve ORR. La resistenza include contributi della resistenza ohmica dei componenti della cella e della resistenza di contatto. Mantenere bassa la resistenza totale è essenziale per il design del GDE, poiché anche una piccola deviazione di potenziale, 10 mV, può derivare da 10 mΩ di resistenza non compensata a 1 A di corrente. La scelta del design e dei metodi di misurazione può influire significativamente sulla determinazione dell'attività ORR, specialmente a correnti elevate. Le sfide legate alle cadute iR nei GDE dovrebbero essere attentamente considerate nella progettazione dei protocolli di test e nell'interpretazione dei risultati [24].

4.4 Test di stress accelerato (AST)

I test di stress accelerato (AST) per le celle a combustibile a membrana polimerica (PEMFC) in applicazioni per HDV, sono progettati per valutare la durabilità e la stabilità delle celle a combustibile in condizioni di esercizio più impegnative. I test di durabilità

accelerata in cella, solitamente, consistono in cicli di carico e scarico ripetuti a frequenze elevate rispetto alle normali condizioni operative, simulando le condizioni reali di utilizzo del veicolo, con anche variazioni di temperatura, carichi di potenza variabili e cicli di start-stop. Durante i test, vengono monitorate varie prestazioni, tra cui la tensione della cella, la corrente, l'efficienza e la resistenza interna. L'obiettivo principale è identificare e valutare eventuali problemi di durabilità e stabilità, contribuendo allo sviluppo di tecnologie più robuste per applicazioni HDV.

La stabilità a lungo termine dei nuovi catalizzatori non può essere misurata con test di durata realistici, della durata di un anno, perciò comunemente studiata utilizzando test di stress accelerati (AST). Sono stati proposti diversi protocolli per i test di durata per le PEMFC da parte del Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) [36] e dalla Fuel Cell Commercialisation Conference of Japan (FCCJ), ecc.

I test di durata devono anche essere adattati per l'approccio in semicella GDE, con strategie di ottimali per applicare le condizioni realistiche delle PEMFC, e ridurre il periodo di tempo per la valutazione della perdita di prestazioni. In letteratura sono stati testati tre diversi protocolli AST in semicella: in primo luogo, simulando i cicli di carico, dove il potenziale dell'elettrodo è stato modulato con un'onda quadra e portato tra 0,6 e 1,0 V vs RHE con un tempo di attesa di 3 s a ciascuna tensione, per 9000 cicli potenziali; in secondo luogo, simulando le condizioni di avvio/arresto, dove il potenziale dell'elettrodo è stato ciclizzato con una velocità di scansione di 0,5 V s⁻¹ tra 1,0 e 1,5 V vs RHE per 9000 cicli potenziali; e in terzo luogo mescolando i due protocolli sopra descritti con 500 cicli potenziali del protocollo ciclici di carico seguito da 10 cicli potenziali del protocollo di avvio/arresto, ripetuti in totale 18 volte [24]. Si è dimostrato che il protocollo per simulare le condizioni di ciclo di carico è adatto per la valutazione del comportamento di degrado dell'elettrocatalizzatore, mentre il protocollo per simulare le condizioni di avvio/arresto porta alla corrosione del carbone nel supporto del catalizzatore e anche nel GDL. Viene proposta una combinazione dei due protocolli come attualmente il miglior metodo alternativo per la valutazione del degrado. Come previsto, l'ECDSA era maggiore per le nanoparticelle più piccole e corrispondentemente mostra anche la perdita più alta dovuta al degrado del carbone [24].

Altri studi riportano misurazioni effettuate utilizzando test di stress accelerato (AST) a onda quadra che consistevano in cicli potenziali tra 0,6 V vs RHE e 1,0 V vs RHE ogni 16 secondi per ciclo (8 secondi di mantenimento in ciascun punto potenziale). L'AST è stato eseguito con H₂/Ar con flussi di 100/75 nccm (anodo/catodo), a una temperatura della cella di 80 °C e con il 100% di umidità relativa. Il ciclo è stato ripetuto per un totale complessivo di 14.100 cicli, in sessioni di AST composte rispettivamente da 100, 1000, 3000 e 10.000 cicli ciascuna. La quasi totalità dei protocolli AST sono eseguiti in cella con MEA e per tempi troppo lunghi da applicare alla semicella e alle tempistiche di laboratorio [30].

In questo lavoro di tesi, avendo preso in considerazione e diversi protocolli di test di stress accelerato sopracitati, quelli degli Stati Uniti del DOE in Tabella 4.2, 4.3 e 4.4 [36], si è cercato un compromesso adattabile allo studio in semicella con GDE con dei tempi compatibili a quelli di laboratorio.

Metric		DOE	JMFC	Bosch	IMTEK	CNRS
Cycle	<i>Type</i>	Triangle sweep	Triangle sweep	Triangle sweep	Triangle sweep	Triangle sweep
	<i>Potential</i>	1.0 – 1.5 V	1.0 – 1.5 V	1.0 – 1.5 V	1.0 – 1.5 V	1.0 – 1.5 V
	<i>Time</i>	2 s	2 s	2 s	2 s	2 s
	<i>Number</i>	5,000	5,000	500	5,000	5,000
Anode	<i>Feed</i>	H ₂	H ₂	H ₂ 200 sccm	H ₂	H ₂
	<i>T</i>	80°C	80°C	80°C	80°C	80°C
	<i>p</i>	amb	amb	amb	amb	amb
	<i>RH</i>	100%	100%	100%	100%	100%
Cathode	<i>Feed</i>	N ₂	N ₂	N ₂ 800 sccm	N ₂	N ₂
	<i>T</i>	80°C	80°C	80°C	80°C	80°C
	<i>p</i>	amb	amb	amb	amb	amb
	<i>RH</i>	100%	100%	100%	100%	100%

Tabella 4.2: Test AST di corrosione del supporto carbonioso de Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) con leggere modifiche per i veicoli pesanti [36].

Metric		DOE	JMFC	Bosch	IMTEK	CNRS
Cycle	<i>Type</i>	Square wave	Square wave	Square wave	~Square wave	Square wave
	<i>Potential</i>	0.6 – 0.95 V	0.6 – 0.95 V	0.6 – 1.0 V	0.6 – 0.95 V	0.6 – 0.95 V
	<i>Time</i>	6 s	6 s	4 s	8 s	6 s
	<i>Number</i>	30,000	30,000	10,000	30,000	30,000
Anode	<i>Feed</i>	H ₂ 200 sccm	H ₂ 200 sccm	H ₂ 200 sccm	H ₂ 200 sccm	H ₂ 200 sccm
	<i>T</i>	80°C	80°C	80°C	80°C	80°C
	<i>p</i>	amb	amb	amb	amb	amb
	<i>RH</i>	100%	100%	100%	100%	100%
Cathode	<i>Feed</i>	N ₂ 75 sccm	N ₂ 75 sccm	N ₂ 800 sccm	N ₂ 75 sccm	N ₂ 75 sccm
	<i>T</i>	80°C	80°C	80°C	80°C	80°C
	<i>p</i>	amb	amb	amb	amb	amb
	<i>RH</i>	100%	100%	100%	100%	100%

Tabella 4.3: Test AST di dissoluzione del platino de Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) con leggere modifiche per i veicoli pesanti [36].

Table I. US Department of Energy (DOE) Accelerated Stress tests protocols.

	Catalyst Support AST	Electrocatalyst AST
Wave form	Triangle square wave	Square wave cycle
Upper/Lower potential limit	1.5 V/1.0 V vs RHE	0.6 V/0.95 V vs RHE
Scan rate	0.5 V s ⁻¹	0.7 V s ⁻¹
Cycle time	2 s	6 s
Cell temperature	80 °C (30 °C where indicated)	80 °C
Relative humidity	100%	100%
Outlet pressure	Atmospheric	Atmospheric
H ₂ /N ₂	0.06/0.06 Nl min ⁻¹	0.06/0.06 Nl min ⁻¹

Tabella 4.4: protocollo AST del dipartimento di energia DOE degli Stati Uniti.

Da letteratura viene eseguita una serie di test accelerati progressivi per valutare l'andamento della degradazione in base all'aumento del numero di cicli, portando i GDE a un potenziale più aggressivo, aumentando successivamente il potenziale massimo di inversione di 0,1 V. Il test consisteva in una combinazione di cicli di potenziale a onda rettangolare variati tra +0,6 V e +1,0 V con un tempo di mantenimento di 3 secondi ciascuno, simulando cicli di carico, e cicli di potenziale a onda triangolare tra +1,0 V e +1,5 V rispetto a RHE per simulare cicli di avvio/arresto con una velocità di scansione di 0,5 V s⁻¹. Alternando 500 cicli di carico e 10 cicli di avvio/arresto sono stati ripetuti 20 volte per un totale di 10000 cicli di carico. Veniva registrata una CV ogni 500 cicli nel range di potenziale da +0,05 V a +1,2 V con una velocità di scansione di 0,1 V s⁻¹. Per il test numero 4, più aggressivo, il ciclo di potenziale a onda rettangolare è stato variato tra +0,8 V e +1,2 V, mentre il ciclo di potenziale a onda triangolare è stato variato tra +1,2 V e +1,7 V, ed è proprio quest'ultimo che abbiamo selezionato per questa sperimentazione [37].

Il AST eseguito, riportato in Tabella 4.1, consiste in una voltammetria ciclica eseguita: sotto flusso d'azoto; con potenziali limite da 1,2 V a 1,7 V; una velocità di scansione di 500 mV s⁻¹, per rendere il test più compatto a livello tempistico, eseguibile in una giornata; 5000 cicli eseguite per 3 volte. Ogni 5000 cicli di AST sono stati ripetuti i protocolli di caratterizzazione e attività (step 3, 4 e 5 in Tabella 4.1) per rendere visibile la progressione del decadimento del CL, ripetendo questo procedimento tre volte si arriva quindi a ottenere ECSA e attività specifica e massica allo stato iniziale (a 0 cicli) dopo 5000 cicli, dopo 10000 cicli e infine dopo 15000 cicli, per ognuna delle formulazioni.

5. Analisi sperimentale: materiali e metodi



Figura 5.1: Foto della postazione di lavoro.

All'inizio di questo lavoro di tesi sono state eseguite una serie prove sperimentali pilota per capire verso cosa orientare gli esperimenti, e soprattutto che metodi e protocolli scegliere di seguire, che hanno tracciato la strada e sono state utili come metro di paragone per la fase sperimentale vera e propria. Sono stati testati diversi metodi di deposizione, diversi trattamenti termici e diverse formulazioni dell'*ink* per arrivare al protocollo definitivo selezionato.

Lo studio sperimentale si è articolato, in definitiva, nello studio di nove combinazioni nella formulazione dell'*ink* catalitico, testate tutte per due volte, ottenendo due prove ciascuna, per solidità sperimentale. Iniziando, per avere una formulazione base di riferimento, con la combinazione Tanaka (Pt/C), acqua e IPA e Nafion, poi Tanaka con acqua e IPA con ionomero D79 e con D98. Poi il catalizzatore con il Co di pHMatter (Pt/Co/C) con acqua e IPA e con tutti e tre gli ionomeri. Infine, il Tanaka con l'EG e i tre ionomeri. La fase di formulazione e di deposizione è stata singola per ciascuna combinazione, poiché è stata fatta su un'area di GDL di 30 cm², doppia rispetto a quella prevista da inserire in semicella. Poi tagliata a metà in modo da eseguire due volte i test di caratterizzazione e stress accelerato.

5.1 Fase di formulazione dispersione dell'*ink*

Le caratteristiche degli ionomeri usati nella formulazione sono riportati in Tabella 5.1, quelle dei solventi in Tabella 5.2, mentre quelle dei catalizzatori in Tabella 5.3.

Ionomeri	Densità [g/ml]	wt%
Nafion	0,874	11,62
D98	2,000	25,00
D79	2,000	25,00

Tabella 5.1: Caratteristiche degli ionomeri usati in formulazione.

Solventi	Densità [g/ml]	%wt	%v
Acqua Milli-Q	1,000	50,00	44,01
IPA	0,786	50,00	55,99
EG	1,11	100,00	100,00

Tabella 5.2: Caratteristiche dei solventi usati in formulazione.

Catalizzatori	Quantità tot [mg]	%wt Pt	Quantità Pt [mg]	Quantità C [mg]
Tanaka Pt/C	30,00	47,00	14,10	15,90
PH Matter Pt/Co/C	30,00	46,90	14,07	15,93

Tabella 5.3: Caratteristiche dei catalizzatori usati in formulazione.

Per cercare di ottenere dei carichi di Pt nei CL paragonabili tra di loro negli esperimenti si sono mantenute costanti:

- la quantità di catalizzatore a 30 mg;
- e 1,0 I/C.

Le quantità inserite nelle formulazioni di sospensione di ionomero e di solvente sono specificate nelle seguenti tabelle.

Tanaka Pt/C	Sosp ionomero [mg]	acqua Milli-Q [mL]	IPA [mL]
Nafion	135,09	2,21	2,82
D79	63,72	2,25	2,86
D98	63,72	2,25	2,86

Tabella 5.4: Formulazioni per il catalizzatore Tanaka con solvente acqua e IPA.

phMatter Pt/Co/C	Sosp ionomero [mg]	acqua Milli-Q [mL]	IPA [mL]
Nafion	136,83	2,21	2,82
D79	63,60	2,25	2,86
D98	63,60	2,25	2,86

Tabella 5.5: Formulazioni per il catalizzatore phMatter con solvente acqua e IPA.

Tanaka Pt/C	Sosp ionomero [mg]	EG [mL]
Nafion	136,83	3,98
D79	63,60	4,05
D98	63,60	4,05

Tabella 5.6: Formulazioni per il catalizzatore Tanaka con solvente EG.

Nella prima fase di formulazione sono state utilizzate sempre, previa pulizia, una micro-provetta, una spatolina, e una bilancia di precisione, visibile in Figura 5.2, per misurare i 30 mg di catalizzatore.



Figura 5.2: Bilancia di precisione [38].

Successivamente sono state usate a una micropipetta Pipetman p1000 (Figura 5.2 a sinistra) per la misurazione e introduzione dei solventi, e una p10 per l'introduzione degli ionomeri (Figura 5.3 a destra), opportunamente calibrate prima, insieme alla suddetta bilancia.



Figura 5.3: A sinistra micropipetta p1000 Gilson, a destra micropipetta p10 Gilson [39].

Dopo la composizione della formulazione veniva usato un agitatore a vibrazione meccanico per provetta singola per 5 secondi, per impartire una miscelazione iniziale dei componenti prima di entrare nella vasca a ultrasuoni in Figura 5.4, dove avveniva la vera e propria dispersione.



Figura 5.4: Vasca a ultrasuoni LABSONIC FALC di STEROGLOSS [40].

Le provette sono state immerse per un'ora alla massima frequenza disponibile per la vasca a ultrasuoni presente in laboratorio, ovvero 59 kHz. Per non denaturare solventi e ionomeri contenuti nell'*ink*, insieme alla provetta contenente la formulazione sigillata e supportata da un galleggiante, sono state inserite in vasca delle piastre eutettiche (siberini). Grazie a esse si è mantenuta l'acqua e l'*ink* a una temperatura mai superiore ai 20°C, tenendoli sotto controllo con un termometro a infrarossi senza contatto, e cambiando i siberini all'occorrenza.

5.2 Fase di deposizione

Previo taglio di 30 cm², pulizia ad aria compressa e pesatura utile al calcolo del carico di platino, il *GDL di carbon paper* è stato fissato agli angoli su un piatto in ceramica, come in Figura 5.4. Poi posizionato a riscaldare su una piastra a 270°C nel caso di acqua e IPA, e 430°C nel caso dell'EG, per ottenere in entrambi i casi la temperatura di evaporazione del solvente sulla superficie del piatto, costante durante la spruzzatura, tenuta sempre sotto controllo col termometro a infrarossi.



Figura 5.5: Deposizione dell'ink su carbon paper fissato su un piatto in ceramica posizionato su una piastra.

La tecnica di deposizione scelta, lo *spray coating*, è stata eseguita con un mini-compressore, dotato di aerografo con ugello con un diametro da 0,2 mm, dell'azienda Gohelper, visibile in Figura 5.4. La deposizione ha avuto una durata di circa 15/20 minuti, tenendo la pistola lontana dal GDL almeno di 10 cm per rendere la deposizione più aerografata e uniforme possibile.



Figura 5.6: Mini compressore dotato di aerografo della Gohelper montato e acceso.

Conoscendo le esatte quantità di sospensione di ionomero e catalizzatore pesate in formulazione è possibile conoscere l'esatto I/C di ogni formulazione. A causa delle quantità molto piccole da dovere inserire manualmente, non tutte le formulazioni sono risultate con precisamente 1,0 I/C, come ci si era prefissati, ma approssimabili. Avendo pesato pre-deposizione il GDL, tramite pesatura post deposizione è stato possibile misurare la quantità in peso di *ink* depositato, e conoscendo la percentuale di platino nell'*ink* è stato possibile misurare il carico di platino depositato L_{Pt} [$mg_{Pt} cm^{-2}$].

Ionomero	Tanaka – acqua e IPA		phMatter – acqua e IPA		Tanaka – EG	
	L_{Pt} [$mg_{Pt} cm^{-2}$]	I/C	L_{Pt} [$mg_{Pt} cm^{-2}$]	I/C	L_{Pt} [$mg_{Pt} cm^{-2}$]	I/C
Nafion	0,26	1,05	0,33	1,00	0,41	1,07
D79	0,24	1,08	0,20	1,00	0,29	1,05
D98	0,25	1,08	0,22	1,00	0,36	1,00

Tabella 5.7: Dati del carico di platino depositati con annesso I/C per ogni formulazione.

I carichi di platino ottenuti sono tutti diversi, ma paragonabili, e nel nell'intorno del carico utile per HDV. Ognuno dei 9 GDE di $30 cm^2$ ottenuto viene poi diviso a metà, quindi ottenendo 18 GDE di $15 cm^2$. Questo sia per arrivare ad avere la misura adatta alle guaine in cui deve essere inserito per essere montato in semicella, che per testare ogni formulazione due volte è ottenere una certa solidità sperimentale.

5.3 Fase di caratterizzazione e test attività e di stabilità

In una semicella si simula solo una parte della cella PEMFC, limitandosi a uno dei due elettrodi, in questo caso al catodo per lo studio della ORR. Questa configurazione semplificata può essere utilizzata per studiare specifici aspetti delle reazioni elettrochimiche o delle prestazioni del singolo elettrodo. Se si sta simulando solo il lato catodico della MEA, senza la PEM, il catodo è in contatto diretto con un elettrolita. In assenza di membrana, gli ioni idrogeno possono muoversi direttamente attraverso l'elettrolita per raggiungere il catodo, dove partecipano alla reazione di riduzione dell'ossigeno ORR. La simulazione di una semicella che si concentra sulla reazione di riduzione dell'ossigeno al catodo e sulla conduzione diretta degli ioni idrogeno attraverso l'elettrolita, semplificando la configurazione della PEMFC, studia più specificatamente i fenomeni chimici ed elettrochimici.

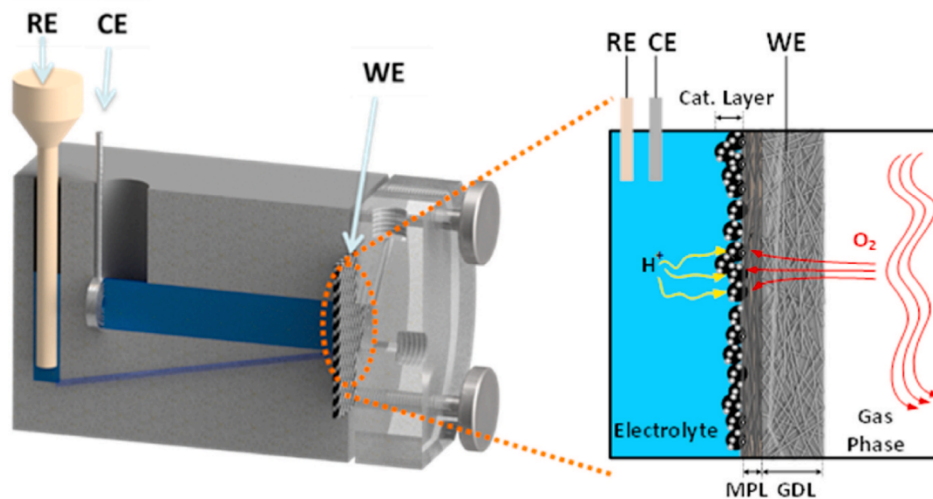


Figura 5.7: Sezione trasversale della cella che mostra la posizione dell'elettrodo di lavoro (WE), dell'elettrodo di contro (CE) e dell'elettrodo di riferimento (RE), e il collegamento dell'elettrodo di riferimento tramite una capillare di Luggin. Il flusso di gas è fornito dal retro del GDL, mentre il lato del MPL è a contatto con l'elettrolita, fornendo protoni per la reazione in corso [27].

La semicella commerciale usata è prodotta da Gaskatel GmbH, la FlexCell® PTFE, una cella con compartimenti elettrolitici realizzati in PTFE. Le celle in PTFE possono essere utilizzate fino a temperatura di 150°C, non dispongono di un campo di flusso e il collettore di corrente è costituito da due spilli d'oro. La configurazione presenta un ingresso e un'uscita di gas nel compartimento GDE. In questa cella il compartimento dell'elettrodo di riferimento si collega a un canale che raggiunge il GDE e riduce significativamente la caduta di potenziale [24].

La FlexCell® PTFE è una cella elettrochimica avanzata che utilizza il politetrafluoroetilene (PTFE), comunemente noto come Teflon, come elemento chiave nella sua costruzione. Il PTFE, un polimero termoplastico rinomato per la sua eccezionale resistenza chimica, inerzia e scarsa adesione: costituisce la base fondamentale per il funzionamento ottimale di questa cella. Il dispositivo è strutturato principalmente con elettrodi porosi realizzati in PTFE, funzionanti da supporto per il catalizzatore e facilitatori della dispersione del gas. Il PTFE, caratterizzato dalla sua elevata resistenza chimica, svolge un ruolo cruciale nella distribuzione uniforme dei gas grazie alla sua struttura porosa. La struttura porosa degli elettrodi consente il passaggio efficiente dei gas, come idrogeno o ossigeno, alle superfici catalitiche. Ciò si traduce in un miglioramento complessivo dell'efficienza delle reazioni elettrochimiche.

All'interno della cella, è presente un elettrolita che agevola la conduzione degli ioni durante le reazioni. La sua funzione primaria è garantire il trasferimento efficace degli ioni necessario per mantenere l'equilibrio di carica.

La FlexCell® PTFE, come suggerisce il suo nome, è progettata con un assemblaggio flessibile, consentendo adattamenti a diverse configurazioni e applicazioni. Questa versatilità risulta particolarmente vantaggiosa in ambienti di laboratorio e di ricerca, dove la capacità di progettare e modificare le cellule in modo flessibile è fondamentale.

Le applicazioni della FlexCell® PTFE sono diversificate e includono test di catalizzatori, studi elettrochimici e analisi di reazioni redox. La flessibilità di questa cella consente di adattarla a esperimenti specifici, sfruttando al meglio le proprietà uniche del PTFE, per garantire una resistenza chimica eccezionale e una durata prolungata nel tempo [24].

Nel decidere la concentrazione dell'elettrolita, due questioni devono essere affrontate: la conducibilità e la contaminazione delle superfici catalitiche. Di solito, la RDE viene eseguita in 0,1 M o occasionalmente in 0,5 M di acido perclorico (HClO_4), dove le densità di corrente sono di solito più basse. L'acido perclorico è preferito rispetto all'acido solforico, poiché non mostra adsorbimento specifico di anioni e quindi non influisce gravemente sui risultati della RDE. Tuttavia, nelle misurazioni in semicella GDE, le densità di corrente sono molto più elevate e quindi la concentrazione di H^+ in HClO_4 diluito diventa un fattore limitante. Una concentrazione più elevata dell'elettrolita porta a una ridotta resistenza tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento, assicurando così un trasporto sufficientemente elevato dei protoni. Si è dimostrato che l'attività ORR è più elevata per concentrazioni di elettrolita più basse [29]. La resistenza aumenta bruscamente dopo 500 mA cm^{-2} , a causa delle limitazioni del trasporto di protoni. Gli andamenti per adsorbimento/desorbimento dell'idrogeno e per le caratteristiche di ossidazione/riduzione del Pt sono spostati nei voltammogrammi ciclici sotto gas inerte, suggerendo che la superficie del Pt si avvelena con l'aumentare della concentrazione. Anche se l'acido perclorico è ampiamente utilizzato come elettrolita non adsorbente, è provato che inibisce la ORR, su Pt, ad alte concentrazioni. Questi risultati ribadiscono che l'adsorbimento specifico degli anioni sui siti del Pt inibisce la velocità di riduzione dell'ossigeno alle concentrazioni di elettrolita più elevate. Per i test in semicella con GDE, in assenza di membrane ionomeriche PEM, una concentrazione di 1,0 M di HClO_4 , in soluzione acquosa, con acqua ultra-pura Milli-Q, è quindi preferibile e utilizzata. Una concentrazione ottimale di elettrolita di 1,0 M HClO_4 bilancia la necessità di un trasporto di H^+ non limitato a correnti elevate riducendo l'effetto delle impurità dell'elettrolita e dell'adsorbimento degli anioni a concentrazioni di acido elevate che riducono l'attività del Pt [29].

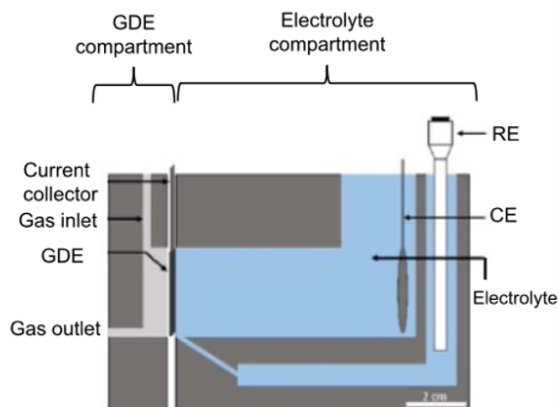


Figura 5.6: A sinistra foto di una cella Gaskatel FlexCell® e destra la schematizzazione della sua configurazione interna [24].

La semicella per eseguire gli esperimenti, che si può vedere in Figura 5.6, assemblata in Figura 5.7, si compone nei seguenti passaggi:

- **Montaggio del GDE:** nella parte gialla e semitrasparente della semicella, che si smonta e rimonta tramite quattro viti, si inserisce il GDE ottenuto nella fase precedente nelle guaine predisposte, con il CL depositato rivolto verso l'elettrolita.
- **Elettrolita:** si inseriscono 30 mL totali di HClO_4 1,0 M, partendo dal canale dell'elettrodo di riferimento (RE), e riempiendo con la restante parte il canale dell'elettrolita, che essendo interconnessi si livellano vicendevolmente. Il canale viene sigillato e dotato di uno spurgo per l'elettrolita che evapora durante gli esperimenti (bocchetta con tappo blu e collegata con tubo trasparente in Figura 5.7).
- **Elettrodo di riferimento:** l'elettrodo di riferimento (RE), conservato durante l'inutilizzo nell'elettrolita per non farlo denaturare e mantenerlo identico per tutte le prove, viene inserito nel canale predisposto pieno di elettrolita.
- **Gas in ingresso nel GDE:** il tubo bianco collegato dall'alto allo scompartimento del GDE è l'ingresso del gas utile alla simulazione della ORR, che è azoto per CV e AST, e ossigeno per la LSV. Vengono inviati regolandone la portata tramite il flussimetro il Figura 5.8.
- **Gas in ingresso nell'elettrolita:** il tubo sottile bianco che entra nel canale dell'elettrolita gli inietta una portata molto bassa ma costante di azoto, in modo da creare piccole bollicine. Circa 50 mL min^{-1} di N_2 costanti per tutta la sperimentazione.
- **Collegamento del CE, del WE e del RE:** il contro elettrodo (CE), viene collegato con il cavo in nero, il cavo in rosso è l'elettrodo di lavoro (WE) che collega il GDE, mentre il cavo azzurro collega l'elettrodo di riferimento RE.

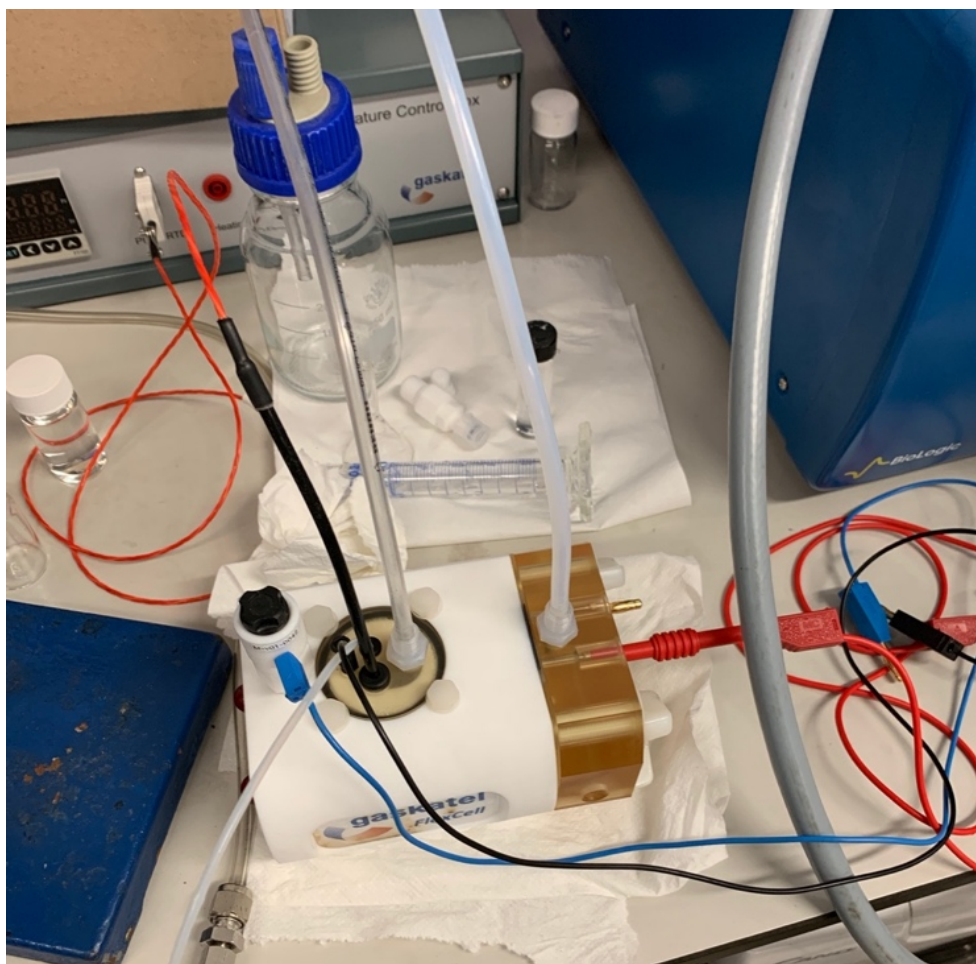


Figura 5.7: Configurazione operativa della semicella.

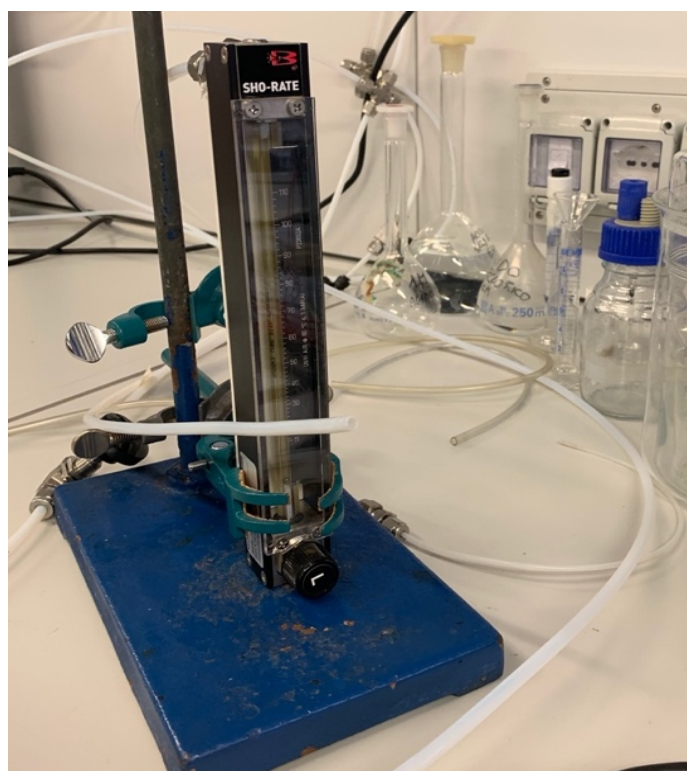


Figura 5.8: Flussimetro di regolazione della portata in ingresso nel GDE.

I potenziostati comuni, disponibili in ogni laboratorio elettrochimico, sono sufficienti per le misurazioni effettive [29]. I protocolli usati in questa fase, riassunti in Tabella 4.1, sono stati svolti grazie a un potenziostato dell'azienda Metrohm, l'Autolab PGSTAT204. Lo strumento comprende un potenziostato/galvanostato di base, in Figura 5.9 sulla destra, con una tensione conforme di 20 V e una corrente massima di 400 mA o 10 A, in combinazione con il BOOSTER10A, in Figura 5.9 in basso a sinistra.

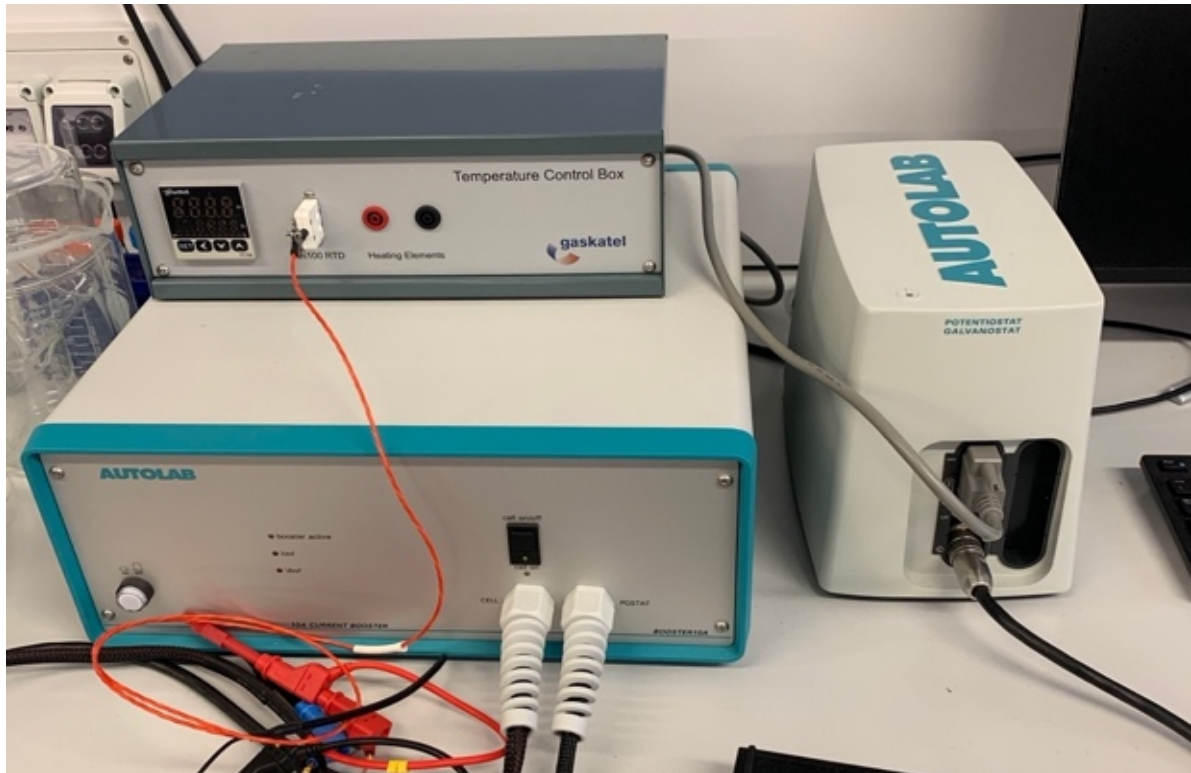


Figura 5.9: Potenziostato Autolab PGSTAT204 di Metrohm a destra, il suo BOOSTER10A in basso a sinistra con sopra la Temperature Control Box di Gaskatel.

Sono stati usati in combinazione col software NOVA, impostati in modalità potenziostato e con il booster attivo a 10 A e con la modalità cella attivata. Con questo strumento si sono svolti i protocolli in Tabella 4.1 degli step 1, 2, 3, 4 e 6.

Il protocollo dello step 5, ovvero l'EIS, è stato eseguito collegando la cella all' EmStat4s della PalmSens accoppiato al software PStace 5.9.

L'EmStat4S è un potenziostato/galvanostato portatile alimentato tramite USB e, opzionalmente, un Analizzatore di Risposta in Frequenza (FRA) per la Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS), visibile in Figura 5.10.



Figura 5.10: Potenziostato/galvanostato portatile EmStat4s della PalmSens per la Spettroscopia di Impedenza Electrochimica (EIS).

Per usarlo i cavi collegati a CE, RE e WE della semicella venivano staccati dal potenziostato Autolab e collegati ai cavi dell'EmStat4s, e per evitare perturbazioni durante la prova il tubicino che fa fluire azoto nell'elettrolita durante la totalità della sperimentazione, veniva alzato sopra il pelo libero della soluzione elettrolitica, mantenendo la pressione dell'azoto costante nella camera elettrolitica, ma senza la produzione di bolle.

Finita l'esecuzione dell'EIS tutto veniva risistemato nella precedente configurazione per eseguire l'AST.

6.4 Fase di pulizia

La procedura di pulizia delle celle è fondamentale per ridurre la contaminazione negli studi sul catalizzatore per celle a combustibile. Per la pulizia dei componenti e le diluizioni dell'acido, si usa acqua deionizzata con una conducibilità di $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ e un contenuto di carbonio organico totale (TOC) inferiore a 5 ppb (Milli-Q Integral 5, Fisher Scientific). Tutti i componenti in vetro e PTFE devono essere puliti seguendo lo stesso protocollo [29].

Durante l'analisi sperimentale sono state usate due semicelle in contemporanea, alternandosi una eseguiva l'esperimento mentre l'altra era in fase di lavaggio. La pulizia veniva eseguita smontando la semicella, togliendo il GDE testato per lavare le guaine, e per far arrivare l'acqua bollente in ogni cavità della semicella.

Successivamente veniva riempita la camera elettrolitica di acqua ultra-pura Milli-Q e collegate le termoresistenze presenti all'interno della semicella alla Temperature Control Box della Gaskatel visibile in Figura 5.9. Oltre ai cavi collegati alle termoresistenze, veniva inserita la termocoppia (filo rosso in Figura 5.9) nell'acqua presente in camera elettrolitica, per controllarne la temperatura. Portata l'acqua a temperatura di ebollizione, la si lasciava bollire per 20 minuti, per poi aspettare il raffreddamento dell'acqua per svuotare la semicella e ripetere l'operazione per una seconda volta.

Tutti gli altri strumenti non usa e getta usati in questa fase sperimentale, quali microprovetta, spatolina, piatto e aerografo, hanno seguito protocolli di pulizia meticolosi e sempre uguali, per non inficiare sui risultati sperimentali. Ogni scarto o rifiuto prodotto è stato smaltito correttamente secondo le regole del laboratorio, minimizzando gli sprechi, le perdite e le contaminazioni.

6. Risultati

Tutti i dati ottenuti dai test di caratterizzazione, attività e stabilità sono stati corretti con le relative iR ricavate dal test EIS come spiegato nel paragrafo 4.3, riportate in Tabella 6.1.

		iR [Ω]	Pt/C + acqua e IPA			
			0 cicli	5000 cicli	10000 cicli	15000 cicli
prova 1	Nafion	1,61	1,60	1,59	1,55	
	D79	1,46	1,46	1,46	1,45	
	D98	1,70	1,69	1,68	1,68	
prova 2	Nafion	1,68	1,67	1,67	1,65	
	D79	1,78	1,78	1,77	1,75	
	D98	2,02	2,01	2,04	2,00	
		iR [Ω]	Pt/Co/C + acqua e IPA			
			0 cicli	5000 cicli	10000 cicli	15000 cicli
prova 1	Nafion	1,57	1,46	1,47	1,44	
	D79	1,46	1,45	1,45	1,45	
	D98	1,50	1,46	1,47	1,45	
prova 2	Nafion	1,86	1,74	1,76	1,79	
	D79	1,69	1,67	1,68	1,68	
	D98	1,86	1,80	1,80	1,85	
		iR [Ω]	Pt/C + EG			
			0 cicli	5000 cicli	10000 cicli	15000 cicli
prova 1	Nafion	1,58	1,58	1,57	2,12	
	D79	1,64	1,65	1,63	1,74	
	D98	1,60	1,61	1,60	1,69	
prova 2	Nafion	1,93	1,92	2,04	2,09	
	D79	1,76	1,77	1,85	1,90	
	D98	1,91	1,91	1,92	1,94	

Tabella 6.1: Risultati dell'EIS: iR di correzione per entrambe le prove di ciascuna formulazione.

Dalle iR ottenute notiamo che variano leggermente con l'avanzare dei cicli di AST in ogni campione, in alcuni casi diminuendo, in altri aumentando; ma si può affermare che la resistenza interna del sistema in ogni campione di ogni prova si sia mantenuta all'incirca costante.

La correzione è stata applicata con la seguente formula:

$$E_{iR} = E[V] - R[\Omega] \cdot I[A]$$

Dove:

- E_{iR} è il potenziale corretto risultante;
- E è il potenziale applicato nel test, sulle ascisse del voltammogramma risultante (sia dalla CV che dalla *potentiostatic staircase*);
- R è la resistenza iR ottenuta dall'EIS;

- I è la densità di corrente sulle ordinate del voltammogramma risultante.

Dopo questa correzione sarà possibile calcolare l'ECSA e attività specifica e massica per entrambe le prove di ciascuna formulazione e a ogni stadio di AST per ottenere risultati confrontabili.

6.1 Calcolo dell'ECSA

Per il calcolo dell'ECSA si è scelto di usare, l'area di desorbimento dell'idrogeno del voltammogramma ciclico, quindi il picco positivo dell'area dell'idrogeno, al posto di quella di adsorbimento molto più usata in letteratura [41] [23].

Si descrivono le evoluzioni delle aree H_{ad} e H_{de} per catalizzatori a base Pt/C, e le baseline corrispondenti del supporto in carbone. Le regioni $H_{ad}^{Pt/C}$ e H_{ad}^C corrispondono rispettivamente all'apparente adsorbimento di idrogeno su Pt e alla riduzione delle funzionalità sulla superficie del carbone, mentre le regioni $H_{de}^{Pt/C}$ e H_{de}^C corrispondono rispettivamente al desorbimento di idrogeno da Pt e alle reazioni di riduzione sulla superficie del carbone [42]. Le aree nette corrispondenti alle regioni di adsorbimento e desorbimento dell'idrogeno, cioè H_{ad}^{Net} e H_{de}^{Net} , sono state calcolate utilizzando le equazioni:

$$H_{ad}^{Net} = H_{ad}^{Pt/C} - H_{ad}^C$$

$$H_{de}^{Net} = H_{de}^{Pt/C} - H_{de}^C$$

La finestra del potenziale per tutte le regioni è tra 0,4 V (regione del doppio strato) e 0,05 V. Il limite inferiore della finestra potenziale è stato scelto in modo che rimanga ben al di sopra della regione dell'evoluzione dell'idrogeno per tutti i voltammogrammi ai diversi cicli di stress, per evitare qualsiasi contributo dall'evoluzione dell'idrogeno o dalla reazione di ossidazione dell'idrogeno.

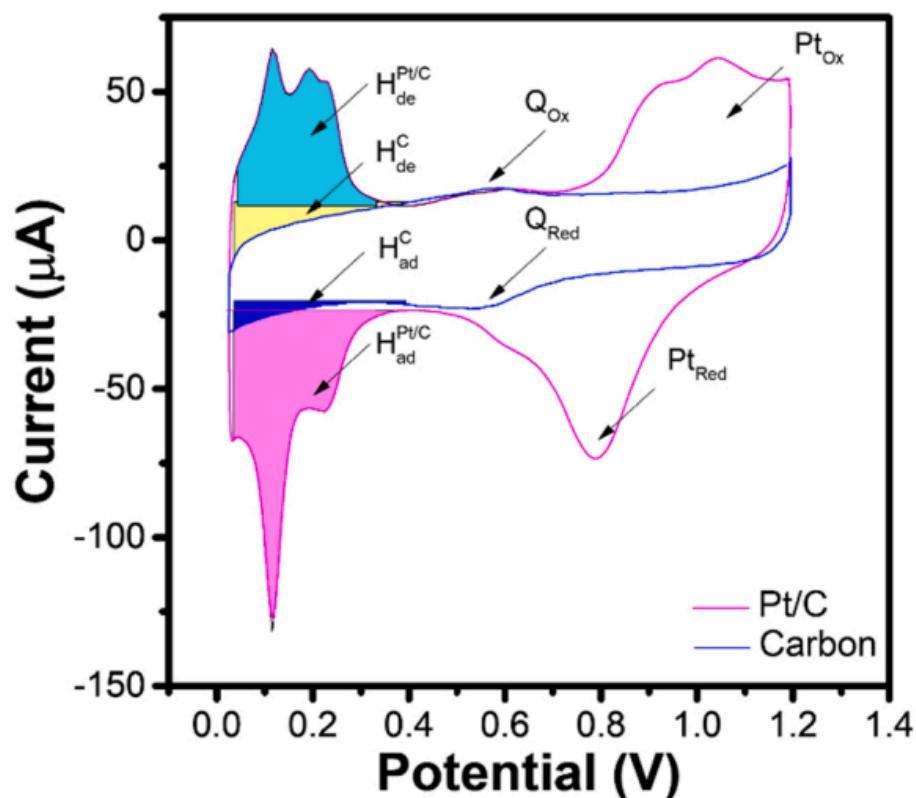


Figura 6.1: Voltammogramma ciclico del Pt/C con evidenziate le aree utili al calcolo dell'ECSA [42].

La *double-layer baseline* potrebbe non rimanere costante durante il test di stress accelerato (AST) a causa della corrosione del supporto di carbone: questa variazione potrebbe portare a una valutazione errata della durabilità del catalizzatore. I valori di area del picco H_{de} al di sopra della *double-layer baseline* rimangono significativamente più bassi rispetto ai valori corrispondenti del picco H_{ad} al di sotto della *double-layer baseline* durante l'intero ciclo di stress. Pertanto, va tenuto presente, anche in questo lavoro di tesi, che i valori di ECSA calcolati utilizzando le aree del picco H_{de} sono sottostimati durante i cicli di stress, portando apparentemente a una durata inferiore rispetto ai valori corrispondenti quando vengono utilizzate le aree del picco H_{ad} . Si ottiene inoltre che in tutti i casi, $H_{ad}^{Pt/C}$ è più vicino e sovrapponibile a H_{ad}^{Net} rispetto che $H_{de}^{Pt/C}$ con H_{de}^{Net} , e questo conferma la necessità di utilizzo della *baseline* nel calcolo dell'ECSA attraverso l'area di desorbimento dell'idrogeno [42].

Le dimensioni dell'area esposta sono piuttosto ridotte, di conseguenza, quando la tecnica di *spray coating* viene utilizzata per applicare l'*ink* catalitico, è piuttosto difficile controllare la quantità assoluta di catalizzatore depositato. Anche per questo è necessaria una curva di calibrazione (*baseline*) per determinare con precisione l'ECSA [24]. Anche a causa del carbone ad elevata area superficiale utilizzato nelle polveri catalitiche, non dovrebbe essere considerata la *baseline* orizzontale per l'integrazione, ma piuttosto una *baseline* leggermente inclinata seguendo la regione del doppio strato o la forma del CV [23].

La carica di desorbimento dell'idrogeno è stata integrata e il valore convenzionale di $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ per le superfici di Pt è stato utilizzato per calcolare l'ECSA [29].

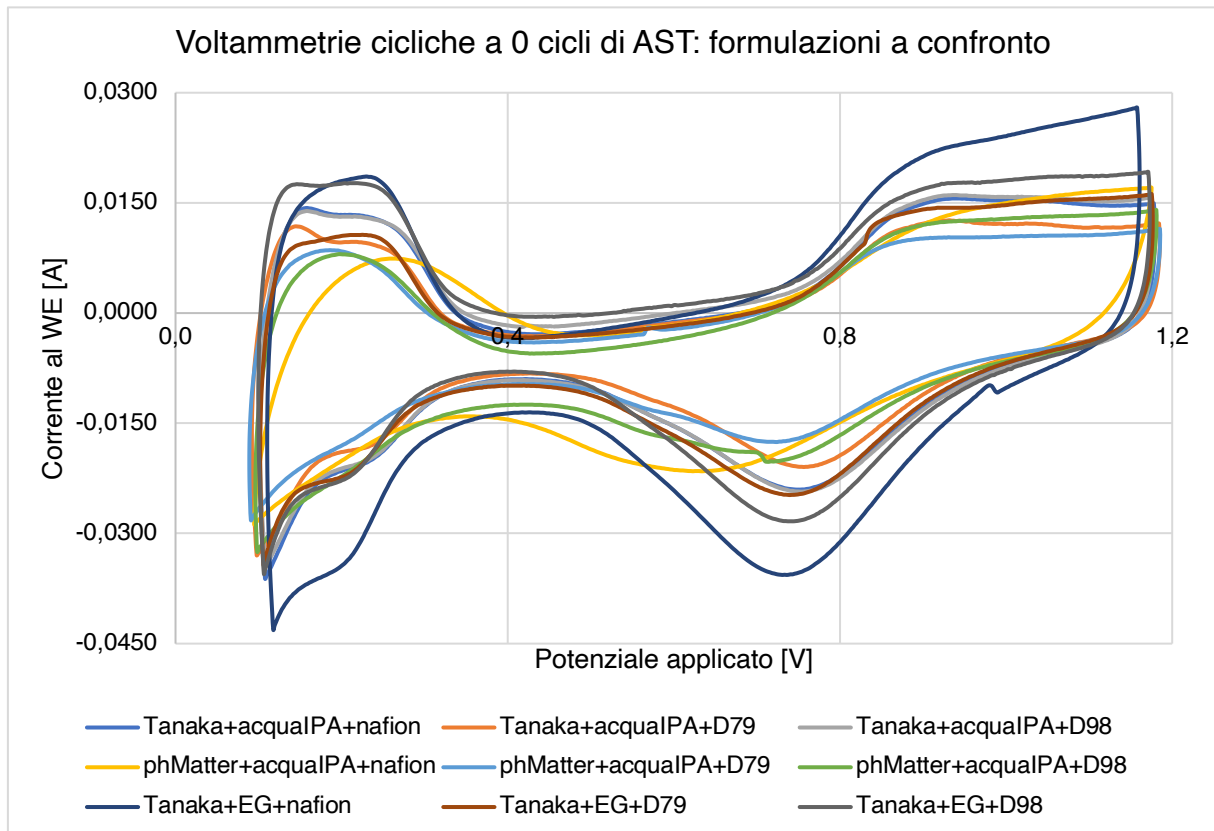


Figura 6.2: Curve delle voltammetrie cicliche con scan rate 50 mV/s a 0 cicli di AST di tutte le prime prove dei campioni.

In Figura 6.2 notiamo la classica forma a farfalla del voltammogramma ciclico del platino, e come a 0 cicli sia più accentuata per le formulazioni con Tanaka+EG+Nafion e D98, e poi per Tanaka+acqualPA+Nafion e D98, che sono praticamente sovrapposte.

Grazie al software Origin, per ogni voltammogramma ciclico a $scan \text{ rate } 50 \text{ mV s}^{-1}$ di ogni formulazione si è calcolata la baseline ottimale, e si è ricavata l'area sottesa al picco di desorbimento dell'idrogeno, che corrisponde alla somma dell'area azzurra e gialla in Figura 6.1.

Successivamente si è calcolata la carica di desorbimento dell'idrogeno secondo la seguente formula:

$$Q_{H,des}[C] = \frac{\int i dE}{\nu}$$

Dove ν corrisponde alla velocità di scansione valutata, $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Come vediamo nella seguente equazione, la carica di desorbimento serve al calcolo dell'ECSA insieme alla carica superficiale di $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ (espresso in $0,00021 \text{ C cm}^{-2}$

di Pt) per Pt policristallino, al carico di platino L_{Pt} ottenuto nel paragrafo 5.2 e riportato in Tabella 5.7 e all'area geometrica esposta in semicella all'elettrolita, A_g , equivalente a 3 cm². Le ECSA ottenute sono riportate in Tabella 6.3.

$$ECSA \left[\frac{m^2}{g_{Pt}} \right] = \frac{Q_{H,des} [C]}{0,00021 \left[\frac{C}{cm^2_{Pt}} \right] \cdot L_{Pt} \left[\frac{mg_{Pt}}{cm^2} \right] \cdot A_g [cm^2]} \cdot 10^{-1}$$

ECSA media delle due prove [m ² g _{Pt} ⁻¹]		0 cicli	5000 cicli	10000 cicli	15000 cicli
Tanaka + acqua e IPA	Nafion	46,51	39,84	33,29	27,92
	D79	45,54	39,98	33,42	26,99
	D98	50,74	44,62	37,93	32,64
pHMeter + acqua e IPA	Nafion	34,85	41,99	32,04	9,71
	D79	50,63	44,39	30,22	4,67
	D98	44,44	44,00	26,65	4,28
Tanaka + EG	Nafion	37,41	27,20	16,41	6,32
	D79	35,56	23,67	6,44	1,20
	D98	36,67	25,16	15,52	4,45

Tabella 6.2: ECSA media calcolata dalle due prove eseguite per ogni formulazione, iniziale a 0 cicli, dopo 5000, dopo 10000 e dopo 15000 cicli di AST.

Dalla Tabella 6.2 risulta che inizialmente, a 0 cicli, l'ECSA maggiore la ha la formulazione con Tanaka+acquaIPA, con la più elevata in assoluto con lo ionomero D98, seguita a poca distanza da quella con pHMeter+acquaIPA e ionomero D79, determinando quindi una maggiore area elettrochimicamente attività di questi due campioni.

6.2 Calcolo di attività specifica e massica

Le attività massica e specifica superficiale sono parametri utili alla valutazione delle performance di un elettrocatalizzatore, in particolare in reazioni come la ORR.

L'attività massica è la densità di corrente generata dal catalizzatore per unità di massa. Riflette l'efficienza del catalizzatore rispetto alle sue quantità, molto utile nel caso del platino, in cui la quantità è limitata dal costo importante. Un'elevata attività massica indica che il catalizzatore è in grado di generare una corrente significativa utilizzando una quantità relativamente piccola di materiale.

Viene calcolata secondo la seguente formula:

$$I_m \left[\frac{mA}{mg_{Pt}} \right] = \frac{I[mA]}{A_g[cm^2] \cdot L_{Pt} \left[\frac{mg_{Pt}}{cm^2} \right]}$$

Dove:

- I è la densità di corrente a un dato potenziale imposto (0,80 V, 0,85 V, 0,90 V) ricavata dalla *potentiostatic staircase*;
- A_g l'area esposta in semicella all'elettrolita equivalente a 3 cm²;
- L_{Pt} il carico di platino ottenuto nel paragrafo 5.2 e riportato in Tabella 5.7.

L'attività specifica superficiale è la densità di corrente generata dal catalizzatore sulla sua area superficiale elettrocataliticamente attiva del platino. Fornisce una valutazione dell'efficienza del catalizzatore in relazione alla sua superficie attiva. Una buona attività specifica indica che il catalizzatore è in grado di generare una corrente significativa utilizzando la sua superficie attiva, questo è importante in questo caso data l'importanza che la superficie attiva del platino ha nel processo di catalisi.

Viene calcolata secondo la seguente formula:

$$I_s \left[\frac{\mu A}{cm^2_{Pt}} \right] = \frac{I[mA]}{\frac{Q_{H,des}[C]}{0,00021 \left[\frac{C}{cm^2_{Pt}} \right]}} \cdot 10^3$$

Dove:

- I è la densità di corrente a un dato potenziale imposto (0,80 V, 0,85 V, 0,90 V) ricavata dalla *potentiostatic staircase*;
- $Q_{H,des}[C]$ è la carica di desorbimento dell'idrogeno calcolata nel paragrafo 6.1;
- $0,00021 \left[\frac{C}{cm^2_{Pt}} \right]$ è carica superficiale per Pt policristallino.

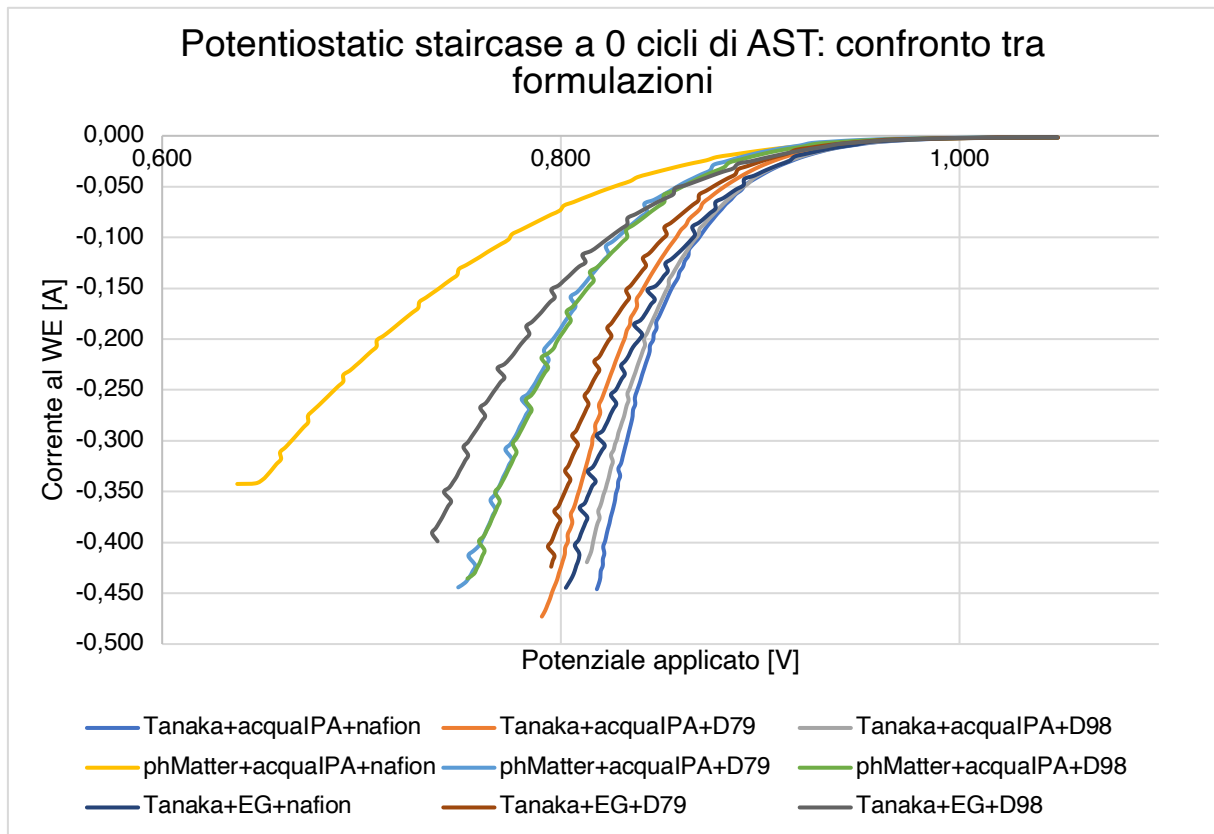


Figura 6.3: Curve di polarizzazione derivanti dalla potentiostatic staircase di ogni prima prova di ogni campione a 0 cicli di AST.

Le curve di polarizzazione in una PEMFC mostrano la relazione tra la densità di corrente e il potenziale elettrico della cella. Una pendenza maggiore della curva è influenzata sia da una minore resistenza ohmica nella cella che da una maggiore conducibilità ionica attraverso la membrana polimerica, e quindi una minore resistenza ionica. Una maggiore pendenza può indicare quindi una migliore efficienza energetica, la cella in grado di generare più corrente a un dato potenziale, il che è desiderabile per ottenere una potenza utile più elevata. Indica anche una risposta più rapida e migliore del sistema alle variazioni di potenza richieste. Dalla Figura 6.3 si conferma l'attività più elevata, tramite la pendenza maggiore a 0 cicli, dei campioni con Tanaka+acqualPA con il Nafion e con il D98, e del Tanaka+EG+Nafion.

Dai voltammogrammi derivati dalle prove di *potentiostatic staircase*, la regione di interesse per lo studio della ORR è quella a controllo misto cinetico-diffusivo che si trova tra 0,75 V e 1,00 V, in questa si sono valutate quindi attività superficiale e massica a 0,85 V e a 0,9 V, riportate in Tabella 6.3 e Tabella 6.4.

Attività massica media I_m [mA/mgPt]			0 cicli	5000 cicli	10000 cicli	15000 cicli
Tanaka+acqualPA	0,85 [V]	Nafion	228,24	205,40	166,14	109,58
		D79	179,75	160,33	135,43	91,72
		D98	246,97	219,38	180,01	113,76
	0,90 [V]	Nafion	50,92	46,40	40,77	31,74
		D79	44,69	42,33	38,16	29,26
		D98	55,35	51,18	44,83	35,10
Attività massica media I_m [mA/mgPt]			0 cicli	5000 cicli	10000 cicli	15000 cicli
phMatter+acqualPA	0,85 [V]	Nafion	33,08	174,00	88,66	14,11
		D79	106,90	162,14	75,01	16,60
		D98	95,33	151,29	52,63	12,20
	0,90 [V]	Nafion	14,26	39,61	29,14	7,74
		D79	30,90	40,37	25,58	9,09
		D98	27,19	35,64	20,83	7,14
Attività massica media I_m [mA/mgPt]			0 cicli	5000 cicli	10000 cicli	15000 cicli
Tanaka+EG	0,85 [V]	Nafion	121,57	99,90	43,48	12,56
		D79	111,66	55,43	13,23	7,48
		D98	54,46	46,94	27,95	11,64
	0,90 [V]	Nafion	29,23	26,69	15,13	6,14
		D79	28,74	16,89	6,82	4,60
		D98	20,06	17,19	11,73	6,03

Tabella 6.3: Attività massica media delle due prove per ogni campione a 0,80, 0,85 e 0,90 V per ogni livello di AST.

Attività superficiale media I_s [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]			0 cicli	5000 cicli	10000 cicli	15000 cicli
Tanaka+acqualPA	0,85 [V]	Nafion	491,89	516,24	499,01	393,17
		D79	394,75	401,19	405,82	340,63
		D98	485,24	489,43	468,34	342,31
	0,90 [V]	Nafion	109,70	116,60	122,47	113,81
		D79	98,15	105,93	114,42	108,68
		D98	108,91	114,59	117,75	106,71
Attività superficiale media I_s [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]			0 cicli	5000 cicli	10000 cicli	15000 cicli
phMatter+acqualPA	0,85 [V]	Nafion	95,85	414,09	277,39	146,21
		D79	211,16	365,40	248,57	355,60
		D98	217,02	344,25	197,66	346,45
	0,90 [V]	Nafion	41,25	94,53	91,12	80,39
		D79	61,05	90,94	84,85	194,47
		D98	62,44	80,95	78,22	204,91
Attività superficiale media I_s [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]			0 cicli	5000 cicli	10000 cicli	15000 cicli
Tanaka+EG	0,85 [V]	Nafion	326,73	369,54	261,20	198,80
		D79	313,82	234,41	207,42	116,27
		D98	148,30	186,71	180,03	261,68

	0,90 [V]	Nafion	78,32	98,45	93,27	97,71
		D79	80,81	71,51	107,58	498,09
		D98	54,70	68,32	75,56	135,68

Tabella 6.4: Attività specifica media delle due prove per ogni campione a 0,80, 0,85 e 0,90 V per ogni livello di AST.

A 0 cicli le formulazioni contenenti il Tanaka hanno attività specifica e massica più elevata, e tra le due la migliore è quella con solvente acqua e IPA che sembra funzionare bene abbastanza similmente con Nafion e D98.

Per la Tanaka con EG invece hanno attività più elevate le formulazioni con Nafion e D79.

Le formulazioni con phMatter e acqua e IPA a 0 cicli hanno attività nettamente inferiori a quelle con il Tanaka (inferiori di un ordine di grandezza), e per loro gli ionomeri che funzionano meglio a 0 cicli sembrano essere D79 e D98. Recuperano lo scarto di un ordine di grandezza a 5000 cicli di AST, come servissero per attivarsi. Inoltre, lo ionomero migliore dopo quest'attivazione cambia e diventa il Nafion.

6.3 Stabilità elettrochimica

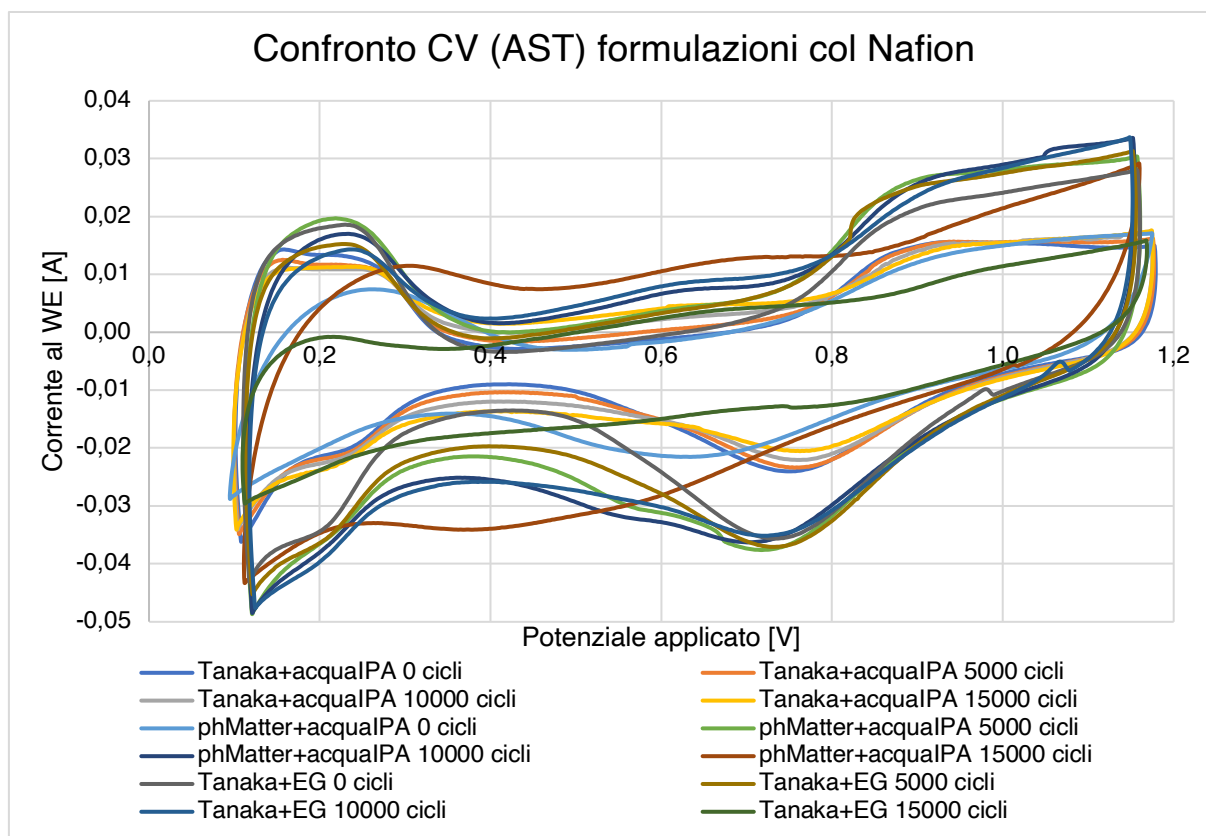


Figura 6.4: Voltammetrie cicliche dei test AST di tutte le formulazioni contenenti ionomero Nafion a confronto.

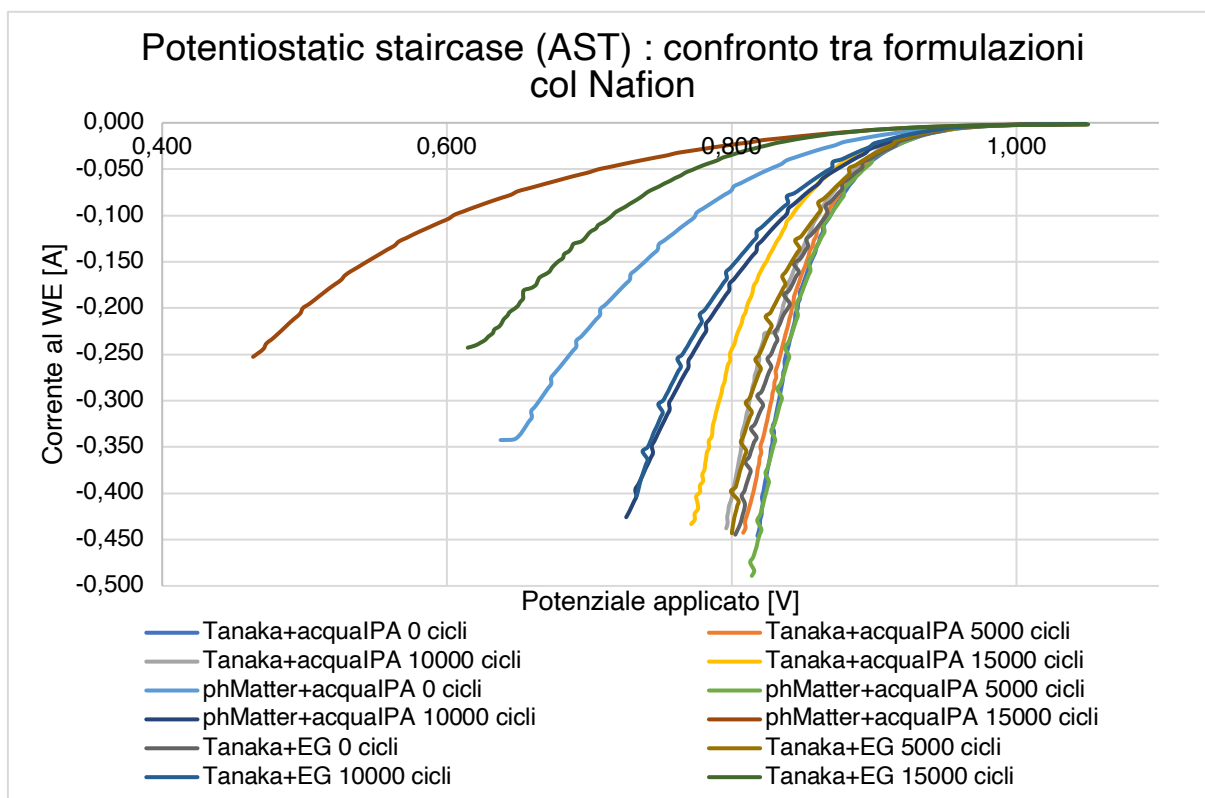


Figura 6.5: Potentiostatic staircase dei test AST di tutte le formulazioni contenenti ionomero Nafion a confronto.

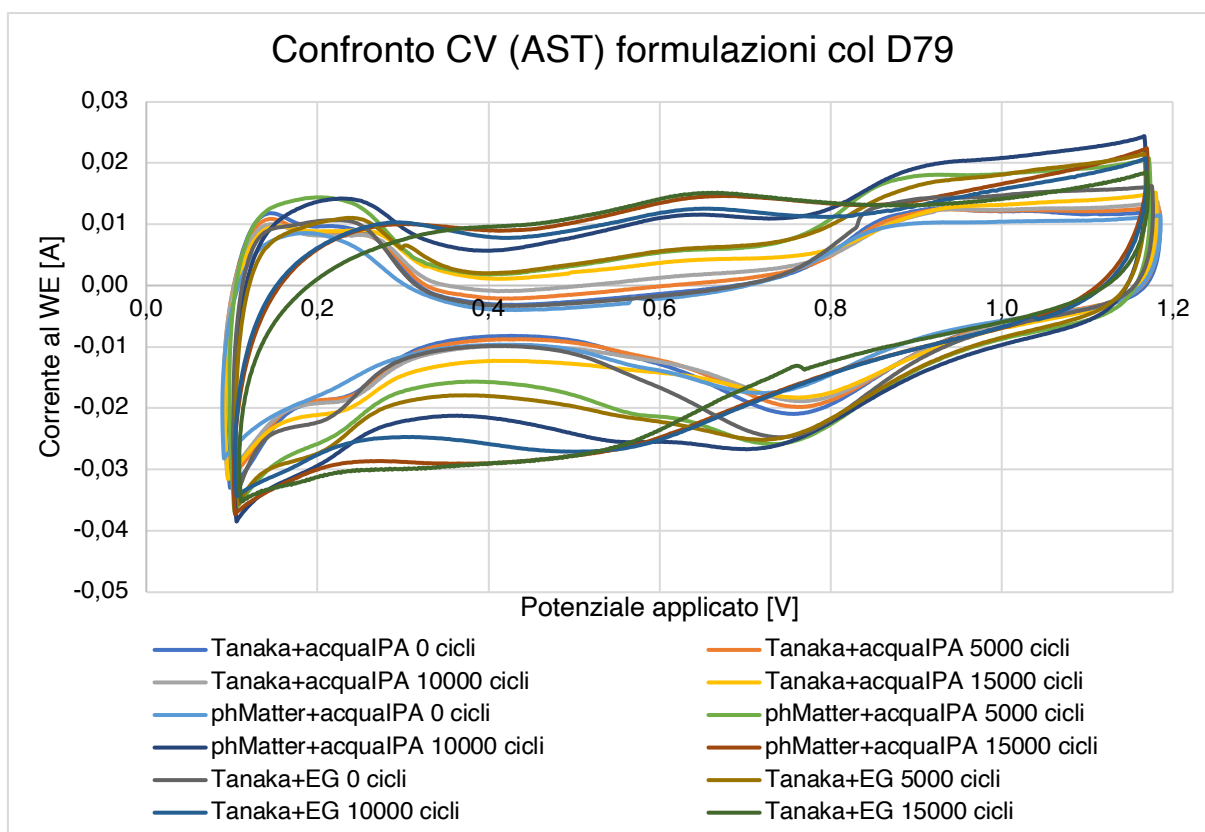


Figura 6.6: Voltammetrie cicliche dei test AST di tutte le formulazioni contenenti ionomero D79 a confronto.

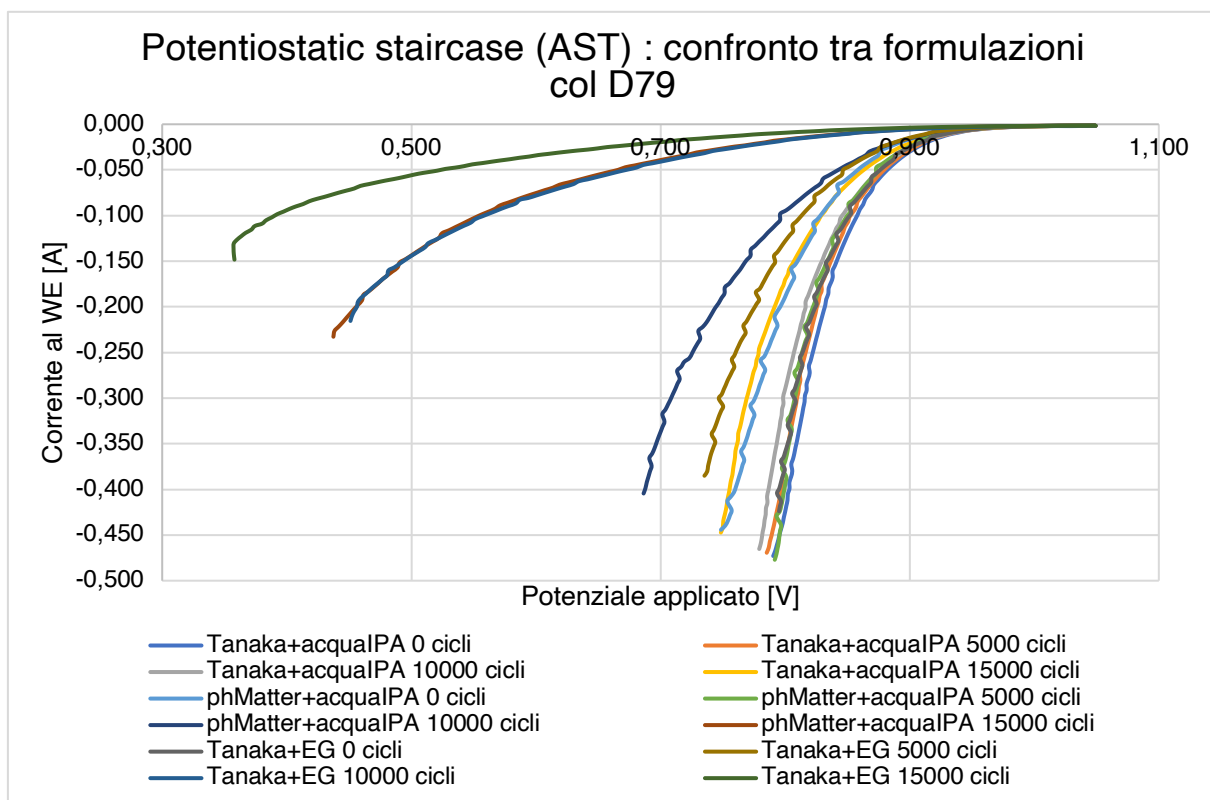


Figura 6.7: Potentiostatic staircase dei test AST di tutte le formulazioni contenenti ionomero D79 a confronto.

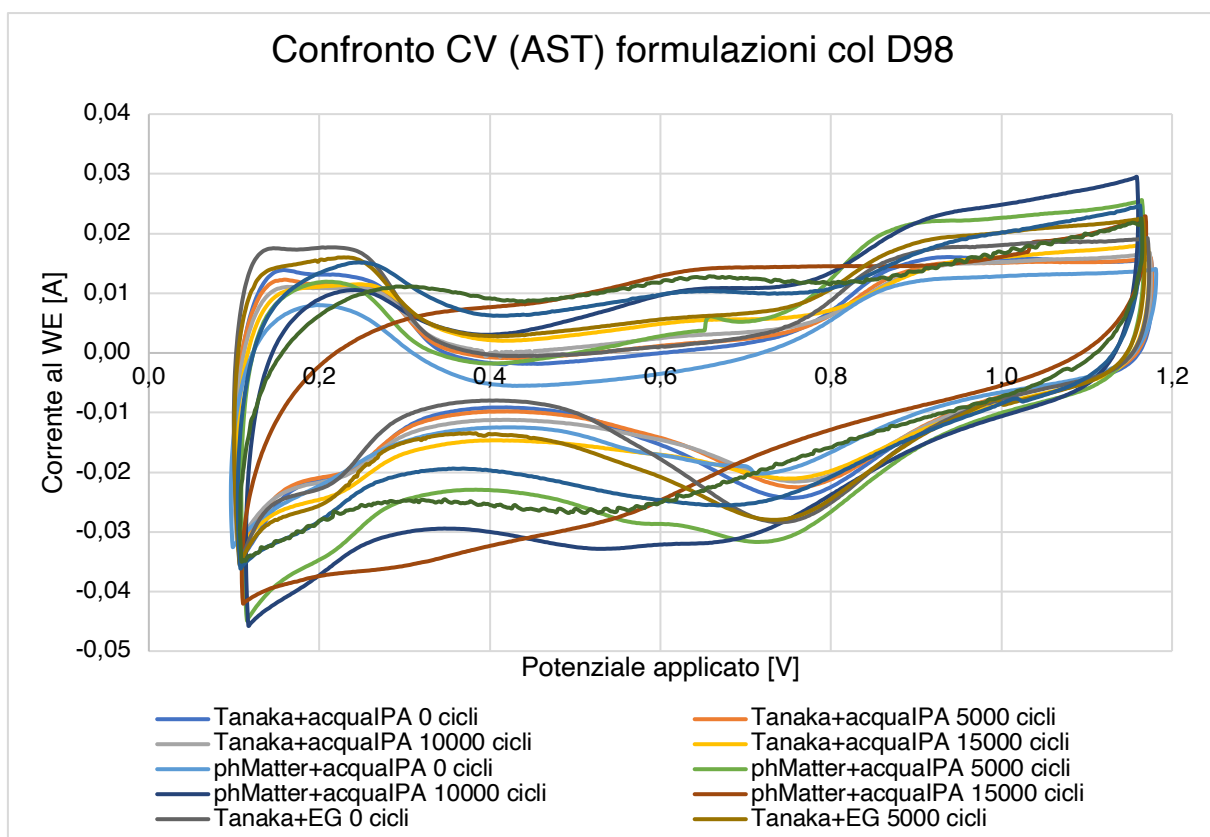


Figura 6.8: Voltammetrie cicliche dei test AST di tutte le formulazioni contenenti ionomero D98 a confronto.

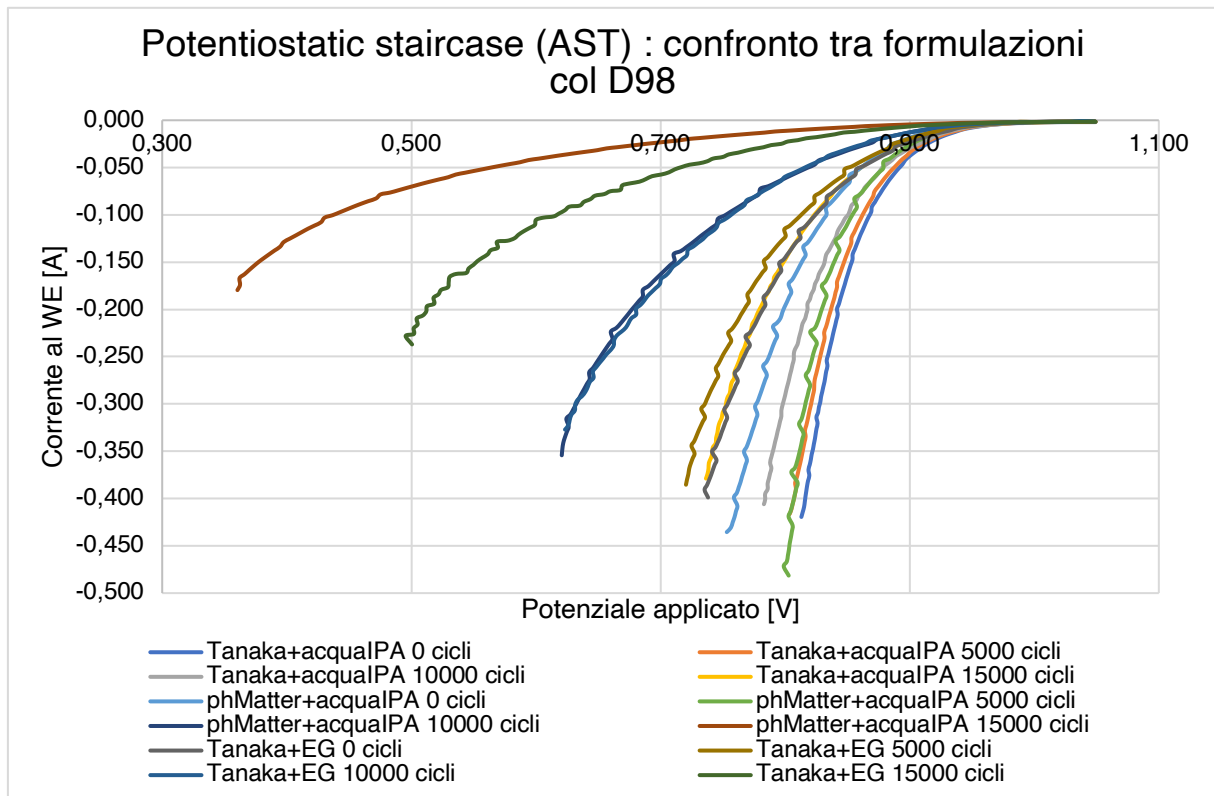


Figura 6.9: Potentiostatic staircase dei test AST di tutte le formulazioni contenenti ionomero D98 a confronto.

Sono riportate in Figura 6.4 le voltammetrie cicliche di tutte le formulazioni contenenti Nafion, in Figura 6.6 quelle relative alle formulazioni contenenti D79, e in Figura 6.7 quelle relative alle formulazioni con D98.

In Figura 6.5, dalla staircase delle formulazioni con Nafion, la pendenza maggiore la hanno in egual misura, totalmente sovrapposte, la formulazione con Tanaka+acqualPA a 0 cicli, e quella con phMatter+acqualPA a 5000 cicli, dopo la fase di attivazione supposta, che le permette di aumentare notevolmente la sua pendenza da 0 cicli a 5000 cicli. Si deteriora poi notevolmente già a 10000 cicli, per arrivare a essere ultima in termini di pendenza a 15000 cicli, con la perdita di attività maggiore. La perdita di pendenza della formulazione con Tanaka+acqualPA all'avanzare dell'AST è graduale, lineare e minima. L'andamento di queste due formulazioni viene confermato similmente dalle curve di polarizzazione con ionomero D79 in Figura 6.7 e da quelle con ionomero D98 in Figura 6.9.

La formulazione Tanaka+EG parte a 0 cicli con una pendenza simile a quella di Tanaka+acqualPA a 5000 cicli, per poi diminuire di poco a 5000 cicli, e decadere notevolmente a 15000 cicli. Anche il suo andamento viene confermato per il D98 in Figura 6.9, dove però la pendenza è peggiore già a 0 cicli. Per il D79 in Figura 6.7, dove le performance iniziali sono simili al Nafion, ha un peggioramento maggiore con l'avanzare dell'AST, tanto da risultare la peggiore in assoluto a 15000 cicli.

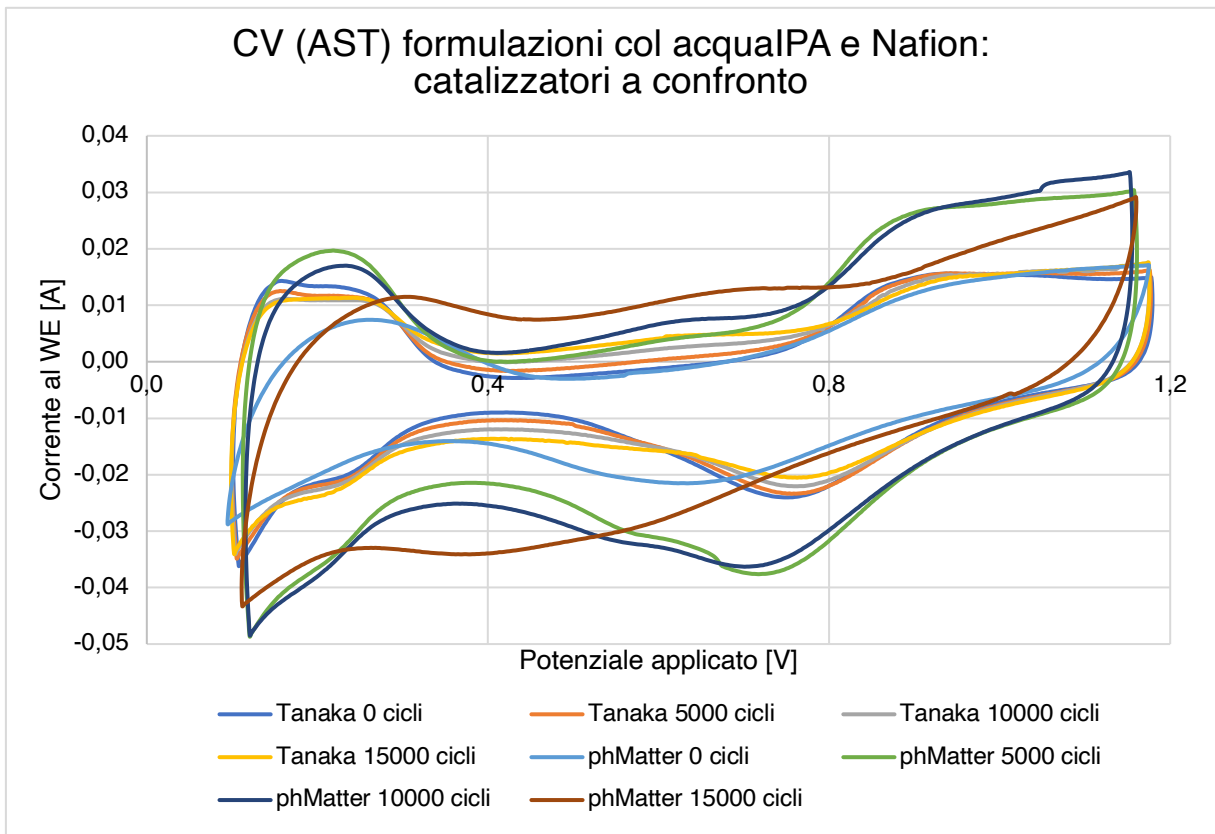


Figura 6.10: Voltammetrie cicliche dei test AST delle formulazioni contenenti acqualPA e Nafion per confrontare i catalizzatori.

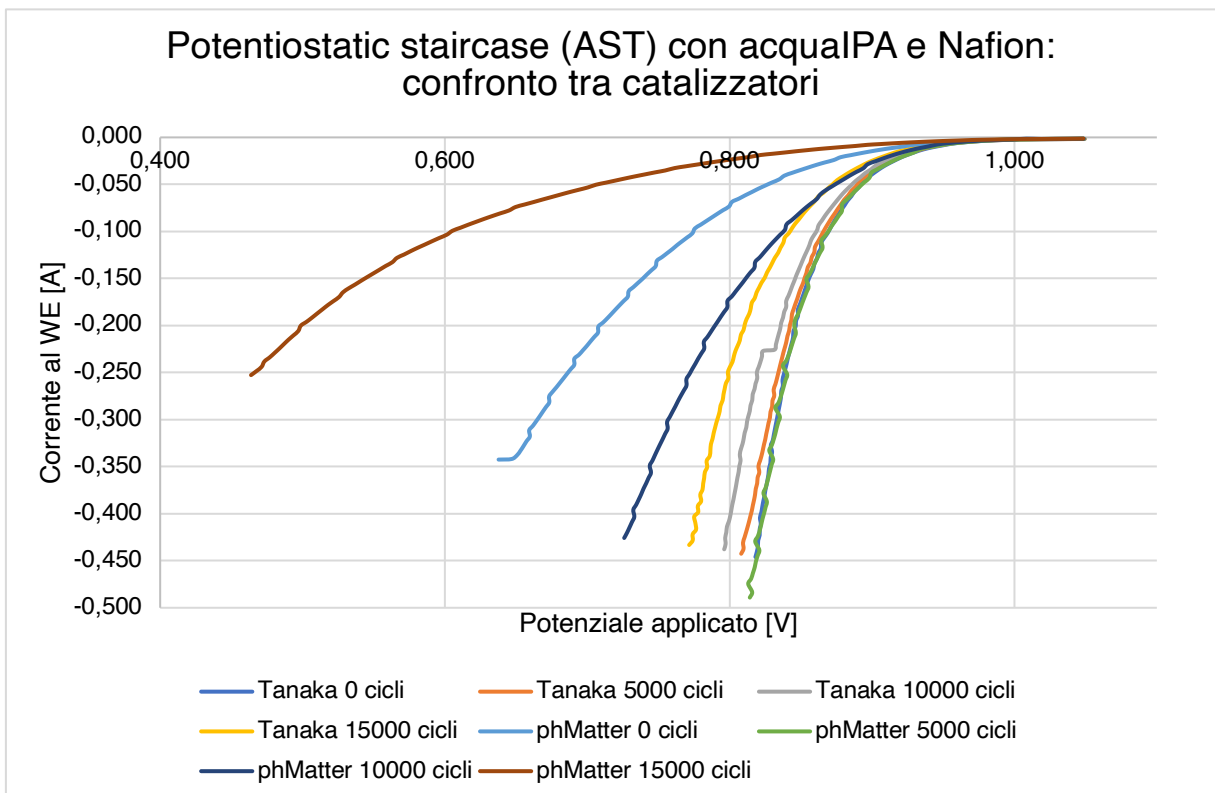


Figura 6.11: Potentiostatic staircase dei test AST delle formulazioni contenenti acqualPA e Nafion per confrontare i catalizzatori.

Nella Figura 6.10 viene mostrato il voltammogramma ciclico delle formulazioni con acqualPA e Nafion e in Figura 6.11 le loro staircase, per poter fare un confronto tra le performance alla resistenza agli AST, quindi della durabilità, dei due catalizzatori Tanaka e phMatter. La migliori, sovrapposte, risultano essere Tanaka a 0 cicli e phMatter a 5000 cicli. La formulazione con Tanaka risulta avere una stabilità molto maggiore della formulazione con phMatter, che dopo il notevole recupero iniziale da 0 a 5000 cicli, però decade vertiginosamente già a 10000, distaccando i 10000 cicli del Tanaka, raggiungendo le performance peggiori del grafico a 15000.

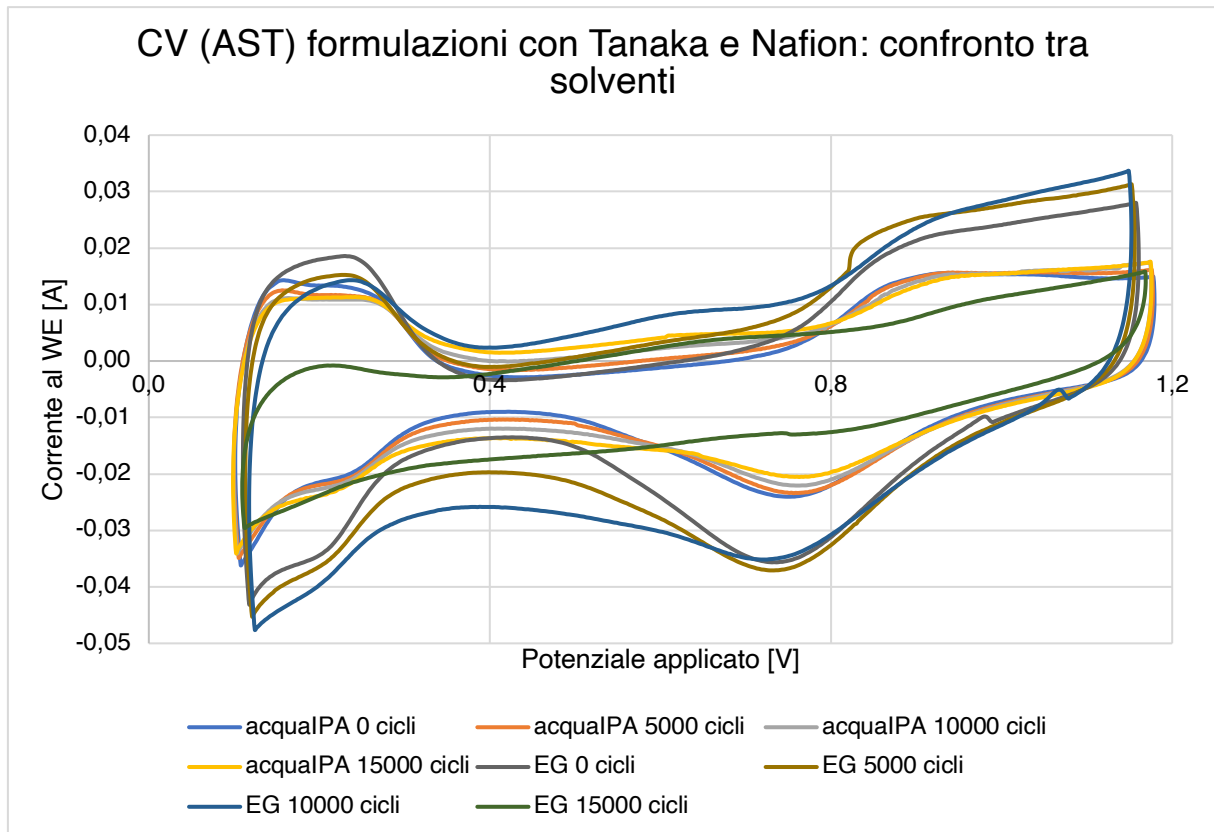


Figura 6.12: Voltammetrie cicliche dei test AST delle formulazioni contenenti Tanaka e Nafion per confrontare i solventi.

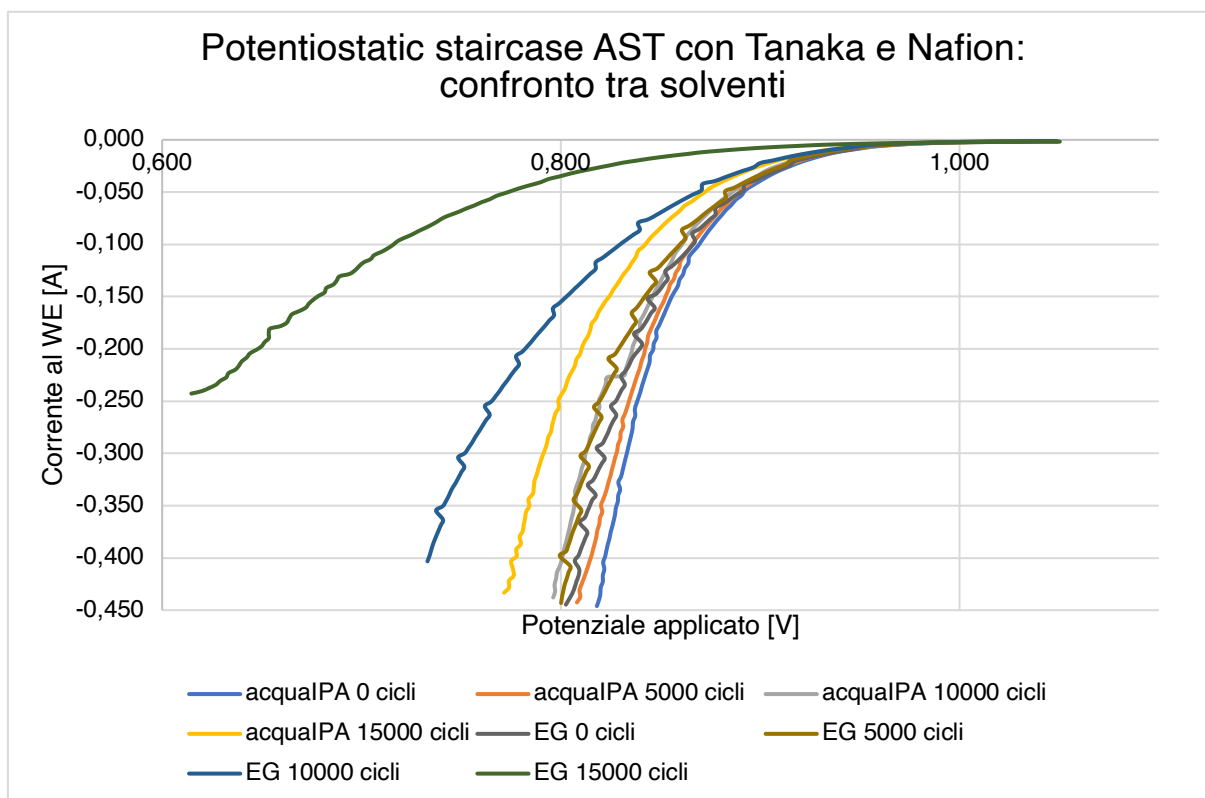


Figura 6.13: Voltammetrie cicliche dei test AST delle formulazioni contenenti Tanaka e Nafion per confrontare i solventi.

In Figura 6.12 e in Figura 6.13 si fa il confronto tra l'influenza sulle prestazioni dei solventi usati nella formulazione dell'*ink*. Prendendo in considerazione le formulazioni a parità di catalizzatore e ionomero, Tanaka e Nafion, si può evidenziare l'influenza che i due solventi hanno sul CL. La formulazione con acqualPA è più attiva da subito e la sua pendenza nella staircase peggiora molto meno con l'avanzare dell'AST. La formulazione con EG ha delle performance inferiori ma paragonabili, risultando non troppo lontana da acqualPA a 0 e 5000 cicli, peggiorando maggiormente a 10000 e a 15000 cicli. L'influenza del solvente EG sul CL lo rende quindi leggermente meno attivo, ma decisamente meno stabile rispetto all'influenza che ha il solvente acqualPA.

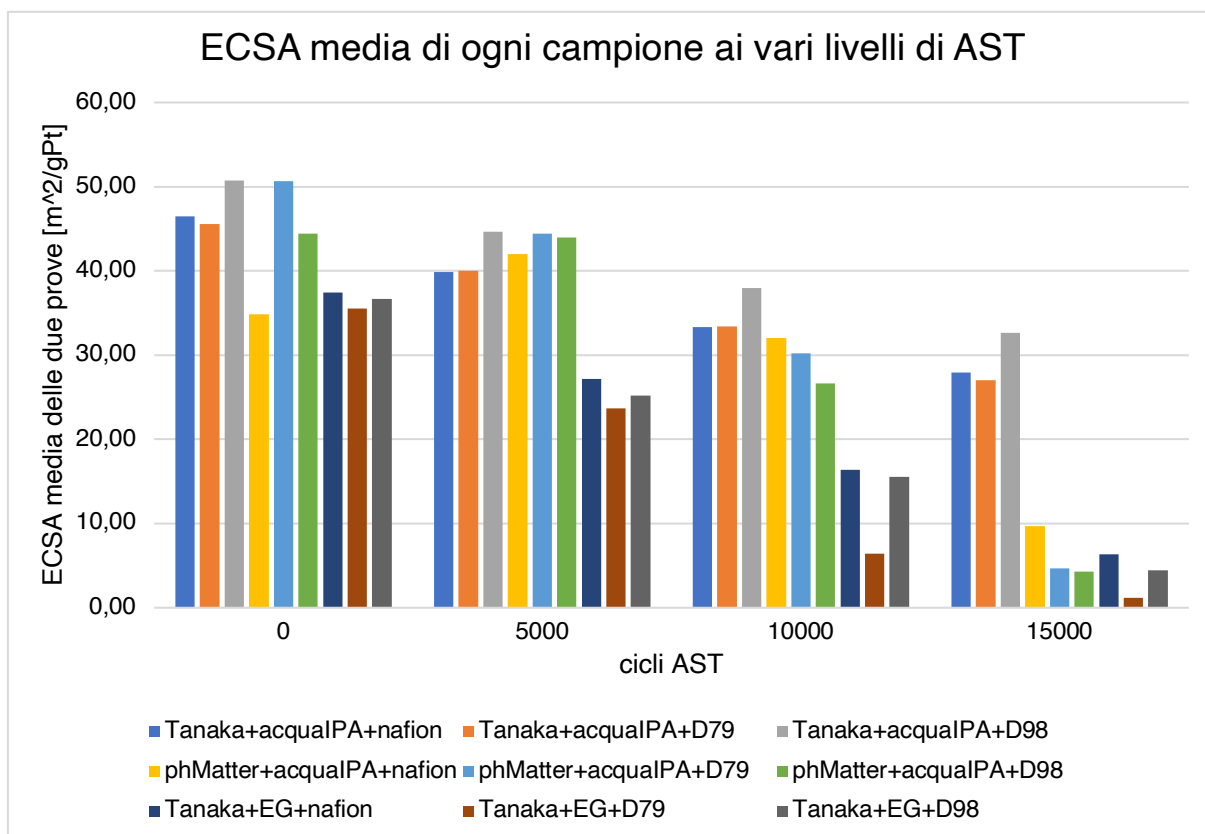


Figura 6.14: Confronto tra i valori di ECSA mediati tra le due prove di ogni campione a ogni livello di AST.

Dall'istogramma in Figura 6.14 si può notare che le due formulazioni con ECSA più elevata a 0 cicli sono Tanaka+acqualPA+D98 e phMatter+acqualPA+D79, delle due la prima resiste meglio ad AST.

Da una prima analisi sembrerebbe che per Tanaka+acqualPA lo ionomero migliore sia proprio il D98, per phMatter+acqualPA il D79, anche se resiste peggio a AST facendosi superare dal Nafion. Mentre per Tanaka+EG lo ionomero migliore risulta essere il Nafion.

Il catalizzatore Tanaka arriva ad ECSA più elevate con acqualPA piuttosto che con EG, mentre il solvente acqualPA predilige il catalizzatore Tanaka al phMatter.

In generale le formulazioni con acqualPA hanno portato ad ECSA decisamente più elevate rispetto a quelle con EG, e l'ECSA delle formulazioni con Tanaka+acqualPA ha resistito complessivamente meglio all'AST rispetto a quelle phMatter+acqualPA. Sia phMatter+acqualPA che Tanaka+EG hanno subito una diminuzione dell'ECSA molto più importante durante l'AST rispetto alla formulazione Tanaka+acqualPA.

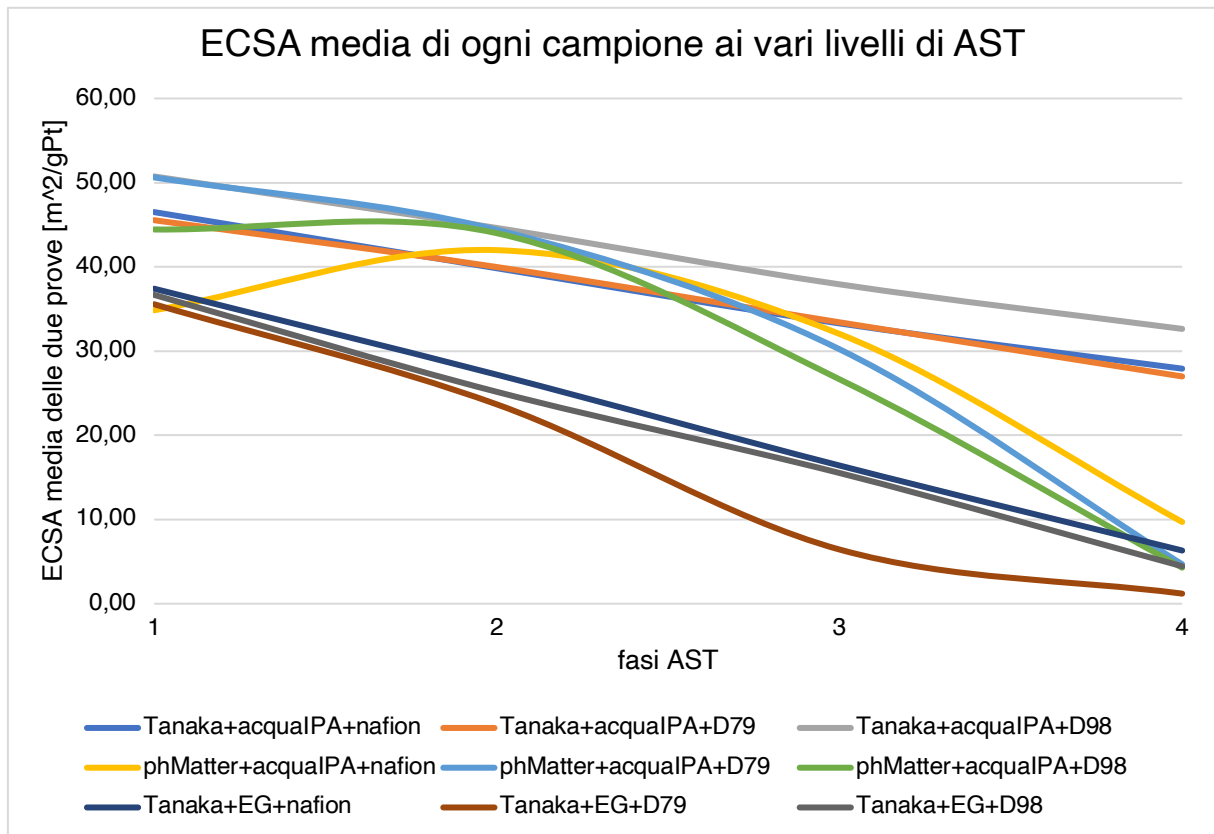


Figura 6.15: ECSA media tra le due prove di ogni campione durante lo svolgimento dell'AST.

Dal grafico in Figura 6.15 si può studiare l'andamento dell'ECSA durante i test AST. Le formulazioni con Tanaka+acqualPA sono le migliori a 0 cicli (1 sull'asse delle ascisse), con quella con ionomero D98 con ECSA migliore in assoluto, e pendenza minore nell'avanzare dell'AST.

Per le formulazioni con phMatter+acqualPA di nota anche qua l'andamento non lineare, diverso dalle altre formulazioni, di recupero a 5000 cicli soprattutto per quelle con Nafion e D98. Quella phMatter+acqualPA+D79 parte con ECSA a pari livello della Tanaka+acqualPA+D98, per poi diminuire molto di più e più velocemente.

Si nota il distacco in termini di valori più bassi di ECSA per le formulazioni con Tanaka+EG, in cui quelle degli ionomeri Nafion e D98 sono molto simile, mentre quella con D79 risulta la peggiore sia in termini di ECSA iniziale e di peggioramento nella stabilità sottoposta ad AST.

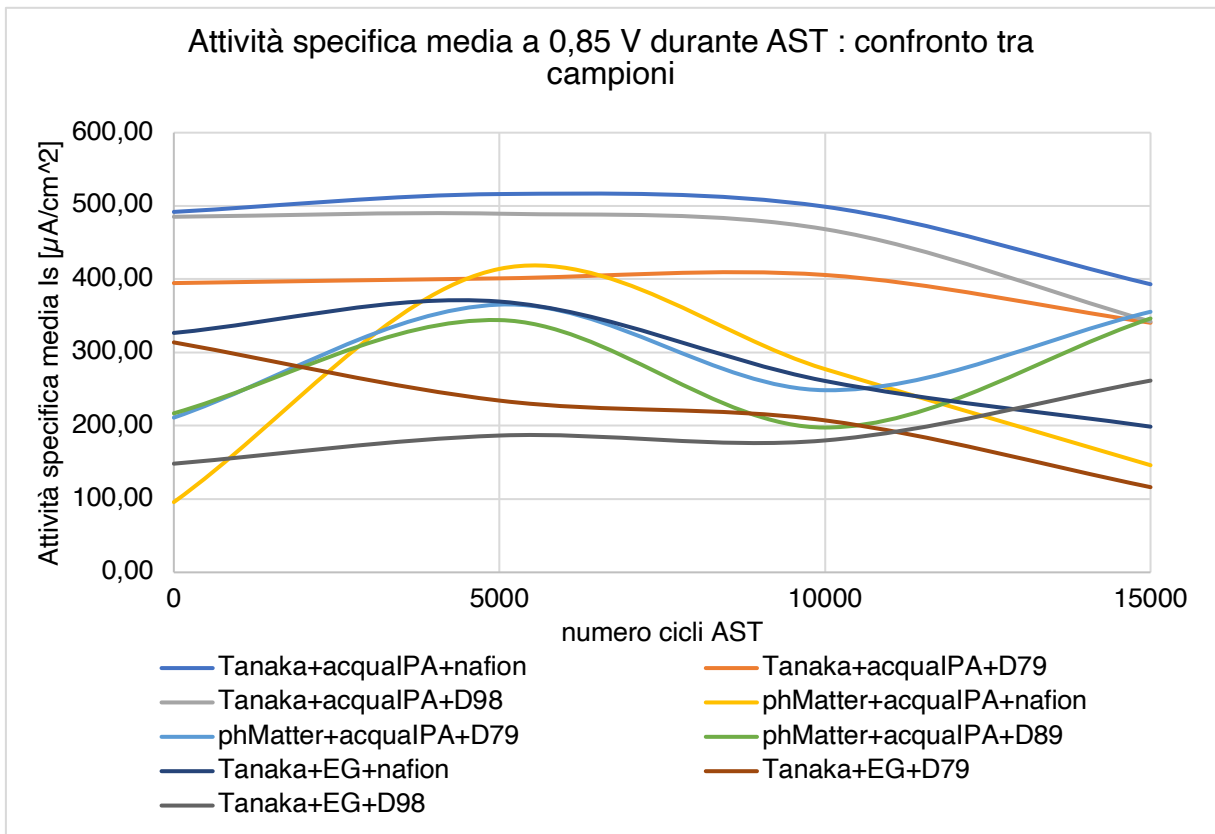


Figura 6.16: Attività specifica media tra le due prove di ogni campione a 0,85 V durante lo svolgimento dell'AST.

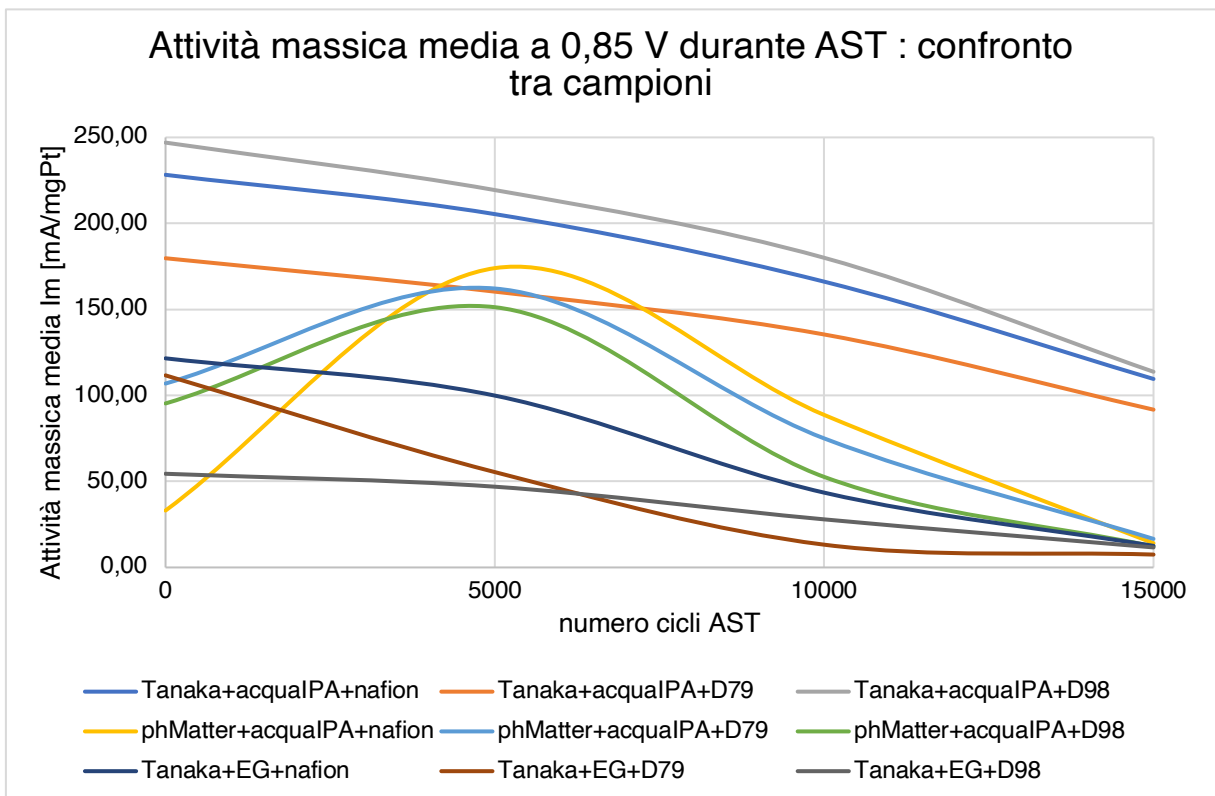


Figura 6.17: Attività massica media tra le due prove di ogni campione a 0,85 V durante lo svolgimento dell'AST.

Dai grafici 6.16 e 6.17 notiamo che attività massica e specifica delle nove formulazioni durante AST variano abbastanza similmente, con alcune variazioni nella pendenza. Le formulazioni con Tanaka+acquaIPA primeggiano, l'attività specifica maggiore la ha la formulazione col Nafion, mentre l'attività massica maggiore quella con il D98.

Le attività massiche hanno pendenze maggiori delle specifiche, questo è sicuramente dovuto al degradamento del catalizzatore in termini di perdita massica, in particolare per quanto riguarda il carbone. Le attività specifiche delle formulazioni invece resistono complessivamente bene ad AST.

Le formulazioni con phMatter+acquaIPA e con Tanaka+EG sono estremamente simili nel range di valori, partendo a 0 cicli e finendo a 15000 similmente, entrambe avendo come migliore la formulazione col Nafion.

Le formulazioni phMatter+acquaIPA anche qui partono svantaggiate a 0 cicli, attivandosi di molto a 5000 cicli e decrescendo abbastanza linearmente verso i 15000 cicli.

Per studiare meglio il decadimento sotto AST dei campioni si è calcolato il decadimento dell'ECDSA, dell'attività massica e dell'attività specifica, esprimendole in percentuale di decadimento sull'attività iniziale a 0 cicli secondo la formula:

$$\text{Decadimento \%} = \frac{\text{valore a 0 cicli} - \text{valore a n cicli}}{\text{valore a 0 cicli}} \cdot 100$$

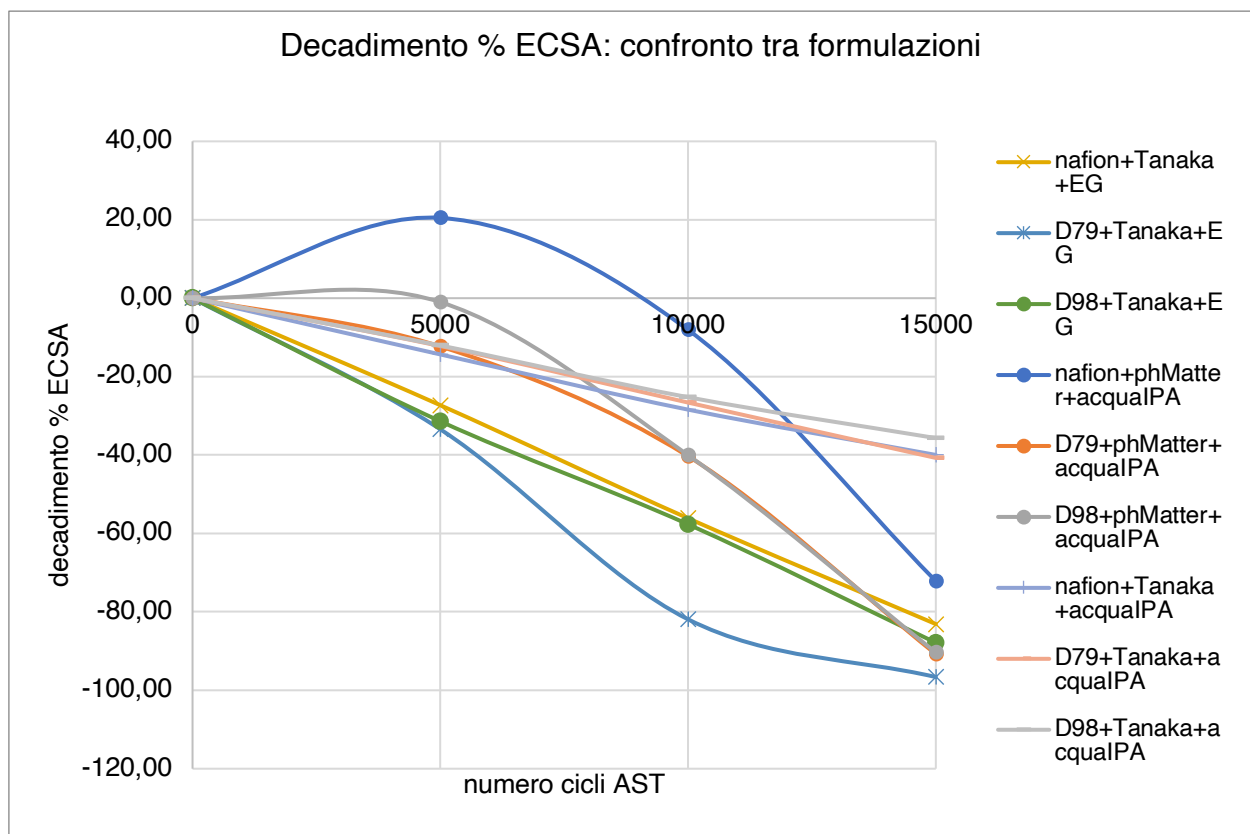


Figura 6.18: Decadimento dell'ECDSA media di ogni campione, sottoposto ad AST.

L'ECSA delle formulazioni con Tanaka+acquaIPA decadono poco, fino al massimo a perdere il 40% a 15000 cicli, e linearmente; quelle Tanaka+EG decadono molto di più, con oltre il 90% in meno a 15000 cicli; delle formulazioni phMatter+acquaIPA in questo grafico si nota bene l'andamento di crescita a 5000 cicli, e di decadimento rapido successivo, soprattutto per la formulazione con il Nafion.

Il decadimento di attività specifica e massica è stato valutato al potenziale imposto medio dell'area a controllo misto, ovvero 0,85 V.

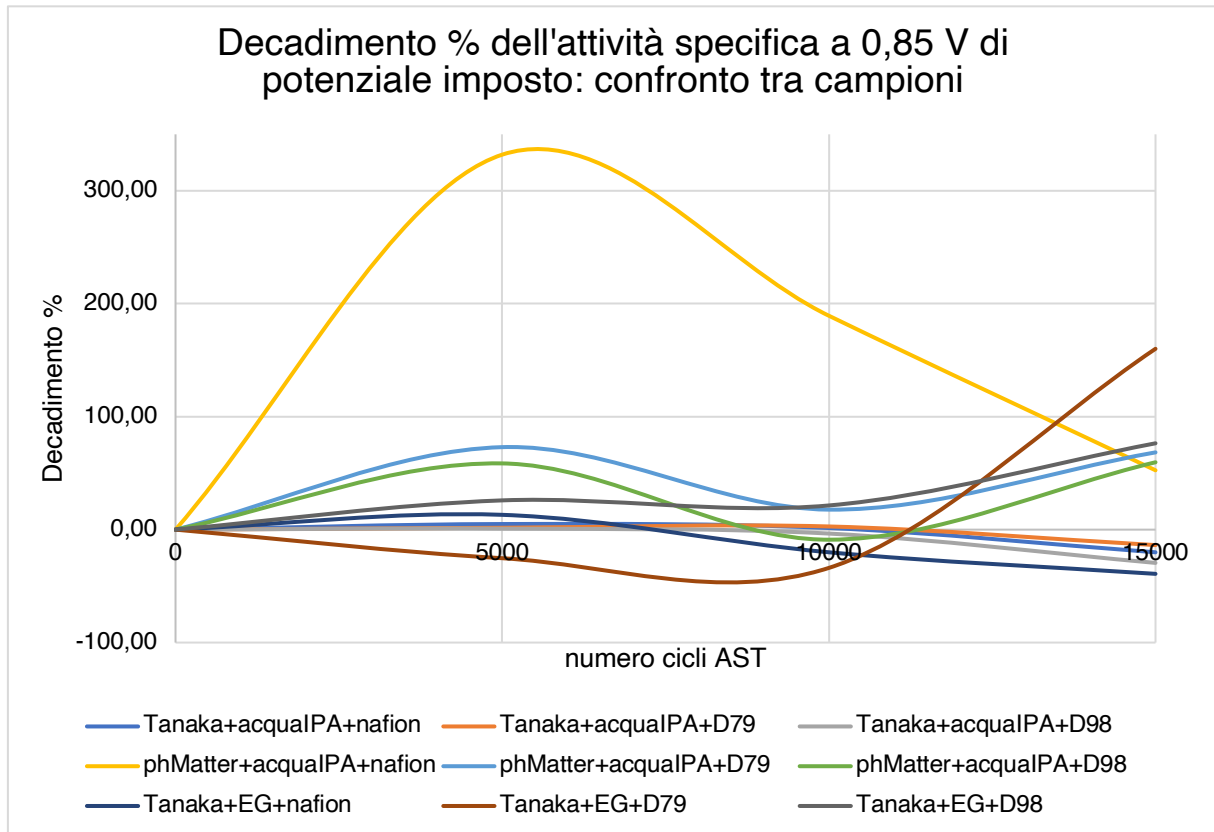


Figura 6.19: Decadimento percentuale dell'attività specifica a 0,85 V di ogni campione, sottoposto ad AST.

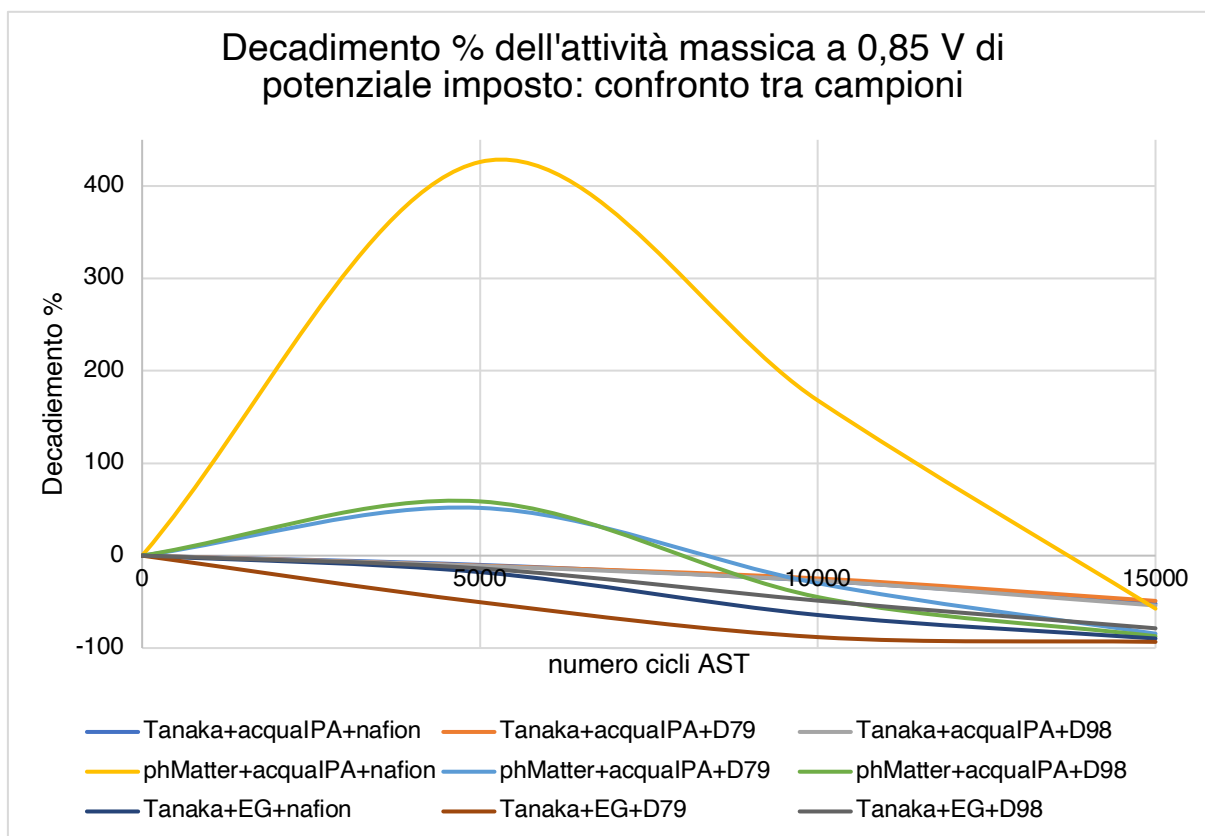


Figura 6.20: Decadimento percentuale dell'attività specifica a 0,85 V di ogni campione, sottoposto ad AST.

Come già visto precedentemente il decadimento ad AST delle attività non è impattante, quello dell'attività massica è maggiore di quello dell'attività specifica. Si nota anche qui l'attivazione a 5000 cicli delle formulazioni phMatter+acqualPA, il particolare in combinazione con il Nafion.

Ai fini della valutazione delle prestazioni per HDV, è utile confrontare ECSA e attività a quelli che vengono definiti Beginning Of Life (BOL) ed End Of Life (EOL).

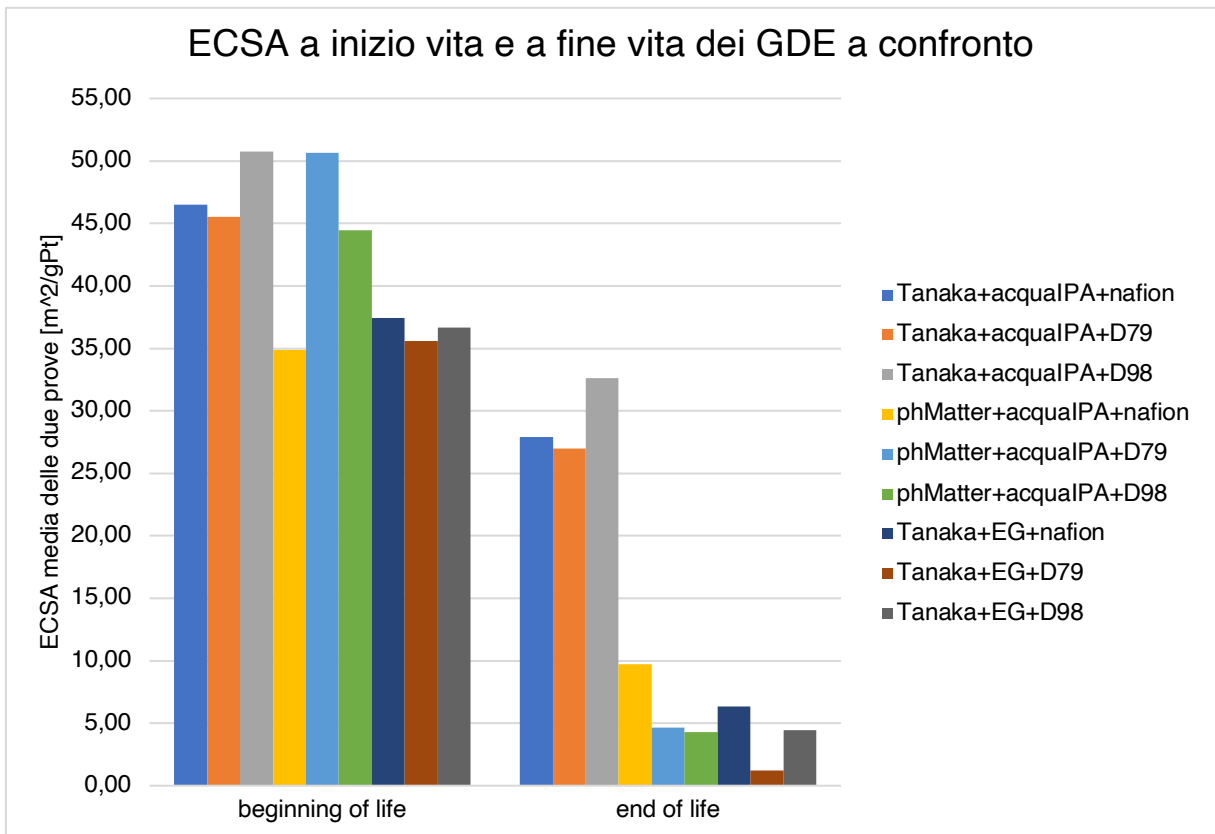


Figura 6.21: Valori dell'ECSA all'inizio del test AST (beginning of life) e alla fine (end of life).

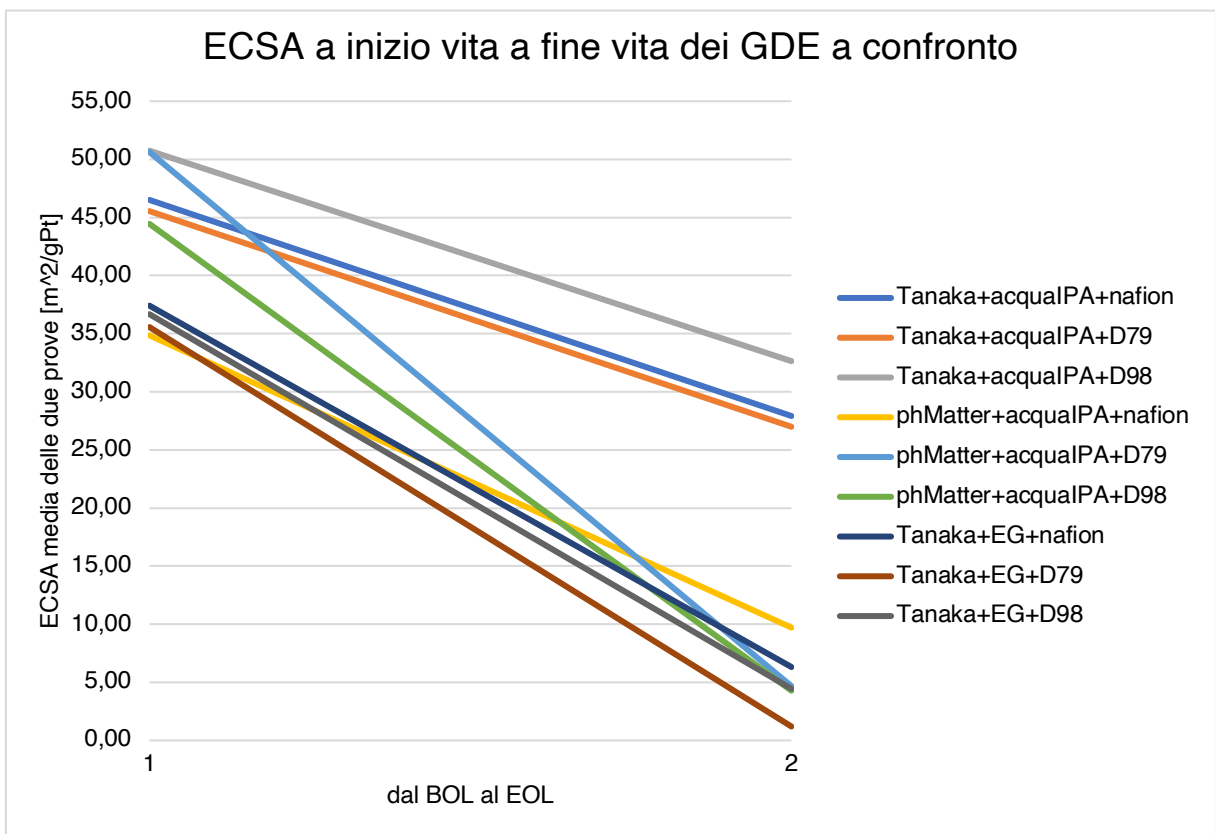


Figura 6.22: Andamento dell'ECSA all'inizio del test AST (1) e alla fine (2).

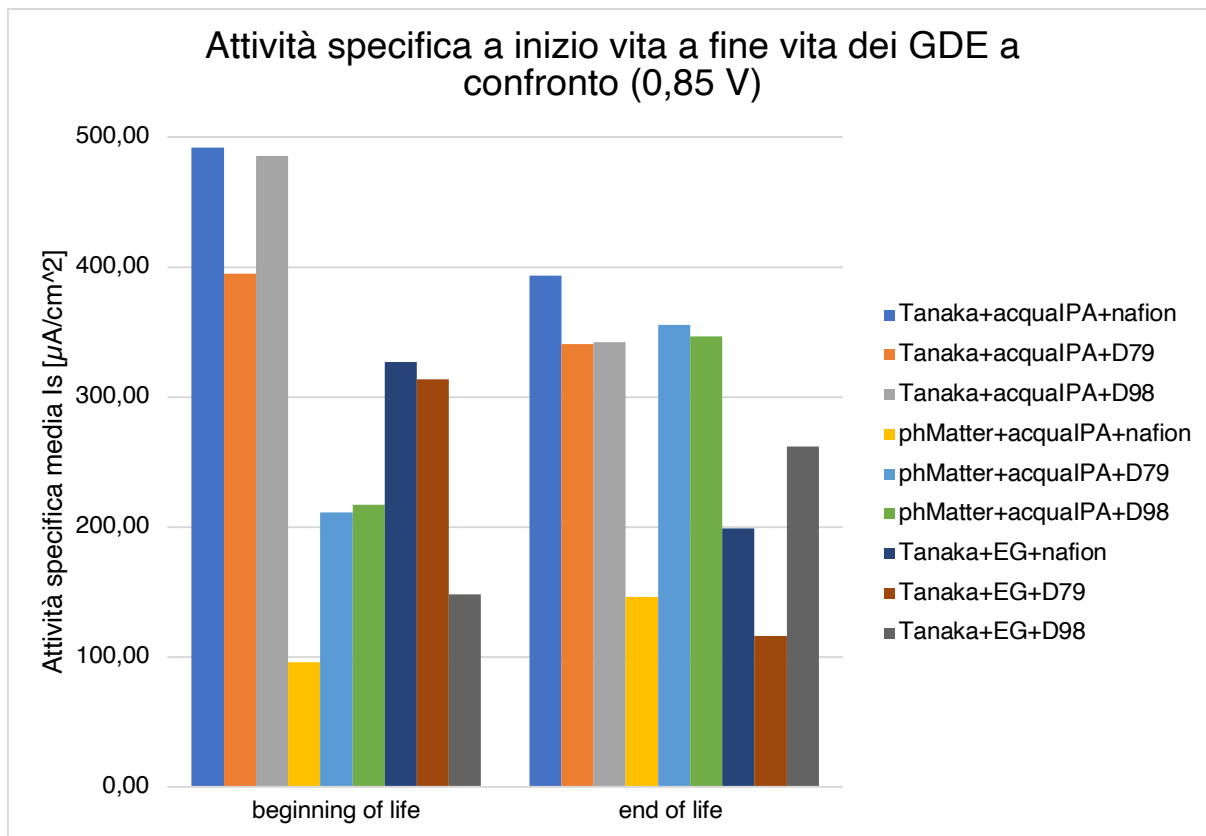


Figura 6.23: Valori dell'attività specifica all'inizio del test AST (beginning of life) e alla fine (end of life).

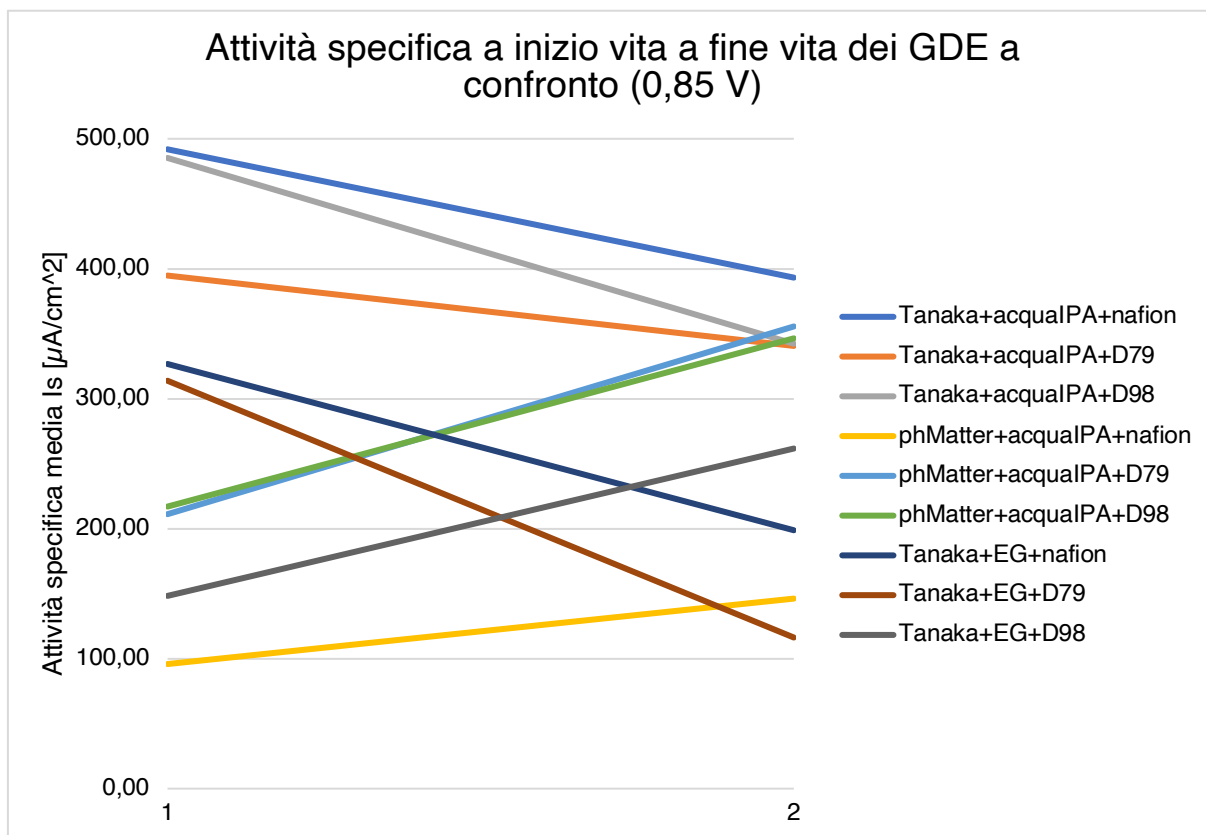


Figura 6.24: Andamento dell'attività specifica all'inizio del test AST (1) e alla fine (2).

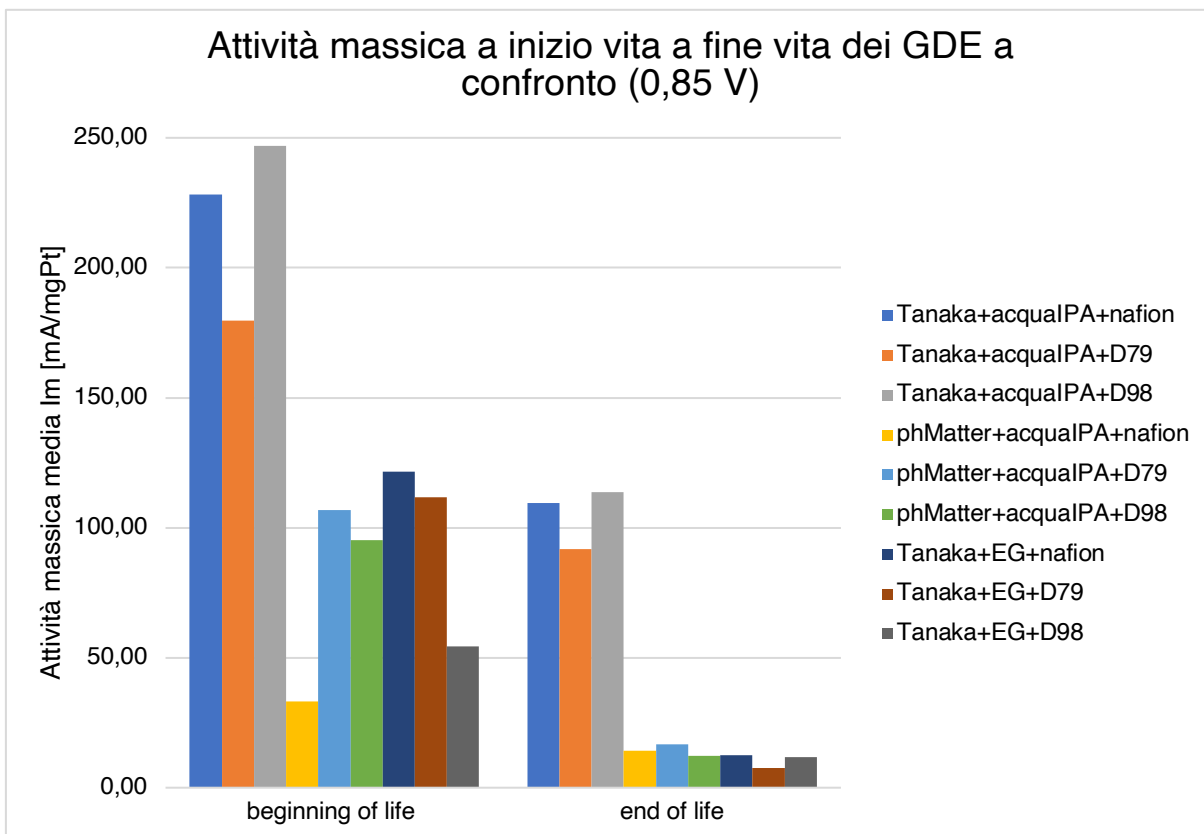


Figura 6.25: Valori dell'attività massica all'inizio del test AST (beginning of life) e alla fine (end of life).

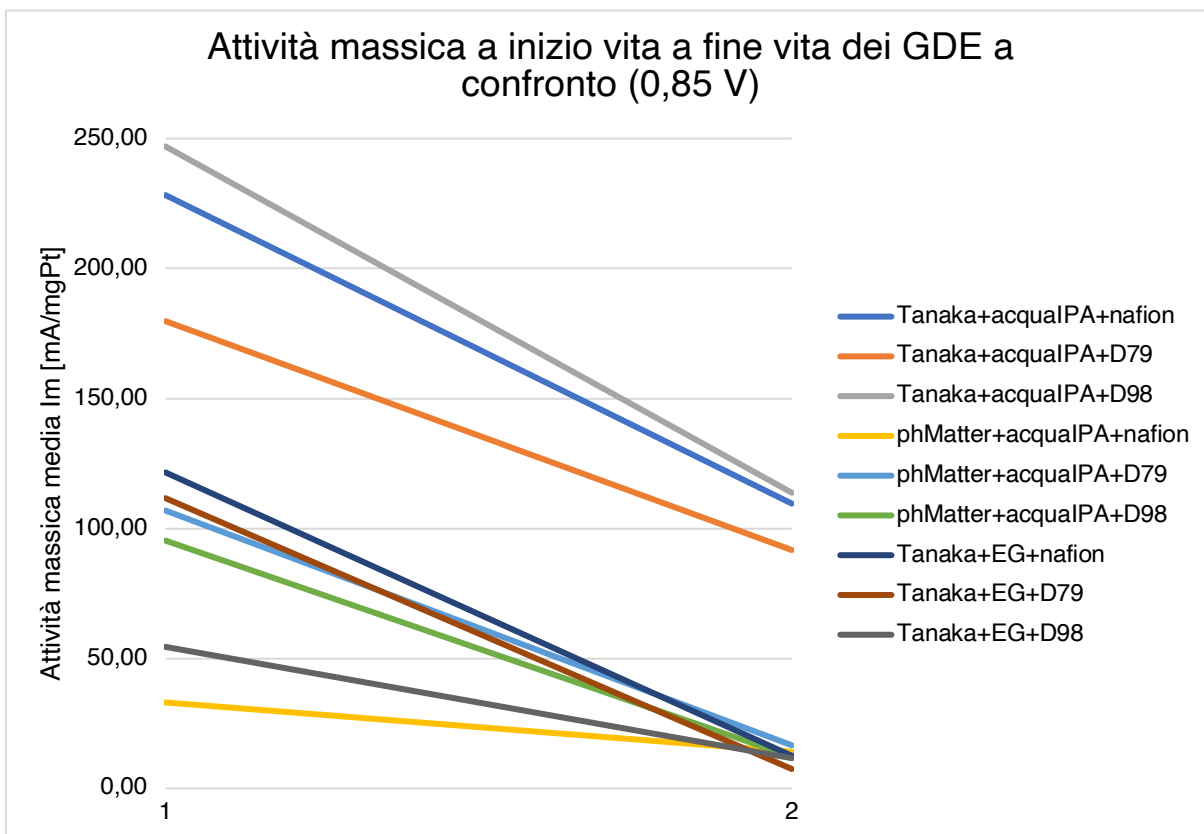


Figura 6.26: Andamento dell'attività specifica all'inizio del test AST (1) e alla fine (2).

Le ECSA di tutte le formulazioni da 0 cicli a 15000 cicli decrescono; le più stabili in assoluto sono le Tanaka+acqualPA, che hanno pendenza minore nel grafico in Figura 6.22, con valori più elevati per la formulazione con il D98, come già notato. Le formulazioni con phMatter+acqualPA hanno pessima stabilità, pur partendo nei casi del D79 e del D98 da valori elevati al BOL. L'ECSA delle formulazioni con Tanaka+EG è molto più bassa delle altre, ma più stabile delle phMatter+acqualPA.

L'attività specifica migliore e più stabile ad AST la possiede il campione Tanaka+acqualPA+Nafion. La formulazione Tanaka+acqualPA+D79 ha un valore minore al BOL ma maggior stabilità, Tanaka+acqualPA+D98 ha un valore al BOL simile ma peggior stabilità. Le formulazioni con phMatter+acqualPA crescono al posto di decrescere sottoposte ad AST, arrivando ad un massimo finale che però è simile al minimo delle formulazioni Tanaka+acqualPA. La migliore tra loro è quella con il D79 e la peggiore quella col Nafion. Le formulazioni con Tanaka+EG partono da valori più bassi, Nafion e D79 decrescono mentre quella con D98 cresce.

L'attività massica rispecchia gli andamenti dell'ECSA, con meno distinzioni tra le formulazioni di phMatter+acqualPA e Tanaka+EG, che partono da valori simili, minori di Tanaka+acqualPA, e con stabilità molto simili tra tutte le formulazioni.

6.4 Analisi di Tafel

L'analisi di Tafel è ampiamente utilizzata per caratterizzare elettrocatalizzatori e ottenere informazioni sulle dinamiche delle interfacce elettrodo-elettrolita.

L'obiettivo principale dell'analisi di Tafel è determinare i parametri cinetici, in particolare informazioni sulla velocità con cui avviene la reazione alla superficie dell'elettrodo e sulla facilità con cui avviene il trasferimento di carica. I dati sperimentali ottenuti dai voltammogrammi delle *potentiostatic staircase* vengono utilizzati per costruire il grafico di Tafel, che è un grafico semi-logaritmico del potenziale applicato nell'intervallo a controllo misto cinetico-diffusivo, contro il logaritmo della densità di corrente. In questo caso si è scelto di valutarlo con la densità di corrente specifica. Questo perché in una reazione redox all'equilibrio, dal lato della riduzione, il trasporto di carica elettrica avviene all'interfaccia tra elettrodo e soluzione elettrolitica. Corrente catodica e anodica si equilibrano e sono pari alla corrente di scambio. La densità di corrente di scambio è quindi pari al rapporto tra corrente misurata al catodo sull'area di scambio. La pendenza della retta di Tafel ricavata nel grafico semi-logaritmico fornisce informazioni sulla velocità di reazione, sulla costante cinetica e sul coefficiente di trasferimento di carica: un'alta pendenza indica una reazione più lenta, mentre una pendenza più bassa suggerisce una reazione più veloce e una migliore attività cinetica.

$$\eta = \pm \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \ln(I_s) = \text{Tafel slope} \cdot \ln(I_s)$$

Con η [V] sovratensione misurata, $I_s \left[\frac{\mu A}{cm^2} \right]$ è la densità di corrente specifica, o attività specifica, calcolata, R è la costante dei gas, T la temperatura assoluta, α il coefficiente di trasferimento di carica, n il numero di elettroni coinvolti nella reazione redox, F la costante di Faraday. $\frac{RT}{\alpha n F}$ è la pendenza (*slope*) di Tafel che nel caso in esame ha segno negativo trattandosi della reazione catodica.

Sono state calcolate le pendenze ottenute dai *Tafel plot*, chiamate *Tafel slope* riportate in Tabella, tipicamente negative per le reazioni al catodo. L'unità di misura delle Tafel slope è il $V \text{ dec}^{-1}$, che indica di quanti ordini di grandezza varia la corrente ogni volta che varia un volt di potenziale.

TAFEL SLOPE [$V \text{ dec}^{-1}$]		0	5000	10000	15000
Tanaka + acqua e IPA	Nafion	-0,077	-0,074	-0,090	-0,095
	D79	-0,084	-0,074	-0,096	-0,102
	D98	-0,078	-0,079	-0,085	-0,107
phMatter + acqua e IPA	Nafion	-0,142	-0,081	-0,113	-0,207
	D79	-0,092	-0,085	-0,120	-0,201
	D98	-0,096	-0,082	-0,136	-0,228
Tanaka + EG	Nafion	-0,083	-0,089	-0,125	-0,152
	D79	-0,086	-0,098	-0,185	-0,244
	D98	-0,118	-0,120	-0,140	-0,177

Tabella 6.5: Pendenze delle rette di Tafel di tutte le formulazioni al variare del numero di cicli AST.

Dalla Tabella 6.5 si nota già che, all'avanzare dell'AST, il modulo delle pendenze (Tafel slope) dei Tafel plot, tranne in alcuni casi, tendono a crescere, il che indica appunto che l'attività cinetica peggiora e le reazioni rallentano sempre di più.

A 0 cicli la pendenza più bassa, e quindi la cinetica più veloce, la possiede il campione con Tanaka+acquaIPA+D98, che continua a confermarsi il più attivo, seguito dal Tanaka+acquaIPA+Nafion.

Le Tafel slope delle formulazioni Tanaka+acquaIPA diminuisce a 5000 cicli, indicando un picco di miglioramento della cinetica, per poi ricrescere, ma meno delle altre formulazioni.

Le formulazioni con Tanaka+EG non hanno valori delle Tafel slope così lontani da quelle Tanaka+acquaIPA a 0 cicli, hanno quindi una cinetica paragonabile. In questo però lo ionomero che porta a cinetica peggiore è nettamente il D98, e il migliore è il Nafion. La loro Tafel slope subisce una crescita abbastanza lineare con valori però molto più alti di Tanaka+acquaIPA a 15000 cicli, indicando una disattivazione e una cinetica molto più lenta alla fine dell'AST.

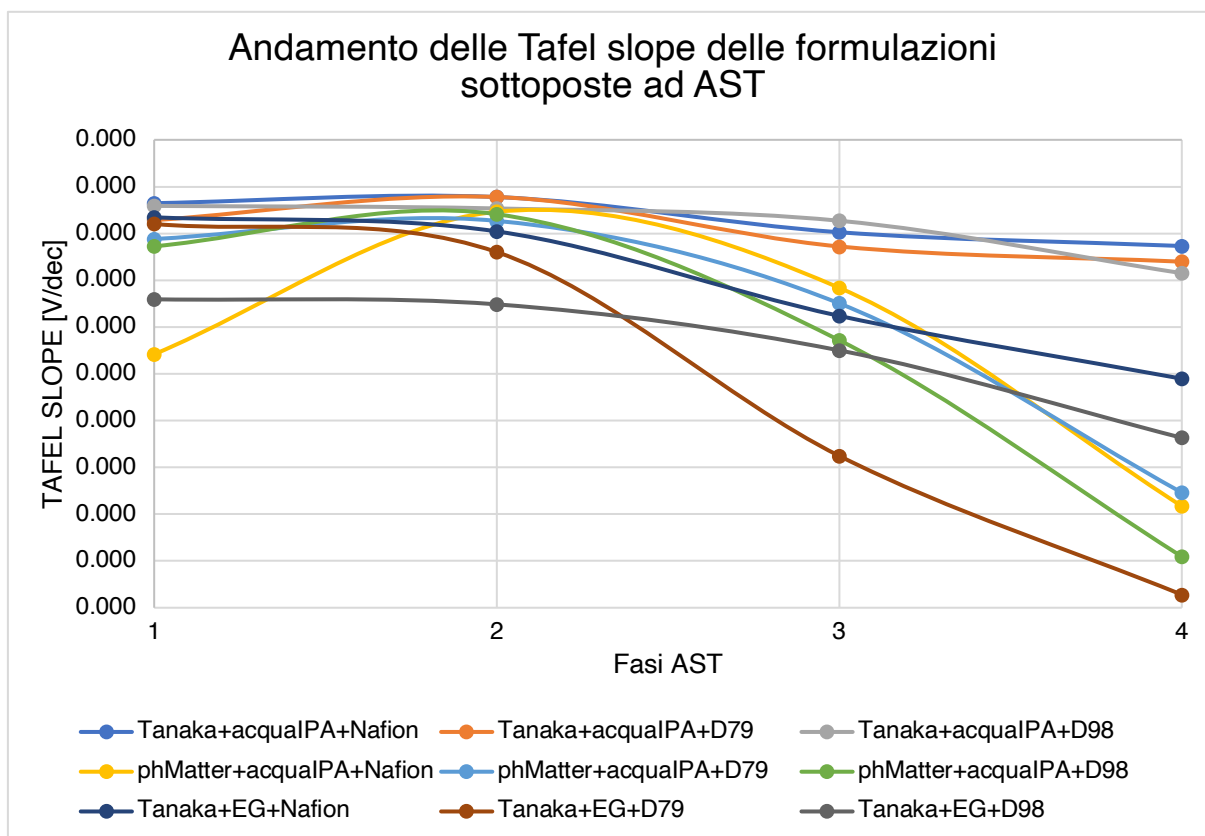


Figura 6.27: Andamento delle Tafel slope di tutte le formulazioni con l'avanzare del AST.

Le Tafel slope delle formulazioni con phMatter+acqualPA hanno l'andamento più particolare. Diminuiscono tutte a 5000 cicli per poi ricrescere notevolmente, più delle Tanaka+acqualPA ma similmente alle Tanaka+EG. Sembra che il solvente acqualPA influenzi il CL in modo che si attivi anche dal punto di vista cinetico dopo 5000 cicli, velocizzando le reazioni migliorando la cinetica. La cinetica rimane più stabile per le formulazioni Tanaka+acqualPA, ed è molto più instabile per le phMatter+acqualPA.

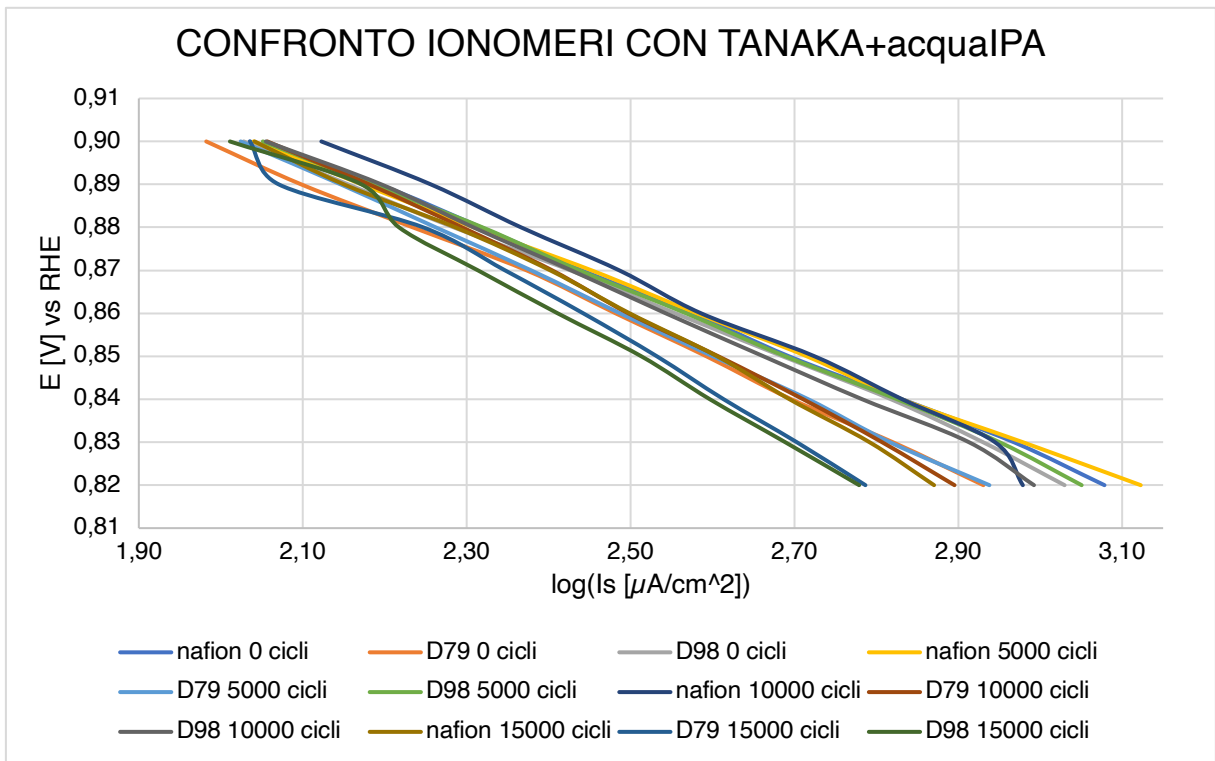


Figura 6.28: Tafel plot delle formulazioni con Tanaka e acqualPA per il confronto tra gli ionomeri al variare dei cicli di AST.

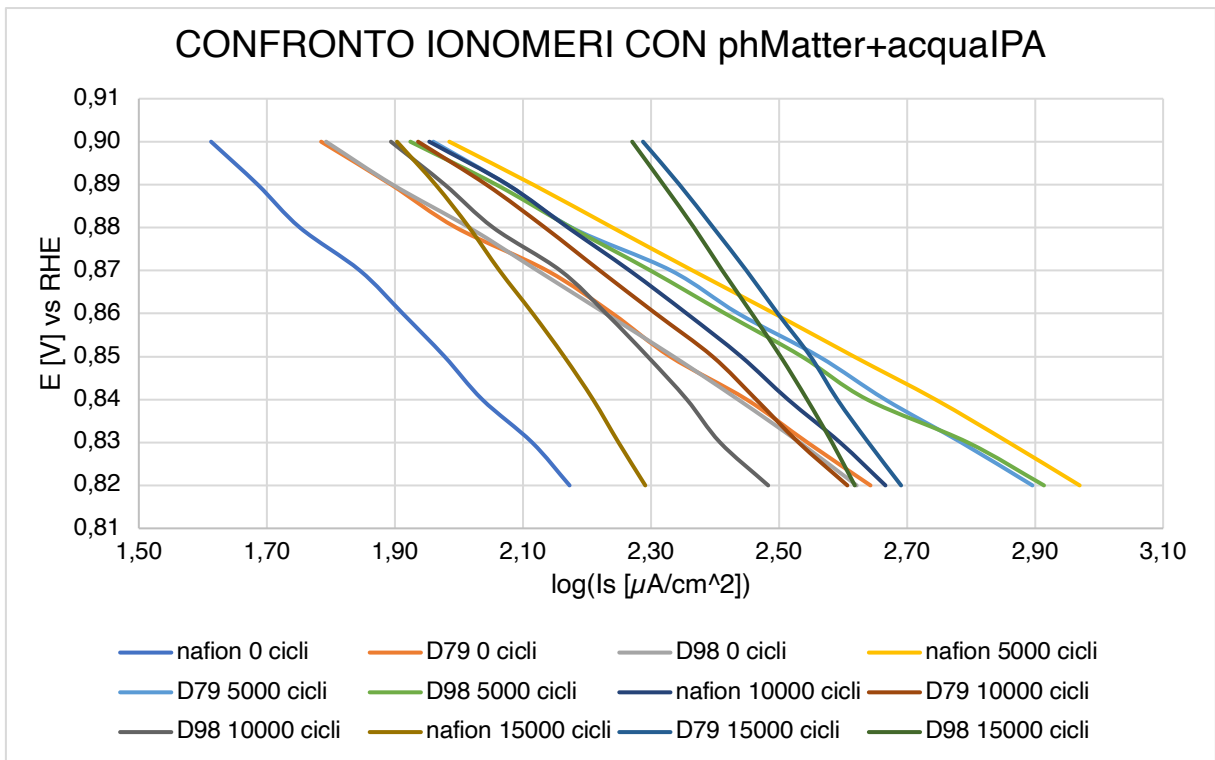


Figura 6.29: Tafel plot delle formulazioni con pHMatter e acqualPA per il confronto tra gli ionomeri al variare dei cicli di AST.

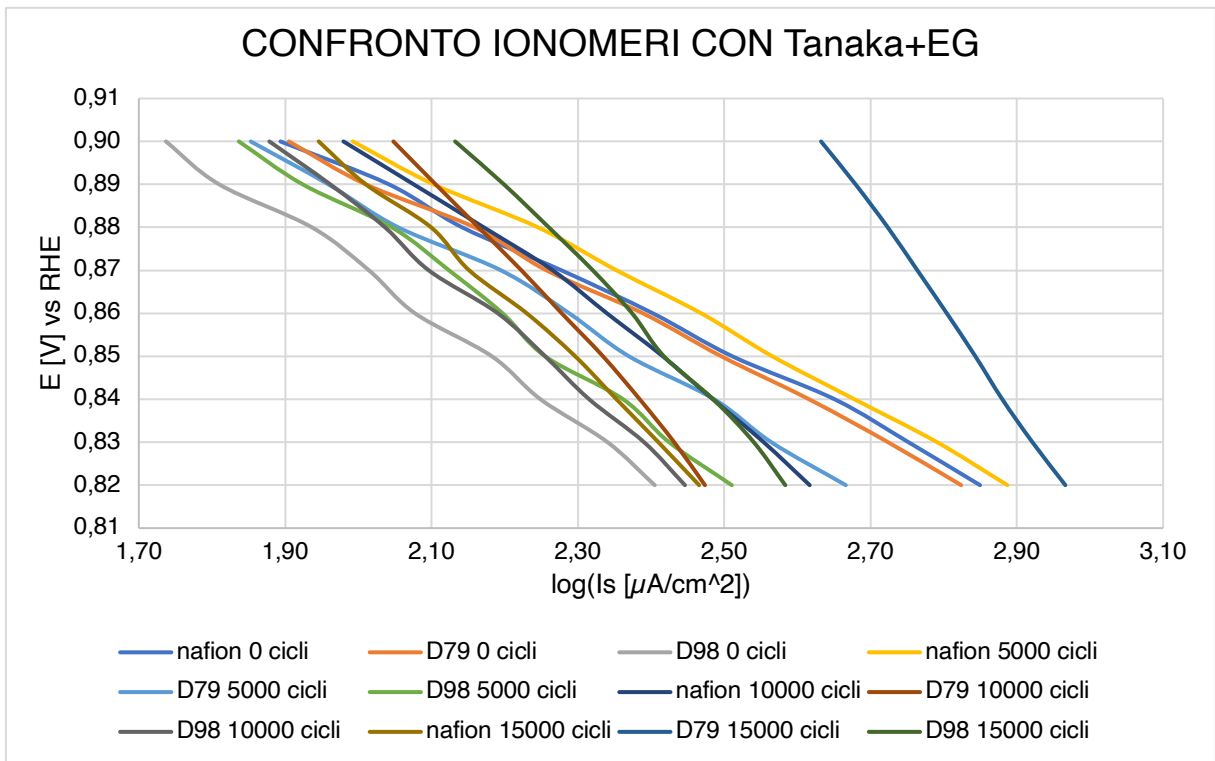


Figura 6.30: Tafel plot delle formulazioni con Tanaka ed EG per il confronto tra gli ionomeri al variare dei cicli di AST.

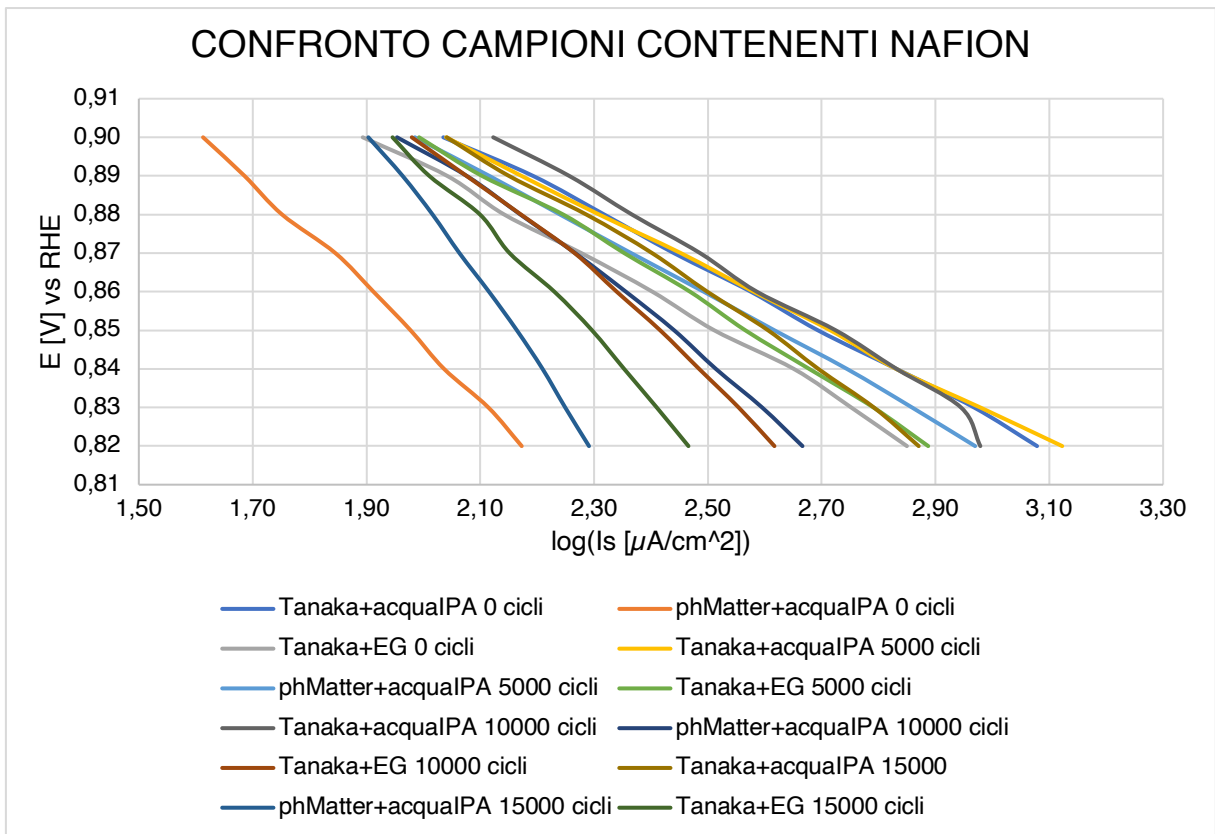


Figura 6.31: Tafel plot delle formulazioni con contenenti Nafion per il confronto tra le combinazioni catalizzatore+solvente al variare dei cicli di AST.

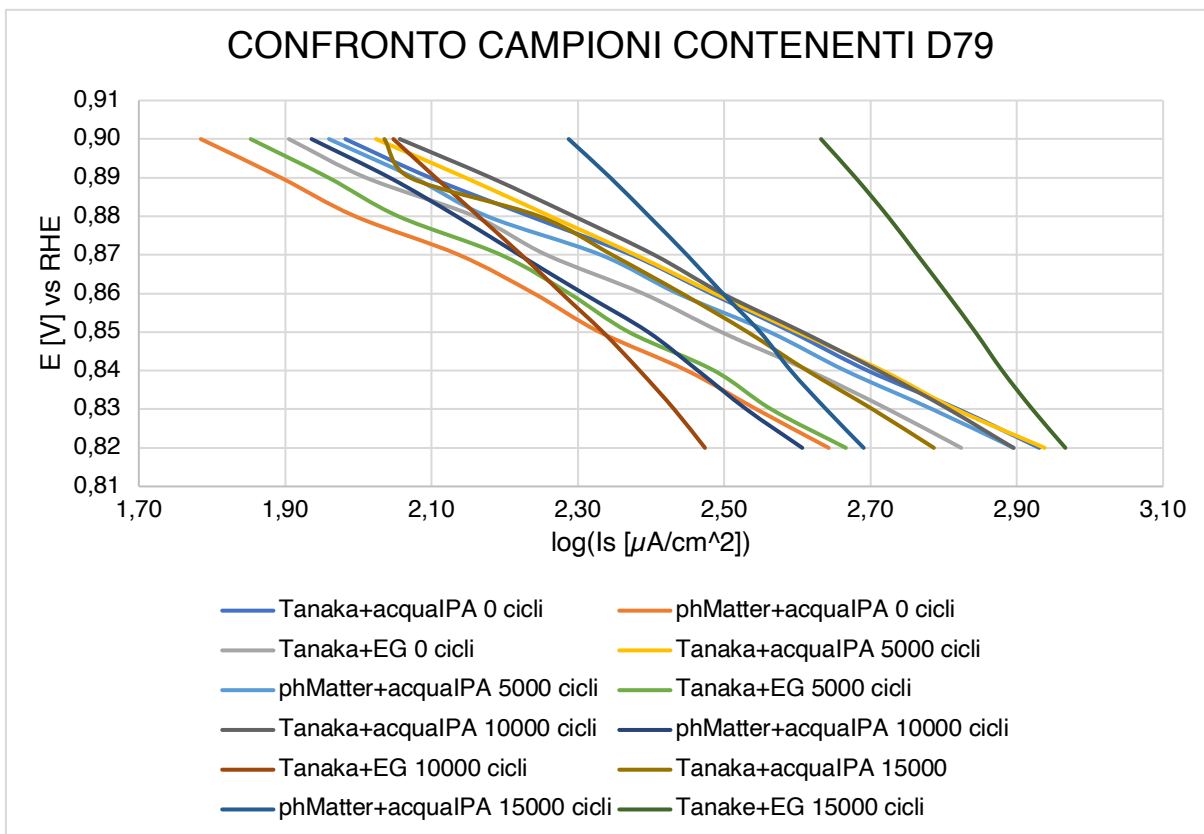


Figura 6.32: Tafel plot delle formulazioni con contenenti D79 per il confronto tra le combinazioni catalizzatore+solvente al variare dei cicli di AST.

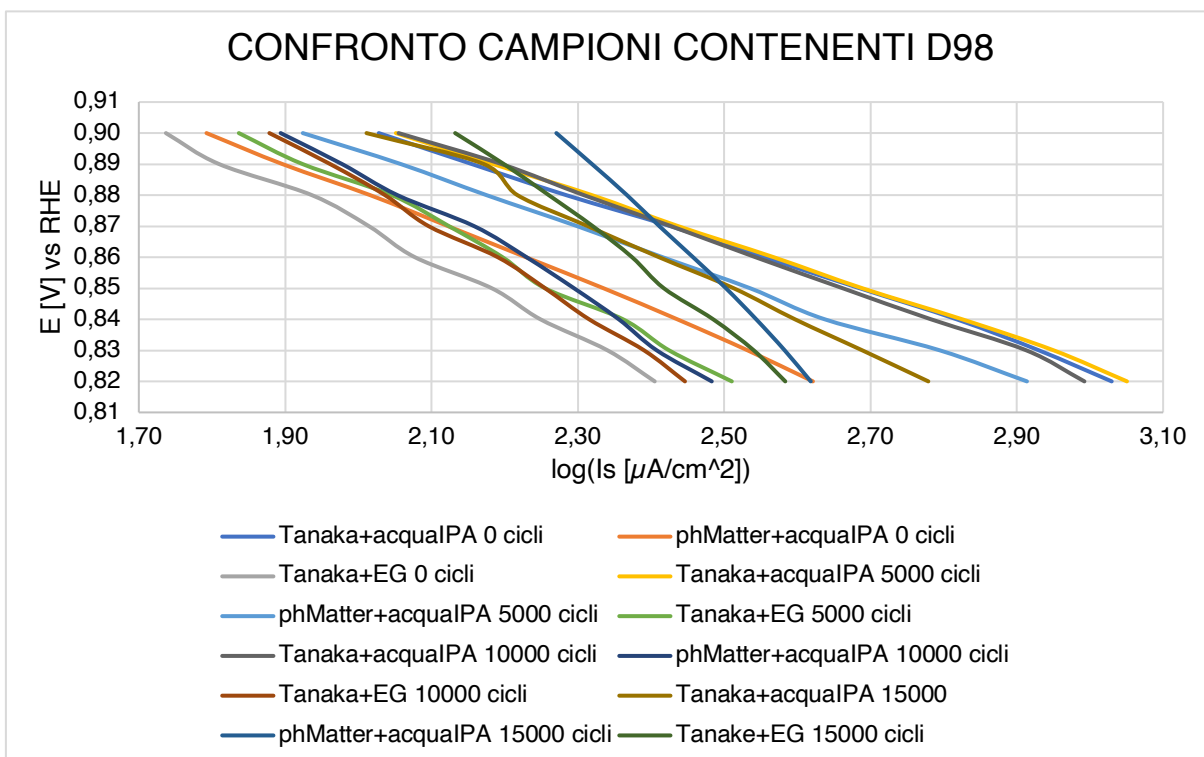


Figura 6.33: Tafel plot delle formulazioni con contenenti D98 per il confronto tra le combinazioni catalizzatore+solvente al variare dei cicli di AST.

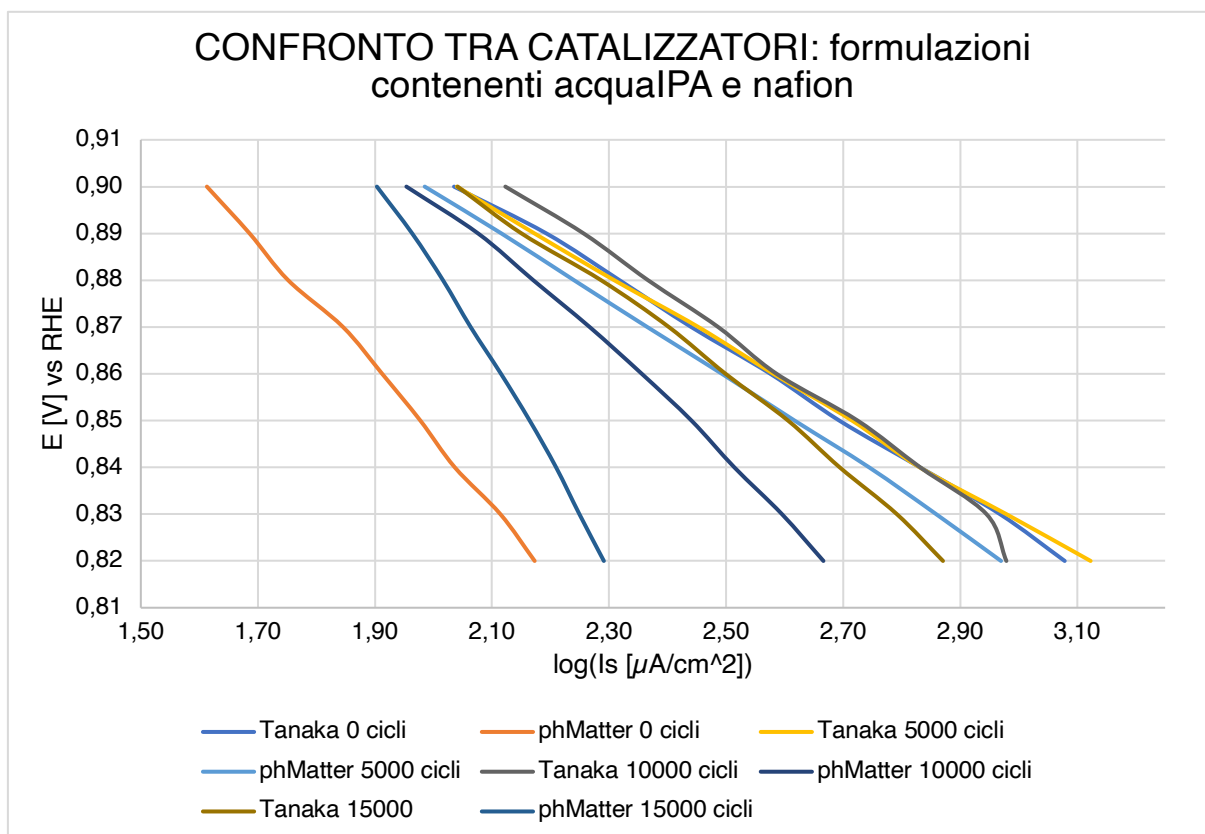


Figura 6.34: Tafel plot delle formulazioni con contenuti acquaIPA e Nafion per il confronto tra catalizzatori al variare dei cicli di AST.

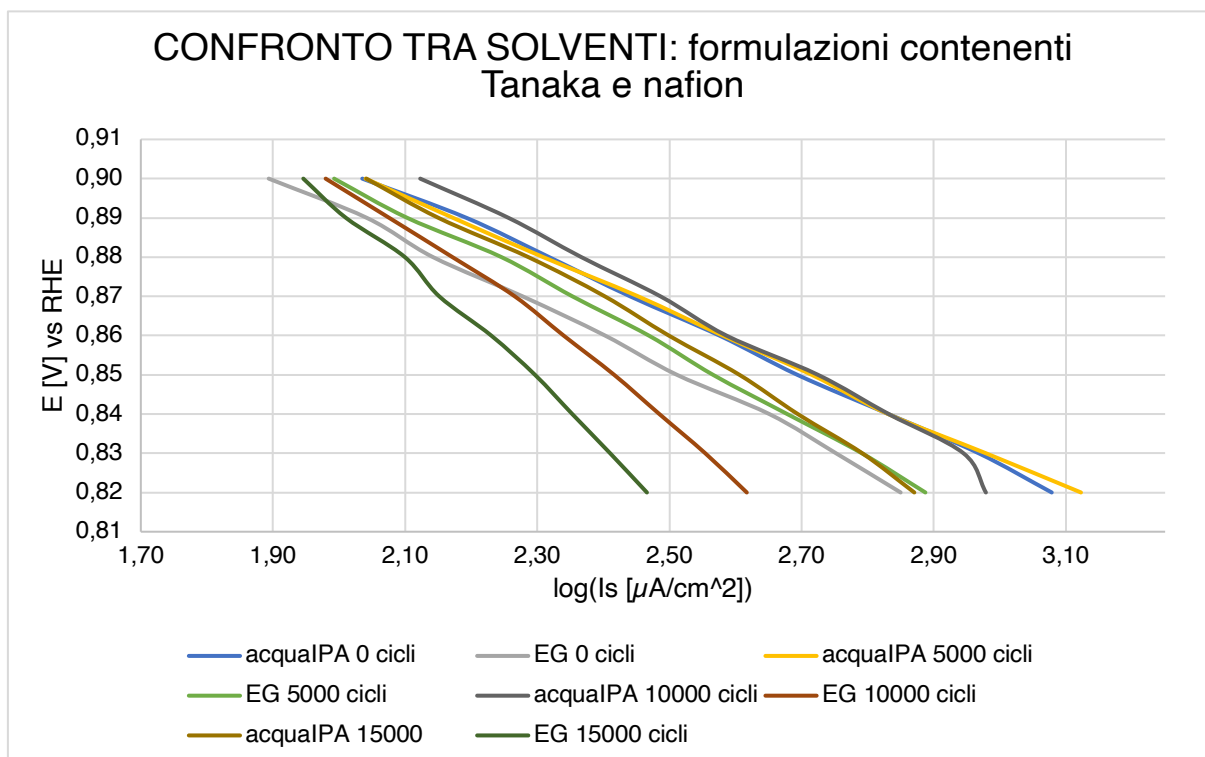


Figura 6.35: Tafel plot delle formulazioni con contenuti Tanaka e Nafion per il confronto tra solventi al variare dei cicli di AST.

Dalla Figura 6.28 la pendenza minore, quindi la cinetica migliore, per le formulazioni con Tanaka+acqualPA si ha a 5000 cicli, dove i migliori sono quelli con gli ionomeri D79 e Nafion; così come per le formulazioni phMatter+acqualPA in Figura 6.29, dove lo ionomero che funziona meglio è il Nafion.

Nei campioni con Tanaka+EG in Figura 6.30 la pendenza minore si ha a 0 cicli di AST, con migliore cinetica in assoluto quella della formulazione con lo ionomero Nafion.

Dalla Figura 6.31, messe a confronto tutte le formulazioni contenenti Nafion, vediamo che la migliore con pendenza minore è la Tanaka+acqualPA sia a 0 cicli che a 5000 cicli, le cui Tafel plot risultano sovrapponibili. Per il D79 il Figura 6.32 la migliore pendenza la ha la Tanaka+acqualPA a 5000 cicli, così come per il D98 in Figura 6.33 a 0 cicli.

A parità di ionomero Nafion e solvente acqualPA, dalla Figura 6.34 notiamo le pendenze minori date dal catalizzatore Tanaka, mantenute più stabili anche sottoposto ad AST, che risulta quindi avere una cinetica più veloce; mentre le pendenze del phMatter variano maggiormente, aumentando di molto a 15000 cicli, denotando che questo catalizzatore non solo ha cinetica di reazione più lenta ma è anche meno stabile.

Confrontando invece l'influenza dei due solventi in Figura 6.35, a parità di ionomero Nafion e catalizzatore Tanaka, notiamo che le cinetiche di reazione sono molto simili, i valori delle pendenze sono paragonabili a 0 cicli. Il solvente acqualPA porta a una decrescita a 5000 cicli, quindi migliora la cinetica, per poi crescere; mentre l'EG porta a una crescita costante e abbastanza lineare fino a valori di pendenza a 15000 cicli molto più elevati. Questo si traduce in una cinetica veloce e paragonabile a 0 cicli, ma un rallentamento di reazione notevole nelle formulazioni con EG sottoposte ad AST, che le porta ad essere meno stabili.

6.5 Confronto con la letteratura

La divergenza dei dati a densità di corrente più elevate sembrerebbe dovuta all'allagamento dello strato di catalizzatore, il che è aggravato da cicli aggiuntivi. La membrana costringe l'acqua ad essere espulsa quasi esclusivamente attraverso MPL/GDL e il campo di flusso. Sebbene le perdite resistive possano essere rimosse piuttosto comodamente mediante le correzioni iR , le perdite di trasporto di massa sono più difficili da sopperire.

Pendenze di Tafel vicine alla teorica e un'elevata utilizzazione del Pt possono essere utili, ma non necessariamente sufficienti, per stabilire se sono presenti perdite di tensione legate al trasporto di massa. L'analisi di Tafel, da letteratura, del campione GDE studiato rivela pendenze di -74 mV dec^{-1} e -133 mV dec^{-1} nei regimi di bassa e alta densità di corrente, rispettivamente [29]. Questi valori sono consistenti con quelli trovati sperimentalmente in questo lavoro di tesi, e corrispondono effettivamente con

l'intervallo di pendenza di Tafel a bassa densità di corrente di -50 a -80 mV dec^{-1} e l'intervallo di pendenza di Tafel ad alta densità di corrente di -100 a -130 mV dec^{-1} . Questa interpretazione suggerirebbe che gli effetti del trasporto di massa sono minimi nelle condizioni di studio [29].

Da letteratura si è studiato un catalizzatore con una lega PtCo: da un confronto tra le prestazioni di BOL e EOL dei MEA composti dalla lega PtCo commerciale e da un catalizzatore a base Pt, con dimensioni e distribuzione delle particelle medie simili, risulta come il MEA con PtCo abbia una migliore prestazione BOL a basse densità di corrente, mentre a EOL per valori molto bassi di densità di corrente i due catalizzatori risultano uguali [43]. Risultati che sembrerebbero avvicinarsi a quelli di questa sperimentazione per il BOL, ma sono diversi per l'EOL in quanto il catalizzatore con Pt/Co/C di pHMatter si deteriora molto di più del Tanaka.

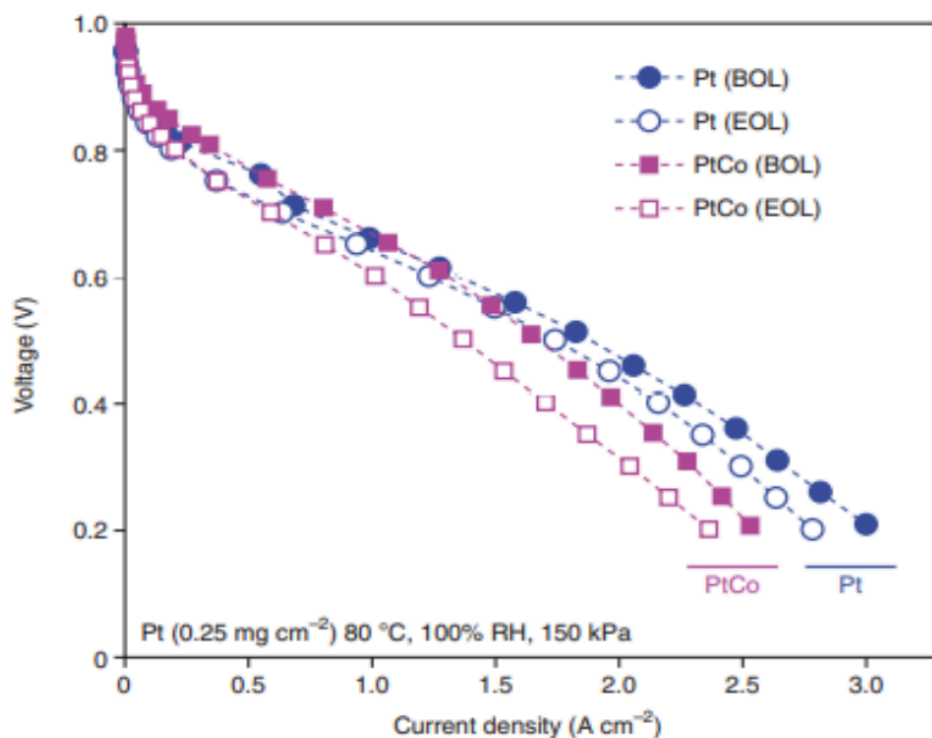


Figura 6.36: Curve di polarizzazione tra due Pt e PtCo catalizzatori a BOL e EOL per PEMFC per HDV [43].

Da letteratura è stato indagato l'impatto del solvente di dispersione utilizzato nell'*ink* catalitico sulle prestazioni iniziali e sulla durata delle PEMFC. La caratterizzazione fisica dell'*ink*, degli elettrodi e i test sulla MEA sono stati impiegati per valutare tale impatto. I CL ottenuti da MEA con EG avevano una distribuzione più uniforme del platino rispetto a quella dell'MEA con acqua e IPA, risultando in una migliore performance iniziale delle MEA. Cambiamenti significativi nella distribuzione del platino sono stati osservati dopo la CV degli elettrodi, sotto forma di crescita e redistribuzione del diametro del platino. Questi effetti sono stati più significativi nell'inchiostro a base di alcol in acqua, risultando in un deterioramento peggiore delle

prestazioni della MEA nel tempo. Nei CL realizzati con EG sono stati osservati cambiamenti meno gravi nella distribuzione del platino, spiegando la maggiore durata di questi campioni; sono stati in grado di conservare in modo migliore la distribuzione dello ionomero anche dopo il test CV. Lo studio implica che l'uso di solventi diversi ha un impatto significativo sulla distribuzione del platino e, di conseguenza, influisce sulle prestazioni e sulla durata delle MEA, con i solventi di dispersione non acquosi (EG) più vantaggiosi rispetto a quelli acquosi (acqua e IPA) [44]. Questi risultati si discostano da quelli ottenuti, probabilmente per le diverse condizioni operative, MEA per quelli da letteratura, GDE in questo studio; o anche per un probabile differente metodo di deposizione dell'*ink* con EG, che con il *bar coating*, ma in generale con i metodi *roll-to-roll*, rende maggiormente.

Per confermare l'affinità degli ionomeri con l'EG, si riporta da letteratura, la preparazione di quattro diverse dispersioni con ionomero di Aquivion utilizzando EG, DG, PG e TG, per indagare gli effetti del solvente nella soluzione ionomerica sulle prestazioni e sulla durata dei CL in MEA rispetto alle dispersioni commercialmente disponibili che utilizzano acqua. In particolare, è stata studiata la correlazione tra le proprietà fisico-chimiche dei solventi di dispersione e le prestazioni e la durata dei CL: è stata esaminata la distribuzione delle dimensioni degli aggregati dispersi in diversi solventi. Le dispersioni a base di glicole formano aggregati più piccoli di ionomero rispetto alla dispersione a base d'acqua. Nell'osservazione della superficie e della microstruttura dei CL, le dispersioni di ionomeri a base di glicole mostrano una superficie meno crepata e un avvolgimento più sottile sulle particelle di catalizzatore. Di conseguenza, si ottengono prestazioni e durata migliori delle MEA utilizzando le soluzioni a base di glicole rispetto a quelle a base d'acqua. Inoltre, è stata dimostrata una forte correlazione lineare tra la viscosità e le prestazioni e la durata delle MEA. Tra le dispersioni di ionomeri a base di glicole, la dispersione di ionomeri a base di EG con la viscosità più bassa mostra prestazioni e durata superiori rispetto a quelle con viscosità più elevate [19]. Ed effettivamente i risultati ottenuti mostrano che le formulazioni con EG, hanno delle performance inferiori rispetto alle altre, ma una buona stabilità.

7. Conclusioni

Confrontando quindi i risultati ottenuti, per gli ionomeri il Nafion porta a ottime performance in tutte le sue formulazioni, superato spesso dal D98, che tra gli SCC risulta il migliore.

Nell'ottica dell'obiettivo di ottimizzazione dell'*ink* si può dire che la composizione più performante è Tanaka+acqualPA+D98, risultato prevedibile proprio perché formulazione prediletta da letteratura per il metodo di deposizione e di caratterizzazione elettrochimica scelti. I test hanno prodotto però dei risultati di studio del comportamento del catalizzatore Pt/Co/C con eteroatomo interessanti. Anche lo studio dell'influenza del solvente EG sul CL ha dimostrato la validità del solvente, dovendo però approfondire con studi futuri nell'utilizzo di questo solvente con la tecnica di deposizione a lui più adatta, nell'ottica future di dover industrializzare questo processo.

Il decadimento sottoposti ad AST è interessante poiché vi sono ancora pochi studi e ricerche sulla stabilità dei catalizzatori, che però per il campo degli HDV sono fondamentali, proprio per l'utilizzo intensivo che si fa del veicolo. Gli studi futuri dovrebbero sempre comprendere questo tipo di test oltre a quelli di attività, per conoscere meglio il reale comportamento del catalizzatore applicato alla tecnologia su strada.

Riassumendo i risultati ottenuti:

- formulazioni con Tanaka+acqualPA risultano primeggiare in tutti i parametri studiati, confermandosi campione base utile al confronto con tutte le altre varianti di formulazione, come ipotizzato negli obiettivi della sperimentazione.
- L'ECSA più elevata a 0 cicli la ha la formulazione con Tanaka+acqualPA+D98, seguita a poca distanza da quella con phMatter+acqualPA+D79, questo conferma le migliorie e i vantaggi dell'utilizzo di ionomeri SCC.
- L'ECSA delle formulazioni con Tanaka+acqualPA ha resistito complessivamente meglio all'AST, mentre phMatter+acqualPA che Tanaka+EG hanno subito una diminuzione dell'ECSA importante.
- Per Tanaka+acqualPA lo ionomero migliore risulta il D98, per phMatter+acqualPA il D79, nonostante abbia il L_{Pt} più basso in assoluto, resistendo peggio però ad AST, facendosi superare dal Nafion. Per la formulazione Tanaka+EG lo ionomero migliore è il Nafion, le sue prestazioni migliori però potrebbero essere dovute al carico maggiore di platino, il più alto ottenuto in tutta la sperimentazione.
- I valori di ECSA sono nettamente inferiori per le formulazioni con Tanaka+EG, nonostante queste abbiano in generale dei L_{Pt} leggermente più elevati.
- L'ECSA delle formulazioni con Tanaka+acqualPA decadono meno rispetto a quelle Tanaka+EG, ma è nelle formulazioni phMatter+acqualPA che si nota un

andamento differente di crescita a 5000 cicli, e di decadimento rapido successivo.

- A 0 cicli le formulazioni contenenti il Tanaka hanno attività specifica e massica più elevata, e la combinazione con il solvente acquaIPA sembra funzionare meglio, sia con il Nafion che con il D98. Le formulazioni con phMatter+acquaIPA a 0 cicli hanno attività specifica nettamente inferiore, e per loro gli ionomeri migliori a 0 cicli sono D79 e D98. A 5000 cicli le attività dei phMatter+acquaIPA aumentano, subendo un'attivazione in più, necessaria per arrivare al pari delle altre formulazioni a 0 cicli. Anche valori dell'attività massica di Tanaka+acquaIPA sono nettamente superiori agli altri, con anche qui avendo come migliore quella con D98.
- Le attività massiche hanno pendenze di decadimento ad AST maggiori delle specifiche, questo è sicuramente dovuto al degradamento del catalizzatore in termini di perdita massica, in particolare per quanto riguarda il carbone. Le attività specifiche delle formulazioni invece resistono meglio ad AST.

Le ECSA di tutte le formulazioni dal BOL al EOL decrescono; le più stabili in assoluto sono le Tanaka+acquaIPA e le più instabili quelle con phMatter+acquaIPA. L'ECSA delle formulazioni con Tanaka+EG è molto più bassa delle altre, ma più stabile delle phMatter+acquaIPA.

L'attività specifica migliore e più stabile ad AST la possiede il campione Tanaka+acquaIPA+Nafion, con il D79 ha un valore minore al BOL ma maggior stabilità e con il D98 ha un valore al BOL simile ma peggior stabilità. Le formulazioni con phMatter+acquaIPA hanno attività specifica crescente arrivando ad un massimo al EOL simile al EOL delle formulazioni Tanaka+acquaIPA, che però decrescono.

L'attività massica ha stabilità ad AST molto simile in tutte le formulazioni, valori più elevati per Tanaka+acquaIPA, e valori minori ma vicini per phMatter+acquaIPA e Tanaka+EG.

Le *Tafel slope* tendono a crescere all'avanzare dell'AST, com'era prevedibile, dato il peggioramento della cinetica della reazione ORR dovuto all'uso prolungato sotto stress e alla corrosione del CL. La pendenza più bassa a 0 cicli la possiedono i campioni Tanaka+acquaIPA con D98 e Nafion. Le *Tafel slope* delle formulazioni Tanaka+acquaIPA diminuisce a 5000 cicli, indicando un picco di miglioramento della cinetica, per poi ricrescere, ma meno delle altre formulazioni, risultando la più stabile.

Le formulazioni con Tanaka+EG non hanno valori delle *Tafel slope* così lontani a 0 cicli da quelli di Tanaka+acquaIPA, ma la loro *Tafel slope* subisce una crescita con valori molto più alti al EOL, indicando una disattivazione e cinetica molto più lenta alla fine dell'AST. Le *Tafel slope* delle formulazioni con phMatter+acquaIPA hanno l'andamento più particolare. Diminuiscono tutte a 5000 cicli per poi ricrescere

notevolmente, confermando ulteriormente la peggior stabilità per le phMatter+acqualPA.

La cinetica migliore per le formulazioni con Tanaka+acqualPA si ha a 5000 cicli, dove i migliori ionomeri sono D79 e Nafion, per le formulazioni phMatter+acqualPA lo ionomero che funziona meglio è il Nafion, che ha L_{Pt} maggiore tra i tre; mentre per Tanaka+EG la pendenza minore del Tafel plot si ha a 0 cicli con migliore ionomero il Nafion, anch'esso con L_{Pt} maggiore tra i tre.

Sembrerebbe che il catalizzatore phMatter Pt/Co/C influenzi il CL in modo che si attivi maggiormente dopo 5000 cicli, velocizzando le reazioni e migliorando la cinetica, per poi renderlo maggiormente instabile col proseguire dell'AST. Per le formulazioni con phMatter+acqualPA si è notato quindi un andamento diverso dalla linearità delle altre formulazioni in tutti i parametri valutati: si ipotizza questo sia dovuto alla lega platino/cobalto, confermato dal confronto a pari condizioni tra catalizzatori.

Infatti, le differenze tra i due sono sostanziali: il Tanaka porta le formulazioni ad avere ECSA e attività specifiche e massiche in generale maggiori, con anche una migliore stabilità, rispetto della formulazione con phMatter, che dopo il notevole recupero iniziale da 0 a 5000 cicli di AST, raggiunge quasi sempre le performance peggiori al EOL. Le Tafel slope minori date dal catalizzatore Tanaka resistono meglio anche sottoposte ad AST, mentre quelle del phMatter variano maggiormente, aumentando al EOL, denotando che questo catalizzatore non solo ha cinetica di reazione più lenta ma è anche meno stabile.

L'andamento del catalizzatore Pt/Co/C potrebbe essere dovuto non solo alla differenza chimico-strutturale, ma anche a procedure di attivazione inadatte alla presenza dell'eteroatomo.

Studiando l'influenza che i due solventi hanno sulla formulazione, prendendo in considerazione le formulazioni a parità di catalizzatore e ionomero, si è notato che in presenza di acqualPA le formulazioni sono più attive al BOL e le loro pendenza nella curva di polarizzazione non peggiora significativamente sottoposte ad AST. Le formulazioni con EG, però, hanno delle performance non di molto inferiori a quelle con acqua e IPA, quindi paragonabili al BOL, peggiorando molto di più al EOL. L'influenza del solvente EG sul CL lo rende quindi leggermente meno attivo, ma decisamente meno stabile rispetto all'influenza che ha il solvente acqualPA. Anche la cinetica è veloce e paragonabile al BOL, ma dopo un andamento diverso tra le due, vi è anche un rallentamento di reazione notevole nelle formulazioni con EG al EOL, che le porta ad essere meno stabili nella velocità della cinetica se sottoposte ad AST. Questo può essere dovuto alla maggiore densità e viscosità dell'EG, che depositato con *spray coating* crea delle gocce più grandi, che si disperdono meno omogeneamente di acqualPA, portando a un CL più disomogeneo. Sottoposto ad AST la struttura performa peggio portando a una disattivazione più rapida del CL.

Il test in semicella con GDE si conferma un buon metodo di indagine dei parametri caratteristici elettrochimici del catalizzatore per ORR per PEMFC. Sono stati ottenuti dei risultati confrontabili tra loro per l'ottimizzazione di questo processo e della formulazione dell'ink catalitico, come da obiettivo del lavoro, che hanno consistenza, ove possibile, con la letteratura di riferimento, rientrando perfettamente nei target richiesti. Il confronto ottenuto tra i catalizzatori sottolinea le differenze di attività e di durabilità tra i due, mentre il confronto tra i solventi dimostra come l'EG sia un solvente valido per l'utilizzo in quest'ambito, ma che i risultati, soprattutto dei test AST, siano compromessi dalla tecnica di deposizione inadatta alla viscosità del solvente. Le performance iniziali delle formulazioni con EG rimangono valide, per questo studi futuri dovrebbero indagare meglio sull'utilizzo di questo solvente e sulla sua influenza sul CL sottoposto ad AST, con tecniche di deposizione *roll-to-roll*, proficue anche per lo *scale-up* del processo.

Il contributo di questo studio, sebbene estremamente settoriale e specifico, ha profonde implicazioni per lo studio e l'ottimizzazione della ORR di una PEMFC. La sfida ora è portare avanti questo lavoro, esplorando ulteriori possibilità di scale-up del processo di produzione del CL, e di inclusione dell'approfondimento del comportamento del CL sottoposto ad AST. Nel complesso, il valore aggiunto di questa ricerca risiede nella solidità dei dati ottenuti e nella scelta di indagare su aspetti innovativi, aprendo la strada a nuove frontiere di indagine.

Riferimenti

- [1] IPCC [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)], *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Geneva, Switzerland: IPCC, 2023.
- [2] Istituto nazionale di statistica, *Rapporto SDGs 2020. Informazioni statistiche per l'Agenda 2030 in Italia*, Roma, 2020.
- [3] Energy Institute, *Statistical Review of world energy*, 2023.
- [4] [Online]. Available: https://fchgo.eu/wp-content/uploads/2021/06/07a_FCHgo_3_Volta_pl_FR.pdf.
- [5] U.S. Department of Energy's (DOE's) Office, *Fuel Cell Technologies Program: MultiYear Research, Development, and Demonstration Plan*, 3.4 Fuel Cells section, 2016.
- [6] H. Liu, L. Ney, N. Zamel and X. Li, *Effect of Catalyst Ink and Formation Process on the Multiscale Structure of Catalyst Layers in PEM Fuel Cells*, Department of Mechanical and Mechatronics Engineering, University of Waterloo, Waterloo, ON N2L 3G1, Canada: MDPI Applied Sciences, 8 April 2022.
- [7] C. Rojas López, L. F. Pérez Garcés, D. Tepordei, S. P. Moreno, B. Šljukić e D. M. Santos, Chapter 14 - *Challenges in scaling low-carbon hydrogen production in Europe*, Elsevier, *Solar-Driven Green Hydrogen Generation and Storage*, 2023.
- [8] M. De las Nieves Camacho, D. Jurburg and T. M., *Hydrogen fuel cell heavy-duty trucks: Review of main research topics*, CINOI, School of Engineering, Universidad de Montevideo, Uruguay: Elsevier, 20 July 2022.
- [9] K. Jiao, J. Xuan, Q. Du, Z. Bao and B. Xie, *Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells*, *Nature* Vol 595, 2021.
- [10] X. Tan, W. Chen and F. Pan, *Fuel Cell Heavy-Duty Trucks: Application and Prospect*, Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company, Weichai Power Co., Ltd., Weifang 261061, China: Elsevier, *Engineering*, 2021.
- [11] A. Marchionni, *SINTESI DI ELETTROCATALIZZATORI PER CELLE A COMBUSTIBILE ED ELETTROLITICHE PER LA TRASFORMAZIONE SELETTIVA DI RISORSE RINNOVABILI*, Università di Firenze: CNR - Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici.
- [12] A. Öztürk, R. Gültekin Akay, S. Erkan and A. Bayrakçeken Yurtcan, *Direct Liquid Fuel Cells*, Chapter 1 - *Introduction to fuel cells*, Academic Press, 2020.
- [13] R. Omrani, *PEM Fuel Cells Fundamentals, Advanced Technologies, and Practical Application*, Chapter 5 - *Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells*, School of Engineering, RMIT University, Melbourne, VIC, Australia: Elsevier, Gurbinder Kaur, 2021.
- [14] X. Jiang, R. Chen, Y.-X. Chen and C.-Z. Lu, *Proton exchange membrane fuel cells: application for value-added chemical productions*, Xiang-Dong Yao, Dong-Li Li, 2023.
- [15] Ein-Eli and A. Kraytsberg, *Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, Technion—Israel Institute of Technology, Israel: *Energy Fuels* 28, 7303–7330, 2014.
- [16] R. K. Ahluwalia, X. Wang, A. G. Star and D. D. Papadias, *Performance and Cost of Fuel Cells for Off-Road Heavy-Duty Vehicles*, Lemont, Illinois: Elsevier, 2022.

- [17] Y. Guo, D. Yang, H. Tang, B. Li, D. Yang, P. Ming and C. Zhang, Solvent effects on the rheology of fuel cell catalyst ink and the adsorption of ionomers on the particles, Shanghai, China: AIP Publishing, Physics of Fluids, 2022.
- [18] R. Alink, R. Singh, P. Schneider, K. Christmann, J. Schall, R. Keding and N. Zamel, Full Parametric Study of the Influence of Ionomer Content, Catalyst Loading and Catalyst Type on Oxygen and Ion Transport in PEM Fuel Cell Catalyst Layers, Freiburg, Germany;: MDPI, 2020.
- [19] J.-H. Park, M.-S. Shinb and J.-S. Park, Effect of dispersing solvents for ionomers on the performance and durability of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells, Republic of Korea: Elsevier, 2021.
- [20] J.-H. Pank, B.-S. Kimc and J.-S. Park, Effect of ionomer dispersions on the performance of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells, Cheonan, Republic of Korea: Elsevier, Electrochimica Acta, 2022.
- [21] D. Yang, Y. Guo, H. Tang , D. Yang, P. Ming, C. Zhang, B. Li and S. Zhu, Effect of rheological properties of catalyst slurry on the structure of catalyst layer in PEMFC, China: Elsevier, 2022.
- [22] R. Riasse, C. Lafforguea, F. Vandenberghea, F. Micoudc, A. Morin, M. Arenz, J. Durst and M. Chatenet, Benchmarking proton exchange membrane fuel cell cathode catalyst at high current density: A comparison between the rotating disk electrode, the gas diffusion electrode and differential cell, France, Switzerland: Elsevier, Journal of Power Sources, 2022.
- [23] ACS Energy Letters, Benchmarking Fuel Cell Electrocatalysts Using Gas Diffusion Electrodes: Inter-lab Comparison and Best Practices, American Chemical Society, 2022.
- [24] R. Loukrakpam, B. Ferreira Gomes, T. Kottakkat and C. Roth, A bird's eye perspective of the measurement of oxygen reduction reaction in gas diffusion electrode half-cell set-ups for Pt electrocatalysts in acidic media, Bayreuth, Germany: IOP Publishing, Journal of Physics: Materials, 2021.
- [25] S. A. Mauger, K. C. Neyerlin, A. C. Yang-Neyerlin, K. L. More and M. Ulsh, Gravure Coating for Roll-to-Roll Manufacturing of Proton-Exchange-Membrane Fuel Cell Catalyst Layers, USA: Journal of The Electrochemical Society, 2018.
- [26] N. Hasegawa, A. Kamiya, T. Matsunaga, N. Kitano and M. Harada, Analysis of crack formation during fuel cell catalyst ink drying process. Reduction of catalyst layer cracking by addition of high boiling point solvent, Toyota Central Research & Development Laboratories, Nagakute, Japan: Elsevier - Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021.
- [27] N. Schmitt, M. Schmidt, G. Hübner and B. J. Etzold, Oxygen reduction reaction measurements on platinum electrocatalysts in gas diffusion electrode half-cells: Influence of electrode preparation, measurement protocols and common pitfalls, Darmstadt, Germany: Elsevier-Journal of Power sources, 2022.
- [28] [Online]. Available: https://www.metrohm.com/it_it/discover/blog/20-21/staircase-or-linear-scans--two-options-for-reliable-electrochemi.html.
- [29] B. A. Pinaud, A. Bonakdarpour, L. Daniel, J. Sharman and D. P. Wilkinson, Key Considerations for High Current Fuel Cell Catalyst Testing in an Electrochemical Half-Cell, University of British Columbia, Vancouver: Journal of The Electrochemical Society, 164 (4) F321-F327, 2017.
- [30] V. Shokhen, L. Strandberg, M. Skoglundh and B. Wickman, Impact of Accelerated Stress Tests on the Cathodic Catalytic Layer in a Proton Exchange Membrane (PEM)

Fuel Cell Studied by Identical Location Scanning Electron Microscopy, American Chemical Society, ACS Appl. Energy Mater., 5, 11200–11212, 2022.

- [31] R. Riassea, C. Lafforguea, F. Vandenberghea, F. Micoudc, A. Morin, M. Arenz, J. Durst and M. Chatenet, Benchmarking proton exchange membrane fuel cell cathode catalyst at high current density: A comparison between the rotating disk electrode, the gas diffusion electrode and differential cell, France, Switzerland: Elsevier, Journal of Power Sources, 2022.
- [32] G. S. Harzer, J. N. Schwammlein, A. M. Damjanovic, S. Ghosh and H. A. Gasteiger, Cathode Loading Impact on Voltage Cycling Induced PEMFC Degradation: A Voltage Loss Analysis, Garching, Germany: ECS - Journal of The Electrochemical Society, 2018.
- [33] N. Bhuvanendran, S. Ravichandran, Q. Xu, T. Maiyalagan and H. Su, A quick guide to the assessment of key electrochemical performance indicators for the oxygen reduction reaction: A comprehensive review, Elsevier , International Journal of Hydrogen Energy, 47(11), pp.7113-7138, 2022.
- [34] "slide 14," UNIMI , [Online]. Available: <https://sites.unimi.it/ECEA/0910Impedenza.pdf>.
- [35] G. Tsotridis, A. Pilenga, G. De Marco and T. Malkow, U HARMONISED TEST PROTOCOLS FOR PEMFC MEA TESTING IN SINGLE CELL CONFIGURATION FOR AUTOMOTIVE APPLICATIONS, European Union: JRC Science for Policy report, 2015.
- [36] European Union's Horizon research and innovation programme, IMPROVED LIFETIME STACKS FOR HEAVY DUTY TRUCKS THROUGH ULTRA-DURABLE COMPONENTS, IMMORTAL Deliverable Report D.2.1 – Initial protocol definition for heavy-duty accelerated stress and load profile tests, 2020.
- [37] R. Loukrakpam, B. F. Gomes, M. Prokop, C. Bauer, M. Kutter, F. Baier, R. Kempe and C. Roth, Challenges and limitations of accelerated stress testing in GDE half-cell set-ups, Elsevier - Journal of Power Sources, 2023.
- [38] [Online]. Available: https://www.pce-instruments.com/italiano/strumento-per-pesare/bilancia/bilancia-di-precisione-radwag-bilancia-di-precisione-omologata-as.m-det_5845475.htm.
- [39] [Online]. Available: <https://it.gilson.com/pipetman-classic-p1000.html>.
- [40] [Online]. Available: <https://www.steroglass.it/bagni-ad-ultrasuoni-serie-lbs-2>.
- [41] K. Ehelebe, N. Schmitt, G. Sievers and A. W. Jensen, Supporting Information: Benchmarking fuel cell electrocatalysts using gas diffusion electrodes: Inter-lab comparison and best practices, American Chemical Society , 2022.
- [42] R. Sharma and S. ,. A. M. A. Gyergyek, Critical thinking on baseline corrections for electrochemical surface area (ECSA) determination of Pt/C through H-adsorption/H-desorption regions of a cyclic voltammogram, Odense Denmark, Ljubljana Slovenia: Elsevier, Applied Catalysis B: Environmental , 2022.
- [43] D. A. Cullen, New roads and challenges for fuel cells in heavy-duty transportation,, Nature Energy , 2021.
- [44] C. Lei, F. Yang, N. Macauley, M. Spinetta, G. Purdy, J. Jankovic, D. A. Cullen, K. L. More, Y. Seung Kim and H. Xu, Impact of Catalyst Ink Dispersing Solvent on PEM Fuel Cell Performance and Durability, United States of America: Journal of The Electrochemical Society ECS, 2021.