

Nuove membrane perfluorurate per PEMFC

di Giulio Tommasi, Alessandro Ghielmi, Vincenzo Arcella

Le membrane perfluorurate, da molti anni impiegate per il processo cloro-soda, presentano limiti tecnici e di costo che ne rendono problematico l'impiego nelle celle a combustibile. Diverse aziende risolvono alcuni problemi con membrane parzialmente o non fluorurate. Ausimont ha in sviluppo nuove membrane perfluorurate, ottenute impiegando tecnologie proprietarie che permettono di migliorarne le prestazioni e ridurre i costi.

Ionomeri perfluorurati sono comunemente usati da diversi anni per realizzare il separatore a membrana (Nafion) nell'industria del cloro-soda. Solo membrane con struttura perfluorurata sono in grado di resistere alle gravose condizioni d'esercizio presenti in quest'applicazione [1]. Più recentemente grande interesse è stato rivolto all'uso di tali polimeri nelle celle a combustibile con membrana a elettrolita polimerico [2] (PEMFC), sistemi che convertono direttamente l'energia chimica di combustione in energia elettrica. Le celle a combustibile PEMFC impiegano una membrana polimerica a scambio protonico per tenere separati il combustibile e l'ossigeno, consentendo nello stesso tempo il trasporto dei protoni dall'anodo al catodo. Quando si usa idrogeno come combustibile, i prodotti della reazione della cella sono esclusivamente energia elettrica, acqua e calore in eccesso, come schematizzato in Figura 1.

Allo scopo di disporre di una cella a combustibile affidabile e di lunga durata, la membrana ideale deve resistere alle severe condizioni termo-ossidative della cella, inibire il contatto fra il combustibile e l'ossidante, promuovere un facile e veloce trasporto dei protoni attraverso la membrana in un ampio campo di temperatura e in condizioni di umidificazione.

Membrane a scambio protonico perfluorurate, note come membrane perfluorosolfoniche acide (PFSA), sono oggi prodotte nel mondo da pochissime aziende. Oltre alle ben note Nafion prodotte dalla società Du Pont, sono disponibili le membrane Flemion e le Aciplex, rispettivamente delle società giapponesi Asahi Glass e Asahi Kasei e le Gore-Select della società americana Gore & Associates. Tali membrane, pur essendo commercializzate da società e paesi diversi, sono tutte prodotte a partire da uno stesso ionomero perfluorurato, il quale è ottenuto dalla reazione di copolimerizzazione del tetrafluoroetilene

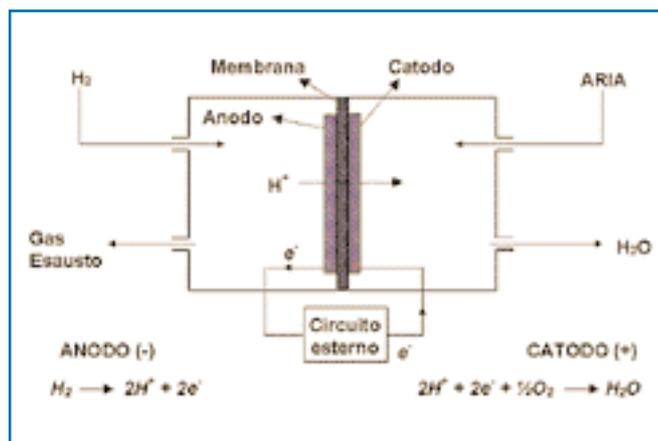


Figura 1 - Cella a combustibile con membrana a elettrolita polimerico (PEMFC)

(TFE) col perfluorovinilene solfonico, noto come monomero LSC (long side chain) riportato in Figura 2.

Dopo il processo di polimerizzazione, lo ionomero è ottenuto mediante idrolisi del solfonile fluoruro presente sulla catena laterale del polimero.

Le membrane PFSA sono caratterizzate da eccellenti caratteristiche di conducibilità e durata grazie alla struttura completamente fluorurata, la quale, oltre alla resistenza termo-ossidativa, conferisce al gruppo solfonico una fortissima acidità, da cui l'elevata mobilità dei protoni. Esse però presentano limiti importanti di impiego: in particolare la temperatura massima di utilizzo nella cella è di circa 80 °C; inoltre, in condizioni di disidratazione si assiste ad un rapido calo della conducibilità elettrica e di conseguenza delle prestazioni della cella. La bassa temperatura di utilizzo e l'elevata sensibilità alle condizioni di idratazione comportano diverse complicazioni nella realizzazione dello stack che assembla un'elevata superficie di membrana. In particolare la bassa temperatura di utilizzo, quando si vuole impiegare idrogeno da reforming, rende necessario l'impiego di sistemi di controllo e riduzione del CO per evitare l'avvelenamento del catalizzatore a base di platino all'anodo. Inoltre, data la bassa temperatura di esercizio appare poco efficiente un'eventuale cogenerazione per aumentare il rendimento del sistema. Sistemi di umidificazione e controllo delle condizioni di idratazione delle membrane sono infine indispensabili per salvaguardarne la durata. Infatti, le membrane si danneggiano ir-

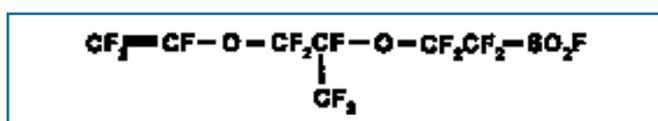


Figura 2 - Perfluorovinilene solfonico - monomero LSC

G. Tommasi, A. Ghielmi, V. Arcella, Ausimont Spa - Viale Lombardia, 20 - 20021 Bollate (MI)

reversibilmente se soggette per tempi brevi a condizioni di disidratazione a temperature superiori a circa 100 °C.

Un ulteriore svantaggio molto importante di queste membrane è il costo molto elevato, di oltre 600 \$/m², che ne limita notevolmente l'impiego, sebbene sia stata annunciata una riduzione del costo di circa un ordine di grandezza, nel futuro, per acquisti di grandi quantità.

Sviluppo di nuove membrane alternative alle PFSA

Un'intensa attività di ricerca è condotta da diverse aziende allo scopo di sviluppare nuove membrane alternative a quelle perfluorosolfoniche acide allo scopo di risolvere i problemi tecnici sopra esposti ancora non risolti e, allo stesso tempo, rendere disponibili membrane ad un costo più accessibile, tale da rendere possibile lo sviluppo in applicazioni di massa come ad esempio nell'autotrazione. Lo sviluppo di membrane alternative alle PFSA può essere diviso in tre aree distinte: membrane basate su ionomeri parzialmente fluorurati, membrane basate su ionomeri non fluorurati, membrane basate su polimeri impregnati con acidi.

Membrane basate su ionomeri parzialmente fluorurati

A quest'area appartengono le membrane della Ballard Advanced Materials, costituite da uno scheletro polimerico perfluorurato e da gruppi laterali stirenici con funzioni acide solfoniche. La struttura [3] è schematizzata in Figura 3 dove A1, A2 e A3 sono gruppi alchilici, perfluoroalchilici, alogeni o altro.

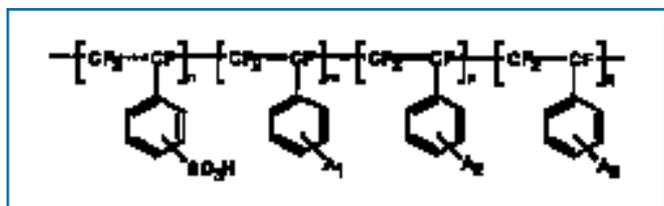


Figura 3 - Membrane della Ballard Advanced Materials

Queste membrane possono essere prodotte in un campo molto esteso di pesi equivalenti.

Altre membrane parzialmente fluorurate sono in sviluppo presso il Paul Sherrer Institute. Queste sono costituite da polistirene "grafted" e successivamente solfonato. Membrane realizzate con trifluorostirene solfonato sono state sviluppate presso la General Electric [4]. La struttura può essere schematizzata come in Figura 4.

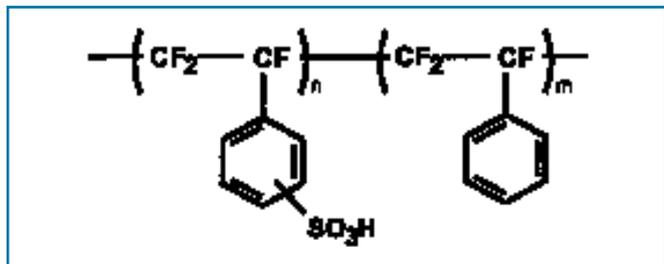


Figura 4 - Membrane realizzate con trifluorostirene solfonato

Membrane basate su ionomeri non fluorurati

A tale area fanno parte quelle in polieterechetoni (PEEK) solfonati in sviluppo alla Hoechst [5] e quelle basate su polietere-

solfone solfonato, aventi le strutture rappresentate nelle Figure 5 e 6.

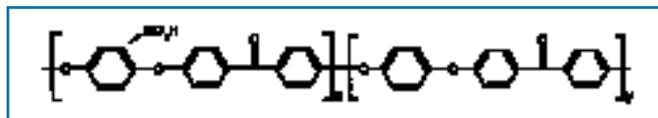


Figura 5 - Membrane in polieterechetoni solfonati

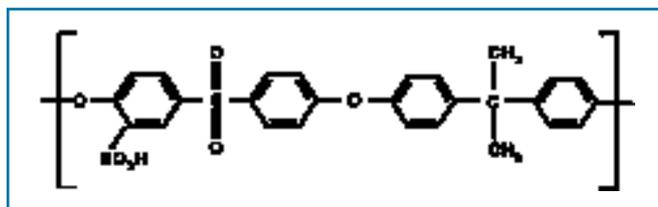


Figura 6 - Membrane in polietereisolfoni solfonati

Altre membrane classificabili in quest'area sono quelle basate su polistirene solfonato e fenolformaldeide solfonata utilizzate in passato dalla General Electric e quelle basate su polimeri a blocchi butadiene-stirenici solfonati in sviluppo alla Dais Corporation [6]. Le strutture sono riportate nelle Figure 7, 8 e 9.

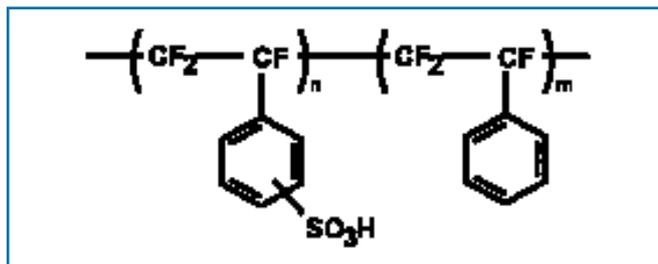


Figura 7 - Membrana realizzata con polistirene solfonato

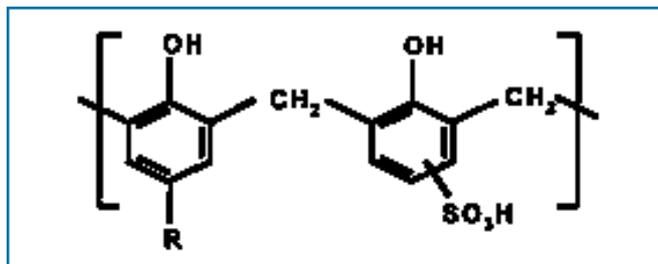


Figura 8 - Membrana realizzata con formaldeide solfonata

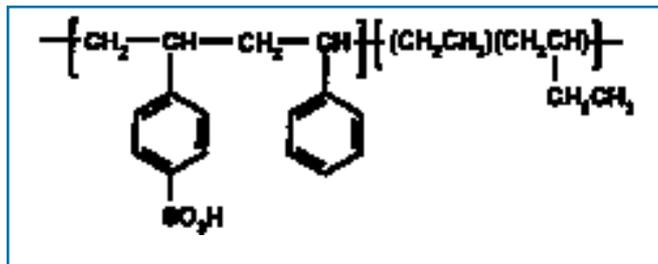


Figura 9 - Membrana realizzata con polimeri a blocchi butadiene-stirenici solfonati

Membrane basate su polimeri impregnati con acidi

Alla terza area fanno parte le membrane costituite da polibenzimidazolo impregnato con acidi, in sviluppo presso la Hoechst

Celanese Corporation [7] e la Case Western Reserve University [8].

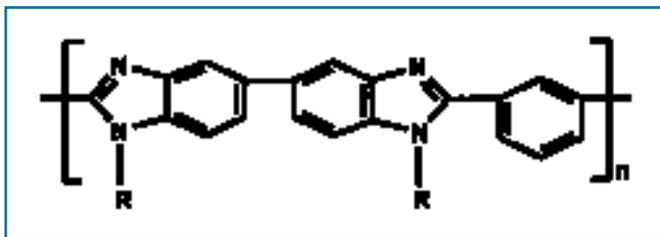


Figura 10 - Membrana costituita da polibenzimidazolo impregnato con acidi

La struttura è illustrata in Figura 10 dove R è un idrogeno o un alchil- o aril- solfonato. L'azoto nell'anello imidazolico in posizione 1 ha caratteristiche acide mentre quello in 2 ha caratteristiche basiche. Per rendere la membrana conduttiva il polimero è drogato con un acido medio forte, ad esempio fosforico, che consente il trasporto protonico.

La caratteristica fondamentale di queste membrane è che non necessitano d'idratazione e possono quindi essere impiegate a temperature superiori ai 100 °C. È necessario però un accurato controllo della cella per evitare che nelle operazioni di fermata si abbia formazione di condense. La formazione d'acqua, infatti, porterebbe via l'acido dalla membrana.

Le membrane PFSA da monomero a catena corta

Delle membrane viste sopra, alternative alle PFSA, non sono ancora note le caratteristiche di durata, che per le PFSA sono eccellenti; infatti, è stato provato che la struttura perfluorurata consente un tempo di vita in cella superiore alle 57.000 ore [9]. Inoltre è probabilmente difficile per queste strutture non perfluorurate raggiungere le prestazioni di trasporto protonico tipiche delle PFSA, data la natura super acida del gruppo solfonico.

Un diverso ionomero perfluorurato può essere ottenuto dalla reazione di copolimerizzazione del TFE col perfluorovinil etero solfonico riportato in Figura 11, sviluppato dalla società Dow negli anni ottanta, noto come monomero SSC (short side chain):

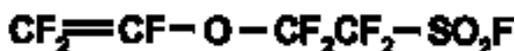


Figura 11 - Perfluorovinil etero solfonico (monomero SSC)

Le membrane PFSA ottenute da questo ionomero presentano caratteristiche di conducibilità nettamente superiori a quelle basate sul monomero LSC: confrontata da Ballard con una Nafion 117, a parità di voltaggio la corrente prodotta dalla cella è risultata fino a quattro volte più elevata [10]. Un aspetto molto importante degli ionomeri SSC, rispetto a quelli tradizionali LSC, deriva dal differente comportamento al variare della temperatura. Gli ionomeri SSC presentano una transizione primaria, definita transizione alfa, intorno ai 165 °C, mentre quelli LSC presentano tale transizione a circa 110 °C [11]. Questa differenza è molto importante e si traduce in un diverso comportamento delle rispettive membrane nella cella a combustibile. Membrane PFSA da ionomero SSC, se soggette per cause accidentali a surriscaldamento in cella, restano integre a differenza di quelle da ionomero LSC. Infatti, per

queste ultime membrane un surriscaldamento oltre 110 °C, ovvero oltre la transizione alfa, produce una modificazione strutturale. Nel caso invece della membrana da ionomero SSC è necessario superare la soglia dei 165 °C per ottenere lo stesso effetto catastrofico sulla struttura. Infine l'elevata transizione alfa delle membrane da ionomero SSC indica pure elevate proprietà meccaniche fino a temperature prossime a tale transizione, ovvero sussistono le premesse per il loro funzionamento in cella fino a circa 165 °C. Quest'aspetto è estremamente importante per la soluzione dei problemi descritti nell'introduzione e quindi per semplificare la cella a combustibile e ridurne i costi.

Un ultimo aspetto relativo agli ionomeri SSC è il seguente: a parità di peso equivalente, questi risultano più cristallini rispetto a quelli basati sul monomero LSC. Questa differenza comporta numerosi vantaggi. In primo luogo la più elevata cristallinità si traduce in un minore rigonfiamento in acqua e quindi in una minore idratazione della membrana, che così mantiene proprietà meccaniche più elevate. Oppure è possibile concepire membrane con peso equivalente inferiore ma pari proprietà meccaniche. In secondo luogo, la più elevata cristallinità di questi ionomeri, che, come abbiamo visto, fornisce proprietà meccaniche superiori, consente l'ottenimento di spessori della membrana inferiori e quindi conduttanze maggiori. Queste sono estremamente desiderate in quanto permettono di raggiungere, con buone rese, elevate densità di corrente, riducendo la superficie di membrana necessaria. La possibilità di poter disporre di correnti di punta elevate è essenziale in campo automobilistico per ridurre il volume e il peso dello stack.

Il processo sviluppato da Dow [12] per la sintesi del monomero solfonico SSC è schematizzato in Figura 12.



Figura 12 - Processo di sintesi del monomero solfonico sviluppato da Dow

Tale processo coinvolge un numero elevato di passaggi delicati e a bassa resa. La complessità del processo è forse stata l'ostacolo maggiore allo sviluppo industriale degli ionomeri SSC e delle relative membrane per celle a combustibile, malgrado fossero state intraviste proprietà superiori di queste membrane PFSA rispetto a quelle tradizionali ottenute dagli ionomeri LSC.

L'attività di Ausimont

Recentemente Ausimont, società leader nel campo della chimica del fluoro, ha applicato con successo il processo proprietario di produzione dei perfluorovinil eteri alla sintesi del monomero solfonico SSC. Il processo è di una semplicità eccezionale, come appare dallo schema riportato in Figura 13.



Figura 13 - Produzione di perfluorovinileteri - processo Ausimont

Gli step di fluorurazione e di addizione all'olefina clorurata costituiscono in pratica un solo step di reazione e le rese sono buone. Ausimont è in grado di produrre questo monomero nel suo impianto industriale di produzione di perfluorovinileteri di Spinetta Marengo.

Forte della disponibilità di questo monomero e considerando lo sviluppo previsto delle celle a combustibile per applicazioni su vasta scala, Ausimont ha preso la decisione strategica di partecipare a questo business. Un progetto di ricerca è attualmente in corso con l'obiettivo di sviluppare una nuova famiglia di membrane PFSA ad alte prestazioni per applicazioni nelle celle a combustibile aventi un costo accessibile per applicazioni di massa. Le basi del progetto sono l'impiego del monomero solfonico SSC discusso sopra e di una speciale tecnica di polimerizzazione già applicata con successo ad altri polimeri fluorurati. Tale tecnica, denominata polimerizzazione in microemulsione, permette di ottenere cinetiche di reazione veloci e polimeri con pesi molecolari particolarmente elevati. Diversi ionomeri sono stati sintetizzati alla scala pilota in un ampio intervallo di pesi equivalenti e di pesi molecolari. In particolare sono stati progettati polimeri per l'ottenimento di membrane di minimo spessore, quindi ad altissima conduttanza, mediante estrusione.

Tale processo di fabbricazione consente costi di produzione particolarmente contenuti. Gli ionomeri sono stati progettati per ottenere membrane con elevate proprietà meccaniche, in maniera tale da rendere concepibili spessori molto bassi, per membrane ad altissima durata. Sono stati sviluppati due primi prototipi di ionomeri per membrane PFSA aventi diversi pesi equivalenti. Nella Figura 14 sono riportate le curve di polarizzazione di membrane di spessore 15 e 70 µm del prototipo A, a confronto con una membrana Gore-Select di 40 µm.

Nella Figura 15 sono riportate le curve di polarizzazione di

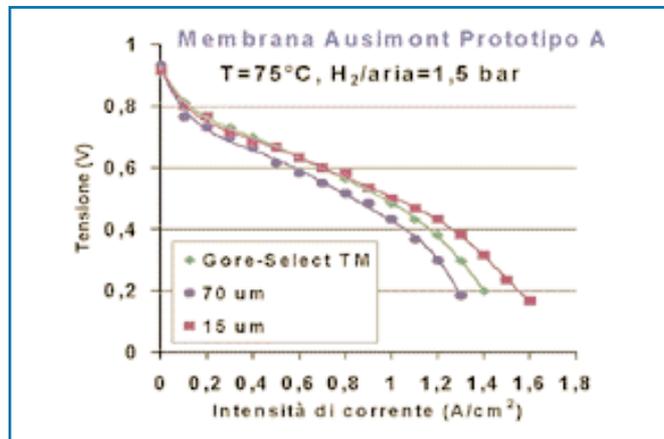


Figura 14 - Curve di polarizzazione di membrane di spessore di 15 e 70 µm del prototipo A, a confronto con una membrana Gore-Select di 40 µm

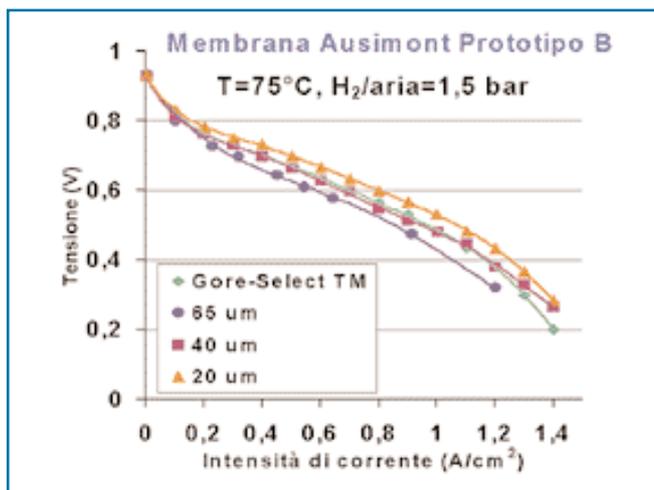


Figura 15 - Curve di polarizzazione di membrane di spessore di 20, 40 e 65 µm del prototipo B, a confronto con una membrana Gore-Select di 40 µm

membrane di spessore 20, 40 e 65 µm del prototipo B, ancora a confronto con una membrana Gore-Select di 40 µm.

Le caratteristiche meccaniche di queste membrane, sia in equilibrio con l'aria ambiente, sia bagnate con acqua ad alta temperatura, sono eccellenti; le loro variazioni dimensionali in seguito a idratazione sono paragonabili a quelle dei film ionomerici oggi in commercio.

Conclusioni

La cella a combustibile richiede membrane ad alta durata, in grado di funzionare con alta potenza specifica e alta efficienza in un ampio intervallo di temperature e condizioni di idratazione, a costi compatibili con l'impiego di massa. Le membrane fluorurate appaiono le uniche capaci di garantire la durata, la potenza specifica e l'efficienza; tuttavia quelle attualmente in commercio presentano stretti limiti d'impiego in termini di temperatura e idratazione e, inoltre, hanno costi considerati eccessivi per le applicazioni previste. Ausimont ha in sviluppo nuove membrane perfluorate, ottenute impiegando tecnologie proprietarie già sperimentate con successo per altri fluoropolimeri, che, oltre alle proprietà tipiche delle membrane perfluorate, hanno le premesse per risolvere i problemi tecnici ed economici ancora presenti.

Bibliografia

- [1] D.E. Maloney; Modern Chloro-Alkali Technology, Vol.1, 173.
- [2] P.Savage, *Chem. Week*, March 18, 1987, 13.
- [3] *US Pat.* 5,422,411 (to Ballard Power Systems Inc.).
- [4] *US Pat.* 3,341,366 (to General Electric Co).
- [5] *PCT WO 99/29763* (to Aventis Research & Technologies GmbH).
- [6] *US Pat.* 6,110,616 (to Dais-Analytic Corporation).
- [7] *US Pat.* 6,187,231 (to Celanese Ventures GmbH).
- [8] *US Pat.* 5,525,436 (to Case Western Reserve University).
- [9] Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell Technology Program, Test Report Bu1, Bu2, Contract Nas 9-15286, Direct Energy Conversion Programs, General Electric Co., Trp-76, May 1980.
- [10] K. Prater, *J.Power Sources*, 1990, **29**, 239.
- [11] G.A. Eisman, *Proceedings of the 168th Electrochemical Society Meeting*, Vol.83-13, 156, 1986.
- [12] *US Pat.* 4,358,412 (to Dow Chemical Co).