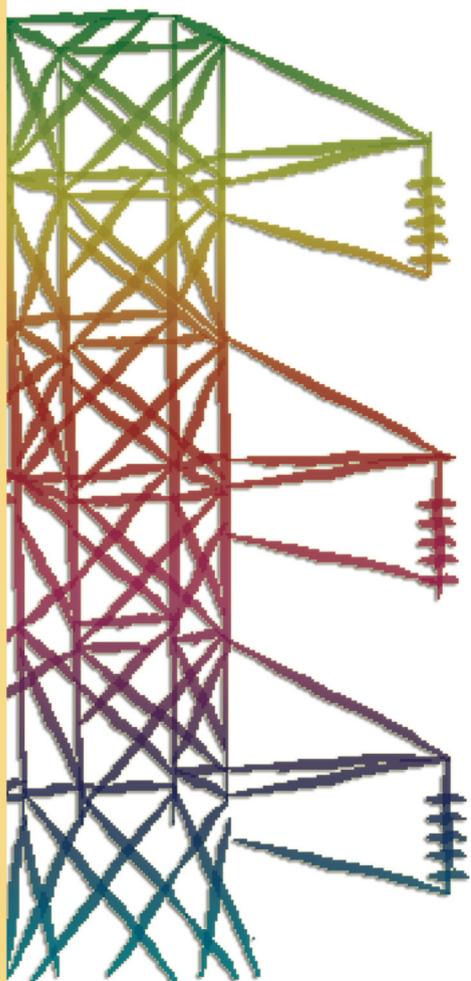


RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sistemi con celle a combustibile ad elettrolita polimerico ed elettrolizzatori a polimero solido

Riduzione chimica diretta di catalizzatori su membrane polimeriche. Ottimizzazione degli assemblati membrana-elettrodi

A. Cemmi, M. Pasquali, A. Pozio, F. Mura





Ente per le Nuove tecnologie,
l'Energia e l'Ambiente



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Sistemi con celle a combustibile ad elettrolita polimerico ed
elettrolizzatori a polimero solido

Riduzione chimica diretta di catalizzatori su membrane
polimeriche. Ottimizzazione degli assemblati membrana-elettrodi

A. Cemmi, M. Pasquali, A. Pozio, F. Mura



SISTEMI CON CELLE A COMBUSTIBILE AD ELETTROLITA POLIMERICO ED ELETTROLIZZATORI
A POLIMERO SOLIDO
RIDUZIONE CHIMICA DIRETTA DI CATALIZZATORI SU MEMBRANE POLIMERICHE.
OTTIMIZZAZIONE DEGLI ASSEMBLATI MEMBRANA-ELETTRODI

A. Cemmi, A. Pozio (ENEA)

M. Pasquali, F. Mura (Dipartimento di Ingegneria Chimica dei materiali, delle materie prime e metallurgia dell'Università di Roma La Sapienza)

Aprile 2009

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

Le attività di studio e ricerca descritte in questo documento sono state coordinate da Marco Brocco

INDICE

1. INTRODUZIONE
 2. PARTE SPERIMENTALE
 - Preparazione delle membrane catalizzate
 - Preparazione degli assemblati membrana-elettrodi (MEA)
 - Membrana polimerica
 - Elettrodi
 - MEA
 - Caratterizzazioni
 - Misure di spettroscopia di impedenza (EIS)
 - Misure di elettrolisi
 - Studio morfologico
 - Determinazione della quantità di platino
 3. RISULTATI E DISCUSSIONE
 - Ottimizzazione della configurazione di cella
 - Membrane catalizzate
 - Test su elettrolizzatore commerciale
 - MEA
 4. CONCLUSIONI
- BIBLIOGRAFIA

L'attività di ricerca svolta ha riguardato principalmente la messa a punto di una metodologia adatta a produrre membrane polimeriche catalizzate da impiegare nelle celle a combustibile (PEFC) o negli elettrolizzatori a polimero solido (*SPE*).

Inizialmente, è stato condotto uno studio approfondito sui lavori presenti in letteratura che trattano l'argomento, cercando di individuare la metodologia operativa migliore tra quelle proposte ed ottimizzandone il procedimento.

Le membrane catalizzate a base di platino sono state quindi caratterizzate da un punto di vista morfologico mediante la microscopia elettronica a scansione con sorgente ad emissione di campo (FEG-SEM), che ha fornito informazioni molto dettagliate sulle proprietà dei depositi.

La valutazione delle proprietà elettrochimiche è stata condotta, dopo aver individuato le condizioni sperimentali più adatte, con misure di spettroscopia di impedenza (*EIS*) e con misure di elettrolisi.

Infine, per confronto, sono state misurate le curve di elettrolisi ed acquisiti gli spettri di impedenza di un elettrolizzatore commerciale.

Nella fase finale delle attività, l'interesse è stato focalizzato sulla preparazione, ottimizzazione e caratterizzazione di assemblati membrana-elettrodi (MEA). Sono stati in particolare studiati elettrodi ottenuti per elettrodeposizione su varie tipologie di substrato. Sono stati inoltre condotti confronti tra le prestazioni dei MEA preparati nei nostri laboratori e catalizzatori o elettrodi commerciali

1. INTRODUZIONE

Come è noto, negli elettrolizzatori SPE viene utilizzato come elettrolita una membrana polimerica.

Il fatto di impiegare un elettrolita solido piuttosto che liquido presenta numerosi vantaggi, specialmente rispetto agli elettrolizzatori alcalini, ad oggi i più diffusi sul mercato: maggiore sicurezza ed affidabilità per l'assenza di elettroliti liquidi corrosivi, una notevole compattezza, semplicità progettuale, operativa e di manutenzione, possibilità di lavorare ad elevate densità di corrente [1-5].

Il polimero generalmente usato per la membrana è il NafionTM (sviluppato dalla DuPont Corporation), costituito da una catena fluorurata a cui sono uniti gruppi solfonici (-SO₃H): una volta saturato con acqua, questo polimero assume proprietà estremamente acide e quindi elevata conducibilità ionica. Questo materiale polimerico inoltre è in grado di sopportare notevoli differenze di pressione (fino a 10 bar) senza danneggiarsi e può essere impiegato a temperature abbastanza elevate (circa 80÷150 °C). Tali proprietà, unite ad un'eccellente stabilità chimica e meccanica e ad una permeabilità ai gas praticamente nulla, lo rendono del tutto adatto per l'applicazione in sistemi SPE compatti (spessori di pochi millimetri) ed energeticamente efficienti.

Tuttavia, aspetti di carattere economico ne limitano al momento la diffusione su larga scala: infatti non solo bisogna tenere in considerazione il costo della membrana di NafionTM (circa 200-300 US\$ al m²), ma anche quello dell'elettrocatalizzatore impiegato. Si tratta infatti generalmente di platino, di altri metalli con caratteristiche simili (iridio, rutenio, oro, rodio, palladio...) o di loro leghe, gli unici in grado di resistere alla forte acidità e quindi alla notevole azione corrosiva della membrana di NafionTM [6,7].

Ultimamente sono stati condotti tentativi per individuare un polimero alternativo al NafionTM o modificandone la struttura con l'aggiunta di particolari additivi, ma senza risultati molto soddisfacenti [8].

Un approccio differente alla risoluzione del problema legato agli elevati costi dei materiali consiste nell'impiego di quantità di platino decisamente ridotte (dell'ordine di mgcm⁻²) pur raggiungendo valori di densità di corrente piuttosto elevati (Acm⁻²).

Inoltre, notevole attenzione deve essere rivolta alla struttura degli elettrodi ed al legame esistente tra catalizzatore e membrana, in quanto lo strato catalitico a contatto con il polimero è soggetto a forti tensioni meccaniche che si verificano durante la formazione e lo svolgimento dei gas [9-11]. Allo stesso tempo, il deposito metallico non deve essere troppo spesso e compatto per non limitare il trasferimento dei prodotti gassosi di elettrolisi.

Durante questi ultimi anni sono stati proposti numerosi metodi per la preparazione dei compositi elettrocatalizzatore-membrana, spesso indicati semplicemente come “membrane catalizzate”.

La General Electric Co. (USA) ha sviluppato una procedura che prevede la deposizione, su entrambi i lati della membrana di Nafion™, di una miscela di catalizzatore in polvere fine e di un legante (ad esempio Teflon), seguita da trattamenti termici ed in pressione [12-17].

Un procedimento differente [18] prevede la deposizione sui lati della membrana di una pasta contenente lo ionomero del nafion e l'elettrocatalizzatore. Mediante un trattamento termico si ottiene un prodotto con un buon rendimento energetico. L'aderenza del deposito non è tuttavia assicurata ed inoltre per la preparazione di tale pasta sono necessari solventi organici che possono avvelenare l'elettrocatalizzatore.

Secondo un'altra procedura, anch'essa oggetto di brevetto [19], la membrana di Nafion™, preventivamente impregnata con un precursore del catalizzatore metallico, viene messa a contatto con due elettrodi, attraverso cui si fa passare corrente. In tal modo il metallo viene ridotto elettrochimicamente a partire dalla superficie di contatto elettrodo-membrana e successivamente anche all'interno di quest'ultima. Poiché però la superficie metallica si viene a creare principalmente a contatto con il catodo, è necessario staccarla da esso prima di poter usare il composito ottenuto, con evidenti rischi di rottura del deposito. Inoltre questo processo implica una perdita di metallo nobile nella zona anodica, dovuta a processi ulteriori di ossidazione, e la possibile formazione di un precipitato metallico nella parte centrale della membrana, con seri problemi dovuti a fenomeni di cortocircuito. Infine, il deposito così ottenuto presenta un'area attiva piuttosto scarsa.

Takenaka ed Torikai hanno sviluppato una procedura nota come “metodo T-T” che consiste [20-22] nel mettere a contatto un lato della membrana con una soluzione di un sale contenente il catione metallico (usualmente H_2PtCl_6) e nel procedere quindi alla riduzione

dello stesso. In particolare, gli anioni del sale non possono diffondere all'interno della membrana, sia perché il NafionTM è una membrana a scambio cationico sia per motivi sterici, e sono quindi presenti sulla superficie. Il riducente, invece, viene fatto diffondere a partire dal lato opposto della membrana e, dopo averla attraversata, può reagire con il sale metallico precursore. Anche con tale procedimento non si riesce a garantire una buona aderenza del deposito metallico sulla membrana ed inoltre, per aumentare la rugosità e quindi l'area attiva del deposito, è necessario pretrattare la membrana con bombardamento ionico.

Infine, una procedura molto interessante sviluppata da Durand et al. prevede la precipitazione di depositi metallici molto fini contemporaneamente all'interno e sulla superficie della membrana polimerica, dando luogo ad un composito con caratteristiche elettrochimiche molto buone e notevolmente resistente dal punto di vista meccanico [23, 24]. Inoltre, agendo sulle condizioni sperimentali, è possibile ottenere depositi metallici molto ridotti e localizzati in particolari zone della membrana.

Poiché quindi quest'ultima metodologia è parsa la più promettente e versatile tra quelle descritte, durante l'attività di ricerca svolta in questa prima parte sono state prodotte membrane catalizzate basandosi su tale processo.

Rimandando la descrizione dettagliata della preparativa alla Parte Sperimentale, verranno qui di seguito discussi i concetti più significativi riguardanti tale procedura.

Fondamentalmente la metodologia consiste in due passaggi successivi:

l'area della membrana polimerica su cui deve essere depositato il catalizzatore viene messa a contatto con una soluzione salina che contiene il precursore del metallo. In tal modo, si verifica un parziale scambio ionico tra il catione metallico e lo ione H⁺ presente nella membrana, dando luogo ad una distribuzione del catione metallico non omogenea attraverso la membrana (Fig.1a).

si effettua la riduzione (con un opportuno agente riducente, ad esempio sodioboridruro NaBH₄) in modo controllato, al fine di ottenere depositi dello spessore desiderato, ben aderenti al supporto polimerico e localizzati principalmente nelle zone più superficiali (Fig.1b).

Durante il secondo stadio quindi, come evidenziato in figura, si ottiene una distribuzione omogenea dello ione Na^+ per tutto lo spessore della membrana. Questo fenomeno si può spiegare tenendo conto del fatto che, una volta che la membrana preventivamente scambiata con il catione metallico viene messa a contatto con la soluzione riducente, nelle zone più vicine alla superficie inizia ad avvenire la riduzione del catione con formazione di particelle metalliche. Si crea così un gradiente di concentrazione tra il bulk e la superficie della membrana, inducendo un'ulteriore diffusione dei cationi metallici verso le zone superficiali, dove essi saranno ridotti. Per mantenere la condizione di elettroneutralità, contemporaneamente un flusso di ioni Na^+ migrerà in verso opposto. Così, quando il processo di riduzione avrà avuto fine, ogni gruppo solfonico del Nafion sarà associato ad uno ione sodio.

Modificando la concentrazione della soluzione riducente è inoltre possibile ottenere depositi più o meno localizzati. In particolare, maggiore sarà la concentrazione, più grande risulterà lo spessore della zona in cui è presente il platino metallico (Fig.2).

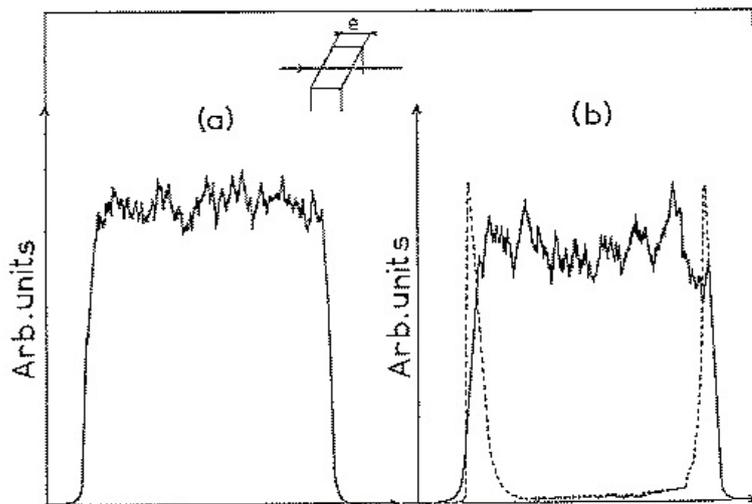


Fig1: Profilo di concentrazione attraverso una membrana di spessore (e). Membrana di Nafion dopo lo scambio ionico con cationi metallici (Pt^{2+})
Campione (a) in seguito a trattamento riducente con NaBH_4 .
Linea continua: Na^+ ; linea tratteggiata: Pt metallico [23].

Per aumentare la quantità di platino depositata è possibile ripetere cicli successivi di scambio ionico e riduzione chimica. Si è osservato però che dopo quattro cicli il profilo di concentrazione tende ad allargarsi e quindi aumenta il rischio di cortocircuito (Fig.3).

Un altro effetto legato ai cicli descritti consiste nella variazione delle dimensioni delle particelle metalliche depositate: dopo un unico ciclo si ottengono dimensioni di circa 5-6 nm, mentre dopo 4 cicli esse aumentano fino a circa 7-8 nm.

La metodologia finora descritta può essere inoltre in parte modificata, per migliorare ulteriormente le proprietà dei compositi membrana-elettrocatalizzatore. Dopo aver ottenuto una membrana catalizzata con metalli meno nobili del platino, si procede ad un nuovo scambio ionico con una soluzione di un precursore del Pt: il catione potrà scambiare solamente con i siti protonici rimasti ancora disponibili, e cioè solo con quelli affacciati al deposito metallico già presente, dal lato più interno della membrana. A questo punto, invece di ridurre il Pt^{2+} per via chimica, si applica un'opportuna differenza di potenziale tra le zone precedentemente catalizzate della membrana. I cationi del metallo nobile verranno così ridotti solo a contatto con il preesistente deposito, quindi all'interno dell'elettrolita polimerico. Si realizza così un composito in cui il metallo nobile, più costoso, è depositato in quantità ridotta ed è in più protetto dalla matrice polimerica, specialmente nel caso di sviluppo di gas durante l'elettrolisi.

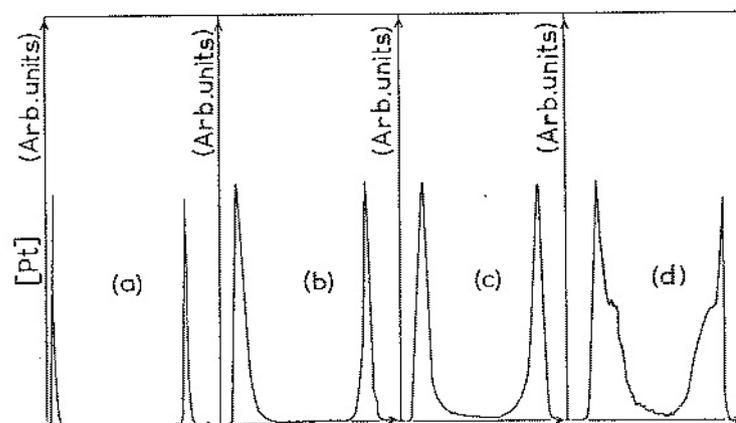


Fig.2: Profilo di concentrazione del platino per membrane impregnate sottoposte a riduzione per 2h, a temperatura ambiente, con soluzione di NaBH_4 : (a) 1; (b) 15; (c) 40 e (d) 80 gL^{-1} [23, 24].

Ricordiamo infine che per realizzare un composito efficiente per gli elettrolizzatori SPE è fondamentale non solo una elevata resistenza meccanica ma anche un ottimo contatto tra i diversi componenti (particelle metalliche e membrana), in modo da assicurare il trasporto elettronico e ionico.

A tale riguardo si devono verificare due condizioni:

lo strato metallico non deve trovarsi troppo all'interno della membrana, per evitare che il gas debba diffondere attraverso quest'ultima, con conseguente aumento della resistenza;

il deposito metallico deve essere presente allo stesso tempo non solo all'interno della matrice polimerica (dove agisce come elettrocatalizzatore), ma anche sulla sua superficie esterna, come collettore di corrente.

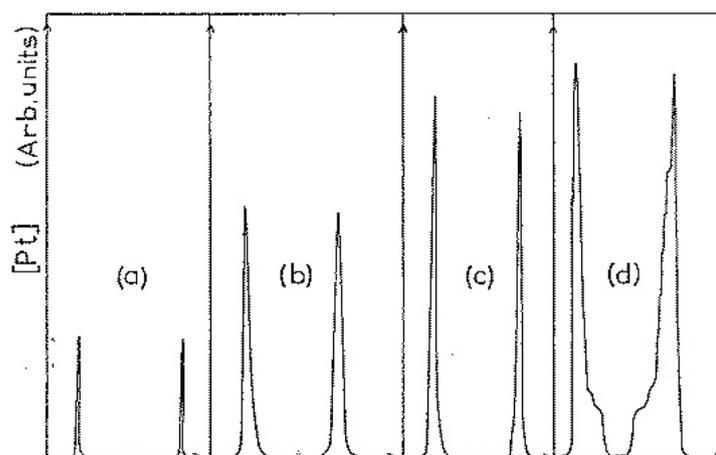


Fig.3: Profilo di concentrazione del platino per membrane impregnate sottoposte a: (a) 1; (b) 2; (c) 3 e (d) 4 cicli di riduzione per 2h, a temperatura ambiente, con soluzione 1 gL^{-1} di NaBH_4 [23, 24]

Alla luce di quest'ultima considerazione, possiamo affermare che la metodologia di preparazione descritta soddisfa senz'altro i requisiti richiesti. Da analisi TEM delle membrane catalizzate ottenute, infatti, si osserva chiaramente che la matrice polimerica e le particelle dell'elettrocatalizzatore sono estremamente interconnesse.

Osservando una sezione del composito si possono distinguere tre differenti zone:

la parte più esterna (spessore di circa $0.2 \mu\text{m}$) costituita dal deposito metallico poroso e ben aderente alla superficie polimerica sottostante;

una regione intermedia (circa $2 \mu\text{m}$) in cui sono presenti particelle metalliche sferiche e di diametro compreso tra 5 e qualche decina di nm, in contatto tra loro e con il deposito più esterno. Ciò conferisce al sistema non solo un'eccellente aderenza alla membrana (e quindi la resistenza meccanica richiesta), ma anche una superficie attiva estremamente estesa ed un'elevata efficienza dal punto di vista elettrochimico e di conduzione elettronica;

una zona più interna (circa 10 μm), verso il bulk della membrana, che è caratterizzata da una bassa densità metallica in termini volumetrici, indice di scarso (se non addirittura inesistente) contatto tra le singole particelle di catalizzatore, del tutto inattive ai fini elettrocatalitici.

2. PARTE SPERIMENTALE

Preparazione delle membrane catalizzate

Sono state utilizzate membrane di Nafion™ 115 e di Nafion™ 117 (Dupont de Nemours) con diametro di 2.4 cm (Area = 4.52 cm²). Prima di procedere alla deposizione, sono state purificate secondo le metodologie usualmente impiegate, cioè sottoposte a trattamenti successivi di ebollizione della durata di 1h in soluzione di H₂O₂ al 5%, in acqua distillata, in soluzione di H₂SO₄ 1M e nuovamente in acqua deionizzata.

Il disco di Nafion™ così trattato viene quindi inserito in una cella in vetro a due compartimenti; la tenuta è assicurata da due anelli in silicone che lasciano libera una porzione di membrana di area pari a 1.76 cm².

In ciascuno dei compartimenti della cella vengono introdotti simultaneamente 100 mL di una soluzione 0.01M o 0.001M del precursore metallico (nel nostro caso è stato impiegato il sale Pt(NH₃)₄Cl₂ idrato). La membrana è stata mantenuta in contatto con la soluzione per 5 o 15 minuti, quindi la cella è stata svuotata e lavata con acqua deionizzata per eliminare eventuali tracce del sale.

A questo punto si procede alla riduzione chimica riempiendo gli scomparti della cella con una soluzione di NaBH₄ di concentrazione pari a 3 o a 8 gL⁻¹, stabilizzata con NaOH al 10%. Tale processo ha durate variabili, da 30 minuti ad una notte.

Il trattamento termina con un processo di ebollizione per 2h in acido solforico 1M e due trattamenti di 2h ciascuno in acqua deionizzata.

Altri parametri da considerare sono la presenza o meno di agitazione ed il numero di cicli di scambio ionico - riduzione chimica a cui vengono sottoposti i campioni.

In Tab.1 sono riassunte tutte le condizioni operative relative alla preparazione delle sette membrane catalizzate (indicate come M01- M08).

| MEMBRANE CATALIZZATE | PREPARATIVA | COMMENTO |
|----------------------|--|---|
| M01 | 15' in Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M 2 h 20' in NaBH ₄ 3 g/l 15' in Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M overnight in NaBH ₄ 3 g/l | 2 step di impregnazione Senza agitazione |
| M02 | 15' in Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M 2 h 20' in NaBH ₄ 8 g/l 15' in Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M overnight in NaBH ₄ 8 g/l | 2 step di impregnazione Con agitazione meccanica |
| M03 | 15' in Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M 30' in NaBH ₄ 8 g/l | 1 step di impregnazione Agitazione manuale |
| M04 | 5' in Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M 30' in NaBH ₄ 8 g/l | 1 step di impregnazione Agitazione manuale |
| M05 | 15' in Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,001 M 30' in NaBH ₄ 8 g/l 30' in Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,001 M 2 h in NaBH ₄ 8 g/l | 2 step di impregnazione Con agitazione manuale |
| M07 | 15' in Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M 1 h in NaBH ₄ 3 g/l | 1 step di impregnazione Senza agitazione |
| M08 | 15' in Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ 0,01 M 1 h in NaBH ₄ 3 g/l | 1 step di impregnazione Senza agitazione |

Tab.1: Condizioni operative per la preparazione della membrane catalizzate.

Preparazione degli assemblati membrana-elettrodi (MEA)

Membrana polimerica

La membrana utilizzata in tutti i MEA preparati nel nostro laboratorio è una membrana polimerica di Nafion™ 115 (Dupont de Nemours). Poiché tale membrana viene fornita in forma salificata e senza particolari precauzioni di conservazione, è necessaria una preventiva purificazione che consente non solo l'eliminazione delle sostanze inquinanti organiche, ma anche la trasformazione in forma protonica, caratterizzata da elevata conducibilità.

La procedura di purificazione consiste quindi nei seguenti trattamenti:

- ebollizione 1 h in soluzione di H₂O₂ al 5%wt e successivo raffreddamento a T ambiente
- ebollizione 1 h in acqua distillata e successivo raffreddamento a T ambiente

-ebollizione 1 h in soluzione di H₂SO₄ 1 M e successivo raffreddamento a T ambiente

-ebollizione 1 h in acqua distillata e successivo raffreddamento a T ambiente

La membrana così trattata è pronta all'utilizzo e può essere conservata in acqua distillata per diverse settimane senza dover subire un nuovo trattamento di purificazione.

Elettrodi

Nella parte finale del lavoro sono state prodotte e confrontate varie tipologie di sistemi costituiti sia da membrane catalizzate che da elettrodi catalizzati con platino preparati seguendo metodologie differenti rispetto alla catalisi diretta delle membrane descritta in precedenza.

I sistemi elettrodi studiati, sono stati distinti per chiarezza in cinque categorie; per ciascun sistema sarà indicato tra parentesi il MEA in cui gli elettrodi sono stati impiegati.

1) Membrana catalizzata

La metodologia di preparazione è stata diffusamente descritta nella sezione precedente. In questo caso la membrana considerata è quella indicata con la sigla "M08" (v. Tab.1) ed è stata utilizzata nel MEA08.

2) Catalizzatori commerciali

Gli elettrodi sono stati ottenuti depositando un inchiostro contenente il catalizzatore (oltre ad opportuni additivi e solventi) su substrati carboniosi quali carbon cloth, carbon paper o Gas Diffusion Layer. Dopo la deposizione il campione è sottoposto ad un trattamento termico a 70°C per 30 minuti al fine di permettere l'evaporazione dei solventi.

Questa serie di elettrodi è stata preparata utilizzando diversi catalizzatori commerciali e supporti per lo strato catalitico:

Catalizzatore: Pt/C 20% E-TEK - Supporto carbonioso: Carbon Cloth ELAT - (MEA15)

Catalizzatore: Pt/C 40% E-TEK + 5% PTFE (come agente legante) + 5% soluzione dello ionomero di Nafion (per aumentare l'area attiva) - Supporto carbonioso: Gas Diffusion Layer (GDL) - (MEA18)

Catalizzatore: Pt black ENGHELARD + 5% PTFE (come agente legante) + 5% soluzione dello ionomero di Nafion (per aumentare l'area attiva) - Supporto carbonioso: Carbon Cloth E-TEK - (MEA20)

Catalizzatore: Pt/C 40% E-TEK + 5% PTFE (come agente legante) - Supporto carbonioso: Carbon Paper TGPH-90 TORAY - (MEA21)

3) Catalizzatori commerciali assemblati con membrana catalizzata

Catalizzatore: Pt/C 40% E-TEK su Carbon Paper TGPH-90 TORAY (elettrodo) + membrana catalizzata con Pt (v. descrizione precedente) - (MEA27)

4) Elettrodi ottenuti con tecniche di elettrodeposizione

Le tecniche di elettrodeposizione consistono nella riduzione del catalizzatore metallico, a partire da una soluzione contenente un adatto precursore, ad opera di un campo elettrico.

Tradizionalmente, i catalizzatori a base di Pt supportato su carbone ad elevato sviluppo superficiale, sono preparati mediante riduzione chimica della dispersione colloidale del precursore (per es. H_2PtCl_6), seguita da trattamenti in idrogeno ad alta temperatura. In tal modo, però, non si riesce a localizzare il Pt nei siti di reazione e quindi è necessario depositare quantità di catalizzatore elevate ($>0.5 \text{ mg cm}^{-2}$)

I processi di elettrodeposizione, invece, presentano notevoli vantaggi [25]:

- elevata purezza dei depositi
- uniforme distribuzione del catalizzatore sul supporto
- localizzazione del Pt nei siti di reazione (“interfaccia tripla”) con conseguente riduzione della quantità di Pt
- produzione di particelle di platino di dimensioni ridotte e nanostrutturate (2-5 nm)
- semplicità nella preparativa: assenza di agenti riducenti e deflocculanti, assenza di trattamenti in idrogeno ad alta temperatura
- possibilità di scale-up industriale

Per preparare i catalizzatori sono state quindi impiegate tecniche di polarizzazione galvanostatica a singolo impulso (GED). La scelta di una polarizzazione galvanostatica anziché potenziostatica [26-32], è stata dettata da due considerazioni:

- con la polarizzazione galvanostatica si controlla la velocità del processo elettrochimico e quindi, tramite la carica applicata, è più facile paragonare fra loro diverse deposizioni

- un processo industriale di elettrocristallizzazione può essere condotto solo a corrente costante, in quanto un controllo potenziostatico è praticamente impossibile per la difficoltà di controllo del potenziale su grandi superfici.

E' stato inoltre verificato che tecniche di scansione potenziodinamiche non sono applicabili per la realizzazione di depositi metallici nanostrutturati [33, 34].

Per l'elettrodeposizione è stata utilizzata una cella elettrochimica con configurazione a tre elettrodi (contro elettrodo: lamina di Pt; elettrodo di riferimento: Hg/Hg₂Cl₂, SCE; elettrodo di lavoro: substrato carbonioso) riempita con una soluzione di H₂SO₄ 1 M contenente acido esacloroplatinico H₂PtCl₆ in bassa concentrazione (5 mM), a 30°C.

Il profilo dell'impulso utilizzato è mostrato in Fig.4, in cui t_p indica il tempo totale di polarizzazione e i_p la densità di corrente applicata. Per la preparazione dei campioni, è stata applicata una densità di corrente pari a 4.75 mA cm⁻² ed una densità di carica di elettrodeposizione ($Q_{ED} = i_p t_p$) di 36 C cm⁻².

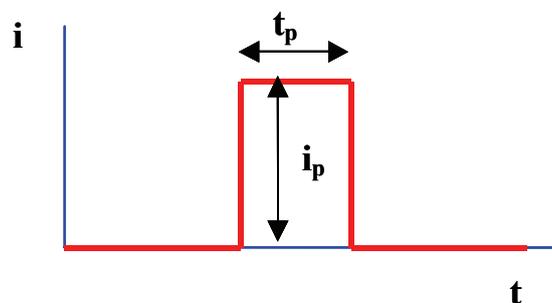


Fig. 4: Profilo di corrente impiegato per la GED.

I tre campioni preparati per elettrodeposizione (con gli stessi parametri operativi) si differenziano per il trattamento a cui è stato sottoposto il substrato di Carbon Cloth ELAT:

Carbon Cloth ELAT impregnato con 5% di soluzione dello ionomero del Nafion - (MEA28)

Carbon Cloth ELAT ebollizione in HNO₃ 3M, 2 ore - (MEA29)

Carbon Cloth ELAT ebollizione in HNO₃ 3M, 2 ore e successivamente impregnato con 5% di soluzione dello ionomero del Nafion - (MEA30)

5) Prodotto commerciale (MEA31)

E' stato preso come riferimento l'elettrodo commerciale LT120 prodotto dalla BASF, che contiene come catalizzatore Pt/C al 30% wt depositato su un supporto di carbon paper.

MEA

Sono stati preparati assemblati membrana-elettrodi delle dimensioni di 1.76 cm².

Gli elettrodi e la membrana purificata ed umidificata si dispongono a formare un sandwich tra due lastre di acciaio. Il tutto viene quindi trasferito sotto una pressa idraulica a 100°C fornendo una leggera pressione (10 bar). Si aumenta la temperatura delle piastre 130°C, la pressione a 50 bar e si pressa il MEA per circa 3 minuti. Il complesso viene quindi estratto rapidamente e fatto raffreddare a temperatura ambiente tra due piatti di acciaio.

Misure di spettroscopia di impedenza (EIS)

La spettroscopia di impedenza elettrochimica è una tecnica molto versatile ed adatta per la caratterizzazione di sistemi elettrochimici e dei loro componenti, quali elettrodi, membrane, elettroliti, etc. In particolare questa tecnica fornisce informazioni di tipo cinetico e relative ai fenomeni diffusivi e di trasferimento di carica, oltre che di conducibilità.

Mediante la EIS viene misurata l'impedenza, quantità che misura l'opposizione di un sistema al passaggio di corrente e che, in condizioni d.c., coincide con il valore della resistenza. Si tratta inoltre di una tecnica "transitoria", nel senso che, quando una delle grandezze che determinano lo stato del sistema viene perturbata, il rilassamento ad un nuovo stato stazionario avviene con una velocità dipendente dai parametri (cinetici, di trasporto, etc.) del sistema.

Gli spettri di impedenza possono essere rappresentati mediante i diagrammi di Nyquist, in cui l'intercetta ad alta frequenza (HRF) rappresenta la resistenza ohmica del sistema, mentre il diametro del semicerchio è legato fundamentalmente alla resistenza di polarizzazione somma di vari contributi (diffusione, trasferimento di carica).

Le misure di impedenza sono state eseguite mediante un FRA Solartron 1260. La gestione delle misure e l'analisi dei dati sono state effettuate utilizzando il software dedicato della Scribner (USA).

Per le misure è stata utilizzata la cella rappresentata in Fig.5. Il sistema è stato tenuto serrato con una pinza da laboratorio in materiale plastico a $1.37 - 1.47 \text{ kgcm}^{-2}$. Tutte le misure sono state condotte in acqua deionizzata alla temperatura di 25°C .

Sono state eseguite quindi misure di impedenza a due elettrodi ad OCV, nell'intervallo di frequenza $100 - 1 \text{ kHz}$, acquisendo 10 punti /decade, con una tensione sinusoidale AC di 10 mV.

Il valore di resistenza misurato R_Ω è quello relativo alla resistenza ad alta frequenza, cioè all'intercetta con l'asse Z' per $Z''=0$ nel diagramma di Nyquist.

Una volta noto il valore R_Ω , è possibile calcolare la resistività ρ [$\Omega \text{ cm}$] tramite l'equazione:

$$\rho = \frac{R_\Omega \times A}{d} \quad (\text{eq.1})$$

dove R_Ω [Ω] è la resistenza ad alta frequenza HRF, A la superficie della matrice catalizzata (1.76 cm^2) e d [cm] lo spessore della membrana di NafionTM; la conducibilità λ [mS cm^{-1}] si esprime invece come l'inverso della resistività.

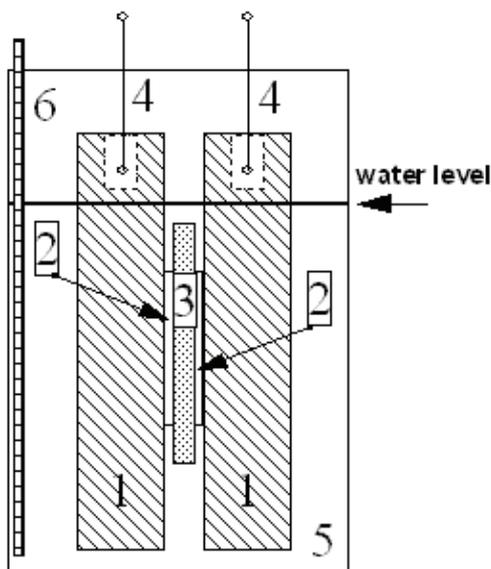


Fig.5: Schema della cella di misura: (1) collettori di corrente in grafite tipo XM9612 SGL (Area= 7.06 cm^2); (2) elettrodi; (3) membrana catalizzata; (4) connessioni elettriche; (5) beaker con acqua deionizzata; (6) termocoppia.

Per ogni campione, dopo aver misurato l'impedenza ad OCV, si eseguono una serie di misure potenziostatiche con potenziali di elettrolisi crescenti da 1.6 a 2.1 V. Ogni polarizzazione dura 120 s e si misura il valore di corrente raggiunto.

Si utilizza un semplice beaker contenente acqua deionizzata e la cella di misura è la stessa utilizzata per le misure di impedenza. Tutte le caratterizzazioni sono state condotte alla temperatura di 25°C, in assenza di agitazione e di sistemi per l'allontanamento dei gas.

Le misure sono state eseguite con un galvanostato Solartron1287.

Studio morfologico

Per avere informazioni dettagliate sulla morfologia dei depositi di platino è stato impiegato un microscopio a scansione FEG-SEM (LEO mod.1530), caratterizzato da una sorgente ad emissione di campo ad altissima brillantezza, che consente di raggiungere risoluzioni elevatissime anche con basse tensioni di lavoro ($\approx 1\text{kV}$).

Sono state acquisite inoltre anche immagini di sezioni delle membrane catalizzate in cui, attraverso misure di spettroscopia EDX, è stata evidenziata la reale localizzazione delle particelle di platino.

Determinazione della quantità di platino

La determinazione del carico di platino è stata effettuata mediante analisi spettrofotometrica (spettrofotometro UV-VIS Beckman mod. DU65 a singolo raggio) alla lunghezza d'onda di 403 nm. Si sfrutta il processo di riduzione del Pt(IV) a Pt(II) ad opera di una soluzione di cloruro stannoso, con conseguente formazione del complesso anionico ($\text{PtSn}_4\text{Cl}_4^{4-}$) di colore giallo intenso (quindi facilmente rilevabile). L'esatto contenuto di platino viene determinato sperimentalmente basandosi su di una retta di taratura ottenuta tramite la misura di opportune soluzioni standard [35].

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Ottimizzazione della configurazione di cella

Prima di procedere alle misure di tipo elettrochimico, è stato necessario uno studio approfondito per individuare i materiali più adatti da impiegare come collettori di corrente ed elettrodi nella cella descritta in Fig.5.

Per quanto riguarda i collettori di corrente, sono stati provati elementi in grafite tipo XM9612 prodotti dalla SGL, sia piani (GP, plane graphite) che scanalati (GR, ribbed graphite).

Tra i materiali di possibile applicazione come elettrodi, invece, sono stati presi in considerazione: carbon paper (CP SGL - Group), carbon cloth (CC E-Tek), GG200P (Isovolta) ed una rete di platino (RPt).

Per ciascuna delle configurazioni riportate in Tab.2 sono state eseguite sia misure di EIS ad OCV che di elettrolisi, come già descritto nella Parte Sperimentale.

La notazione seguita in tabella per la descrizione dei campioni è la seguente:

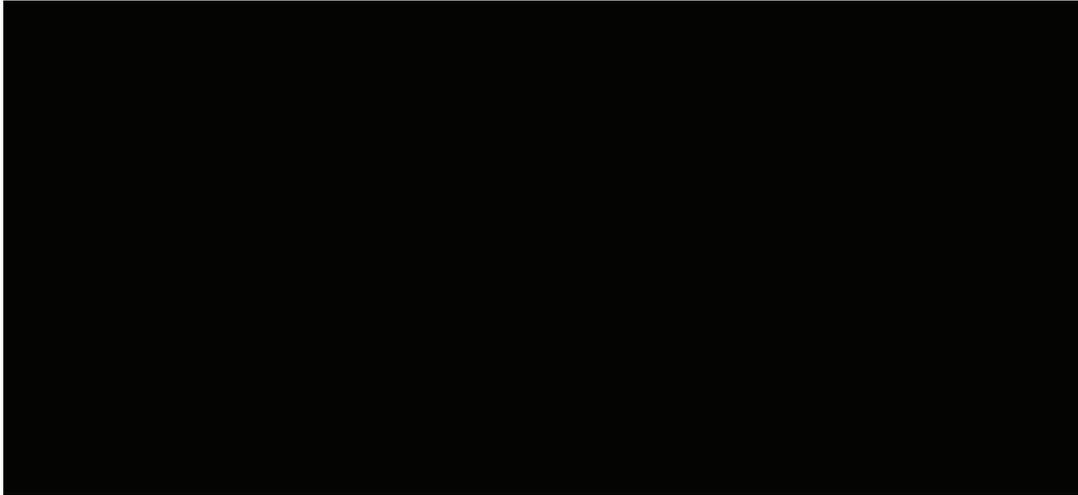
“collettore di corrente/elettrodo/membrana catalizzata/elettrodo/collettore di corrente”.

La membrana catalizzata in questione è la M01, la cui preparativa è già stata riportata.

Nella stessa Tab.2 sono riportati i valori misurati per le densità di corrente a 2.0 ed a 2.1 V, le temperature a cui sono state effettuate le singole elettrolisi ed infine le resistenze ottenute dalle misure di impedenza.

Come si può osservare, la configurazione che permette di ottenere i migliori risultati sia in termini di resistenza che di densità di corrente ottenuta risulta essere quella in cui si utilizzano come collettori di corrente i piatti di grafite piani e come elettrodi i dischi di carbon cloth.

Tale configurazione sarà quindi quella impiegata per effettuare le misure elettrochimiche sugli altri campioni compositi preparati.



Tab.2: Configurazioni di cella e relative caratterizzazioni elettrochimiche.

Membrane catalizzate

In Fig.6 è riportato il diagramma di Nyquist relativo al sistema GP/CC/M01/CC/GP a 25°C, 50°C e 70°C acquisito a OCV ed in Fig.7 sono riportate le curve di elettrolisi per la stessa configurazione alle temperature indicate.

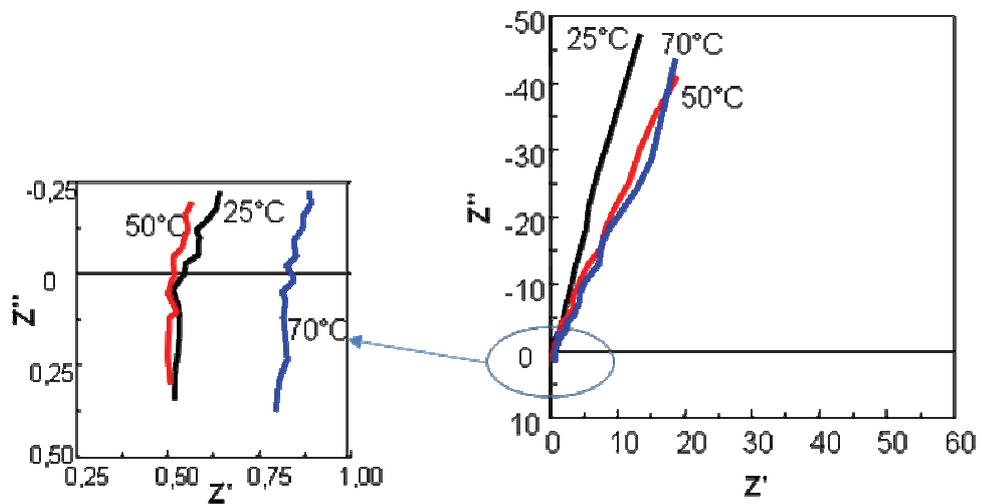


Fig.6: Diagramma di Nyquist per la configurazione di cella GP/CC/M01/CC/GP a 25°C, 50°C e 70°C a OCV.

Lo spettro di impedenza non presenta la classica forma a semicerchio in quanto si tratta di misure eseguite ad OCV.

Come atteso, è evidente dalla curva di elettrolisi che un aumento della temperatura provoca un miglioramento delle prestazioni, in termini di densità di corrente ottenuta a parità di tensione applicata.

In Tab.3 sono riportati i risultati delle misure elettrochimiche effettuate sulle membrane catalizzate preparate.

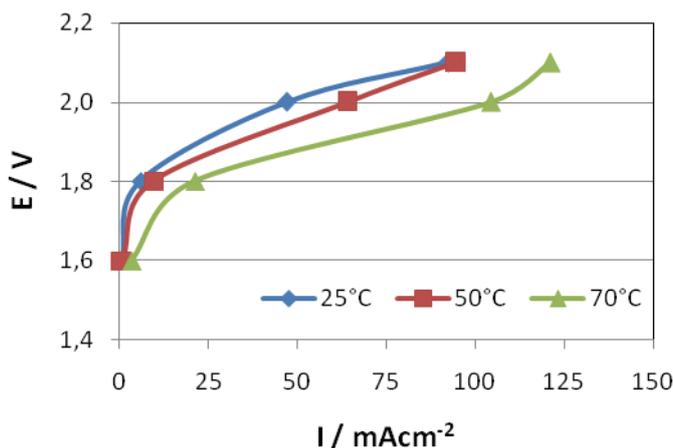


Fig.7: Curva di elettrolisi relativa al sistema GP/CC/M01/CC/GP a 25°C, 50°C e 70°C.

| MEMBRANE CATALIZZATE | SISTEMA | HRF /Ω cm ⁻² | I @ 2 V /mA cm ⁻² |
|----------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------|
| M01 | CC/Pt/Nafion115/Pt/CC | 0,95 | 47,0 |
| M02 | CC/Pt/Nafion117/Pt/CC | 4,38 | 0,72 |
| M03 | CC/Pt/Nafion117/Pt/CC | 3,34 | 4,15 |
| M04 | CC/Pt/Nafion117/Pt/CC | 2,97 | 1,56 |
| M05 | CC/Pt/Nafion115/Pt/CC | 5,28 | 1,41 |
| M07 | CC/Pt/Nafion117/Pt/CC | 1,67 | 29,30 |
| M08 | CC/Pt/Nafion115/Pt/CC | 1,04 | 24,58 |

Tab.3: Valori di HRF e di densità di corrente a 2.0 V per i sistemi indicati.

Si può osservare chiaramente che non tutti i compositi platino - Nafion™ hanno fornito risultati soddisfacenti: i campioni migliori risultano essere l'M01, l'M07 ed infine l'M08.

Le curve di elettrolisi relative, acquisite alla temperatura di 25°C, sono riportate in Fig.8, mentre in Fig.9 sono riportati gli spettri di impedenza dei campioni M07 e M08 registrati ad una tensione di 2 V.

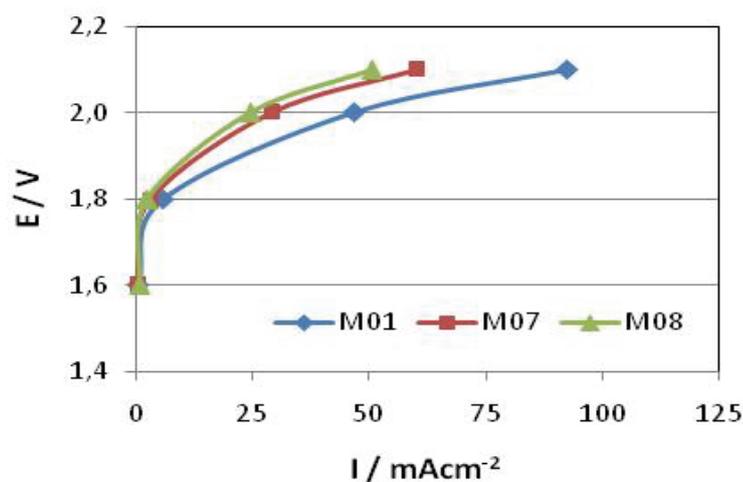


Fig.8: Curve di elettrolisi a 25°C per i campioni M01, M07 e M08.

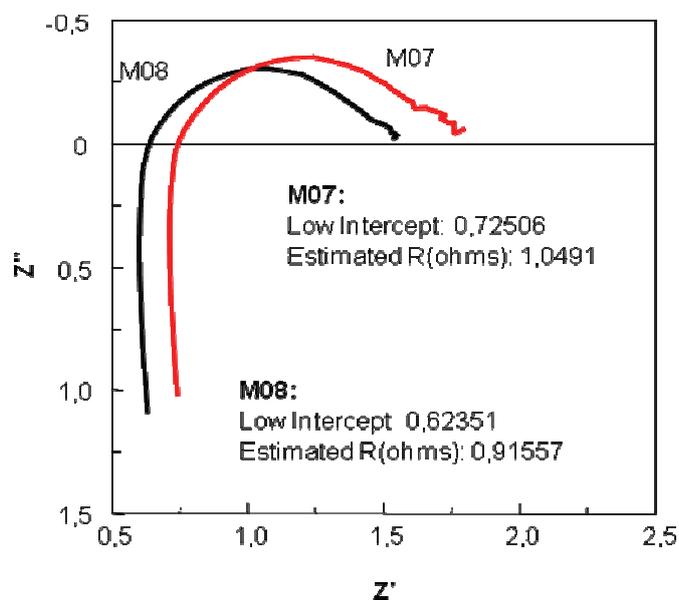


Fig.9: Diagrammi di Nyquist a 2.0 V per i campioni M07 ed M08.

A differenza dello spettro riportato in precedenza (Fig.6) è chiaramente visibile la caratteristica forma a semicerchio, in quanto in questo caso lo spettro non è stato acquisito a OCV, bensì applicando una tensione al sistema.

Per il campione M07 (depositato su membrana di Nafion™ 117) si ricava un valore di conducibilità λ di 4.25 mS cm⁻¹ contro un valore compreso tra 50 e 60 mS cm⁻¹ per il Nafion™ 117 a 25°C e con R.H. 100%.

Il differente comportamento elettrochimico dei depositi può essere spiegato tenendo conto di vari fattori: il tipo di membrana di Nafion™ su cui è stato depositato il platino, lo spessore e la morfologia dello strato metallico, le procedure di preparazione.

Infatti, come è stato spiegato nell'introduzione, la quantità di platino presente, la sua distribuzione all'interno e sulla superficie della membrana, il fattore di rugosità, la compattezza e la porosità del deposito giocano un ruolo fondamentale sulle prestazioni di tali sistemi.

A tal proposito, l'analisi morfologica tramite le immagini FEG-SEM ha chiarito molti dubbi sulle motivazioni del migliore o peggiore funzionamento delle membrane catalizzate in esame.

In Fig.10 e 12 sono mostrate le immagini FEG-SEM a 10KX, 80KX e 250KX ingrandimenti rispettivamente dei campioni M01 e M07, mentre in Fig.11 quelle del campione M02 a 10KX e 80KX.

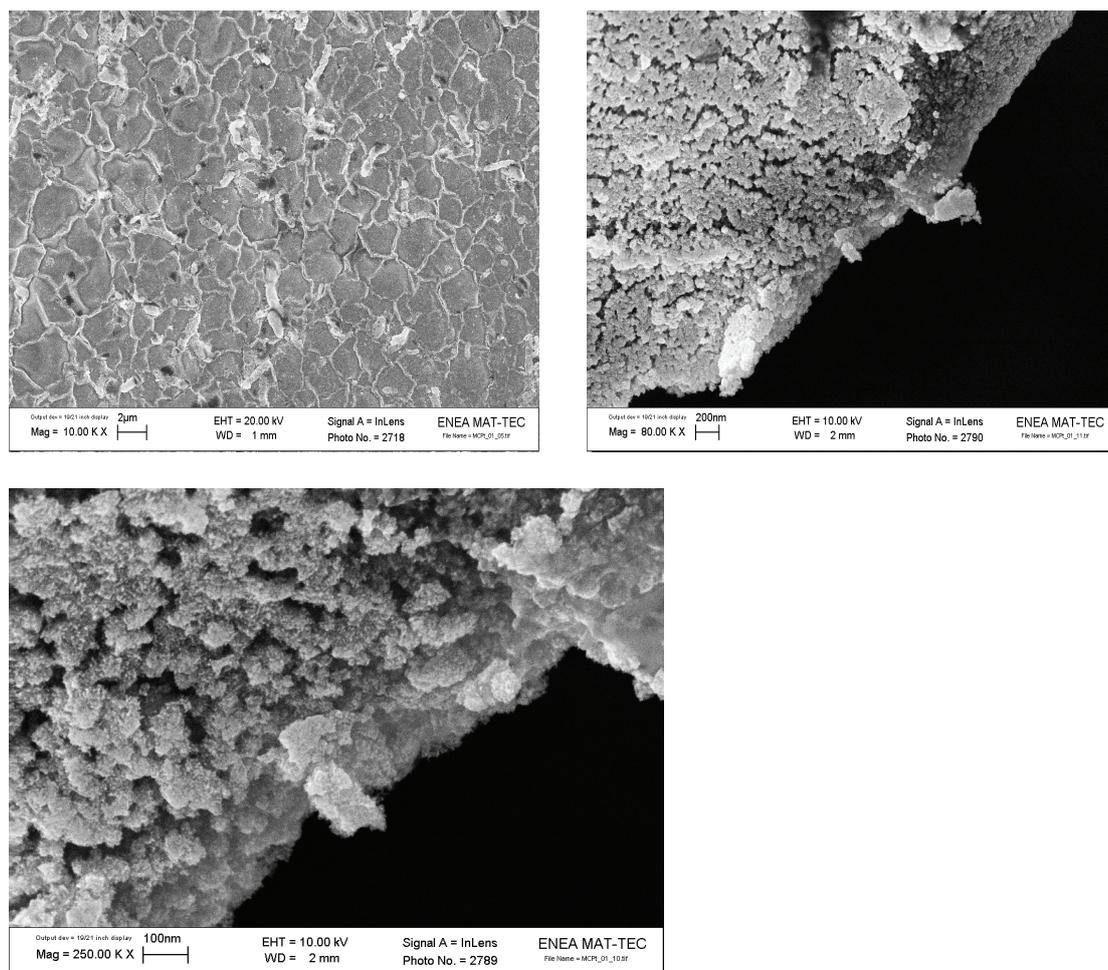


Fig.10: Immagini FEG-SEM del campione M01 a 10kX, 80kX e 250kX.

Sono evidenti notevoli differenze: mentre per i campioni M01 e M07 la superficie è caratterizzata dalla presenza di crepe e cavità, il campione M02 presenta una struttura molto più omogenea e compatta, senza discontinuità.

Ciò rispecchia il comportamento elettrochimico dei depositi in quanto, come già osservato, i migliori risultati si sono ottenuti proprio con le membrane catalizzate M01 e M07, in cui la presenza di fratture superficiali permette una migliore circolazione dei reagenti e dei prodotti di reazione. La struttura più compatta, invece, causa un notevole aumento della resistenza e quindi una bassa efficienza di elettrolisi.

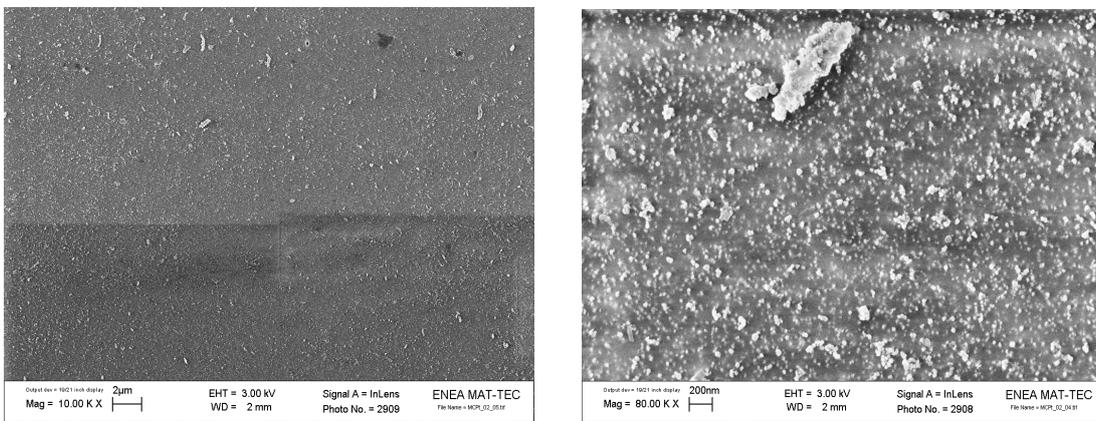


Fig.11: Immagini FEG-SEM del campione M02 a 10kX, 80kX e 250kX.

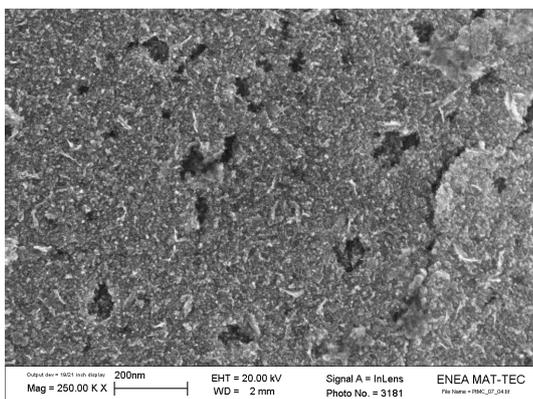
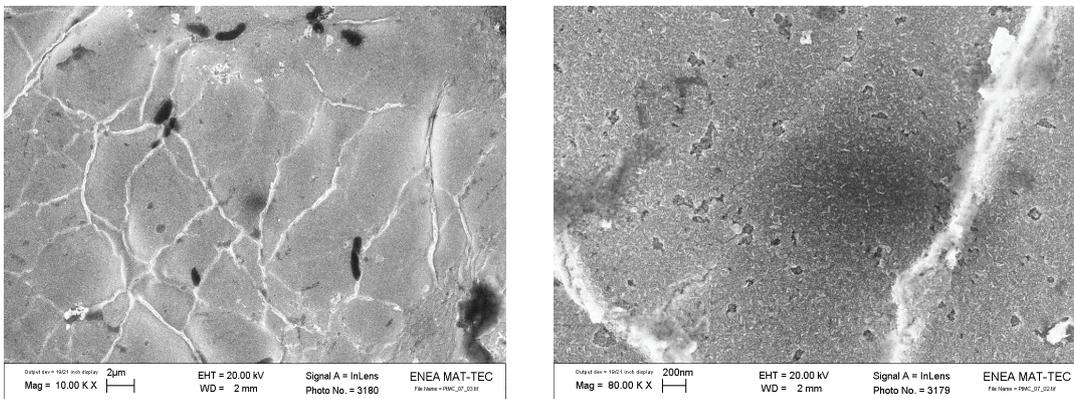


Fig.12: Immagini FEG-SEM del campione M07 a 10kX, 80kX e 250kX.

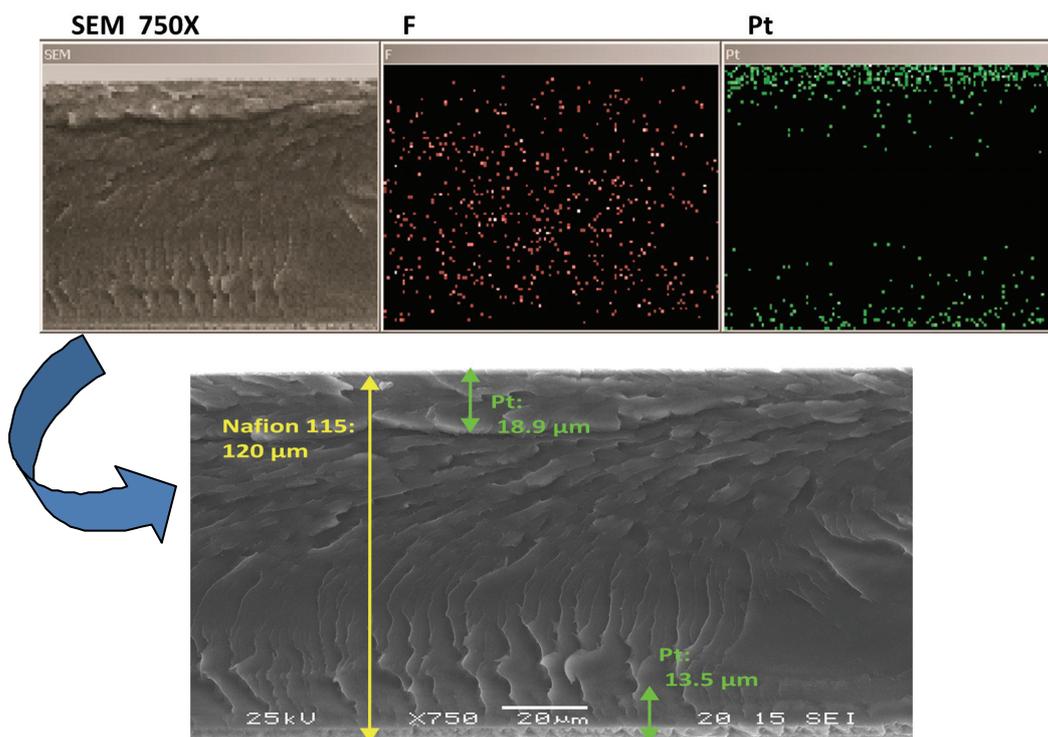


Fig.13: Analisi EDX ed immagine SEM a 750X della sezione della membrana catalizzata M01.

Infine, in Fig.13 è riportata un'immagine SEM a 750X della sezione della membrana catalizzata M01 assieme ai risultati dell'analisi EDX, in cui si evidenzia la distribuzione degli atomi di fluoro (presenti nella struttura del Nafion™) e di platino.

L'analisi EDX conferma che il metodo di preparazione seguito permette di localizzare il platino depositato in zone ben precise e limitate della matrice polimerica. Nell'immagine ingrandita si individua la membrana (spessore di circa 120 μm) e i depositi metallici compresi tra i 10 ed i 20 μm sulle superfici esterne.

Test su elettrolizzatore commerciale

Per poter avere un termine di paragone rispetto alle prestazioni dei sistemi composti preparati, sono state eseguite misure di polarizzazione e di impedenza su un piccolo sistema di elettrolisi commerciale (Electrolyzer Junior, prodotto dimostrativo della FuelCellStore).

In Fig.14 sono riportate anche le specifiche tecniche.

Le misure EIS hanno fornito una misura di resistenza R_{Ω} pari a $1.28 \Omega \text{ cm}^2$, dello stesso ordine di grandezza delle celle M01, M07 e M08.

Le curve di polarizzazione sono state acquisite applicando un potenziale variabile tra 1.6 e 2.0 V, misurando la corrispondente densità di corrente catodica (negativa) ed i risultati sono mostrati in Fig.15.

L'andamento della densità di corrente alle diverse tensioni è riportata in funzione del tempo di applicazione del potenziale (120 secondi) in Fig.16.

Il sistema commerciale evidenzia densità di corrente 10-20 volte superiori ai campioni analizzati. Questa differenza non è da attribuire alla conducibilità della membrana ma può dipendere da altri fattori quali: una diversa quantità di catalizzatore presente, la diversa configurazione di cella. Infatti le misure di elettrolisi effettuate sui campioni immersi in acqua non garantiscono una separazione tra il comparto anodico e catodico adeguata oltre ad un appropriato allontanamento dei gas prodotti.

SPECIFICHE TECNICHE:

Superficie elettrodica: 4cm^2

Potenza: 1 W

Tensione ammissibile: 0 – 1.9 V DC

Corrente ammissibile: 0 – 2 A DC

Produzione di idrogeno: $280\text{ cm}^3/\text{h}$

Produzione di ossigeno: $140\text{ cm}^3/\text{h}$

Volume stoccaggio gas: 20 cm^3

Dimensioni (HxWxD): 58 x 120 x 90 mm

Peso: 235 g



Fig.14: Elettrolizzatore commerciale Electrolyzer Junior e specifiche tecniche.

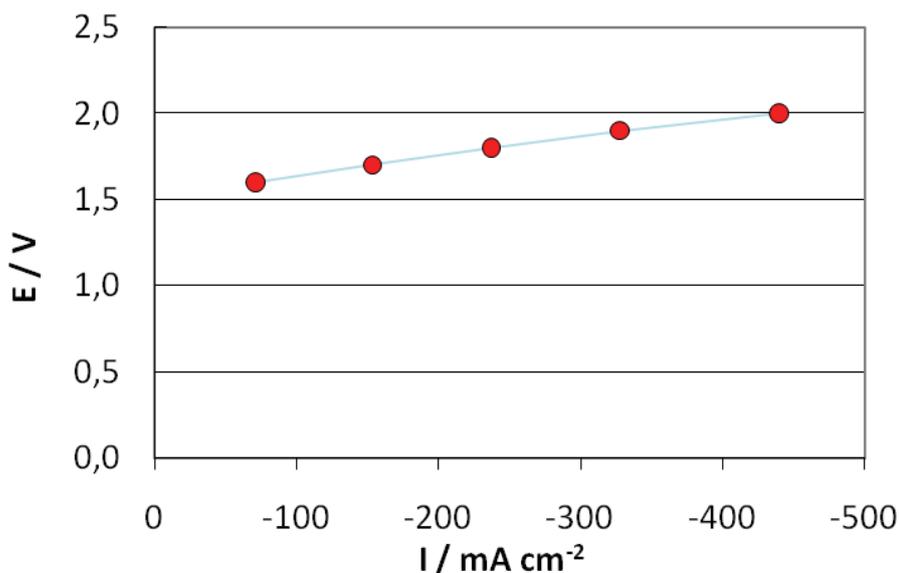


Fig.15: Curva di polarizzazione dell'elettrolizzatore commerciale Electrolyzer Junior.

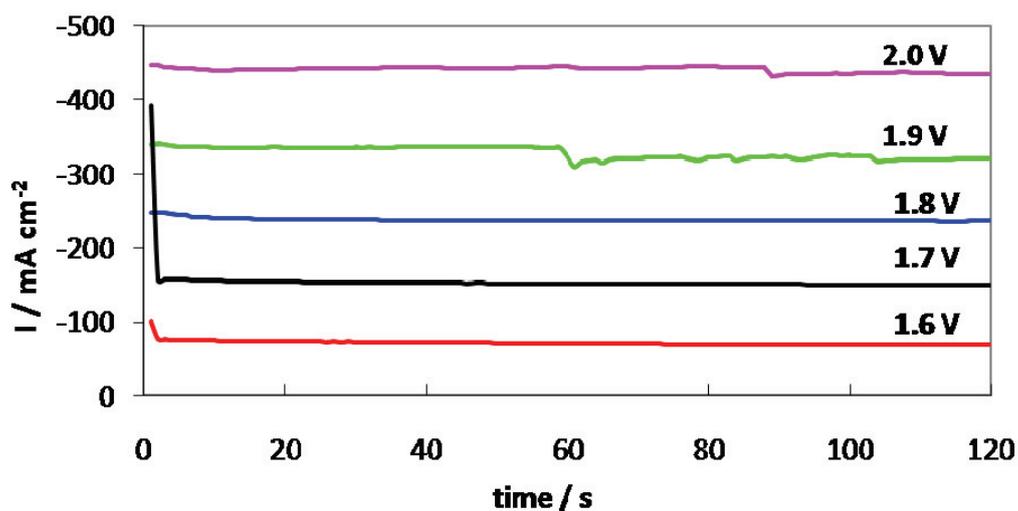


Fig.16: Andamento della densità di corrente nel tempo per l'elettrolizzatore commerciale Electrolyzer Junior.

MEA

Nella Tab.4 vengono riassunti per confronto i risultati delle misure di spettroscopia di impedenza e delle misure di elettrolisi, in termini di resistenza ad alta frequenza in assenza di passaggio di corrente (HRF ad OCV) e di densità massima di corrente raggiunta a 2 V ($I_{\text{max}@2V}$), rispettivamente. Per tutti i MEA analizzati, viene anche riportata la quantità di platino (L_{Pt}), ottenuta dall'analisi spettrofotometrica.

I risultati più significativi sono schematicamente riportati nell'istogramma di Fig.17 in cui sono riportati i valori della densità massima di corrente raggiunti ad una tensione di 2V (barre chiare) e il rapporto tra tale valore e la quantità di platino presente nel campione (barre scure). Come si può osservare, considerando i valori di I_{max} / L_{Pt} , i campioni che presentano i migliori risultati, più simili a quelli del sistema commerciale della BASF, sono i MEA che contengono la membrana catalizzata (MEA08) e gli elettrodi preparati per elettrodeposizione (MEA29-30). Questo risultato si può spiegare tenendo conto del fatto che mediante queste tecniche di deposizione del catalizzatore, si ottiene una maggiore utilizzazione del platino in termini di area attiva, in quanto in tali campioni solo una piccola parte di catalizzatore non si trova localizzata nei siti di reazione.

| Tipologia elettrodi | MEA | $I_{max} @ 2 V$ $mA cm^{-2}$ | HRF @ OCV/ Ωcm^2 | L_{Pt} $mg_{Pt} cm^{-2}$ |
|---|-------|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Membrana catalizzata | MEA08 | 24.58 | 1.044 | 0.71 |
| Catalizzatori commerciali | MEA15 | 35.51 | 1.007 | 1.00 |
| | MEA18 | 73.88 | 1.307 | 2.99 |
| | MEA20 | 21.44 | 1.219 | 3.00 |
| | MEA21 | 91.90 | 1.113 | 3.00 |
| Membrana catalizzata+ catalizzatore commerciale | MEA27 | 51.99 | 1.642 | 3.10 |
| GED | MEA28 | 19.77 | 0.812 | 0.47 |
| | MEA29 | 21.31 | 0.883 | 0.70 |
| | MEA30 | 11.59 | 1.377 | 0.70 |
| Elettrodo commerciale | MEA31 | 30.23 | 0.812 | 0.50 |

Tab.4: Schema riassuntivo dei campioni preparati (MEA), risultati ottenuti dalle misure di elettrolisi, di impedenza e quantitativo di platino (L_{Pt}).

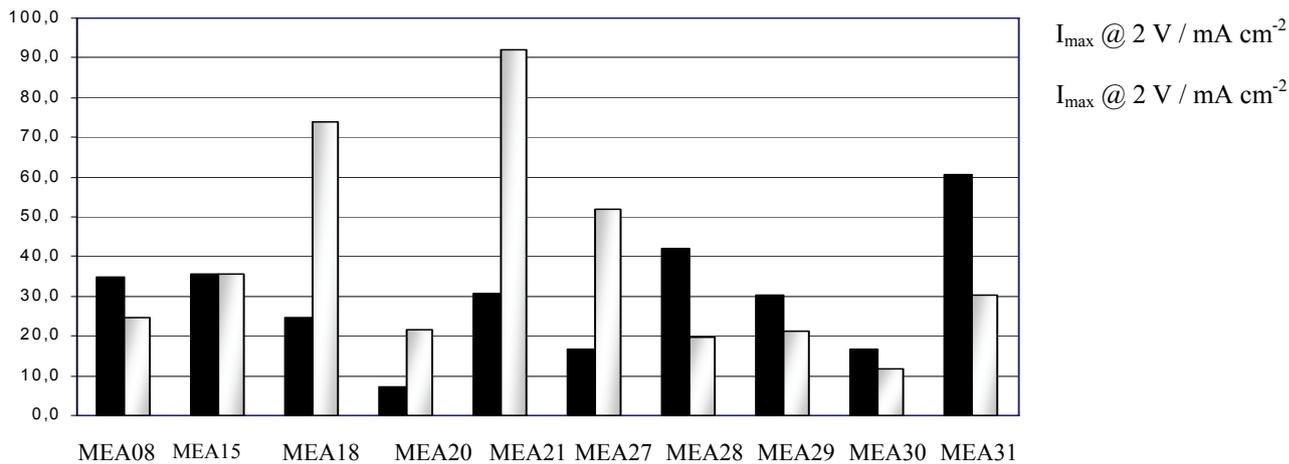


Fig. 17: Valori di densità di corrente massima raggiunta a 2 Volt ($I_{max}@2V$, barre chiare) e divisa per il carico di platino ($I_{max}@2V/L_{Pt}$, barre scure) per tutti i MEA caratterizzati.

Per quanto riguarda l'aspetto morfologico, i campioni più interessanti sono senza dubbio quelli preparati con tecniche di elettrodeposizione (GED). In Fig.18 sono riportate le immagini FEG-SEM a diversi ingrandimenti del sistema che ha presentato le migliori prestazioni (MEA28). Come si può osservare dalle immagini a più basso ingrandimento (Fig.18a, b), si ottiene una copertura estremamente uniforme del substrato, oltre ad una buona omogeneità in termini di dimensione delle particelle di platino. Dall'immagine a più alto ingrandimento invece (Fig.18c) si nota che le particelle di platino depositate sul supporto carbonioso sono tutte caratterizzate da una superficie estesamente nanostrutturata (2-5 nm), responsabile dell'attività catalitica di tali sistemi.

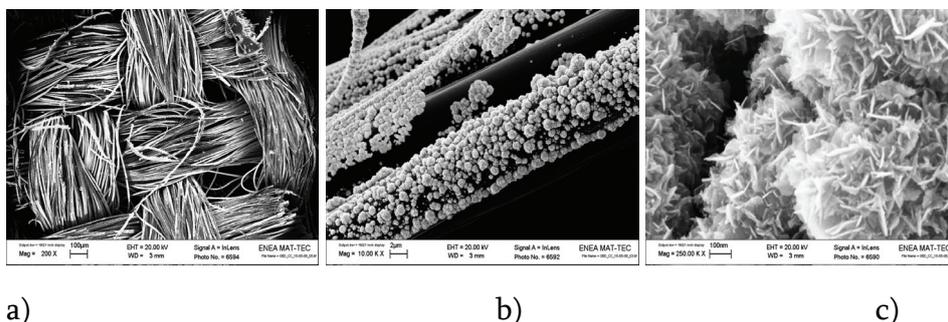


Fig.18: Immagini FEG-SEM dell'elettrodo ottenuto per elettrodeposizione (MEA28): a) 200X; b) 10KX; c) 250KX.

4. CONCLUSIONI

Nell'ambito dell'attività di ricerca svolta sono stati preparati materiali compositi costituiti da una matrice polimerica catalizzata con platino.

Questi sistemi trovano applicazione nella generazione di ossigeno ed idrogeno da elettrolisi dell'acqua con elettrolizzatori a polimero solido (SPE) o nelle celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEFC).

La metodologia di preparazione seguita prevede un processo di scambio ionico tra il catione (contenente il metallo da depositare) del sale precursore e gli ioni H^+ presenti nella membrana polimerica di Nafion™ (Du Pont De Nemour), seguito da un processo di riduzione chimica in - situ, effettuato mettendo a contatto la membrana con una soluzione di sodioboroidruro ($NaBH_4$).

Si tratta di un processo operativamente semplice poichè non prevede condizioni di pressione e temperatura particolari (si opera a temperatura ambiente ed a pressione atmosferica).

Si ottengono così compositi in cui lo strato metallico è ben aderente al substrato polimerico, con evidenti vantaggi per quanto riguarda la resistenza meccanica in condizioni di svolgimento di gas, prodotti durante i processi elettrolitici.

Le misure di elettrolisi e di spettroscopia di impedenza (EIS) condotte hanno messo in evidenza discrete proprietà elettrochimiche anche se è necessario aumentare l'efficienza energetica dei compositi in termini di densità di corrente ottenuta.

Inoltre, mediante l'acquisizione di immagini FEG – SEM, le membrane catalizzate sono state caratterizzate dal punto di vista morfologico. Si è notata una stretta correlazione tra il metodo di preparazione e la quantità di platino depositata con le proprietà di compattezza ed omogeneità del deposito metallico.

In particolare, si è osservato che in tutti i campioni la membrana polimerica e le particelle di platino sono strettamente interconnesse, in modo da garantire una buona continuità elettronica, ed inoltre i depositi caratterizzati da crepe superficiali presentano i migliori risultati, in quanto facilitano il passaggio dei prodotti di reazione.

I compositi quindi svolgono il doppio ruolo di collettore di corrente (in cui è coinvolto lo strato di platino più esterno) e di elettrocatalizzatore (azione svolta dalle particelle localizzate nella parte più interna della membrana).

Infine, un elettrolizzatore commerciale (Electrolyzer Junior, prodotto dimostrativo della FuelCellStore) è stato caratterizzato con misure di elettrolisi ed i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli relativi ai nostri campioni.

La resa di questo prodotto, in termini di densità di corrente, è risultata essere circa 8 – 10 volte superiore (a 2.0 V) rispetto alle nostre membrane catalizzate. Ciò può essere dovuto a diversi fattori tra cui un maggiore carico di platino ed una configurazione di cella di elettrolisi ottimizzata.

Per quanto riguarda l'ottimizzazione e la caratterizzazione degli assemblati membrana-elettrodi (MEA), si è osservato che i campioni che più si avvicinano alle prestazioni del sistema commerciale (BASF) preso come riferimento, sono i sistemi in cui si utilizza la membrana catalizzata e gli elettrodi preparati per elettrodeposizione.

Questi MEA infatti raggiungono buoni risultati pur con quantità di platino estremamente più basse rispetto ai catalizzatori commerciali. Ciò significa che in questi sistemi il platino si trova localizzato per la maggior parte nei siti di reazione, con conseguente aumento della quantità di platino effettivamente "attiva".

Dall'analisi morfologica si osserva che le tecniche di elettrodeposizione permettono di ottenere depositi uniformi di catalizzatore, con particelle caratterizzate da una superficie estremamente nano strutturata.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P.W.T. Lu and S.Srinivasan, *J. Appl. Electrochem.*, **9** (1979) 269.
- [2] S.Stucki and R.Muller, 'Proceedings of the 3rd World Hydrogen Energy Conference (WHEC)', Tokyo, Japan (1980) Vol.4, p.1799.
- [3] H.Takenaka, E.Torikai, Y.Kawami and N.Wakabayashi, *Int. J. Hydrogen Energy* **7** (1982) 397.
- [4] R.S.Yeo, in 'Perfluorinated Ionomer Membranes' (ed. by A.Eisenberg and H.L.Yeager), ACS Symposium Series 180 (1982) p.453.
- [5] M.Donner et al., 'Proceedings of the 4th World Hydrogen Energy Conference (WHEC)', Pasadena, California, USA (1982) Vol.1, p.117.
- [6] S.A.Grigor'ev, V.I.Porembskii, V.N.Fateev, "Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy", *Int. J. Hydrogen Energy* **31** (2006) 171-175.
- [7] P.Millet, M.Pineri, R.Durand, *J. Appl. Electrochem.* **19** 162 (1989).
- [8] J-H.Park et al., *Electrochim. Acta*, **50** (2004) 769-775.
- [9] A.Katayama-Akamata et al., *Electrochim. Acta*, **28** (1983) 777.
- [10] H.Kita et al., *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 1721.
- [11] H.Nakajima et al., *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 791.
- [12] W.A.Titterington et al., 'Ext. Abs.', ECS Fall Meeting, New York (1974) 576.
- [13] L.J.Nuttal, 'Proceedings of the 1st WHEC', Miami Beach, Florida, USA (1976) p.6B-21.
- [14] L.J.Nuttal, J.H.Russel, 'Proceedings of the 2nd WHEC', Zurich, Switzerland,(1978) Vol.1 p.391.
- [15] J.H.Russel, 'Proceedings of the 3rd WHEC', Tokyo, Japan (1980) Vol.1, p.3.
- [16] R.J.Lawrence et al., US Patent 4,272,353,9 June (1981).
- [17] A.B.La Conti et al., 'Proceedings of the Symposium on Ion Exchange, Transport and Interfacial Properties', The Electrochemical Society, (1981) p.318.
- [18] EU Patent no.0 120 212.
- [19] US Patent no.4,326,930.
- [20] H.Takenaka, E.Torikai, Kokai Tokyo Koho (Japan Patent) 55,38934 (1980).

- [21] P. Millet, R. Durand, M. Pineri, *J. Hydrogen Energy*, **15** (1990) 245.
- [22] J.S. Do, W.B. Chang, *Sens. Actuators B* 72 (2001) 101.
- [23] P. Millet, R. Durand, M. Pineri, *J. of Appl. Electrochem.*, **19** (1989) 162.
- [24] P. Millet, R. Durand, T. Alleau, *J. of Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 322.
- [25] D. Wei, S.H. Chan, L.L. Li, H.F. Cai, Z.T. Xia, C.X. Sun, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2279
- [26] J.H. Ye, P. Fedkiw, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 221
- [27] K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 845
- [28] J.Lin-Cai, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 149 (1983) 237
- [29] F. Gloaguen, J.M. Leger, C. Lamy, A. Marmann, U. Timming, R. Vogel, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 1805
- [30] I. Lee, K.-Yu Chan, D.L. Phillips, *Ultramicroscopy*, 75 (1998) 69
- [31] J.V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 1166
- [32] S. Liu, Z. Tang, E. Wang, S. Dong, *Electrochem. Comm.*, 2 (2000) 800
- [33] L. Giorgi, G. Papa, E. Simonetti, L. Pilloni, 7th International Conference on Nanostructured Materials, June 20-24, 2004, Wiesbaden (Germany)
- [34] C.Paoletti, A.Cemmi, L.Giorgi, R.Giorgi, L.Pilloni, E.Serra, M.Pasquali, *J. of Power Sources*, 183 (1), 2008, 84-91.
- [35] M.Balcerzak et al., *Talanta*, 48 (1999) 39.
- [36] C.Paoletti, A.Cemmi, E.Serra, A. Pozio, in press *J. of Nanomanufacturing*, *Giugno 2008*.