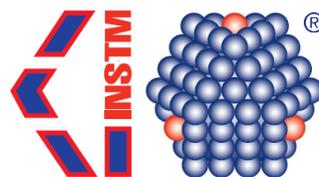




UNIVERSITÀ
DEL SALENTO

AIMAT



XII CONVEGNO NAZIONALE AIMAT

Lecce, 21 - 24 Settembre 2014



Valutazione delle prestazioni e della durabilità di innovativi strati diffusori di gas per celle a combustibile PEM

S. Latorrata¹, P. Gallo Stampino¹, C. Cristiani¹, G. Dotelli¹

1 Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Piazza Leonardo da Vinci 32, 20133, Milano, Italia

E-mail: saverio.latorrata@polimi.it

Introduzione

Le celle a combustibile sono attualmente considerate fra i dispositivi più promettenti per lo sviluppo di apparati di produzione energetica che siano in conformità con la sempre crescente attenzione verso le tematiche ambientali, tanto per sistemi mobili quanto per applicazioni stazionarie.

Fra le diverse tecnologie disponibili, le celle a membrana polimerica (PEMFC) sono state largamente studiate da moltissimi gruppi di ricerca in tutto il mondo, favorendo pertanto una continua ottimizzazione di ogni componente dell'applicazione finale [1, 2]. Tuttavia, perché questi sistemi diventino competitivi devono essere risolti gli aspetti attualmente critici che riguardano la durabilità dei componenti. Il dipartimento americano dell'energia (DOE, Department of Energy) ha stabilito obiettivi molto ambiziosi circa la durabilità dei dispositivi, fra cui quello del raggiungimento di una vita media di 40000 e 5000 ore rispettivamente per applicazioni stazionarie e mobili, in modo da rendere la tecnologia competitiva con gli attuali sistemi di produzione di energia a combustione, se non altro dal punto di vista della longevità [3].

Il GDM (dall'inglese Gas Diffusion Medium) è un componente di fondamentale importanza per le celle a combustibile PEM poiché ha il compito di garantire una efficiente gestione dell'acqua al fine di evitare l'allagamento dei canali della cella. Esso è costituito dall'unione di un substrato macroporoso a base di fibre di carbonio (GDL, Gas Diffusion Layer) ricoperto da uno strato microporoso (MPL, Micro-Porous Layer) ottenuto da un inchiostro a base di particelle di nerofumo mescolate con un agente idrofobizzante. Tale rivestimento migliora il contatto elettrico con l'elettrodo riducendo di conseguenza la resistenza ohmica globale del dispositivo.

I meccanismi di degrado nell'ambito delle celle a combustibile PEM possono essere ricondotti a fenomeni di tipo chimico o meccanico; ognuno di essi comporta, per motivi diversi, un peggioramento delle prestazioni e può interessare ciascuno dei componenti del dispositivo.

Alcuni gruppi di ricerca hanno sviluppato test di stress accelerati (Accelerated Stress Test, AST) al fine di comprendere il comportamento elettrico di prodotti in scala di laboratorio senza dover far fronte a test della durata di migliaia di ore. Questa tipologia di sperimentazioni si basa solitamente sulla combinazione di diversi agenti di stress, come il controllo del potenziale, condizioni di temperatura ed umidità indesiderate o oscillazioni del carico; le conseguenze sulle prestazioni del sistema vengono valutate tramite test elettrici sul campione analizzato [3]. Recenti pubblicazioni hanno inoltre stabilito una correlazione diretta fra i cambiamenti delle caratteristiche microstrutturali e di superficie del GDM e le proprietà di trasporto dell'acqua, cruciali per le prestazioni del dispositivo; sfortunatamente, però, le informazioni a disposizione sono ancora insufficienti, soprattutto per quanto riguarda l'influenza rispetto ad alcuni parametri chiave nella gestione e nello smaltimento dell'acqua prodotta [4].

Infine, molti sforzi sono già stati fatti per analizzare il meccanismo di degrado chimico di gasket a base elastomerica, elementi fondamentali per il mantenimento della tenuta e per garantire la conduttività, specialmente all'interno di stack di celle. Questo ha portato alla realizzazione di stress-test accelerati basati sull'utilizzo di acido solforico [5].

Per quanto riguarda più strettamente lo strato microporoso, allo stato attuale non è disponibile in letteratura alcuna traccia circa la formulazione di procedure standardizzate di stress-test accelerati. Sono tuttavia presenti studi che hanno messo in evidenza una perdita in termini di angolo di contatto di campioni idrofobizzati con PTFE, a seguito di un trattamento a media temperatura in una soluzione di acido solforico [6].

Questo lavoro si pone pertanto l'obiettivo di fornire indicazioni preliminari sul meccanismo prevalente che influenza la durabilità dei GDM, attraverso lo sviluppo di test di degrado accelerati sia di tipo chimico che meccanico.

Materiali e Metodi

Sulla base di un lavoro precedente sviluppato da alcuni degli autori [7], sono stati impiegati nanotubi di carbonio a parete multipla (CNTs; Nanothinx NTX1, purezza: 97 %, diametro: 10-30 nm, lunghezza 10 μm) in parziale sostituzione del nerofumo usato convenzionalmente nella preparazione di inchiostri per MPL, al fine di migliorare la conducibilità del film di coating finale. Inoltre, è stato impiegato il FEP, come agente idrofobizzante, al posto del PTFE in quanto è stata già chiaramente dimostrata [8] la sua efficacia nel fornire prestazioni migliori in termini di potenza in uscita e ridotte resistenze diffusive rispetto a MPL tradizionali trattati con PTFE. Quindi, sulla base del metodo illustrato in [8], sono stati mescolati una dispersione contenente FEP (55 % wt) fornita da DuPont e alcool isopropilico (IPA, Sigma Aldrich) in acqua deionizzata; successivamente, sono stati aggiunti lentamente il nerofumo (o carbon black, CB, Vulcan XC72R, Cabot) e i nanotubi di carbonio. Lo slurry è stato quindi agitato vigorosamente e omogeneizzato per mezzo di un UltraTurrax T25 a 8000 rpm per 10 minuti. E' stata selezionata, per l'inchiostro, la seguente composizione: $(\text{CB}+\text{CNTs})/\text{H}_2\text{O} = 0.13$ [w/w], $\text{FEP}/(\text{CB}+\text{CNTs}) = 0.12$ [w/w] e $(\text{CB}+\text{CNTs})/\text{IPA} = 5.6$ [w/w]. Il rapporto tra nanotubi e nerofumo (CNT/CB) selezionato è stato del 10 % in peso, valore che rispetto ad altri si è dimostrato un ottimo compromesso fra performance e costi [7]. L'inchiostro ottenuto è stato depositato su gas diffusion layer (GDL) a base di fibre di carbonio precedentemente idrofobizzate mediante dip-coating in una dispersione acquosa contenente il 12 % w/w di FEP. La deposizione dell'inchiostro è avvenuta con la tecnica blade-coating (anche nota come doctor-blade) imponendo alla lama del coater (K-Control Coater 101) una velocità lineare di 15 mm/s e un gap fra lama e substrato -spessore dello strato MPL- di 40 μm [8]. Infine, il campione così ottenuto (GDM, dato dell'unione del GDL e dell'MPL) è stato calcinato a 260 °C per 30 minuti per rimuovere l'acqua e l'IPA e per sinterizzare il FEP, come illustrato in [8]. La scelta di tale temperatura è dovuta a considerazioni derivate da misure di calorimetria a scansione differenziale DSC, che hanno evidenziato come il FEP fonda a una temperatura prossima al valore selezionato. In questo modo il polimero esplica anche una funzione legante e viene reso fibroso in modo da ricoprire, in seguito al raffreddamento, la maggior superficie possibile [9].

Le proprietà elettrochimiche dei GDM sono state testate tramite prove in cella singola da laboratorio. I piatti bipolari presentano serpentina singola all'anodo e tripla al catodo, con un'area attiva di 23 cm^2 ; il MEA è stato assemblato utilizzando un CCM (Catalyst Coated Membrane) commerciale (Baltic Fuel Cells) con membrana in Nafion 212 avente spessore di 50 μm e carico catalitico pari a 0.3 mg cm^{-2} di platino all'anodo e di 0.6 mg cm^{-2} al catodo. Idrogeno e aria sono stati alimentati rispettivamente all'anodo e al catodo. I test elettrochimici sono stati condotti a 60 °C e con portate in alimentazione pari a 0.20-1 NL/min (H_2 /aria). La cella è stata collegata ad un carico elettrico (RBL488-50-150-800) per misurare corrente, tensione e potenza. Si sono ricavate le curve di polarizzazione in modalità galvanostatica in un range di densità di corrente compreso fra l'OCV (Open Circuit Voltage, tensione a circuito aperto) e 1.32 A/cm^2 , con un passo di 0.09 A/cm^2 e con misura del valore di potenziale ad ogni step (420 secondi per step, misura di un valore al secondo). I valori di potenziale diagrammati nelle curve di polarizzazione derivano dalla media degli ultimi 300 punti registrati ad ogni passo, al fine di minimizzare eventuali imprecisioni dei dati sperimentali legate al transitorio.

Utilizzando un analizzatore di risposta in frequenza (FRA, Solartron 1260) si è condotta l'analisi della Spettroscopia d'Impedenza (Electrochemical Impedance Spectroscopy). Tutti gli spettri sono stati ottenuti su frequenze comprese fra 0.5 Hz e 1 kHz ad ampiezza di corrente fissata a 200 mA. Gli spettri di impedenza sono stati ricavati in modalità galvanostatica a valori differenti di densità di corrente (dall'OCV fino a 1.32 A/cm^2); a ciascuna densità di corrente si sono acquisiti 5 spettri che, una volta mediati, sono stati riportati in un diagramma di Nyquist. Il fitting dei dati sperimentali è stato effettuato usando il software Z-View (Solartron).

L'idrofobicità dei campioni è stata valutata attraverso misure di angolo di contatto statico con la tecnica della "goccia sessile" impiegando lo strumento OCA 20 Dataphysics. I valori riportati nel lavoro per ciascun campione sono il risultato della media di venti misurazioni.

Sono state effettuate anche analisi al microscopio a scansione elettronica (SEM) sia per le superfici degli MPL sia per le sezioni trasversali. Per la buona riuscita di tali analisi, i campioni sono stati preventivamente dorati.

Durante la generazione di energia ad opera di una cella a combustibile, l'inevitabile degrado dei GDM può essere di tipo chimico e meccanico. Il degrado chimico può essere generato dalla corrosione del carbone e/o dalla decomposizione del polimero, mentre quello di tipo meccanico, causato principalmente dal flusso dei gas reagenti in presenza di acqua, è correlato al distacco del carbone superficiale dell'MPL. Pertanto, sono stati realizzati due differenti test di stress accelerati (AST, dall'inglese Accelerated Stress Tests) ex-situ, uno di tipo chimico e uno di tipo meccanico, per analizzare gli effetti e il meccanismo di ciascun fenomeno di degrado.

L'AST chimico è stato effettuato immergendo i due GDM (per il comparto anodico e catodico) in una soluzione di acido solforico 20 % v/v con un pH prossimo a 0, ben al di sotto del valore tipico riscontrabile in una cella (2-3), per un tempo totale di 1000 h. Queste condizioni più aggressive delle standard sono state pensate proprio per accelerare il degrado chimico dei GDM. Eventuali variazioni delle proprietà chimico-fisiche e morfologiche dei campioni sono state valutate a tempi intermedi (168 h, 336 h, 504 h, 672 h, 840 h, 1000 h) durante il periodo dell'intero test e, inoltre, sono state misurate anche le prestazioni elettrochimiche di celle assemblate con i GDM così degradati.

L'AST meccanico è stato sviluppato progettando una cella "fittizia" formata dai GDM separati da una membrana in Nafion 212 priva di catalizzatore (ossia di elettrodi) al fine di evitare qualsiasi stress o degrado di tipo elettrochimico. Al contrario di ciò che avviene per i test elettrochimici standard, è stata alimentata soltanto aria, sia nel comparto anodico che catodico, con una portata di 2 NL/min, considerevolmente più elevata delle portate impiegate per la normale generazione di energia da parte di questo tipo di sistema (0.2 e 1 NL/min per idrogeno e aria rispettivamente), con l'intento di accelerare il degrado meccanico. Nel caso dell'AST meccanico, le proprietà dei GDM sono state valutate solo al termine dell'esperimento (dopo 1000 h).

A seguito di AST, sono stati condotti test elettrochimici alla temperatura di 60 °C e con un'umidità relativa (RH) di 80-100 % (anodo-catodo), condizioni operative in corrispondenza delle quali i GDM a base di FEP hanno già evidenziato le prestazioni migliori [8].

Risultati e Discussione

La Figura 1 mostra le curve di polarizzazione e di densità di potenza ottenute con celle operanti con GDM sottoposti ad AST chimico a differenti tempi di trattamento, raffrontate con i risultati ottenuti con GDM assemblati in celle operanti a punto fisso (0.5 A/cm²) per gli stessi tempi, quindi esenti da degrado accelerato; questi ultimi saranno, d'ora in avanti, classificati per brevità come "non trattati".

E' evidente che dopo una settimana (168 h), le celle assemblate con i GDM sottoposti e non ad AST si comportano allo stesso modo, fornendo, fra gli altri, praticamente gli stessi valori di potenza in uscita e mostrando curve di polarizzazione completamente sovrapposte in tutto il range di densità di corrente. Una leggera discrepanza fra le curve relative ai diversi GDM comincia a essere visibile dopo 336 h di trattamento (Figura 1b), aumentando al crescere del tempo di trattamento (c-f). Considerando che il gap di prestazione fra i campioni si osserva prevalentemente nella zona di alta densità di corrente, si può inferire che il degrado chimico dei GDM influenza maggiormente la polarizzazione per concentrazione.

Nella Figura 2, le prestazioni elettriche del GDM non trattato sono paragonate a quelle dei GDM sottoposti ad AST chimico e meccanico, al termine di ciascun esperimento (1000 h). Da questo grafico, è evidente che l'AST meccanico è causa di danneggiamenti maggiori rispetto all'AST chimico, poiché le curve di polarizzazione del campione trattato meccanicamente hanno mostrato le prestazioni peggiori, in particolare ad elevate densità di corrente; perciò è chiaro che il degrado meccanico gioca un ruolo più significativo nel determinare un incremento delle resistenze al trasferimento di massa e delle conseguenti limitazioni diffusive.

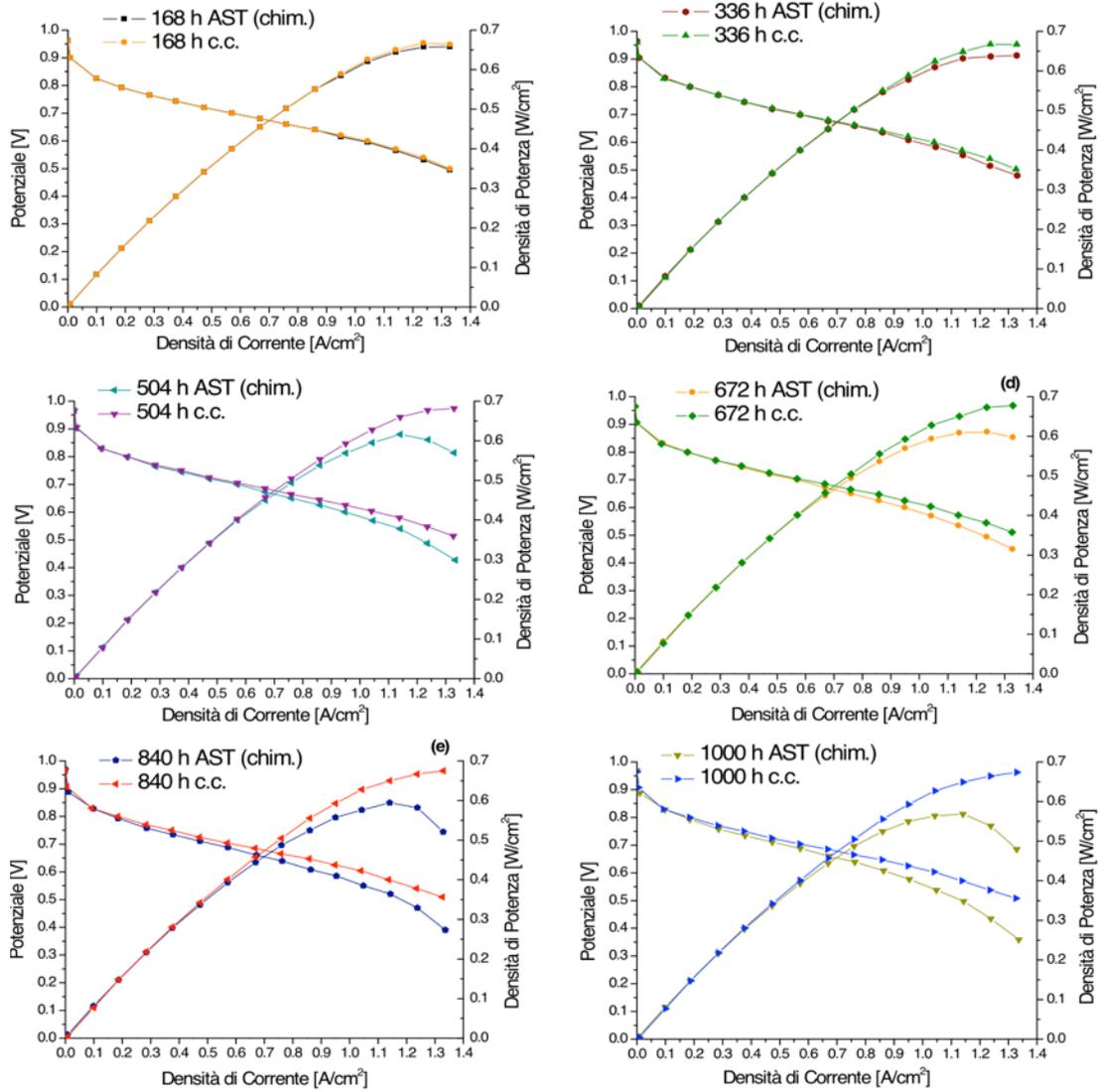


Fig. 1. Curve di polarizzazione e di densità di potenza ottenute con i GDM sottoposti ad AST chimico e con i GDM non trattati (sottoposti soltanto a corrente costante, "c.c." nella legenda) a tempi diversi di trattamento.

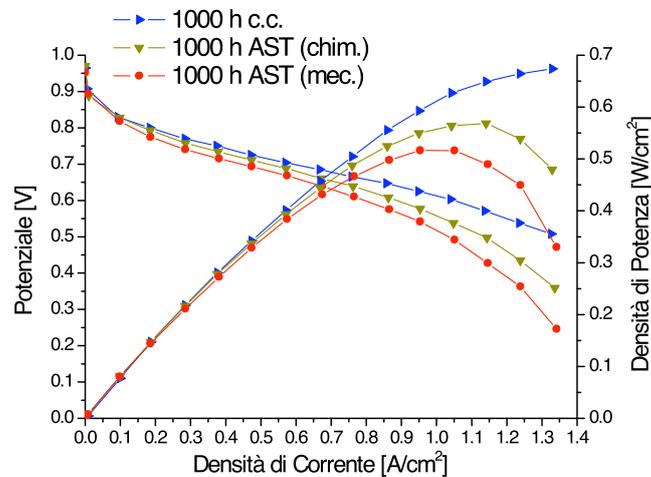


Fig. 2. Curve di polarizzazione e di densità di potenza ottenute per i GDM non trattati e per i GDM sottoposti ad AST

Inoltre, per un ulteriore raffronto fra le prestazioni dei diversi campioni, è stata calcolata l'efficienza globale di cella con la seguente formula:

$$\eta = \frac{V \cdot I}{PCS_{H_2} \cdot \frac{I}{nF}} \eta_{fu} = \frac{V}{1.482} \eta_{fu}$$

con PCS_{H_2} potere calorifico superiore dell'idrogeno (286 kJ/mol) e η_{fu} "fattore di utilizzo del combustibile" che tiene conto delle perdite di idrogeno ed è il reciproco del rapporto stechiometrico (portata di idrogeno reale su portata di idrogeno stechiometrico).

Le efficienze calcolate a tre valori significativi di densità di corrente (0.5, 0.9, 1.2 A/cm²) sono riportate in Tabella 1, per i GDM non trattati e per quelli sottoposti ad AST, sia chimico che meccanico, dopo 1000 h di test.

Tab. 1. Efficienze globali di cella calcolate a diversi valori di densità di corrente dopo 1000 h di AST chimico (η_{ch}), 1000 h di AST meccanico (η_{mec}) e 1000 h di test a corrente costante (η_{cc})

i (A/cm ²)	η_{ch}	η_{mec}	η_{cc}
0.5	0.401	0.388	0.407
0.9	0.385	0.317	0.360
1.2	0.259	0.219	0.313

Essendo proporzionale alla tensione, l'efficienza decresce in ogni caso all'aumentare della densità di corrente. Nella regione ohmica (in questo caso a 0.5 A/cm²), essa è pressoché costante per i tre campioni diversi, mentre mostra nette variazioni a 0.9 e anche più pronunciate a 1.2 A/cm² (nella regione dove domina la polarizzazione per concentrazione), soprattutto in seguito a degrado meccanico.

Un altro modo per evidenziare gli effetti degli AST risiede nel focalizzare l'attenzione sui parametri elettrochimici, ottenuti dalle misure di spettroscopia di impedenza, che maggiormente sono influenzati dalle proprietà e dalla qualità dei GDM, come resistenza ohmica e resistenza al trasferimento di massa. A questo proposito, la Figura 3 mostra l'andamento di tali parametri in funzione della densità di corrente per i GDM non trattati sottoposti a 1000 h di "running" a punto fisso (0.5 A/cm²) e per i GDM a seguito di 1000 h di AST sia chimico che meccanico.

Dal grafico, è facile concludere che i GDM degradati meccanicamente, con la più elevata resistenza ohmica, sono i campioni che offrono le prestazioni peggiori. Il trend della resistenza al trasferimento di massa conferma che il degrado meccanico induce maggiori effetti negativi rispetto a quanto non faccia il degrado chimico. Infatti, valori così elevati per le resistenze diffusive sono indice di una cattiva gestione dell'acqua.

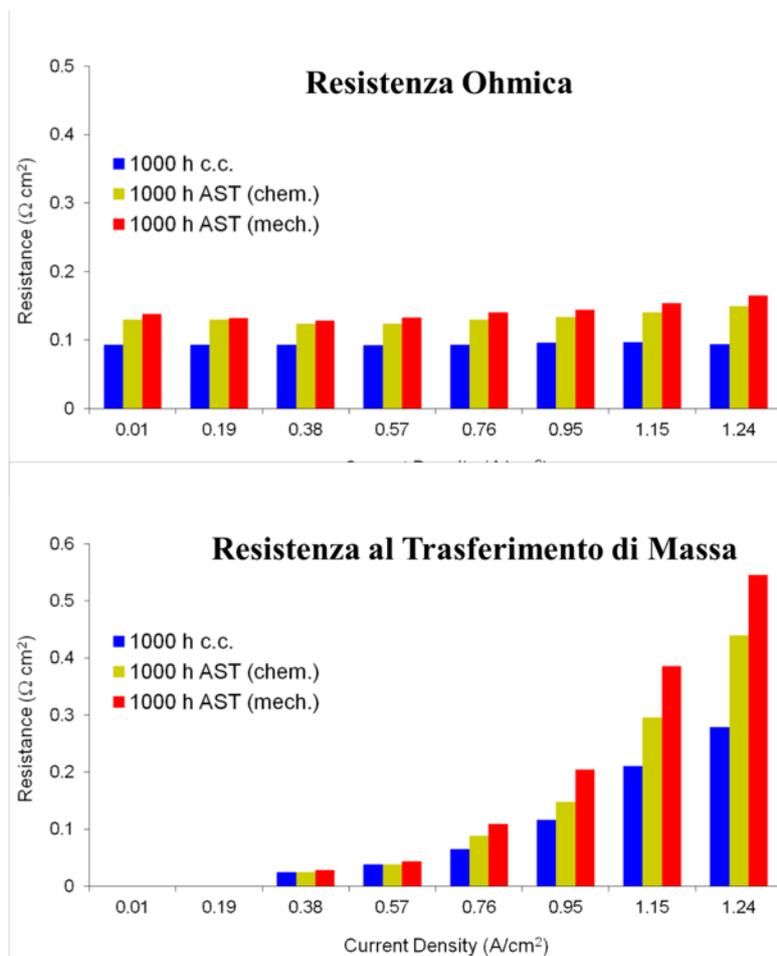


Fig. 3. Andamento delle resistenze ohmica e al trasferimento di massa in funzione della densità di corrente per celle assemblate con GDM non sottoposto ad AST e GDM sottoposti ad AST chimico e meccanico

Tutti i suddetti risultati delle prove elettrochimiche e le loro dirette conseguenze possono essere ragionevolmente imputati a un peggioramento delle proprietà chimico-fisiche dei materiali costituenti i GDM. A questo proposito è utile analizzare l'angolo di contatto e le immagini SEM delle superfici in seguito ai vari trattamenti subiti.

Dalla Figura 4 è chiaro che il degrado meccanico induce danneggiamenti decisamente più marcati e gravi sulla superficie del GDM rispetto al degrado chimico: il flusso continuo di gas e la compressione causano l'erosione e il distacco di larga parte del carbone dell'MPL, peggiorando così l'efficacia nella rimozione dell'acqua e aumentando le resistenze diffusive. La perdita di materiale superficiale porta a una superficie irregolare, causando altresì a un peggioramento del contatto tra MPL e catalizzatore e aumentando quindi la resistenza ohmica globale di cella, come evidenziato anche in Figura 3.

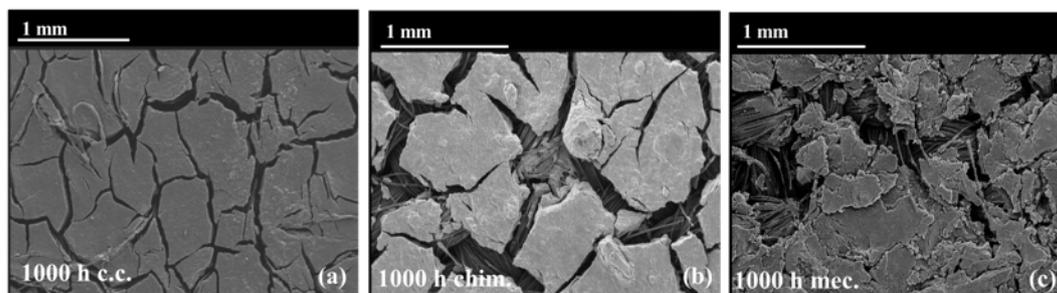


Fig. 4. Immagini SEM delle superfici del GDM non sottoposto ad AST dopo 1000 h di test a corrente costante (a), del GDM sottoposto a 1000 h di AST chimico (b) e del GDM sottoposto a 1000 h di AST meccanico (c).

Nella Tabella 2 sono riassunti i valori medi di angolo di contatto statico ottenuti per il GDM tal quale, appena preparato (0 h), per i GDM trattati con AST chimico a tempi diversi e per il GDM sottoposto a 1000 h di AST meccanico. Si nota una progressiva, anche se non drastica, riduzione dell'idrofobicità rispetto al GDM appena preparato, sia per i campioni trattati con AST chimico che per quelli sottoposti ad AST meccanico. Infatti, i valori ottenuti a seguito degli esperimenti di degrado accelerato, anche se inferiori, risultano comunque paragonabili all'angolo di contatto medio misurato per il GDM originario, e in ogni caso ancora prossimi al valore considerato come limite per avere superidrofobicità (150°). Questo comportamento potrebbe portare ad affermare che l'idrofobicità non è l'unico parametro chiave da ottimizzare per avere una efficiente gestione dell'acqua. Se così fosse, non ci sarebbero effetti marcati sulle resistenze diffusive, come invece accade (vedi Figura 3). Pertanto, l'efficacia dei GDM nella gestione dell'acqua sembra essere principalmente correlata alla morfologia della superficie e alla presenza di microporosità dovuta allo strato di carbone dell'MPL.

Tab. 2. Valori medi dell'angolo di contatto statico per il GDM tal quale, per i GDM trattati chimicamente a diversi tempi e per il GDM trattato meccanicamente

	Tal quale	AST Chimico						AST Meccanico
Tempo trattamento [h]	0	168	336	504	672	840	1000	1000
Angolo di Contatto [°]	158 ± 2	153 ± 2	152 ± 2	151 ± 3	150 ± 3	147 ± 5	146 ± 5	148 ± 5

Conclusioni

In questo lavoro sono stati preparati, caratterizzati e testati innovativi Gas Diffusion Media (GDM), componenti fondamentali per la corretta gestione dell'acqua nelle celle a combustibile PEM. Nella formulazione iniziale, sono stati accoppiati i benefici derivanti dall'impiego di FEP come agente idrofobizzante in luogo del tradizionale PTFE e di nanotubi di carbonio in parziale sostituzione del nerofumo, utilizzato nella preparazione standard di inchiostri per GDM.

Sono stati sviluppati test chimici e meccanici di degrado accelerato (AST, Accelerated Stress Test) per valutare il meccanismo preponderante nell'influenzare la durabilità di questi componenti. Tali test hanno evidenziato un significativo aumento sia della resistenza ohmica che di quella al trasferimento di massa, oltre che una marcata riduzione della tensione di cella ad alte correnti, soprattutto per i campioni sottoposti ad AST meccanico.

Dall'analisi SEM delle superfici dopo AST, è risultato evidente che il degrado di tipo meccanico causa un più serio danneggiamento della superficie del GDM rispetto a quanto non faccia il degrado chimico.

Tuttavia, se una cella a combustibile lavora a medie correnti (nella zona ohmica), l'efficienza globale di cella si mantiene pressoché costante e si può garantire una maggiore durabilità dei componenti.

L'aumento delle resistenze diffusive e ohmiche è più probabilmente dovuto alle cricche superficiali e alle perdite di materiale carbonioso indotte dagli AST, più che alle variazioni, non drastiche, di idrofobicità nel tempo.

Nonostante le limitazioni al trasferimento di massa, l'efficienza calcolata nella regione ohmica è risultata piuttosto costante anche in seguito ad AST, mentre ha mostrato nette riduzioni nella regione relativa alla polarizzazione per concentrazione, sottolineando che i fenomeni di "flooding" possono avvenire ad alte correnti, soprattutto per GDM sottoposti a degrado.

Bibliografia

- [1] Park S, Lee JW, Popov BN. *A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs*. International Journal of Hydrogen Energy 2012; 37: 5850-65.
- [2] Wang Y, Chen KS, Mishler J, Cho SC, Adroher XC. *A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research*. Applied Energy 2011; 88: 981-1007.
- [3] Yuan XZ, Li H, Zhang SS, Martin J, Wang HJ. *A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols*. Journal of Power Sources 2011; 196: 9107-16.
- [4] Borup R, Meyers J, Pivovar B, Kim YS, Mukundan R, et al. *Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation*. Chemical Reviews 2007; 107: 3904-51.
- [5] Tan JZ, Chao YJ, Yang M, Williams CT, Van Zee JW. *Degradation Characteristics of Elastomeric Gasket Materials in a Simulated PEM Fuel Cell Environment*. Journal of Materials Engineering and Performance 2008; 17: 785-92.
- [6] Ha T, Cho J, Park J, Min K, Kim HS, Lee E, Jyoung JY. *Experimental study of the effect of dissolution on the gas diffusion layer in polymer electrolyte membrane fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy 2011; 36: 12427-35.
- [7] Stampino PG, Omati L, Cristiani C, Dotelli G. *Characterisation of Nanocarbon-Based Gas Diffusion Media by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Fuel Cells 2010; 10: 270-7.
- [8] Latorrata S, Stampino PG, Cristiani C, Dotelli G. *Novel superhydrophobic microporous layers for enhanced performance and efficient water management in PEM fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy 2014; 39: 5350-7.
- [9] Kong CS, Kim DY, Lee HK, Shul YG, Lee TH. *Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources 2002; 108: 185-91.