

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

D3.4 - Caratterizzazione elettrochimica e chimico-fisica di membrane composite

Alfonso Pozio

AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

D3.4 - Caratterizzazione elettrochimica e chimico-fisica di membrane composite

Alfonso Pozio (ENEA)

Giugno 2022

Report MISSION INNOVATION

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto: IEMAP

Work package: Materiali per elettrolizzatori

Linea di attività: Sintesi e fabbricazione automatizzata di strutture composite per membrane anioniche, mediante tecniche di deposizione

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Alfonso Pozio (ENEA)

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	11
2.1 CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE ANIONICHE.....	11
2.1.1 <i>Misura della capacità di scambio ionico</i>	11
2.1.2 <i>Contenuto di acqua</i>	11
2.1.3 <i>Conducibilità ionica</i>	12
2.1.4 <i>Misure elettrochimiche</i>	12
2.2 PARTE SPERIMENTALE	14
2.2.1 <i>Funzionalizzazione di supporti Celgard</i>	14
2.2.2 <i>Misura della capacità di scambio ionico di Fumasep e Celgard funzionalizzato</i>	17
2.2.3 <i>Misura della conducibilità di Fumasep e Celgard funzionalizzato</i>	19
2.2.4 <i>Test di elettrolisi di Fumasep e Celgard funzionalizzato</i>	20
3 CONCLUSIONI.....	24
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	24

Sommario

Questo rapporto descrive le metodologie di caratterizzazione elettrochimica e chimico fisica di membrane anioniche per elettrolizzatori alcalini. Il rapporto si propone di stabilire le procedure di testing per la validazione dei prodotti ottenuti mediante i metodi di sintesi e di fabbricazione automatizzata descritti nelle linee di attività correlate (LA 3.1 e 3.2). Le membrane anioniche in questo caso sono di tipo composito ovvero utilizzano un substrato poroso come struttura portante impregnato con un polimero a scambio anionico.

In via preliminare le misure sono state eseguite su membrane commerciali allo scopo di fissare standard di riferimento per i materiali prodotti e successivamente.

In una seconda parte del lavoro sono state effettuate sintesi di membrane per inversione di fase utilizzando come struttura portante un materiale commerciale poroso (Celgard) ed uno ionomero commerciale (Fumion). Le membrane anioniche così prodotte sono state verificate in termini di riproducibilità e prestazioni confrontandole con membrane commerciali. In una successiva evoluzione del lavoro, si utilizzerà l'elettrofilatura di polimeri adatti ad ottenere strutture porose del tipo di quella commerciale. L'elettrofilatura prevederà anche la possibilità di miscelare il polimero base e lo ionomero allo scopo di produrre direttamente la membrana anionica composita.

Tutti i materiali sono stati caratterizzati da un punto di vista chimico-fisico ed elettrochimico. In particolare, sono state effettuati test di elettrolisi in celle (misure in-situ) realizzate a questo scopo di area 2 cm^2 . Tali celle di elettrolisi sono modelli in scala ridotta di celle di elettrolisi/stack già utilizzati in ambito industriale per questa classe di elettrolizzatori con area di 63 cm^2 . Per uno screening rapido, misure di conducibilità sono state effettuate anche ex-situ. In aggiunta, le membrane sono state caratterizzate da un punto di vista elettrochimico valutando aspetti quali prestazioni, degradazione chimica, influenza della pressione.

.

1 Introduzione

Il lavoro in questa sezione si inquadra in quello più ampio dello sviluppo di un'infrastruttura per individuare materiali innovativi per la tecnologia degli elettrolizzatori, definendo al contempo un processo di progettazione e produzione accelerato. In particolare, la linea di attività LA 3.2 prevedeva la sintesi di strutture composite matrice+polimero anionico da riferimento per lo sviluppo di architetture polimeriche affidabili ed economiche da utilizzare come membrane a scambio anionico (AM) in elettrolizzatori alcalini a membrana (AEM). Associata a questa linea era prevista un'attività di screening attraverso misure chimico fisiche ed elettrochimiche. In questo rapporto sono state messe a punto le tecniche base da utilizzare nel testing dei materiali polimerici prodotti e i materiali/membrane di riferimento da considerare per la valutazione dei processi di produzione delle membrane.

Un elettrolizzatore è un sistema che utilizza l'elettricità per rompere la molecola di acqua in idrogeno ed ossigeno attraverso un processo definito elettrolisi. Gli elementi chiave di un elettrolizzatore sono l'anodo, il catodo e l'elettrolita. Negli elettrolizzatori a membrana anionica l'elettrolita è costituito da una membrana polimerica a scambio anionico. In questo caso i processi di diffusione delle varie specie all'interno della cella di elettrolisi possono essere schematizzati come nella figura seguente:

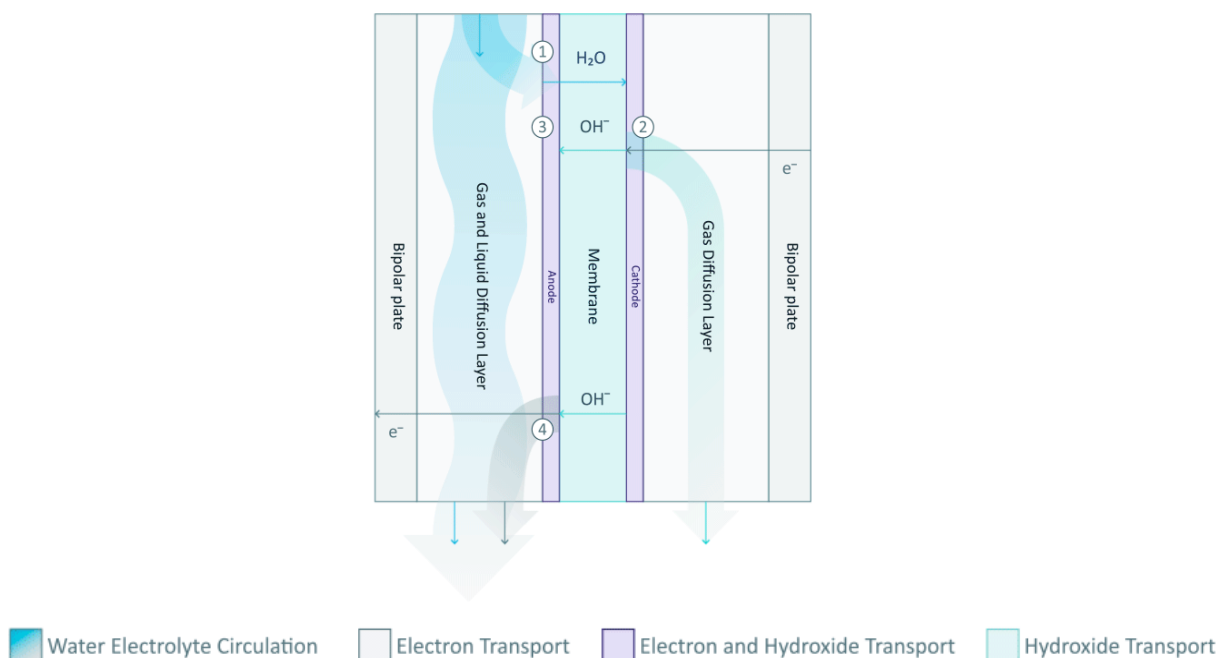


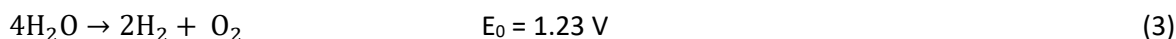
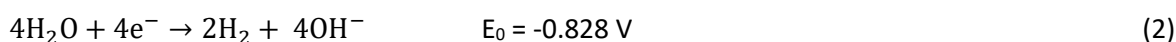
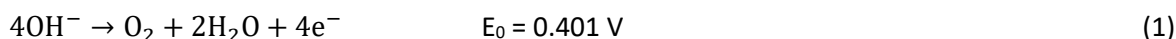
Figura 1. Schema processi di diffusione all'interno di una cella di elettrolisi a membrana anionica

In linea teorica la cella di elettrolisi potrebbe essere alimentata con acqua deionizzata in quanto la conducibilità delle membrane garantirebbe il passaggio degli anioni da un lato all'altro della cella chiudendo così il circuito. Di fatto a causa dei limiti delle membrane commerciali esistenti per questo tipo di elettrolizzatori alcalini e del sistema elettrodo/membrana/elettrodo, è necessario alimentare l'anodo con una soluzione alcalina (in genere KOH 0.5 M). Lo schema della figura 1 evidenzia:

- la diffusione di acqua dal lato anodico a quello catodico attraverso la membrana. Questo passaggio indica l'importanza del contenuto di acqua all'interno di una membrana.
- La produzione di idrogeno sul lato catodico secco, il quale viene rilasciato attraverso l'elettrodo a diffusione gassosa.
- Il movimento degli ioni prodotti OH⁻ in senso inverso verso l'anodo attraverso la membrana. Questo passaggio indica l'importanza della conducibilità rispetto agli ioni negativi.

- La produzione di ossigeno per reazione al lato anodico degli ioni ossidrilici ed il successivo rilascio attraverso l'elettrodo a diffusione gassosa per gorgogliamento della soluzione di alimentazione stessa in un serbatoio di ricircolo dal quale fuoriesce.

Le reazioni elettrochimiche possono dunque essere schematizzate:



Nella valutazione delle prestazioni del processo di elettrolisi, sia la cinetica delle reazioni anodica (OER) e catodica (HER) rivestono un ruolo fondamentale essendo chiaramente influenzate dalla composizione degli elettrodi ovvero dai catalizzatori utilizzati. Un ruolo importante risiede anche nella struttura dell'interfaccia elettrodo/membrana e nella geometria della cella elettrochimica. Stabilendo una configurazione di base presa come riferimento per tutti questi elementi, le prestazioni di una cella di elettrolisi saranno condizionate dalle caratteristiche della membrana anionica ed in particolare dal suo contenuto di acqua, dalla sua conducibilità oltre che dalle caratteristiche meccaniche e dalla resistenza alla degradazione.

La funzione della membrana è trasportare ioni ossidrilici dal catodo all'anodo e fungere da barriera per i gas prodotti dalla reazione elettrochimica. Generalmente tali membrane sono costituite da uno scheletro polimerico (backbone) che è responsabile della stabilità meccanica e termica e da un gruppo funzionale di scambio ionico responsabile della capacità di scambio ionico, della conduttività ionica e del numero di trasporto.

Sono state studiate e sviluppate una varietà di backbone AEM, come ad esempio:

- Poly (phenylene oxide) (PPO)
- Polysulfone (PSF)
- Poli (ethylene-co-tetrafluoroethylene - ETFE) innestato con radiazioni
- Poly (ether imide) (PEI)
- Poly (vinyl alcohol) (PVA)
- Poly(ether-ether ketone)

I gruppi funzionali più studiati sono invece:

($-\text{NH}_3^+$, $-\text{RNH}_2^+$, $-\text{R}_2\text{NH}^+$, $=\text{R}_2\text{N}^+$, $-\text{R}_3\text{P}^+$, $-\text{R}_2\text{S}^+$ o sali di ammonio quaternario QA), ammine terziarie (es. BTMA), in particolare i QA cicloalifatici mostrano notevole stabilità alcalina.

Le membrane anioniche per questa applicazione attualmente in commercio sono abbastanza poche e prodotte essenzialmente da pochi soggetti prevalentemente extraeuropei. In passato, sono state sviluppate a partire da resine anioniche, diversi tipi di membrane a scambio anionico. Tuttavia, a causa della bassa stabilità in ambiente alcalino la maggior parte delle membrane prodotte era ottimizzata per ambienti chimicamente meno aggressivi, come la dissalazione, l'elettro-deionizzazione o l'elettrodialisi. Solo successivamente qualche applicazione ha previsto l'utilizzo in celle a combustibile AEM ed elettrolizzatori alcalini. Pertanto, sebbene ci siano molte società che producono membrane solo alcune di queste sono state studiate per il loro impiego in elettrolizzatori alcalini. Non tutte le proprietà chimico fisiche di tali membrane sono disponibili e le tipologie sono diverse, alcune avendo come rinforzo supporti porosi o di altro genere. In questo rapporto non consideriamo diaframmi come lo Zirfon (AGFA) o membrane che possono essere usate solo in elettrolizzatori alcalini liquidi convenzionali. La tabella 1 elenca le principali membrane commerciali presenti in letteratura insieme ad una serie di caratteristiche chimico fisiche.

Tabella 1. Membrane commerciali per AEM e loro caratteristiche chimico-fisiche [1]

Brand name	Company	Country	Product code	Thickness (μm)	IEC (meq/g)	Ion conductivity (mS cm ⁻¹)	ASR (Ω cm ²)	Dimensional stability (%)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
Fumasep [®] FAA3	Fumatech	Germany	FAA-3-30	25–35 ^a	1.7–2.1 (Cl) ^a	4–7 (Cl) ^a	0.3–0.5 (Cl) ^a	0–2 (Br) ^a	25–40 ^a	20–40 ^a
			FAA-3-50	47–53 ^a	1.85 ^a	as above	<2.5 (Cl) ^a	as above	as above	as above
			FAA-3-PK-75	75 ^a	1.39 (Cl) ^a	>2.5 (Cl) ^a	<2.0 (Cl) ^a	0 (Br) ^a	20–45 ^a	30–50 ^a
A201	Tokuyama	Japan	A201	28	1.8	42 (OH)	Na	2 (MD) 6 (TD)	96 (dry, Cl)	62 (dry, Cl)
AEMION [™]	Ionomr	Canada	AF1-HNN8-50-X	50 ^a	2.1–2.5 ^a	>80 ^a	0.13 ^a	na	60 (dry, I) ^a	85–110 (dry, I) ^a
			AF1-HNN8-25-X	25 ^a	2.1–2.5 ^a	>80 ^a	0.063 ^a	na	60 (dry, I) ^a	85–110 (dry, I) ^a
			AF1-HNN5-50-X	50 ^a	1.4–1.7 ^a	15–25 ^a	0.42–0.67 ^a	na	60 (dry, I) ^a	85–110 (dry, I) ^a
			AF1-HNN5-25-X	25 ^a	1.4–1.7 ^a	15–25 ^a	0.21–0.33 ^a	na	60 (dry, I) ^a	85–110 (dry, I) ^a
SUSTAINION [®]	Dioxide Materials	USA	Sustainion 37–50	50	na	80 (1 M KOH, 30 °C)	0.045 (1 M KOH)	cracks when dry	cracks when dry	cracks when dry
Orion TM1	Orion Polymer	USA	Pure material m-TPN1	24	2.19(OH) ^a	19 (Cl) 54 (OH) >60 ^a	na	6 (Cl) 10 (OH)	30	35

^aFrom technical data sheet.

Uno dei punti essenziali nel confronto tra i prodotti commerciali è quello del valore della conducibilità. Alcuni produttori misurano la conducibilità allo ione idrossido immergendo prima le membrane in soluzioni di KOH per ottenere lo scambio ionico completo e successivamente lavando la membrana in una soluzione di acqua pura, per eliminare l'eccesso di idrossido. Tuttavia, la conducibilità dovuta al trasporto degli ioni idrossido è influenzata dalla possibilità della rapida reazione di OH⁻ con CO₂ (ca. 400 ppm in aria ambiente), che sostituisce gli ioni OH⁻ con gli ioni bicarbonato (HCO₃⁻) e carbonato (CO₃²⁻) di dimensioni maggiori e minore mobilità (rispettivamente 7,5 e 4,8 × 10⁻⁸ m² s⁻¹ V⁻¹ contro i 20,4 dello ione OH⁻):



Pertanto la procedura di attivazione dovrebbe essere fatto in un sistema chiuso usando acqua trattata con azoto per eliminare la CO₂ presente, ma molto spesso le condizioni esatte di esecuzione del test non sono riportate. Una metodica di pre-condizionamento delle membrane anioniche attivate in soluzioni alcaline, consiste nello spurgare elettrochimicamente i carbonati eventualmente presenti nella membrana applicando una debole corrente di elettrolisi in un'atmosfera umidificata e priva di CO₂. In tal modo l'ossigeno generato all'anodo sposta la CO₂ e l'idrossido generato al catodo si sostituisce agli ioni carbonato spostando complessivamente nel tempo la reazione (4) verso sinistra (Fig. 2).

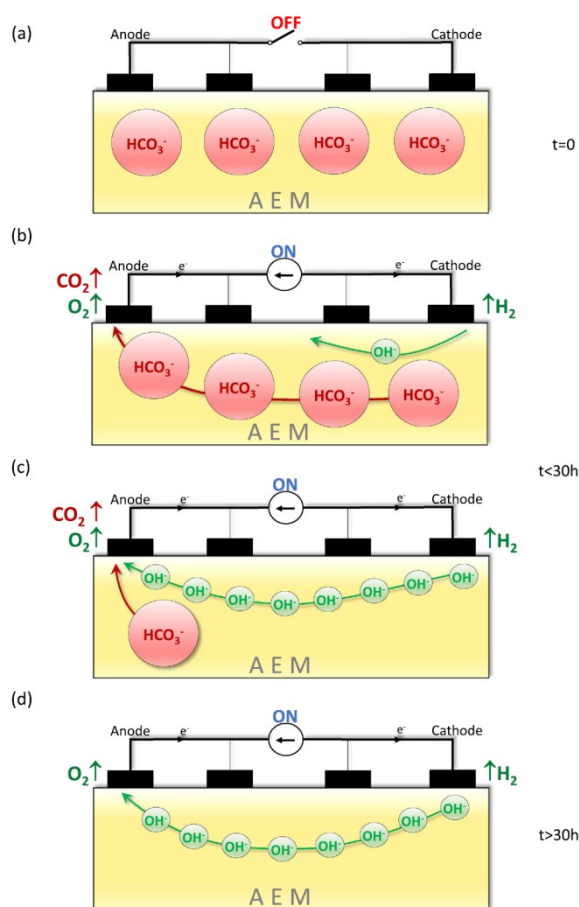


Figura 2. Schema processo de carbonatazione membrana anionica [2]

I valori così ottenuti sono significativamente superiori a quelli misurati con il primo metodo e sono più vicini alla conducibilità osservata in una cella di elettrolisi funzionante. In questo lavoro si è scelto di usare come termine di paragone la conducibilità in soluzioni di cloruri invece che idrossidi, proprio per eliminare il problema della carbonatazione.

Un'altra proprietà importante è la permeabilità ad idrogeno ed ossigeno. Questo parametro dipende da diversi fattori quali (temperatura, assorbimento d'acqua, forma di carbonato o idrossido, ecc.) ed è raro che i prodotti commerciali riportino questo dato che invece è assolutamente importante per questo tipo di applicazione in quanto esso influenza ed individua il grado di purezza dell'idrogeno prodotto oltre che eventuali rischi di formazione di miscele esplosive. Un altro parametro poco riportato è quello della permeabilità all'acqua. Nei sistemi in cui l'acqua pura viene alimentata a entrambi gli elettrodi, questo dato non sembra essere di grande importanza, perché l'acqua viene rifornita continuamente e può essere facilmente bilanciata tra i due lati. Tuttavia, può essere vantaggioso utilizzare un elettrolizzatore AEM in modo che l'acqua pura venga alimentata solo nella camera dell'anodo. Questa modalità di funzionamento riduce il rischio che le bolle di gas blocchino gli strati catalitici all'anodo e riduce anche la quantità di acqua trasportata via dal gas prodotto al catodo. Il primo effetto aumenta le prestazioni elettrochimiche e il secondo riduce la necessità di deumidificare il flusso di idrogeno al catodo. Se il trasporto d'acqua dall'anodo al catodo per permeazione attraverso la membrana è troppo lento per compensare l'acqua consumata al catodo (reaz. 1) e l'acqua viene trasportata via per trascinamento elettro-osmotico (gli idrossidi si spostano dal catodo all'anodo, reaz. 2) o dal flusso di idrogeno, in tal caso sono previste perdite per trasporto di massa. Tuttavia, lo scenario più probabile, è che ci sia troppa acqua trasportata attraverso la membrana per effetto elettrosmotico.

Le proprietà meccaniche della membrana sono generalmente misurate in condizioni controllate utilizzando la forma di alogenuro secco a temperatura ambiente. La relativa forma di idrossido umido a temperatura

elevata non può essere analizzata, a meno che la misurazione sforzo-deformazione non sia eseguita in una atmosfera inerte a temperatura e umidità controllata. Quindi, i dati in letteratura di solito non riportano le proprietà nelle reali condizioni operative che invece sarebbero davvero interessanti. Per l'applicazione negli elettrolizzatori in generale sono richiesti; a) un'elevata resistenza alla trazione, b) alto modulo di Young e c) un elevato allungamento a rottura. In particolare, quest'ultima proprietà potrebbe essere in qualche modo importante, in quanto una membrana flessibile si adatterà allo stress meccanico e necessiterà di una notevole sollecitazione prima di rompersi.

In letteratura sono riportati alcuni valori di riferimento da fissare come target (tabella 2). Questi valori vanno considerati con cautela, questo perché, le prestazioni inferiori in un parametro potrebbero essere compensate da una migliore prestazione in un altro parametro. Ad esempio, a un sistema altamente stabile potrebbe essere preferito un sistema meno stabile, ma più efficiente. Inoltre, una scarsa conducibilità ionica (σ) potrebbe essere compensata da una resistenza specifica per area (ASR) bassa.

$$\sigma = \frac{l}{ASR} = \frac{l}{RxS} \quad (6)$$

Secondo quanto riportato in tabella 2, per raggiungere entrambi gli obiettivi di ASR di $0,07 \Omega \text{ cm}^2$ e conducibilità ionica di 50 mS cm^{-1} , lo spessore massimo della membrana (l) è di 35 micron. Se raddoppia la conducibilità ionica a 100 mS cm^{-1} , lo spessore massimo diventa di $70 \mu\text{m}$. Tuttavia, anche se membrane sottili sono tecnicamente possibili, il crossover dell'idrogeno aumenta e la stabilità meccanica diminuisce al diminuire dello spessore. È interessante notare che la permeazione del gas non è stata menzionata nelle condizioni di riferimento, anche se il crossover dell'idrogeno è un indicatore chiave delle prestazioni e rilevante per un funzionamento sicuro. D'altra parte, si può presumere un funzionamento sicuro quando la concentrazione di idrogeno sia inferiore al 2% (il 4% è il valore limite di esplosività), e poiché questa bassa concentrazione di idrogeno può essere raggiunta aumentando lo spessore della membrana, il valore target ASR in combinazione con il limite di concentrazione del 2% H_2 in O_2 controlla già indirettamente la permeabilità massima consentita.

A prima vista, le proprietà meccaniche possono sembrare meno importanti per gli elettrolizzatori alcalini a membrana alimentati con acqua (AEMWE), perché il livello di idratazione delle membrane dovrebbe essere costante. Tuttavia, vanno considerate quattro possibili scenari limite:

1. Situazione in cui l'acqua di alimentazione viene rimossa dalla cella, per manutenzione o per incidente;
2. Membrane assemblate con deposizione superficiale di strati catalitici porosi per la diffusione; le bolle d'aria possono entrare in contatto con la membrana, portando a differenze locali nell'acqua assorbita;
3. Pori dilatati nello strato di trasporto poroso possono danneggiare la membrana, che viene premuta all'interno in questi pori da pressioni differenziali o durante le fluttuazioni di pressione;
4. Assorbimento d'acqua al crescere della temperatura; durante l'avvio dell'elettrolizzatore, la temperatura aumenta rispetto alla temperatura ambiente a 50 o 60 °C. Questa variazione potrebbe gonfiare la membrana, portando alla formazione di rughe, e nel caso di membrane rivestite di catalizzatore, eventualmente alla delaminazione degli strati di membrana e catalizzatore. In occasione di spegnimento, le membrane perderanno acqua e si restringeranno, portando a sollecitazioni meccaniche. Queste variazioni strutturali espansione e restringimento colpiscono soprattutto le parti delle membrane all'interfaccia tra l'area attiva e quella inattiva, perché le aree attive e inattive della membrana rispondono in modo diverso (la zona inattiva è serrata tra le guarnizioni) alle modifiche nelle condizioni operative.

Tabella 2. Valori guida per AEM [1]

Parameter	Target value	Comment
Ion conductivity	$>50 \text{ mS cm}^{-1}$	At room temperature, hydroxide form, in DI water or close to 100%rh
Area-specific resistance (ASR)	$\leq 0.07 \Omega \text{ cm}^2$	ASR = thickness/ion conductivity
Stability	$\leq 0.07 \Omega \text{ cm}^2$ after 2000 h real or simulated operation in an electrolyzer	Predicted time, in situ or ex situ DI water/100%RH, 0.1 M KOH or 1 M KOH
Tensile strength	$>15 \text{ MPa}$	
Elongation at break	$>100\%$	
dry/wet dimensional stability	$\leq 1\%$ in machine direction $\leq 4\%$ in transverse direction	

L'elettrolisi a pressione differenziale sembra essere la modalità operativa ideale: un'elevata pressione del catodo riduce i costi per la compressione meccanica dell'idrogeno e riduce il contenuto di acqua nel flusso di idrogeno e quindi il costo per l'essiccazione. Inoltre, una bassa pressione anodica riduce il potenziale ossidativo dell'ossigeno puro. I principali svantaggi sono l'aumento del crossover del gas e la possibilità di danno meccanico all'AEM. Per semplicità, molti ricercatori testano l'elettrolizzatore a pressione ambiente e l'apparente stabilità può essere molto fuorviante per le seguenti fasi di sviluppo verso un sistema a differenziale di pressione.

Per prevenire la formazione di rughe in condizioni di esercizio e danni meccanici, si consiglia di assemblare le membrane dell'elettrolizzatore allo stato umido. Tuttavia, spesso questo non viene fatto, presumibilmente perché le membrane perdono acqua rapidamente in ambiente atmosferico e la manipolazione sott'acqua o in aria umidificata è complicata. Pertanto, se da una parte sarebbe desiderabile un'elevata resistenza meccanica, forse ancora più rilevante potrebbe essere una stabilità dimensionale elevata, che elimina il dannoso effetto espansione/ritiro nel piano. Una potenziale alternativa potrebbe essere quella di utilizzare l'effetto memoria di forma della membrane, che viene realizzato quando la membrana viene asciugata mantenendola in una geometria fissa. In sostanza la membrana viene umidificata assemblata allo stato secco nella cella, rimanendo così priva di pieghe e rughe quando umidificata, e l'effetto memoria viene ristabilito quando le membrane si restringono di nuovo, perché le membrane sono bloccate strettamente tra i piatti portacorrente, limitando il restringimento nell'area. In ogni caso, poiché l'espansione nello spessore aumenterà il contatto tra la membrana e l'elettrodo poroso, tale espansione dovrebbe essere il più basso possibile.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Caratterizzazione delle membrane anioniche

2.1.1 Misura della capacità di scambio ionico

Questo metodo consente di valutare la capacità di scambio ionico della membrana con contro ioni del tipo OH^- . La membrana viene immersa in acqua pura per 1 giorno, in seguito un campione di membrana viene immerso per 2 giorni in 100 ml di una soluzione acquosa (1 M KOH), per convertire la membrana nella forma OH. La membrana è quindi lavata più volte con acqua distillata per rimuovere tracce di soluzione di KOH. La membrana è immersa per 24 ore in 100 ml di una soluzione di HCl 10^{-2} M e la capacità di scambio anionico è determinata dalla diminuzione dell'acidità della soluzione, ottenuta mediante retro titolazione dopo la neutralizzazione della membrana nella soluzione stessa. La capacità di scambio ionico è determinata dalla seguente relazione:

$$IEC = \frac{(n_{\text{HCl},0} - n_{\text{HCl},f})}{m} \quad (7)$$

In cui $n_{\text{HCl},0}$ rappresenta il numero di moli di HCl nella soluzione iniziale (10^{-2} M, 100 ml) mentre $n_{\text{HCl},f}$ è il numero di moli di HCl nella soluzione dopo la neutralizzazione della membrana ed m la massa della membrana secca.

2.1.2 Contenuto di acqua

La quantità di acqua assorbita dalle membrane (WC) è misurata sia quando la membrana si trova nella forma Cl^- che successivamente nella forma OH^- .

Nel primo caso, la membrana, dopo lavaggio in acqua distillata viene immersa in una soluzione 0.5 M di NaCl per circa 4 h. Successivamente la membrana è asciugata dell'acqua presente in superficie e pesata (m_h). La membrana è poi seccata a 60°C per due ore e pesata nuovamente (m_d): il peso delle membrane si ricava dalla relazione.

$$WC = \frac{(m_h - m_d)}{m_h} \quad (8)$$

Il contenuto di acqua definisce la percentuale di acqua assorbita dalla membrana umidificata.

Lo stesso protocollo operativo viene utilizzato scambiando Cl^- con OH^- lasciando prima la stessa membrana in acqua distillata per 24 h e successivamente in una soluzione 1 M KOH per 48 h.

2.1.3 Conducibilità ionica

La cella sperimentale (Fig. 3) utilizzata per misurare la conducibilità ionica e il numero di trasporto della membrana è composta da due compartimenti ognuno dei quali dispone di due aperture per il posizionamento di un elettrodo di platino e di un elettrodo di riferimento.

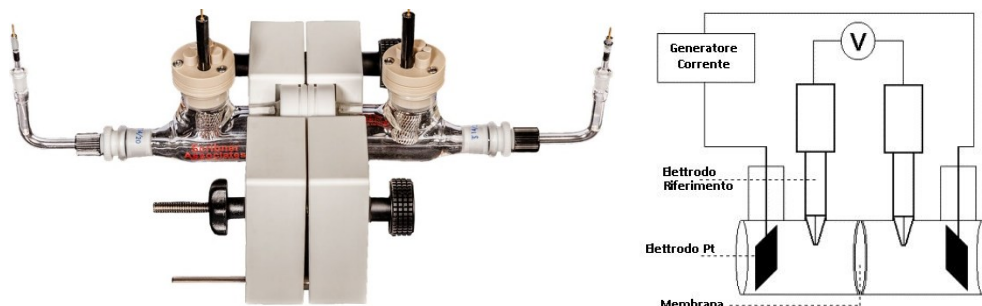


Figura 3. Cella sperimentale per misure di conducibilità (Scribner H-Cell)

La tenuta all'acqua tra ogni scomparto e la membrana è ottenuta utilizzando due guarnizioni che consentono di alloggiare membrane di diametro pari a 3.5 cm con un'area esposta alla soluzione pari a 7.07 cm².

La corrente elettrica può circolare tra gli elettrodi di platino e quindi attraverso la membrana. Le misurazioni necessarie per determinare la conducibilità ionica ed i numeri di trasporto della membrana sono state eseguite tra due elettrodi di riferimento Ag/AgCl. La conducibilità ionica della membrana è stata determinata mediante almeno tre misurazioni successive della differenza di potenziale tra gli elettrodi di riferimento; in un primo caso senza membrana e nel secondo caso con la membrana tra i due compartimenti. La concentrazione della soluzione di NaCl nella cella sperimentale è stata mantenuta a 0.5 M. La misura può essere eseguita con diversi elettroliti ma in questo caso a scopo di confronto si è preferito utilizzare il NaCl essendo la conducibilità delle membrane commerciali misurata in tale mezzo.

Senza membrana, la resistenza misurata della soluzione acquosa di NaCl tra i due elettrodi di riferimento è: $R = R_{NaCl}$; con una membrana la resistenza totale diventa la somma della resistenza dell'elettrolita (NaCl) e di quella della membrana: $R = R_{NaCl} + R_{Membrana}$

Il valore della resistenza della membrana è stato determinato dalla differenza di queste due resistenze. La conducibilità ionica, σ (S cm⁻¹) della membrana è stata determinata in base alla seguente relazione:

$$\sigma = \frac{1}{R_{membrana}} \frac{l}{S} \quad (9)$$

dove l è lo spessore della membrana (cm); S è la superficie della membrana esposta al campo elettrico (cm²); $R_{membrana}$ la resistenza della membrana (Ω). Il prodotto $R_{membrana} \times S$ rappresenta il già citato ASR. Queste misurazioni hanno dato la conduttività ionica della membrana in una soluzione di KOH.

2.1.4 Misure elettrochimiche

Allo scopo di valutare le prestazioni delle membrane prodotte nel corso del lavoro, è stata realizzata una cella in scala di laboratorio. La cella (Fig. 2) è stata realizzata in acciaio su entrambi i lati catodico e anodico. Il lato anodico può essere alimentato con acqua distillata o una soluzione KOH, contenuta in un serbatoio in polietilene da 500 ml utilizzando una pompa dosatrice, mod. KMS, in Teflon con un flusso di 100 ml min⁻¹. L'uscita del lato catodico può essere collegata a un sistema volumetrico per la misurazione dell'idrogeno prodotto.

I dischi di metallo (diam. 16 mm) che assicurano il contatto elettrico della membrana anionica e allo stesso tempo garantiscono la diffusione dell'acqua e dei gas prodotti sono stati forniti dalla Bekaert Fibre

Technologies (Belgio). Si tratta di una matrice commerciale in fibra di metallo sinterizzato in acciaio AISI 316-L di spessore 0,51 mm e con una porosità dell'82% e la compressibilità di ca. 5.4 %.

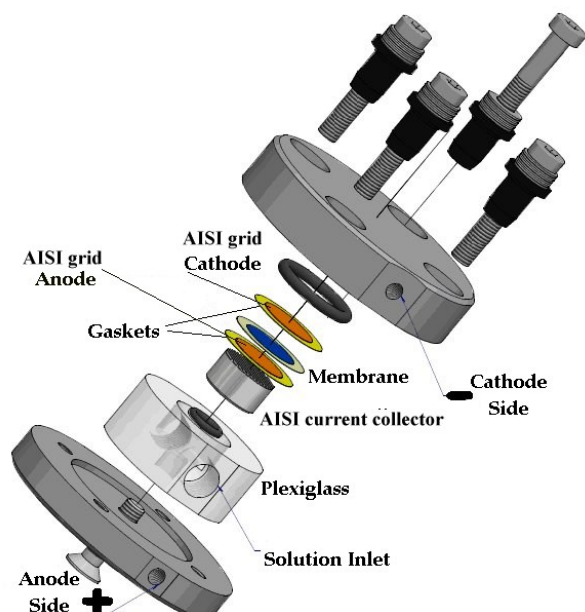


Figura 4. Cella sperimentale per misure elettrochimiche

I test elettrochimici in cella sono stati effettuati con la cella sopra descritta. La cella era collegata a un potenziostato/galvanostato Solartron Mod. 1287 e un analizzatore di risposta in frequenza un Solartron Mod. 1260, entrambi interfacciati con una scheda GPIB a un personal computer. Sono state eseguite misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), nella gamma di frequenze 1 MHz-1 Hz, a potenziale di circuito aperto (OCP), l'ampiezza del segnale CA è sempre di 10 mV_{pp}. La polarizzazione galvanica sia statica che dinamica è stata eseguita nella stessa configurazione di cella delle misurazioni EIS. Le curve caratteristiche E vs. i sono state anche registrate sulla cella a temperatura ambiente (298 K) nell'intervallo di corrente 0-1000 mA cm⁻². I grafici della tensione della cella rispetto al tempo sono stati registrati continuamente e gli spettri di impedenza sono stati periodicamente acquisiti all'OCP.

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 fondamentalmente alla resistenza di polarizzazione somma di vari contributi (diffusione, trasferimento di carica).

Le misure sono state eseguite direttamente sulla cella di elettrolisi rappresentata in Figura 4. Tutte le misure sono state condotte in flusso di acqua deionizzata o di KOH 0.5 M alla temperatura di 25°C.

Il valore di resistenza misurato R 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, è possibile calcolare la resistenza specifica R_{Ω} [Ω cm²] (ASR) tramite l'equazione:

$$R_{\Omega} = R \times A \quad (9)$$

dove R_{Ω} è la resistenza ad alta frequenza HRF ed A la superficie della membrana (2.0 cm²). Questa misura consente anche di stimare la conducibilità intrinseca della membrana (cioè, la conducibilità indotta da contro ioni associati a siti ionici positivi dello ionomero e favorita dalle molecole d'acqua).

2.2 Parte Sperimentale

2.2.1 Funzionalizzazione di supporti Celgard

La funzionalizzazione di un supporto poroso con caratteristiche meccaniche adeguate è una delle strategie di sintesi delle membrane anioniche più interessanti. Le prestazioni della membrana vengono in questo modo influenzate dall'accoppiamento tra la struttura portante e lo ionomero. La sintesi per elettrofilatura in particolare ben si presta ad ottimizzare le caratteristiche della struttura portante. Ci sono diversi articoli in letteratura che fanno riferimento a questo metodo [4-6]. Una struttura portante che può essere considerata come riferimento per la sintesi attraverso elettrofilatura è costituita dal Celgard un tipico separatore poroso sviluppato per l'utilizzo nelle batterie [7].

Una membrana anionica composita è stata preparata funzionalizzando un supporto poroso di Celgard 3401 in un processo di inversione di fase. Il Celgard 3401 è una membrana porosa monostrato in polipropilene di spessore 25 µm rivestita con una sostanza surfattante per una maggiore bagnabilità.

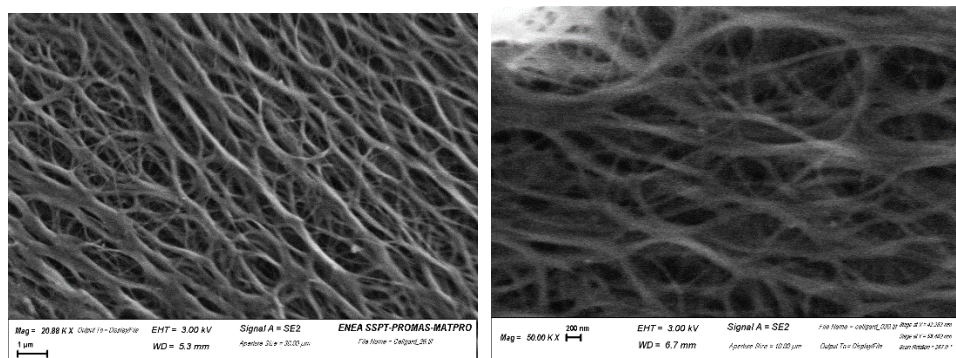


Figura 5. Foto SEM del Celgard 3401.

Il supporto è costituito da fibre intrecciate con una porosità del 41 % circa ed una dimensione dei pori variabile e nell'ordine del micron o inferiore (Fig. 5).

Tabella 3. Caratteristiche chimico-fisiche Celgard 3401

Basic Film Properties	Unit of Measure	3401 Typical Value
Thickness	µm	25
Gurley (JIS)	Seconds	620
Porosity	%	41
TD Shrinkage @ 105° C / 1 Hour	%	0
MD Shrinkage @ 105° C / 1 Hour	%	2.3
TD Tensile Strength	Kg/cm ²	140
MD Tensile Strength	Kg/cm ²	1420
Puncture Strength	Grams Force (gf)	450

La funzionalizzazione è stata ottenuta aggiungendo il supporto Celgard (4 cm x 4 cm, 0.0293 g) con diverse gocce di una soluzione di Fumion FAA-3 al 10% in NMP un polimero poliaromatico con gruppi funzionali di ammonio quaternario.

Tabella 4. Caratteristiche chimico-fisiche Soluzione Fumion in NMP

fumion® solution		FAA-3
ionomer type		anion exchange ionomer
polymer type		polyaromatic polymer
appearance / colour		brown, transparent solution
solvent		<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidone (NMP)
concentration ¹⁾	wt%	8 - 12
solution viscosity at 25 °C	mPa s	< 20
functional group		quaternary ammonium group
counter ion		bromide (Br ⁻)
boiling point of NMP	°C	203
additive (defoamer, wetting, anti-cratering)	%	optional

La soluzione (0.5 ml) è stata dispersa su tutta la superficie della membrana e distribuita fino a quando la membrana è diventata trasparente. Lo stesso processo è stato eseguito sull'altro lato della membrana (0.5 ml). Dopo 10 minuti, è stato aggiunto il solvente per l'inversione di fase (toluene) sulla superficie della membrana. Dopo altri 10 minuti il processo è stato ripetuto per l'altro lato e la membrana lasciata ad asciugare in aria per 24 h. Dopo asciugatura la membrana assume una colorazione giallo pallido. Il peso aumenta del 37% passando da 0,0293 g a 0,0404 g.

L'analisi FTIR (Fig. 6) mostra la presenza di alcuni picchi caratteristici del Fumion (inserto Fig. 6) che chimicamente è un polimero poliaromatico con legami etere nella catena principale e gruppi di ammonio quaternario attaccati agli anelli aromatici della catena stessa. In particolare, l'assorbimento a 1671 cm⁻¹ dovuto alla vibrazione di bending =CH₂ degli anelli aromatici e a 1602 cm⁻¹ la vibrazione di stiramento dei gruppi NC dell'ammonio quaternario -N(CH₃)₃. Si osserva anche nello spettro Celgard+Fumion un segnale debole a circa 3300-3500 cm⁻¹, molto probabilmente per l'umidità assorbita. Infine un picco a 1187 cm⁻¹ sia nel Celgard+Fumion (picco intenso) che nel Fumion. Questo picco non è presente nello spettro del solvente NMP. Questa evidenza suggerisce che il picco è probabilmente dovuto al polimero disciolto nella soluzione di ionomero di Fumion.

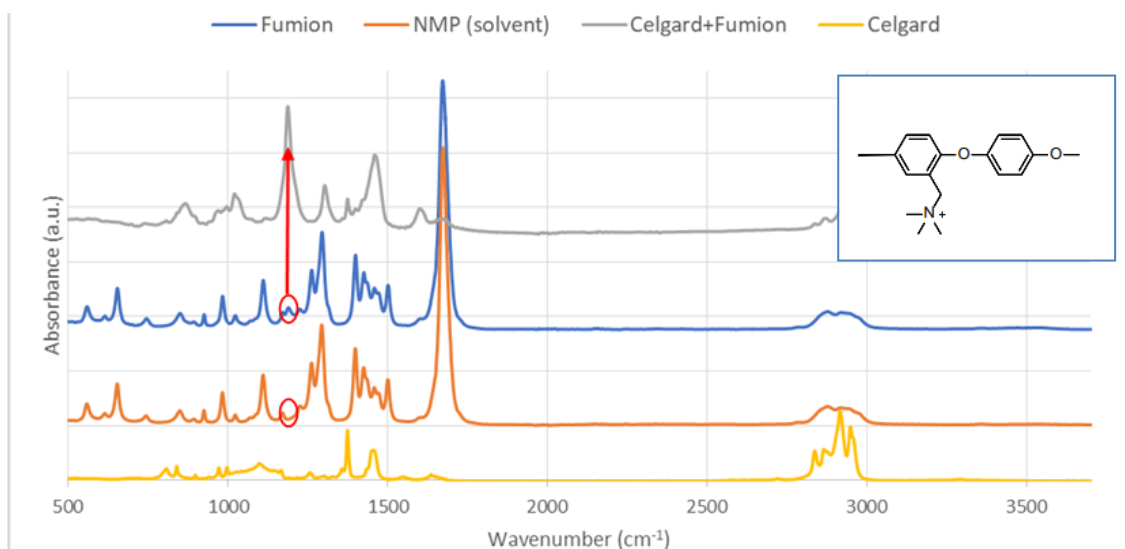


Figura 6. FTIR Celgard funzionalizzato con Fumion, confronti con ionomero Fumion, solvente NMP, Celgard. Inserto, struttura chimica del Fumion

Il processo di funzionalizzazione è stato ripetuto in tre modalità diverse su tre campioni:

1. Ripetendo la procedura sopra descritta due volte consecutive
2. Ripetendo la stessa procedura ma seccando a 60°C invece che in aria
3. Utilizzando acetone al posto del toluene quale non-solvente per l'inversione di fase

Per tutti i campioni si depositano 0,5 ml di soluzione Fumion FAA-3 (10% in peso) sulla superficie della membrana fino a quando non è diventata trasparente e quindi si procede allo stesso modo sull'altro lato della membrana. Dopo 10 minuti, abbiamo aggiunto toluene (campioni 1 e campione 2) o acetone (campione 3) sulla superficie del Celgard. Dopo altri 10 minuti, abbiamo ripetuto l'operazione sull'altro lato della membrana. Quindi lasciamo asciugare a temperatura ambiente (campioni 1 e campione 3) e a 60° (campione 2) per una notte sotto cappa. Nel caso del Campione 1 abbiamo ripetuto la funzionalizzazione dopo un giorno. I risultati per i tre campioni evidenziano che:

1. Doppia impregnazione: Il peso aumenta del 29% alla prima impregnazione e del 79% alla seconda. Il colore della membrana è giallo paglierino, ma la superficie non è omogenea e appiccicosa. (Probabilmente, durante la prima fase, il Fumion ha saturato i pori della membrana e nella seconda fase della funzionalizzazione si è accumulato sulla superficie della membrana.)
2. Ripetendo la stessa procedura ma seccando a 60°C invece che in aria. Il colore della membrana è giallo pallido. Il peso aumenta del 20%. Dopo l'essiccazione, la membrana è attaccata alla navicella. Probabilmente il Celgard ha perso del Fumion dalla superficie durante l'evaporazione del campione.
3. Utilizzando acetone al posto del toluene quale non-solvente la membrana non cambia colore e non vi è incremento di peso

L'analisi FTIR (Fig. 7) conferma il successo della funzionalizzazione per il Campione 2. Lo spettro FTIR mostra la presenza di alcuni picchi dovuti al Fumion, in particolare l'assorbimento infrarosso a 1671 cm⁻¹. Al contrario, per il Campione 3 non abbiamo osservato alcun assorbimento ascrivibile al Fumion. In questo caso, tutte le evidenze confermano che la funzionalizzazione non è avvenuta.

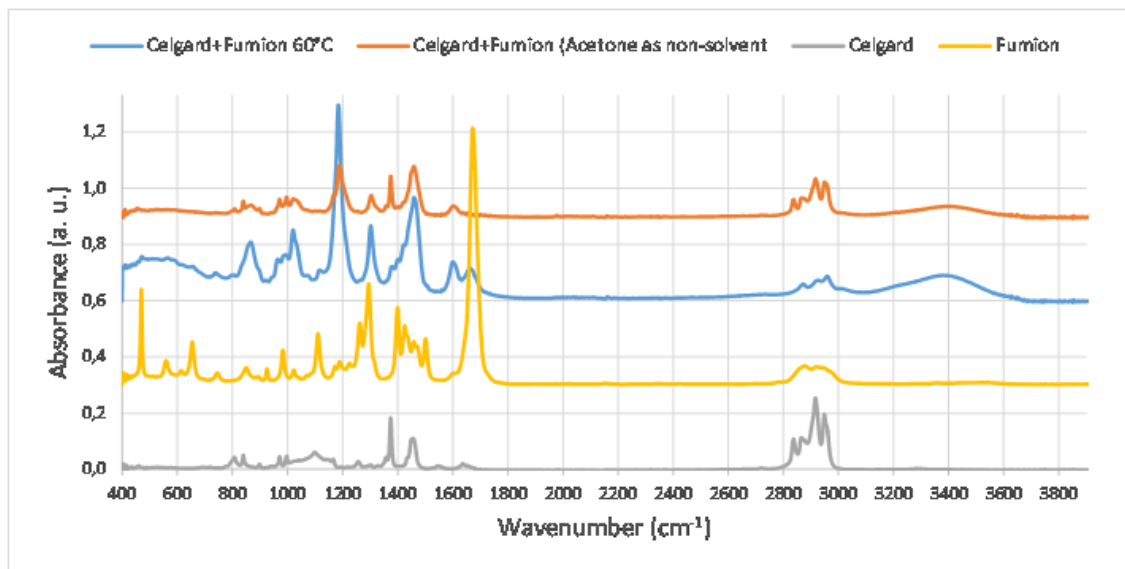


Figura 7. FTIR Celgard funzionalizzato con Fumion in diverse modalità operative, confronti con ionomero Fumion e Celgard.

Ragionevolmente, in questa procedura l'impregnazione della membrana con Fumion avviene per semplice diffusione. Durante una ulteriore prova abbiamo applicato un'aspirazione, come in un processo di filtrazione, per cercare di forzare lo ionomero nella struttura porosa della membrana e concentrarlo all'interno. Abbiamo effettuato la funzionalizzazione su piccoli pezzi di Celgard (4 cm x 4 cm) mettendoli su un sistema di filtraggio (Fig. 8). Mentre la pompa tirava il vuoto, abbiamo fatto cadere 0,5 ml di soluzione

Fumion FAA-3 (10% in peso) sulla superficie della membrana finché non è diventata trasparente. La procedura è stata ripetuta dopo 10 min girando le membrane sul lato opposto

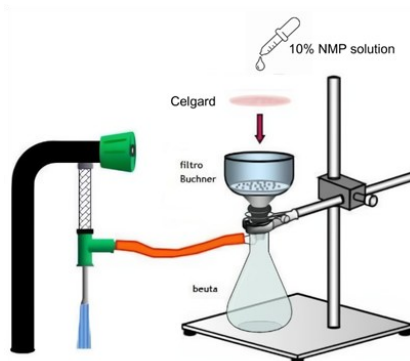


Figura 8. Funzionalizzazione Celgard con aspirazione meccanica.

L'incremento di peso dopo asciugatura è pari al 27% e l'analisi FTIR (Fig. 9) verifica anche in questo caso la funzionalizzazione. Il processo è interessante ma in realtà non presenta grossi vantaggi rispetto alla procedura senza filtrazione e ne aumenta la complessità.

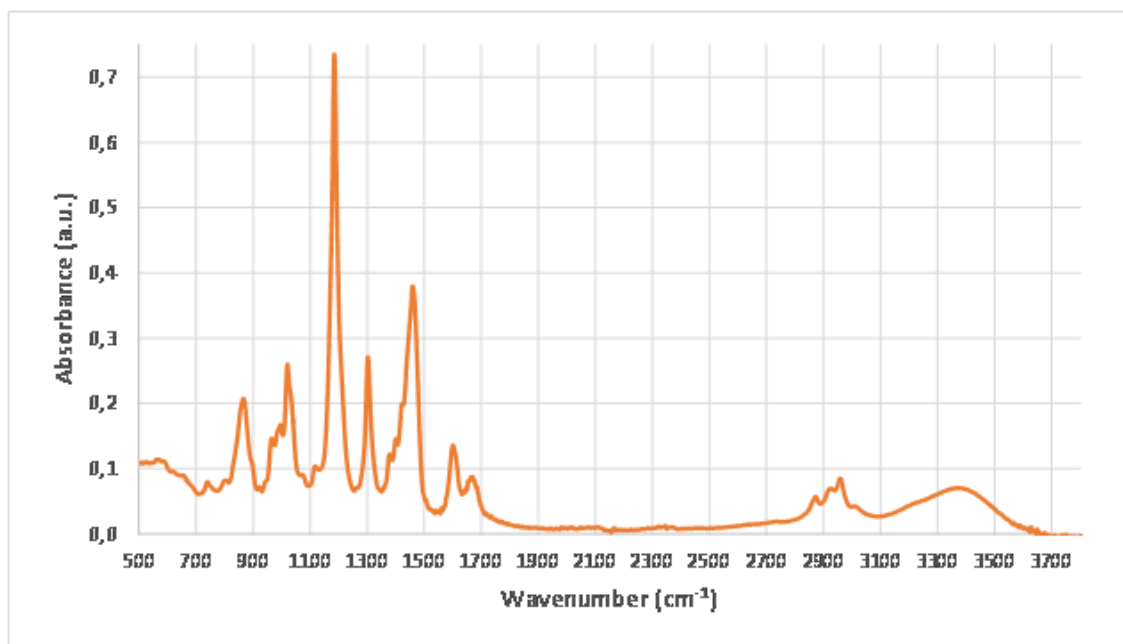


Figura 9. FTIR Celgard funzionalizzato con Fumion.

2.2.2 Misura della capacità di scambio ionico di Fumasep e Celgard funzionalizzato

In questa sezione è stata misurata la IEC di una membrana commerciale Fumasep-PK-130 (Fumatech) e di una membrana Celgard funzionalizzata come descritto nel capitolo precedente. La prima è una membrana a scambio anionico rinforzata (PK) e di spessore nominale 130 μm (Tab. 5).

Tabella 5. Caratteristiche chimico-fisiche Fumasep-PK-130

fumasep®		FAA-3-PK-130
membrane type		anion exchange membrane
appearance		brown
backing foil		none
reinforcement		PK
counter ion		bromide (Br ⁻)
delivery form		dry
thickness (dry)	μm	110 – 130
weight per unit area	mg cm ⁻²	10 – 13
ion exchange capacity (in Cl ⁻ form)	meq g ⁻¹	1.1 – 1.4
area resistance in Cl ⁻ form ^{a)}	Ω cm ²	1.8 – 4.0
specific conductivity in Cl ⁻ form ^{a)}	mS cm ⁻¹	4.0 – 8.0
selectivity 0.1 / 0.5 mol/kg KCl at T = 25 °C ^{b)}	%	93 – 98
uptake in H ₂ O at T = 25 °C ^{c)}	wt %	10 – 25
dimensional swelling in H ₂ O at T = 25 °C ^{d)}	%	0 – 2
proton transfer rate ^{e)}	μmol min ⁻¹ cm ⁻²	800 – 2500
Young's modulus at 23 °C / 50 % r.h. ^{f)}	MPa	1000 - 1800
yield strength at 23 °C / 50 % r.h. ^{f)}	MPa	20 – 30
tensile strength at 23 °C / 50 % r.h. ^{f)}	MPa	40 – 80
elongation at break at 23 °C / 50 % r.h. ^{f)}	%	15 – 40
bubble point test in water at T = 25 °C	bar	> 3
pH stability range at 25 °C	pH	0 - 14

a) in Cl⁻ form in 0.5 M NaCl @ T = 25 °C, measured in standard measuring cell (through-plane).

b) determined from membrane potential measurement in a concentration cell.

c) in Br⁻ form, membrane as received stored in water for 24 hrs, reference membrane dried over P₂O₅ in vacuo.

d) in Br⁻ form, membrane as received stored in water for 24 hrs, reference membrane as received.

e) determined from pH potential measurement in a concentration cell 0.1 M HCl / 0.1 M NaCl @ T = 25 °C.

f) determined by stress-strain measurement at T = 25°C and 50 % r.h., according to DIN EN 527-1.

Pre-trattamento:

La membrana viene fornita secca e nella forma bromuro (Br⁻). Immersa in acqua distillate per 1 giorno. Peso iniziale 0.4989 gr. La membrana viene poi immersa in 100 mL di KOH 1 M e lasciata per due giorni. Lavata con acqua distillate si procede alla neutralizzazione.

Neutralizzazione:

La membrana viene immersa in 100 mL di HCl 0.01M e lasciata per un giorno in modo da neutralizzare tutti gli OH⁻ presenti nella membrana con ioni H⁺. La variazione del titolo della soluzione acida permette il calcolo della IEC. Il titolo finale della soluzione acida viene misurato per titolazione utilizzando una soluzione di KOH a titolo noto.

Titolazione:

Una soluzione di KOH a titolo noto (verificato con standard primario di acido benzoico) di 0.0418 M viene usata per retro-titolare la soluzione di HCl in cui è stata neutralizzata la membrana. La differenza tra le moli iniziali di H⁺ e le moli finali fornisce gli equivalenti di OH⁻.

Pesata:

Il peso della membrana nella forma finale viene stabilito pari a 0.39872 gr dopo 2 giorni di permanenza in camera secca. L'equazione (7) fornisce una IEC pari a 1.288 meq/g all'interno del range del valore nominale riportato in tabella 3.

Il contenuto di acqua calcolato dall'eq. 8 è pari a 16.8% anche questo compreso nell'intervallo nominale.

Per la membrana Celgard funzionalizzata con peso iniziale di 0.2436 gr si ottiene invece un valore inferiore di IEC pari a 0.467 meq /g ed un contenuto di acqua pari a 2.5%.

2.2.3 Misura della conducibilità di Fumasep e Celgard funzionalizzato

La conducibilità delle membrane prodotte è stata misurata nella forma Cl^- a 25°C in soluzione di NaCl 0.5 M. La fig. 10 mostra tre misure consecutive tensione corrente su una membrana Fumasep.

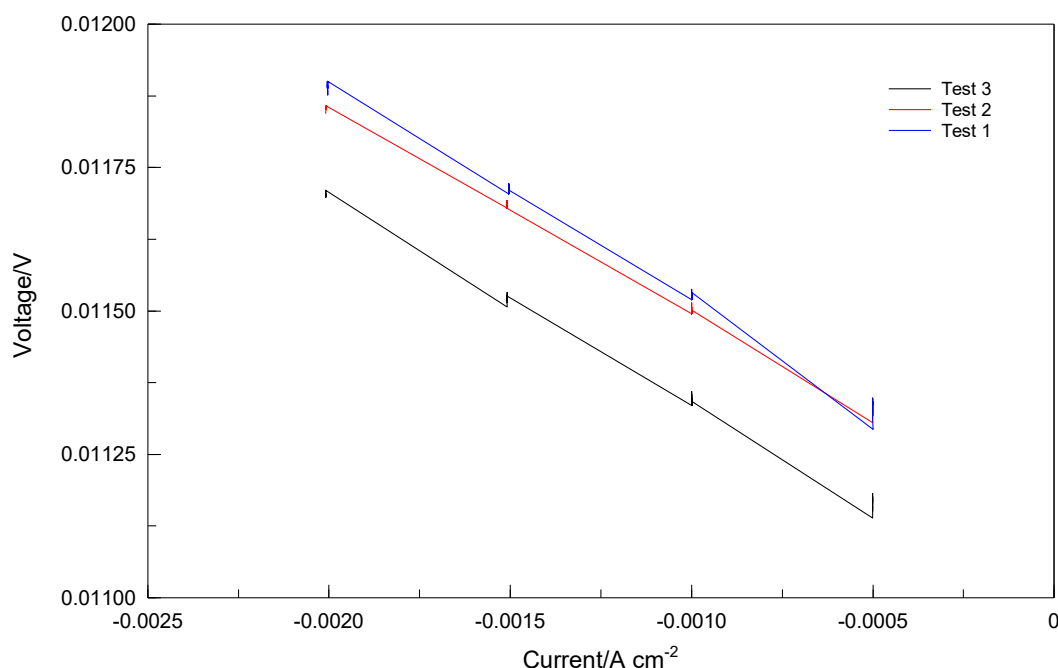


Figura 10. Misura Tensione vs Corrente su membrana Fumasep-PK-130 (Area 7.07 cm²) in NaCl 0.5 M a 25°C.

La pendenza fornisce un valore di resistenza R_{meas} pari a 0.36 ± 0.01 ohm, mentre la resistenza della soluzione di NaCl è pari a 0.038 ohm. La resistenza della membrana Fumasep risulta quindi per l'equazione seguente:

$$R_{\text{membrana}} = R_{\text{meas}} - R_{\text{NaCl}}$$

Pari a 0.32 ± 0.01 ohm, da cui si ricava un ASR di 2.3 ± 0.1 ohm cm² ed una conducibilità di 5.7 ± 0.2 . Questi valori rientrano negli intervalli forniti nelle specifiche di prodotto (Tabella 3).

Le misure di conducibilità vengono eseguite su tre diversi campioni ritagliati (4 cm x 4 cm) dalla stessa membrana Celgard funzionalizzata seguendo il processo descritto in precedenza. La tabella seguente riassume i valori medi di tre misure consecutive eseguite su ciascuno dei tre campioni.

Tabella 6. Valori test conducibilità campioni Celgard/Fumion

Campione	R_{meas}/Ω	$R_{\text{membrana}}/\Omega$	ASR	$\sigma/\text{mS cm}^{-1}$	Spessore/ μm
Celg/Fumion 1	265 ± 30	265 ± 30	1864 ± 213	0.0021 ± 0.0002	56
Celg/Fumion 2	0.50 ± 0.08	0.46 ± 0.08	3.2 ± 0.6	1.8 ± 0.3	56
Celg/Fumion 3	0.22 ± 0.01	0.19 ± 0.01	1.32 ± 0.07	4.3 ± 0.2	56

I risultati evidenziano che la riproducibilità è un fattore determinante nel processo di funzionalizzazione del Celgard, indipendentemente dal carico ottenuto diversi campioni prelevati dallo stesso materiale funzionalizzato, mostrano valori di conducibilità molto differenti. Possiamo immaginare che la struttura del Celgard non sia omogenea e/o che il metodo di funzionalizzazione manuale avvenga in modo non uniforme. Questo rappresenta un grosso problema ed evidenzia quanto sia necessario agire sul processo di produzione per ottenere campioni con le caratteristiche adeguate.

2.2.4 Test di elettrolisi di Fumasep e Celgard funzionalizzato

Prendendo in considerazione il migliore dei campioni ottenuti per funzionalizzazione (Celgard/Fumion 3), sono stati effettuati test di elettrolisi di lunga durata confrontando i risultati con quelli ottenuti su un campione commerciale Fumasep-PK-130.

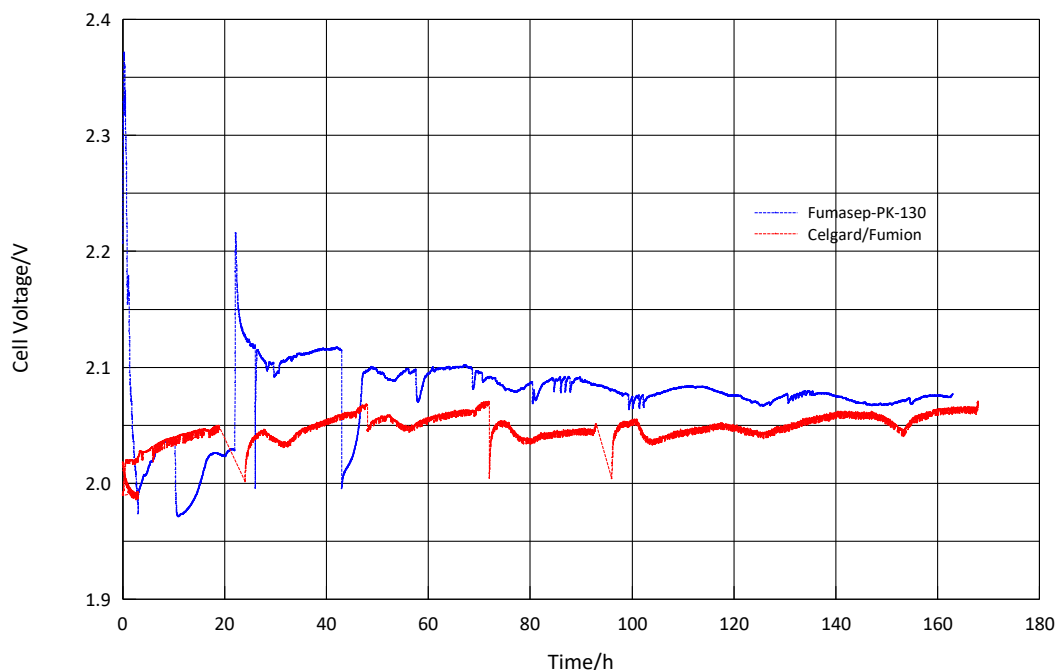


Figura 11. Misura Tensione di Cella vs tempo su membrane Fumasep-PK-130 e Celgard/Fumion a 25°C.

La Fig. 11 evidenzia la tensione di elettrolisi delle due celle ad una densità di corrente costante nelle prime 163 h di funzionamento. Per entrambe le tipologie di membrana la tensione è compresa tra 2 e 2.1 V e nel tempo pare uniformarsi ad un valore di circa 2.05 V. Tuttavia, nella fase iniziale (20 h) si osserva una prima differenza sostanziale, le membrane benché pre-trattate nello stesso modo (ca. 24 h in KOH 0.5 M) reagiscono in modo diverso. La membrana commerciale Fumasep non riesce a mantenere subito la corrente di elettrolisi impostata a 50 mA cm^{-2} ed è necessario ridurla inizialmente a 12.5 mA cm^{-2} per poi progressivamente aumentarla a 25 ed infine a 50 (Figura 12).

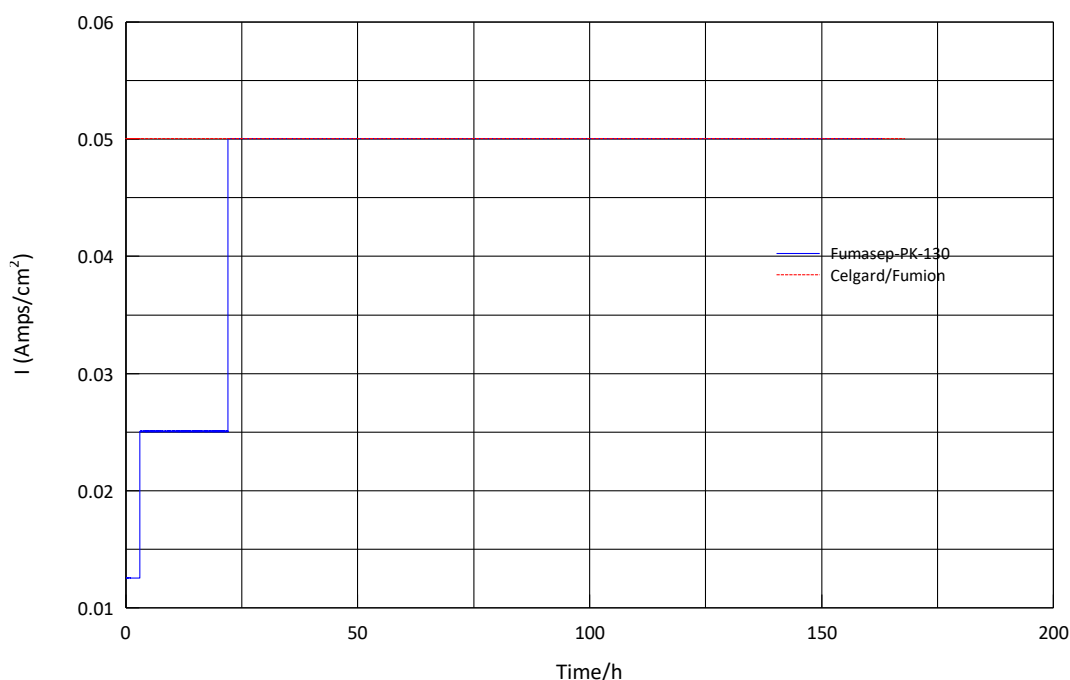


Figura 12. Profilo densità di corrente vs tempo su membrane Fumasep-PK-130 e Celgard/Fumion a 25°C.

Questo comportamento sembra essere strettamente correlato alla conducibilità della membrana stessa che inizialmente non garantisce l'adeguato trasporto di ioni OH^- al suo interno. Come spiegato nell'introduzione questo comportamento è probabilmente dovuto alla carbonatazione della membrana con la formazione di anioni di dimensioni maggiori e minore mobilità (CO_3^{2-} e HCO_3^-). Un passaggio minimo di corrente, con evoluzione di gas progressivamente è in grado di eliminare gli ioni carbonato (eqs. 4 e 5) permettendo così un incremento della corrente di elettrolisi stessa. Questo effetto è visibile su entrambe le membrane quando si aumenta la corrente di elettrolisi (Figure 13 e 14). Inizialmente aumentando la densità di corrente il sistema va in condizioni controllate dalla diffusione con aumento esponenziale della tensione di cella. Tuttavia, la densità di corrente massima raggiungibile dal sistema aumenta progressivamente con il numero di ore di elettrolisi effettuate. In particolare, si osserva che al tempo zero la cella con la membrana Celgard/Fumion a 3 V raggiunge una densità di corrente massima di 569 mA cm^{-2} mentre dopo 163 h di elettrolisi la corrente massima arriva a 933 mA cm^{-2} . Anche la cella con membrana Fumasep mostra comportamento analogo ma con correnti più basse 57 mA cm^{-2} al tempo zero e 740 mA cm^{-2} dopo 163 h. Per entrambe le celle appare la presenza nelle prime ore di funzionamento di un effetto limitante dovuto al trasporto di massa. Tuttavia, appare chiaro che l'entità del fenomeno è più grave per la membrana commerciale il cui tempo di rigenerazione è maggiore.

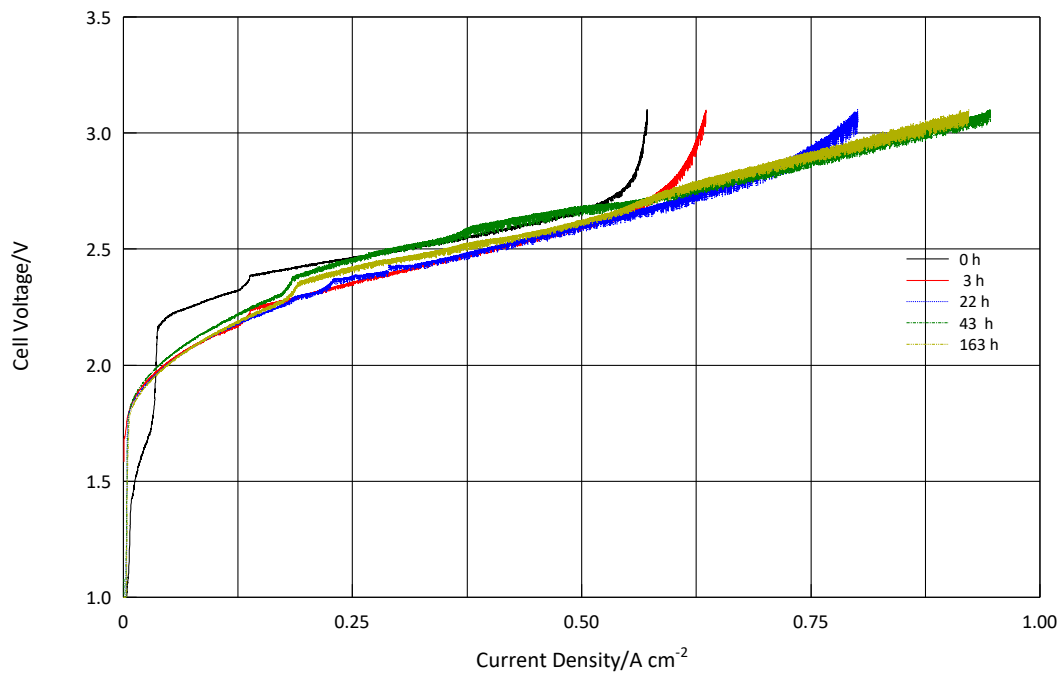


Figura 13. Profilo tensione cella vs densità per diversi tempi di elettrolisi membrana Celgard/Fumion a 25°C.

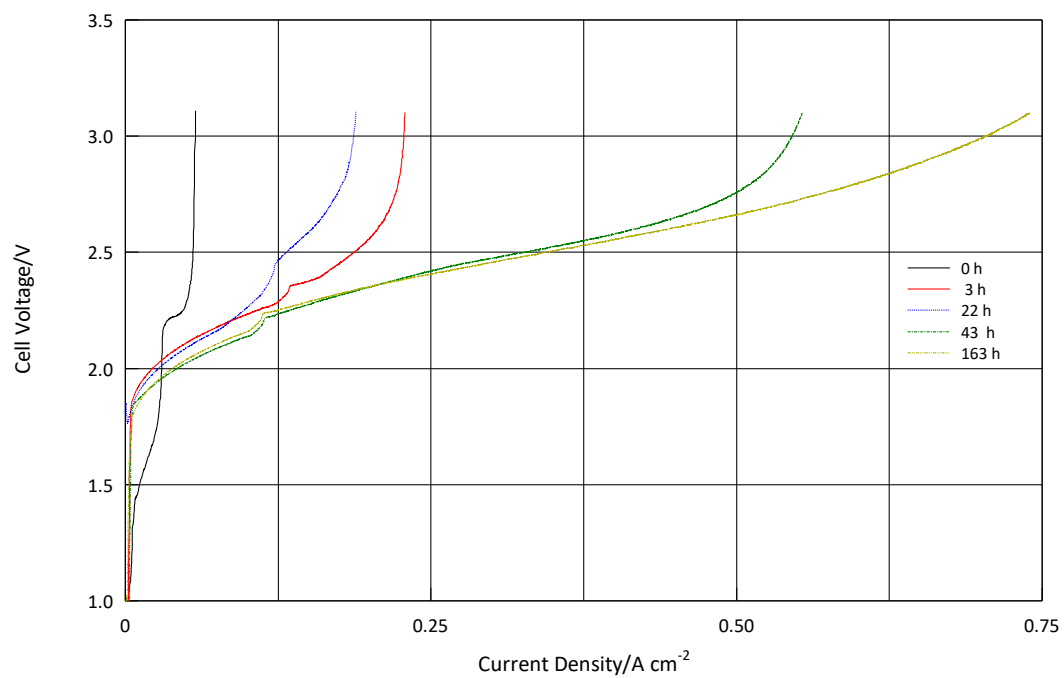


Figura 14. Profilo tensione cella vs densità per diversi tempi di elettrolisi membrane Fumasep-PK-130 a 25°C.

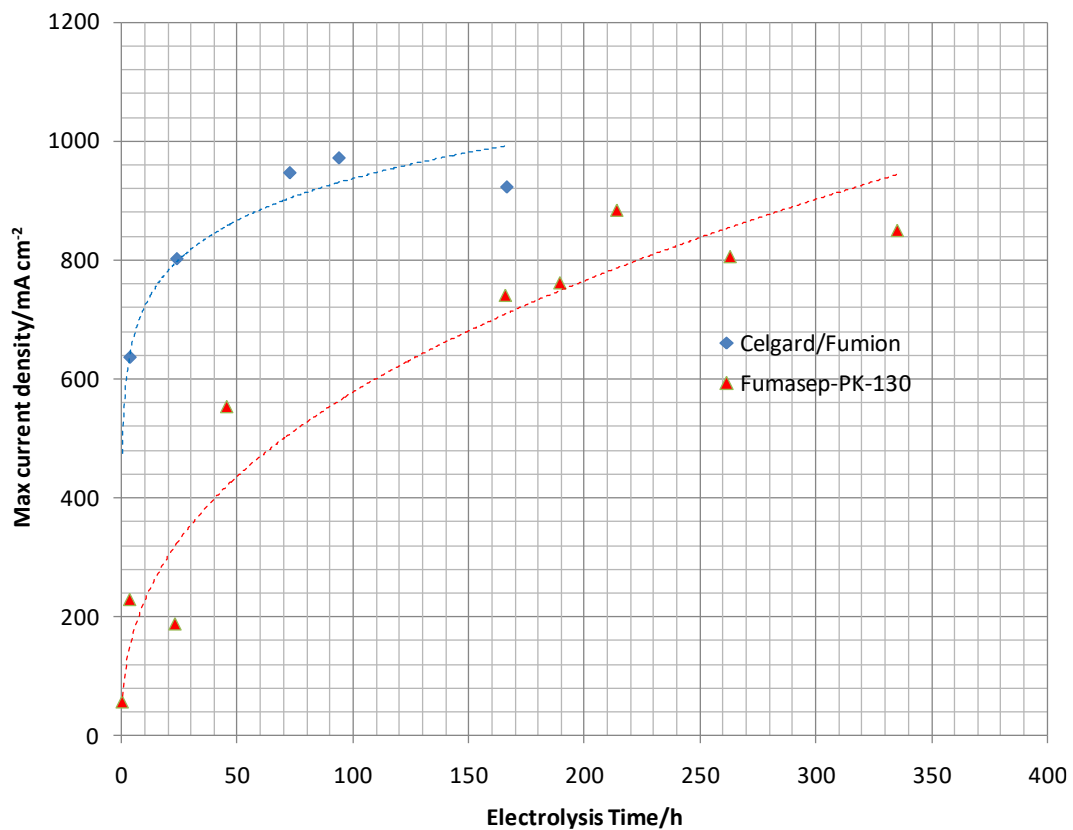


Figura 15. Profilo densità di corrente massima a 3.1 V vs tempo su Fumasep-PK-130 e Celgard/Fumion a 25°C.

Ulteriori misure hanno evidenziato che la membrana Fumasep non raggiunge le stesse prestazioni della Celgard/Fumion anche prolungando l'elettrolisi fino a 340 h (Fig. 15).

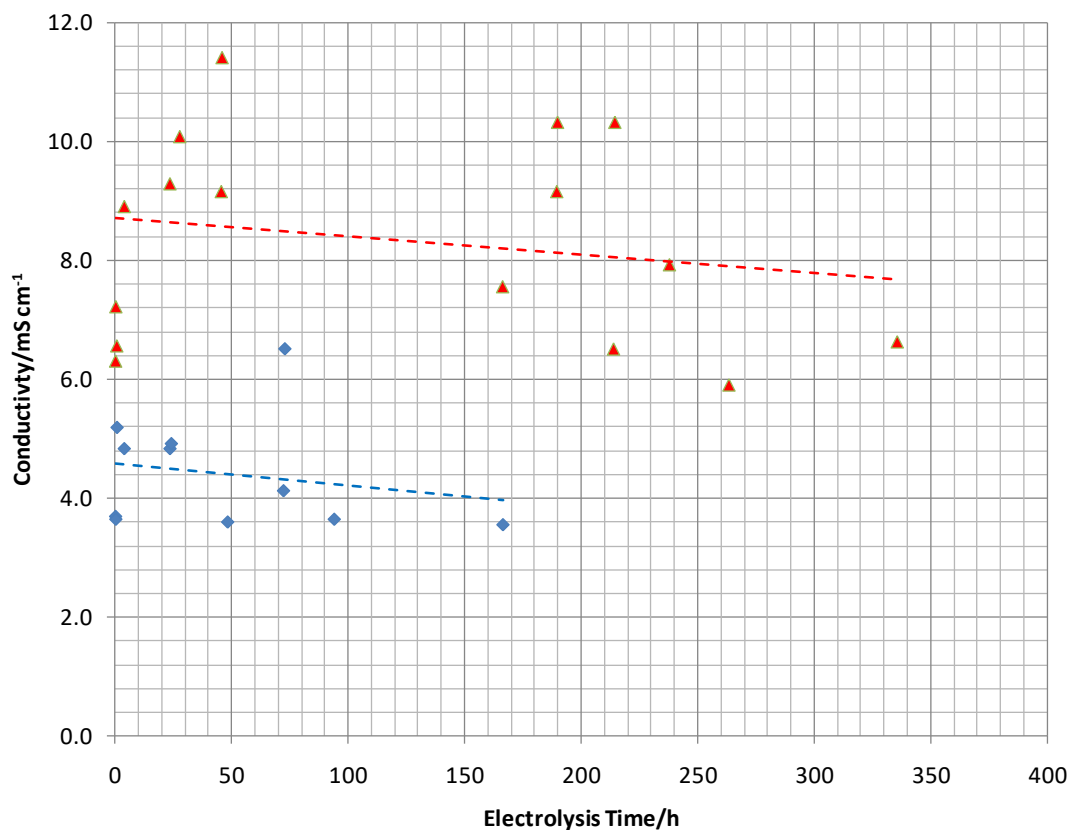


Figura 16. Variazione conducibilità vs tempo elettrolisi per Fumasep-PK-130 e Celgard/Fumion a 25°C.

L'analisi dell'impedenza delle due celle fornisce ulteriori indicazioni sulle due membrane. Il valore della ASR calcolato dall'impedenza è compreso tra 0.9 ed 1.6 con un valore medio di $1.3 \pm 0.2 \text{ ohm cm}^2$ per la Celgard/Fumion mentre è nell'intervallo 1.1-2.1 con un valore e di 1.6 ± 0.3 per la Fumasep. Considerando la differenza di spessore (56 μm per la prima e 130 per la seconda) si ricavano valori di conducibilità abbastanza dispersi con valori medi rispettivamente di $4.4 \pm 0.9 \text{ mS cm}^{-1}$ per Celgard/Fumion e di $8 \pm 1 \text{ mS cm}^{-1}$ per la Fumasep (Fig. 16). In sostanza benché la membrana funzionalizzata abbia una conducibilità inferiore, il suo ridotto spessore fa sì che la resistenza specifica sia più bassa e di conseguenza da un punto di vista elettrochimico alla fine sia più performante. Lo spessore incide in qualche modo anche sul tempo necessario ad attivare la membrana (ovvero la fuoriuscita degli ioni carbonato eventualmente presenti all'interno della membrana) che risulta inferiore per la membrana funzionalizzata.

3 Conclusioni

Il lavoro presentato in questo rapporto è propedeutico alla produzione avanzata e ottimizzazione di materiali compositi attraverso diverse tecnologie di deposizione: elettrospinning, ink jetspraying e dipping al fine di ottenere sistemi porosi per membrane anioniche. In particolare, vengono evidenziate caratteristiche e proprietà dei materiali compositi che si intendono realizzare e fornite metodiche per l'analisi rapida degli stessi.

Le metodiche sono state sviluppate utilizzando come standard sia membrane commerciali (Fumasep) che manufatti supporto/ionomero prodotti manualmente con la tecnica dell'inversione di fase. Il lavoro ha evidenziato la validità del principio supporto/ionomero come approccio al problema della produzione e dell'ottimizzazione rapida. I test effettuati hanno evidenziato la necessità di realizzare supporti porosi con proprietà reologiche controllate al fine di avere una buona riproducibilità sui prodotti finali. Le metodiche sviluppate consentiranno una rapida validazione dei materiali che verranno via via prodotti nel corso delle linee di attività programmate.

4 Riferimenti bibliografici

1. D. Henkensmeier, M. Najibah, C. Harms, J. Žitka, J. Hnát, K. Bouzek, "Overview: State-of-the Art Commercial Membranes for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis", J. Electrochem. En. Conv. Stor. 18/2 (2021) 024001 (18 pages).
2. N. Ziv, D.R. Dekel, "A practical method for measuring the true hydroxide conductivity of anion exchange membranes", Electrochemistry Communications 88 (2018) 109–113.
3. E. Agel, J. Bouet, J. Fauvarque, "Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells", Journal of Power Sources, 101/2 (2001) 267-274.
4. M.T. Tsehay, G.T. Gebreslassie, N.H. Choi, D. Milian, V. Martin, P. Fischer, J. Tübke, N. El Kissi, M.L. Donten, F. Alloin, C. Iojoiu, "Pristine and Modified Porous Membranes for Zinc Slurry–Air Flow Battery", Molecules 26 (2021) 4062
5. G. Zeng, J. Han, B. Dai, X. Liu, J. Li, C. Chen, J. Yang, D. Sun, "Preparation and Characterization of Alkaline Anion Exchange Membrane for Fuel Cells Application" Journal of Nanotechnology 3701378 (2017).
6. Y.C Zhou, R.Y. Bao, Z. Liu, M.B. Yang, W. Yang "Electrospun Modified Polyketone-Based Anion Exchange Membranes with High Ionic Conductivity and Robust Mechanical Properties" Appl. Energy Mater. 4 (2021) 5187–5200.
7. J. Xu, L. Wang, J. Guan, S. Yin, "Coupled effect of strain rate and solvent on dynamic mechanical behaviors of separators in lithium ion batteries" 95 (2016) 319-328.