



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

PROTOCOLLI DI PROVA E PREPARAZIONE
COMPONENTI E DISPOSITIVI
(CATALIZZATORI, MEMBRANE,
ASSEMBLATI ELETTRODI-MEMBRANE,
CELLE SINGOLE)

Autori: N. Briguglio, G. Monforte, M. Girolamo, S. Siracusano, S.
Maisano, A. S. Aricò



Consiglio Nazionale
delle Ricerche



T PROTOCOLLI DI PROVA E PREPARAZIONE COMPONENTI E DISPOSITIVI (CATALIZZATORI, MEMBRANE, ASSEMBLATI Elettrodi-Membrane, Celle Singole)

Autori (CNR): N. Briguglio, G. Monforte, M. Girolamo, S. Siracusano, S. Maisano, A. S. Aricò

Maggio 2022

Report MISSION INNOVATION

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - I annualità

Progetto: Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia

Work package 3: Materiali per elettrolizzatori

Linea di attività 3.7: Materiali e design per stack di elettrolizzatori rigenerativi innovativi: definizione dei piani di prova e sviluppo di materiali e processi su scala di laboratorio in cella singola

Responsabile del Progetto: Massimo Celino ENEA

Responsabile della LA: Nicola Briguglio CNR-ITAE

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 MODALITÀ ELETTROLISI	6
2.1.1 <i>Protocolli di prova in condizioni di riferimento per celle singole e short stack</i>	6
2.1.2 <i>Temperatura di cella, qualità dell'acqua</i>	7
2.1.3 <i>Condizioni operative di ingresso e uscita anodiche</i>	8
2.1.4 <i>Condizioni operative di ingresso e uscita catodiche</i>	10
2.1.5 <i>Condizioni di riferimento</i>	11
2.1.6 <i>Test su cella singola e short stack</i>	11
2.2 MODALITÀ CELLA A COMBUSTIBILE	12
2.2.1 <i>Protocolli di prova in condizioni di riferimento per celle singole e short stack</i>	12
2.2.2 <i>Temperatura di cella</i>	12
2.2.3 <i>Condizioni operative del gas anodico</i>	12
2.2.4 <i>Condizioni operative del gas catodico</i>	13
2.2.5 <i>Condizioni operative di riferimento</i>	13
2.3 TEST SU CELLA SINGOLA E SHORT STACK	14
2.4 PREPARAZIONE DI COMPONENTI E DISPOSITIVI PER LA CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICHE IN CELLA	14
2.4.1 <i>Metodi di preparazione di catalizzatori reversibili e membrane</i>	14
2.4.1.1 <i>Preparazione catalizzatori anodici e catodici reversibili</i>	15
2.4.1.2 <i>Preparazione degli MEA</i>	16
3 CONCLUSIONI	19
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	19
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	19

Sommario

La prima parte del report riguarda la stesura dei protocolli di prova per eseguire le prove di caratterizzazione dei componenti della cella reversibile sia in modalità cella a combustibile che elettrolisi. A tale scopo, sono state prese a riferimento i protocolli sviluppati per le singole tecnologie e sono stati rielaborati per questa nuova tecnologia. Le principali caratterizzazioni in oggetto si riferiscono a test di stabilità/durata e di prestazioni. I protocolli sono stati stilati coll'obiettivo di definire delle procedure standard per eseguire i test. Sono state definite le modalità di misura dei parametri più rappresentativi del funzionamento della cella come temperatura, pressione e portate dei reagenti.

Nella seconda parte del report sono state descritte le procedure di preparazione e di realizzazione dei componenti della cella, quali catalizzatori bifunzionali, assemblato elettrodo membrana (MEA) e celle singole.

Sono stati preparati quattro tipologie di catalizzatori reversibili. Lo scopo è quello di valutare sia la reattività catalitica bifunzionale sia l'influenza del rapporto di catalisi dei composti. In questa tipologia di applicazione la reazione catalitica più sfavorita è quella dell'ossidazione/riduzione dell'ossigeno. Per questo motivo, sono stati selezionati due catalizzatori rispettivamente a base di PtCo e di PtBlack per la riduzione dell'ossigeno in modalità elettrolisi e due catalizzatori a base di IrOx e IrRuOx per l'evoluzione dell'ossigeno in modalità elettrolisi. Inoltre, i catalizzatori bifunzionali sono stati preparati in differenti rapporti catalitici per valutare successivamente l'influenza sulle prestazioni del dispositivo. Gli esami strumentali eseguiti tramite TEM e SEM hanno mostrato una dispersione uniforme delle particelle dei catalizzatori e particelle più fini per il Pt Black rispetto al PtCo.

I catalizzatori preparati sono stati spruzzati direttamente sulla membrana (Catalyst Coated Membrane CCM) per ottenere una migliore adesione tra catalizzatori e membrana al fine di ridurre le perdite di contatto. L'area attiva della membrana su cui sono stati depositati i catalizzatori misura 8 cm^2 e d è di forma circolare come la cella singola che verrà utilizzata per i test elettrochimici.

1 Introduzione

L'elettrolizzatore rigenerativo è un dispositivo in grado produrre in maniera alternata energia elettrica (modalità cella a combustibile) o idrogeno e ossigeno (modalità elettrolizzatore).

Un elettrolizzatore è un dispositivo in grado di produrre energia chimica (H_2 e O_2) se alimentato da energia elettrica. In particolare, una cella di elettrolisi PEM è una cella a gap zero, ovvero gli elettrodi sono direttamente depositati sulla membrana. Questo design compatto consente di lavorare ad alte densità di corrente. Il componente principale della cella è la membrana che garantisce il trasporto dei protoni ed è costituita di acido perfluorosolfonico (PFSA) o contenente altri gruppi chimici con comportamento simile. La membrana deve essere mantenuta idratata per essere conduttiva e questo può limitare la temperatura di lavoro. I catalizzatori sono spruzzati direttamente sotto forma di inchiostro sui lati opposti della membrana per formare un cosiddetto Coated Membrane Coating (CCM).

La cella a combustibile (FC) funziona in modo opposto rispetto all'elettrolizzatore. Il dispositivo FC converte l'energia chimica dell'idrogeno in energia elettrica. La struttura della cella dei dispositivi basati su tecnologia PEM è simile a quella degli elettrolizzatori PEM. La cella è costituita dalla membrana sulla quale sono depositati i catalizzatori per la reazione elettrochimica (CCM). Ovviamente, le condizioni al contorno sono differenti in quanto i fluidi di reazione sono gas (ossigeno/aria e idrogeno) e il prodotto della reazione è acqua. In conseguenza, la gestione in cella del calore e della distribuzione dei reagenti ha problematiche differenti rispetto al processo di elettrolisi.

Le principali parti della cella rigenerativa sono la mesh/reti, il mezzo di trasporto poroso (PTL), i piatti di raccolta corrente e il sistema composto dalla membrana con i layers catalitici (MEA). Nella seguente figura sono i componenti della cella rigenerativa presa in esame.

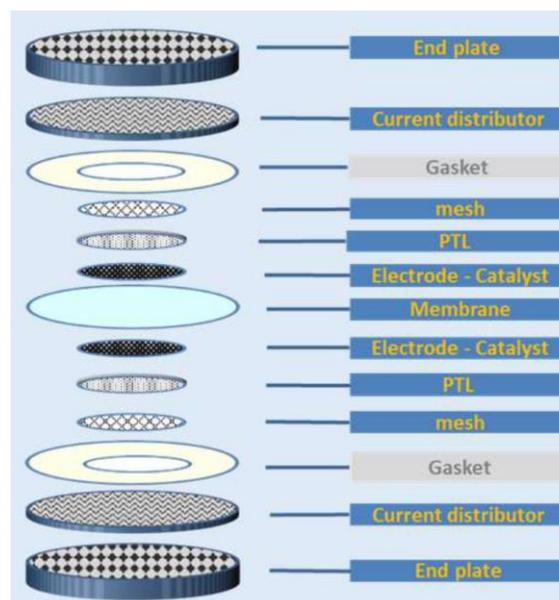


Fig.1. Principali componenti della cella rigenerativa presa in esame. Source JRC, 2020.

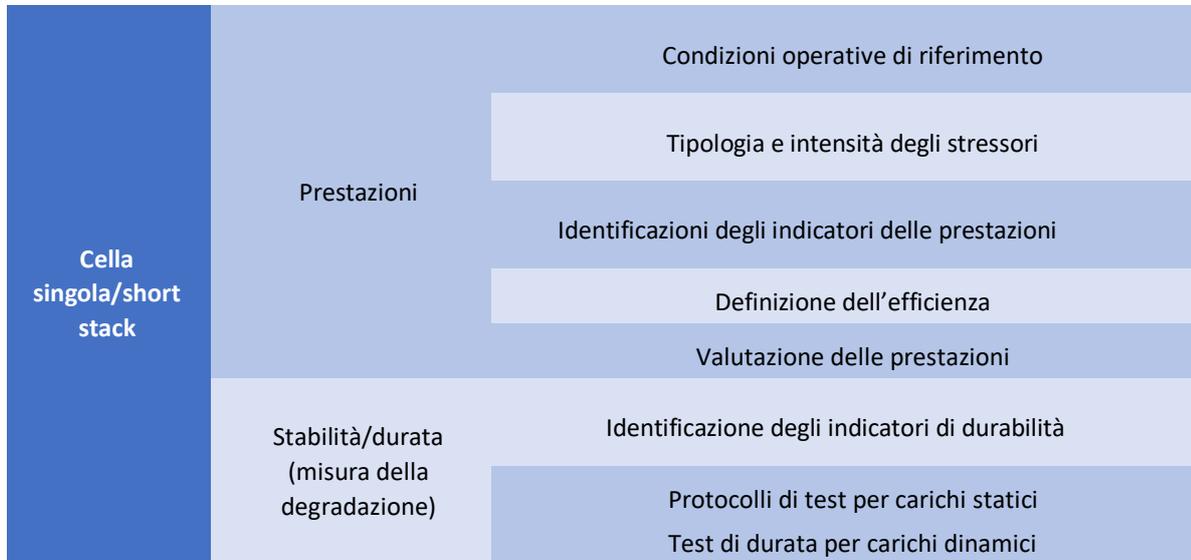
Ognuno di questi componenti svolge uno specifico compito sui parametri chiave delle prestazioni (KPI) quali efficienza energetica, flessibilità, reattività, durata.

In questo documento verranno stabiliti dei protocolli di test per un dispositivo elettrolitico rigenerativo basandosi su documenti che attualmente servono per testare i dispositivi singolarmente.

I protocolli hanno lo scopo di caratterizzare il dispositivo in situ in termini di numero di indicatori. I principali test che verranno condotti sono:

- Curva di polarizzazione (I-V) per la valutazione delle prestazioni elettrochimiche generali;

- Spettroscopia di impedenza (EIS) per valutare le perdite ohmiche, di attivazione e di concentrazione, resistenze al trasferimento di carica;
- Test di stabilità e durata per valutare il comportamento del dispositivo nel tempo e la stabilità elettrochimica.



2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Modalità Elettrolisi

2.1.1 Protocolli di prova in condizioni di riferimento per celle singole e short stack

I protocolli hanno lo scopo di testare e valutare le prestazioni e permettere un confronto equo tra i risultati di varie attività di ricerca.

E' necessario definire le "Condizioni operative di riferimento" specificano tutti i parametri operativi tipici dell'elettrolisi dell'acqua PEM per singole celle e short stack. In conseguenza, il controllo accurato delle condizioni operative e delle prove diventa di fondamentale importanza.

Il seguente schema semplificato mostra un tipico impianto di produzione di idrogeno tramite elettrolisi basata su tecnologia a membrana a scambio protonico (PEM). Nello schema sono indicate le posizioni delle strumentazioni per garantire la corretta misura dei parametri di funzionamento. Ad esempio, il misuratore di conducibilità dell'acqua in linea, inserito nel circuito idraulico anodico permette di monitorare la qualità dell'acqua ed intervenire repentinamente in caso di anomalie. La qualità dell'acqua ha un ruolo fondamentale per il corretto funzionamento del dispositivo in quanto può danneggiare la membrana e influenza negativamente le prestazioni del dispositivo. Altri componenti come il "letto essiccante" serve ad eliminare l'umidità presente nel gas e il "DEOXO" a purificare l'idrogeno dall'eventuale presenza di ossigeno prima di essere immagazzinato o soggetto a misure di purezza tramite gas cromatografia.

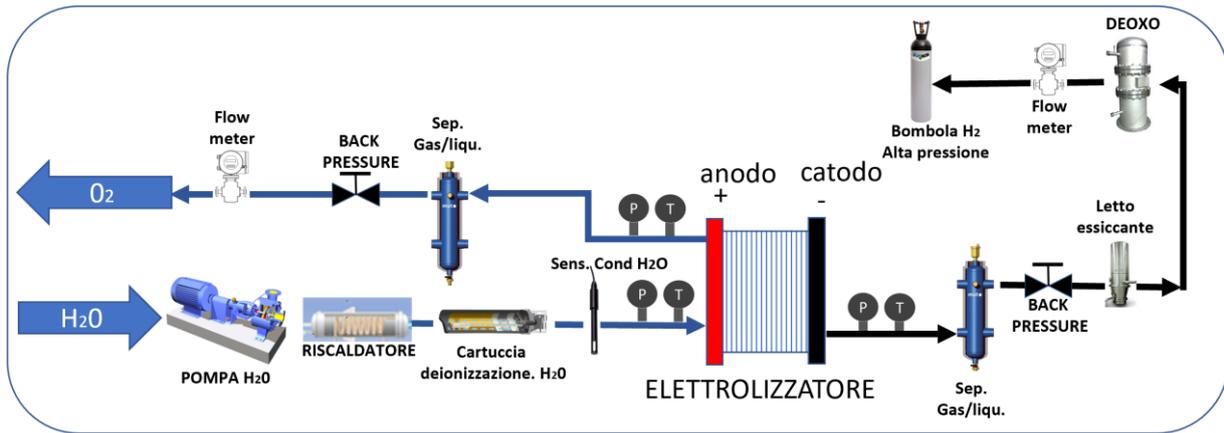


Figura 2. Schema semplificato di un sistema di produzione di idrogeno tramite elettrolisi PEM.

2.1.2 Temperatura di cella, qualità dell'acqua

La temperatura influenza in modo determinante sia la cinetica di reazione che il funzionamento della membrana.

E' importante quindi definire la posizione del sensore di temperatura quando si effettuano i test. Si possono quindi presentare le seguenti condizioni:

Tabella 1. Definizione della temperatura di cella.

Cella singola/short stack	Sensore di temperatura situato all'interno della cella bipolare vicino al MEA:	La temperatura della cella è definita come la lettura della temperatura dallo strumento
----------------------------------	---	---

	Sensori di temperatura sono posizionati nel circuito di circolazione dell'acqua deionizzata	<p>L'acqua deionizzata liquida circola solo attraverso il lato dell'anodo: Si presume che la temperatura della cella sia uguale alla temperatura del flusso d'acqua dell'anodo misurata il più vicino possibile all'ingresso della cella. La differenza tra la temperatura di ingresso e di uscita deve essere inferiore a 2 K per ottenere risultati di prova validi. $T_{cell} = T_{ingresso\ anodo}$</p> <p>L'acqua deionizzata liquida circola attraverso entrambi i lati dell'anodo e del catodo: Si presume che la temperatura della cella sia uguale alla media aritmetica del catodo e alla temperatura dell'anodo del flusso d'acqua misurata agli ingressi delle celle. $T_{cell} = (T_{ingresso\ anodo} + T_{ingresso\ catodo}) / 2$ dove la differenza di temperatura tra ingresso e uscita di anodo e catodo deve essere inferiore a 2 K.</p>
--	--	--

La qualità dell'acqua del circuito di alimentazione della cella peggiorerà a causa del rilascio di ioni o impurità da parte del. Queste condizioni influenzeranno in modo significativo le prestazioni e la durabilità delle celle.

Per tale motivo la stazione di prova sarà equipaggiata con un sistema di purificazione nel circuito di ricircolo, prima dell'ingresso della cella per mantenere la qualità dell'acqua nei valori di lavoro stabiliti. Solitamente la conducibilità dell'acqua è mantenuta sotto i $2\ \mu S\ cm^{-1}$.

2.1.3 Condizioni operative di ingresso e uscita anodiche

Nel presente paragrafo sono riassunte le principali condizioni operative del circuito anodico:

Tabella 2. Condizioni operative di ingresso anodiche.

Qualità dell'acqua	$< 2\ \mu S\ cm^{-1}$
temperatura di ingresso dell'acqua dell'anodo	La temperatura in questo caso deve essere misurata il più vicino possibile all'ingresso dell'hardware della cella / stack.

Pressione di lavoro	La regolazione della pressione viene normalmente eseguita all'uscita della cella dopo che l'acqua è stata eliminata e le unità di essiccazione. La pressione di esercizio della pompa di ricircolo dell'acqua deve essere compatibile con la pressione massima dell'uscita di ossigeno.
Portata acqua	<p>Deve essere determinata in base all'area attiva delle celle o dello stack, che corrisponde all'area geometrica dell'elettrodo in contatto con l'elettrolita.</p> <p>Di solito il flusso viene regolato ad una portata molto più elevata per due motivi principali:</p> <ul style="list-style-type: none"> • rimuovere o minimizzare il contributo del calore prodotto dalla reazione e conseguentemente mantenere una temperatura costante nel sito di reazione del MEA; • rimuovere le bolle di gas prodotto dall'elettrodo. <p>Questa verrà quindi stabilita in $2 \text{ ml min}^{-1}/\text{cm}^2$ di area attiva minima.</p>

La portata dell'acqua può essere messa in relazione con il massimo ΔT tra l'ingresso e l'uscita della cella:

$$\lambda_{H_2O} = 2F / (M_{H_2O} C_{H_2O} \Delta T) (U_{cell} - U_{tn})$$

Dove

λ_{H_2O} è il rapporto senza dimensioni e indipendente dal tempo tra il flusso d'acqua reale in circolazione e il flusso d'acqua che viene elettrolizzato alla densità corrente, j della cella operata;

F = costante di Faraday;

M_{H_2O} = peso molare dell'acqua;

$C_{H_2O} \Delta T$ = capacità termica dell'acqua liquida a pressione costante;

ΔT = differenza di temperatura dell'acqua tra l'uscita della cella e l'ingresso;

U_{cell} = tensione della cella a T operativa, p ;

U_{tn} = tensione della cella termoneutrale a T operativa, p .

La temperatura di uscita dell'acqua è legata alla temperatura di ingresso e alla portata d'acqua, al trasferimento di calore in funzione della corrente e alla tensione a causa della perdita ohmica sul MEA, alle perdite di calore attraverso le tubazioni e le superfici dell'hardware.

La qualità dell'ossigeno dovrebbe essere monitorata nel caso in cui il gas sia stoccato per motivi di sicurezza per verificare la presenza di idrogeno nel flusso di uscita dell'ossigeno. L'idrogeno non deve raggiungere il limite esplosivo inferiore (LEL) che è funzione della temperatura e della pressione. LEL diminuisce con la temperatura e aumenta con la pressione. La massima concentrazione di idrogeno rilevata non deve superare il 10% di LEL.

2.1.4 Condizioni operative di ingresso e uscita catodiche

Tabella 3. Condizioni operative di ingresso catodiche.

Qualità dell'acqua	$< 2\mu\text{S cm}^{-1}$
temperatura di ingresso dell'acqua catodo	Deve essere utilizzata come parametro di input del test per controllare la temperatura della cella / stack se la temperatura della cella insieme a quella anodica. La temperatura in questo caso deve essere misurata il più vicino possibile all'ingresso dell'hardware della cella / stack
Pressione di lavoro	La regolazione della pressione è eseguita all'uscita della cella dopo che l'acqua è stata eliminata e le unità di essiccazione La pressione di esercizio della pompa di ricircolo dell'acqua deve essere compatibile con la pressione massima dell'uscita di ossigeno.
Portata acqua	La portata di ingresso dell'acqua deve essere determinata in base corrente e l'area geometrica dell'elettrodo. Il suo ruolo principale è quello di mantenere una temperatura costante nel sito di reazione del MEA. È anche importante ridurre la presenza di bolle di gas sulla superficie dell'area attiva.

La temperatura di uscita dell'acqua, come per compartimento anodico, è legata a diversi fattori come alla temperatura di ingresso, alla portata, al trasferimento di calore dovuto alla reazione nel MEA e alle perdite di calore per conduzione delle tubazioni e superfici dell'hardware.

La qualità dell'idrogeno deve essere misurata con strumentazione tale da rilevare la presenza di ossigeno nel flusso. Nel nostro caso verranno utilizzati il Gas Cromatografia (GC) o Spettrometro di Massa (MS) o Conducibilità Termica (TC).

La qualità dell'idrogeno deve essere misurata all'uscita della cella o dello stack di elettrolisi dopo la rimozione dell'acqua.

Gli standard di qualità dovrebbero essere conformi alle norme ISO 14687-3: 2014 per le applicazioni stazionarie delle celle a combustibile.

La concentrazione di ossigeno non deve scendere al di sotto del limite superiore di esplosività (UEL) dell'idrogeno nell'ossigeno, che è una funzione della temperatura e della pressione. L'UEL aumenta con la temperatura e cambia in maniera non lineare da 1 a 200 atm fino a una differenza dello 0,9 mol%. Ad esempio, a 1 atm e 25 ° C l'UEL è del 95,2% in moli mentre a 80 ° C sale fino al 95,4%. A 1 atm e 80 ° C l'UEL è del 95,4% in moli mentre a 200 atm l'UEL è del 95,5% in moli.

La massima concentrazione di ossigeno rilevata non deve superare al 4% in volume.

2.1.5 Condizioni di riferimento

Tabella 4. Condizione operative di riferimento di uno stack/cella di elettrolisi PEM.

Cella/stack	Temperatura cella / stack	°C	60-80
	Qualità dell'all'ingresso del del ricircolo dell'acqua.	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	≤ 1.0 ISO 3696 Grade 2 @ 25 °C
anodo	Temperatura ingresso acqua	°C	60-80
	Pressione ingresso acqua (assoluta)	kPa	100
	Qualità dell'acqua dentro il sistema di ricircolo	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	≤ 2.0 ISO 3696 Grade 2 @ 25 °C
	Portata minima dell'acqua	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	2.0
	Pressione di uscita ossigeno (assoluta)	kPa	100
catodo	Temperatura ingresso acqua	°C	60-80
	Portata dell'acqua	$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$	2.0
	Pressione uscita idrogeno (abs)	kPa	100

2.1.6 Test su cella singola e short stack

I principali test che verranno seguiti per caratterizzare i MEA serviranno a valutare le prestazioni e la durata dei componenti.

Le prestazioni verranno valutate attraverso la curva di polarizzazione che lega la corrente di lavoro con la tensione applicata. Curva di polarizzazione in modalità galvanostatica (densità di corrente costante). Tuttavia, è necessario valutare la sua durata. La durabilità/stabilità è un indicatore di prestazione che dimostra la capacità dell'elettrolisi a cella singola / short stack di mantenere le sue prestazioni per un periodo di tempo, senza significative modifiche irreversibili rispetto prestazioni iniziali registrate.

Inoltre, la caratterizzazione delle singole celle sarà valutata attraverso la spettroscopia di impedenza e la resistenza ad alta frequenza (HFR)

2.2 Modalità cella a combustibile

2.2.1 Protocolli di prova in condizioni di riferimento per celle singole e short stack

Le condizioni di riferimento specificano i parametri operativi tipici delle celle a combustibile PEM, quali: pressioni e stechiometria dei gas in ingresso, nonché la temperatura operativa della cella a combustibile. Nella seguente figura è riportato il circuito idraulico semplificato di un sistema a cella a combustibile PEM. Sono indicate le principali apparecchiature e strumentazioni.

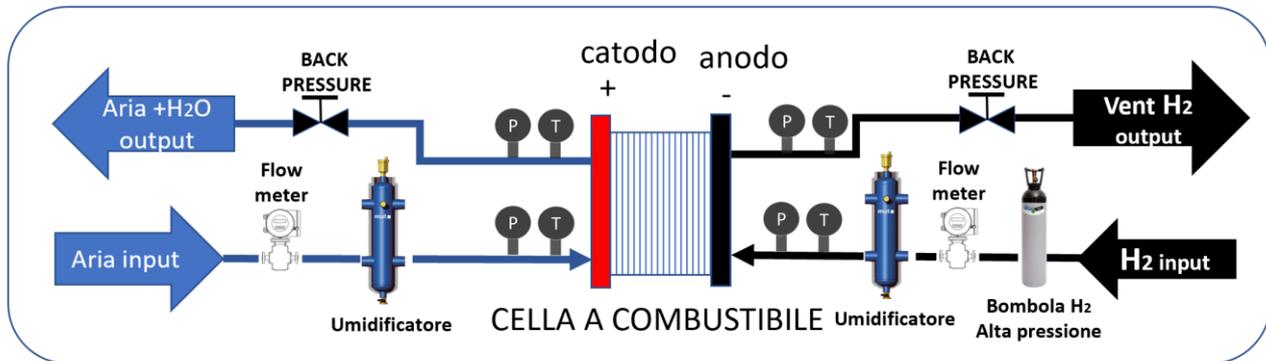


Figura 3. Schema idraulico semplificato di un sistema a celle a combustibile PEM.

2.2.2 Temperatura di cella

La temperatura di cella di 80 °C è stata scelta come riferimento per la modalità cella a combustibile della cella reversibile. La temperatura della cella viene misurata nel punto centrale del piatto catodico dell'hardware di prova ed è mantenuta costante attraverso dei riscaldatori elettrici posizionati su entrambi i lati della cella a combustibile o mediante un circuito esterno di condizionamento della temperatura.

2.2.3 Condizioni operative del gas anodico

La temperatura del gas all'ingresso viene mantenuta 5 °C al di sotto della temperatura operativa della cella per evitare la condensa dell'acqua all'ingresso della cella. Il valore di riferimento dell'umidità relativa (RH) è pari al 50% rispetto alla temperatura che corrisponde ad un dew point del 64% per una cella che lavora a 80°C.

La regolazione della pressione viene normalmente eseguita all'uscita della cella o stack attraverso delle back pressure.

La composizione del combustibile e dell'ossidante deve avere un basso livello di impurità (contaminanti), per evitare l'avvelenamento dei catalizzatori e della membrana. Per questo motivo l'idrogeno usato dovrebbe essere di qualità 5.0 o superiore. La qualità del combustibile non deve avere alcun impatto misurabile sulle prestazioni e sulla durata del MEA. I componenti critici che devono essere evitati sono HS (o altri composti di zolfo), CO, CO₂ e NH₃.

La portata di ingresso del carburante corrisponde alla stechiometria elettrochimica di reazione della cella a combustibile. In caso di densità di corrente inferiore a 0,2 A. cm⁻², la portata minima viene mantenuta fissa al valore corrispondente a 0,2 A. cm⁻² per una stechiometria di $\lambda = 1,3$.

Tale stechiometria richiede l'uso di piatti bipolari con un valore relativamente elevato di caduta di pressione, maggiore di 1 kPa.m⁻¹ a 0,8 A. cm⁻², per favorire il trasporto delle goccioline d'acqua lungo i canali.

2.2.4 Condizioni operative del gas catodico

La temperatura dell'ossidante (aria o ossigeno) all'ingresso viene mantenuta 5 K sopra la temperatura della cella per impedire la condensazione dell'acqua all'ingresso della cella. L'umidità relativa all'ingresso del gas ossidante nel compartimento del catodo è impostata al 50% o al 30% in riferimento alla temperatura della cella, per simulare condizioni ambientali di prova piuttosto asciutte.

Il valore di pressione assoluta proposto di 230 kPa è stato scelto per facilitare sufficientemente il trasferimento di massa, quindi un'adeguata gestione dell'acqua. Tale valore è ottenuto tramite valvole di contropressione controllate, pertanto l'approccio di controllo della pressione per l'ossidante è lo stesso del controllo della pressione del combustibile.

La composizione ossidante dovrebbe assicurare un basso livello di impurità (contaminanti) poiché il catalizzatore metallico Pt e la membrana è sensibile a specifici contaminanti. Nel nostro caso verrà utilizzato dell'ossigeno proveniente da bombole o prodotto dall'elettrolizzatore.

La qualità dell'ossigeno non deve avere alcun impatto misurabile sulle prestazioni e sulla durata del MEA.

La portata di ingresso del catodo corrisponde alla stechiometria elettrochimica di reazione delle celle a combustibile con $\lambda = 1,5$. In caso di densità di corrente inferiore a 0,2 A cm, la portata minima viene mantenuta fissa sul valore corrispondente a 0,2 A. cm⁻² per una stechiometria di $\lambda = 1,5$.

Le considerazioni sulla stechiometria del combustibile relativi al design del piatto bipolare sono applicabili anche al lato ossidante, i piatti dovrebbero avere un valore di caduta di pressione, almeno maggiore di 10 kPa.m⁻¹ a 0,8 A.cm-2, per favorire il trasporto delle goccioline d'acqua lungo i canali.

2.2.5 Condizioni operative di riferimento

Tabella 5. Condizione operative di riferimento di uno stack/cella di cella a combustibile PEM.

ANODO	Temperatura nominale di cella	°C	80
	Temperatura ingresso	°C	85
	Umidità combustibile in ingresso	% RH	50 64
		°C	DpT@80°C
	Pressione ingresso (assoluta)	kPa	250
	Composizione		H2 5.0 quality
	Stechiometria	-	1.3
	Temperatura di ingresso	°C	85

CATODO	Umidità di ingresso	% RH °C	30 DpT 53 @80°C
	Pressione di ingresso (assoluta)	kPa	230
	Ossidante		ISO 8573-1:2010
	Stechiometria	-	1.5
	Densità di corrente minima per la stechiometria	A/cm ²	0.2

2.3 Test su cella singola e short stack

Il comportamento del dispositivo in modalità cella a combustibile sarà valutato attraverso test sulle prestazioni e di durata.

Ogni test inizierà con un test di tenuta appropriato e condizionamento della cella o stack. Il MEA assemblato in un hardware di prova sarà testato nelle condizioni di riferimento all'inizio del test (BoT) prima di valutare le prestazioni della cella in ciascuna condizione di stress mediante misurazioni della curva di polarizzazione in modalità galvanostatica (densità di corrente costante).

Il buon funzionamento di una cella a combustibile dipende non solo dalle sue prestazioni ma anche dalla sua durata. La durata è la capacità della cella a combustibile di mantenere le sue prestazioni per un periodo di tempo, senza che le modifiche irreversibili significative alle prestazioni iniziali registrate siano dannose.

La durata della cella a combustibile viene valutata applicando un profilo di carico o un valore di corrente di riferimento alla cella e misurando il degrado delle prestazioni in termini di tensione della cella in funzione delle ore di funzionamento.

Le misurazioni della tensione della cella a combustibile sono in genere eseguite da curve di polarizzazione e potrebbero anche essere eseguite periodicamente durante le varie fasi del test di durata per stabilire l'evoluzione della tensione della cella a una data corrente (tasso di degradazione) e per comprendere gli effetti specifici della degradazione (ad es. modifica delle proprietà del trasporto di massa).

2.4 Preparazione di componenti e dispositivi per la caratterizzazione Elettrochimiche in cella

2.4.1 Metodi di preparazione di catalizzatori reversibili e membrane

Nel presente paragrafo sono descritte le tecniche utilizzate per la preparazione dei catalizzatori che verranno testati nel dispositivo rigenerativo. Questa tipologia di catalizzatori dovrà lavorare in modo reversibile ed essere stabile nelle condizioni operative. L'obiettivo è quello di sviluppare catalizzatori in grado raggiungere gli obiettivi di progetto.

Per l'elettrodo negativo sarà utilizzato Pt/C mentre per quello positivo saranno testate diverse formulazioni come leghe di platino e di cobalto, leghe di ossido di iridio e rutenio e Platinum black.

2.4.1.1 Preparazione catalizzatori anodici e catodici reversibili

Per questa tipologia di elettrodi sono state selezionate delle formulazioni catalitiche sulla base dell'esperienza acquisita in questo settore e facendo riferimento alla letteratura scientifica [1,2].

La seguente tabella riporta le formulazioni catalitiche e gli ionomeri impiegati per realizzare gli inchiostri da depositare sulle membrane. Particolare attenzione è stata rivolta alla selezione del catalizzatore anodico per la riduzione dell'ossigeno in modalità cella a combustibile. Questo elettrodo infatti rappresenta lo step più limitante in questa tipologia di applicazioni. Sono state quindi preparati quattro tipologie di inchiostri. Il Pt black e il PtCo sono stati selezionati per la reazione di riduzione dell'ossigeno durante la modalità celle a combustibile mentre IrRuOx e IrO₂ per l'evoluzione ossigeno in modalità elettrolisi. Il catalizzatore catodico è stato mantenuto costante essendo lo step più favorito dal punto di vista elettrochimico e per poter effettuare un confronto tra gli inchiostri preparati. Negli ink 1 e 2 è stato utilizzato IrRuOx nelle medesime quantità e sono stati testati due catalizzatore differenti per la riduzione di ossigeno in modalità cella a combustibile, Pt black e PtCo rispettivamente. Nel terzo ink è stato utilizzato IrO₂ per l'evoluzione ossigeno in modalità elettrolisi e Pt black come riducente. Il quarto ink permette di confrontare i link 1, 2 e 4 in termini di evoluzione ossigeno e di rapporto percentuale con il catalizzatore di riduzione dell'ossigeno in modalità cella a combustibile.

Questa scelta incrociata permette di dare indicazioni importanti sia sulla reattività dei catalizzatori che sui rapporti catalitici da applicare sulla membrana per realizzare i MEA

Tabella 6. Formulazione dei catalizzatori preparati per i test elettrochimici.

Cod. Cella	Catalizzatore Anodo	Ionomero	Catalizzatore	Ionomero
		Anodo	Catodo	Catodo
Ink1	IrRuOx (1 mg/cm ²) + Pt black (2 mg/cm ²)	Nafion /20%	40% Pt/C (1mg/cm ²)	Nafion /20%
Ink2	IrRuOx (1 mg/cm ²) + PtCo (1 mg/cm ²)	Nafion /20%	40% Pt/C (1mg/cm ²)	Nafion /20%
Ink3	IrO ₂ (2 mg cm ⁻²) + Pt black (0.2 mg/cm ²)	Nafion/20%	40% Pt/C (1mg/cm ²)	Nafion/20%
Ink4	IrO ₂ (1mg cm ⁻²) + Pt black (1 mg/cm ²)	Nafion/20%	40% Pt/C (1mg/cm ²)	Nafion/20%

Nelle seguenti figure sono mostrate le immagini SEM e TEM dei catalizzatori selezionati per la riduzione dell'ossigeno in modalità cella a combustibile, Pt Black (fig. 4) è caratterizzata da particelle fini con dimensioni uniformi e da una buona dispersione. Le particelle del Pt black (fig. 5) sono di dimensioni leggermente più grandi rispetto a quelle del Pt Co.

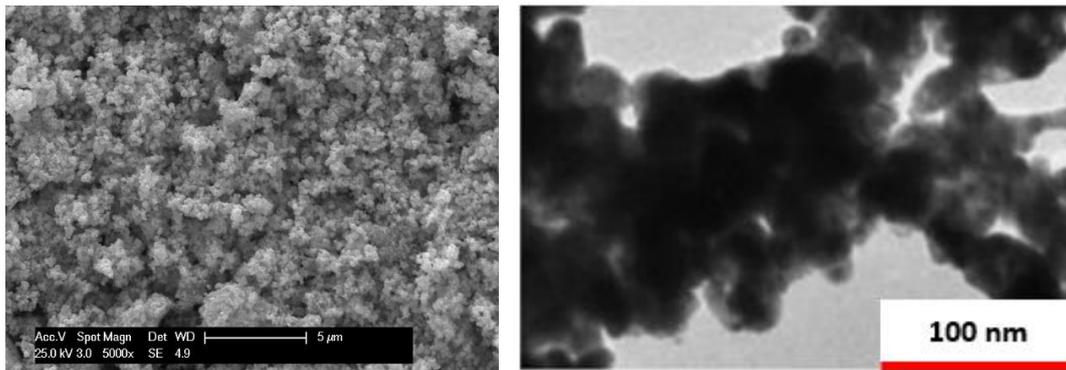


Figura 4. Immagini SEM e TEM del catalizzatore Pt Co.

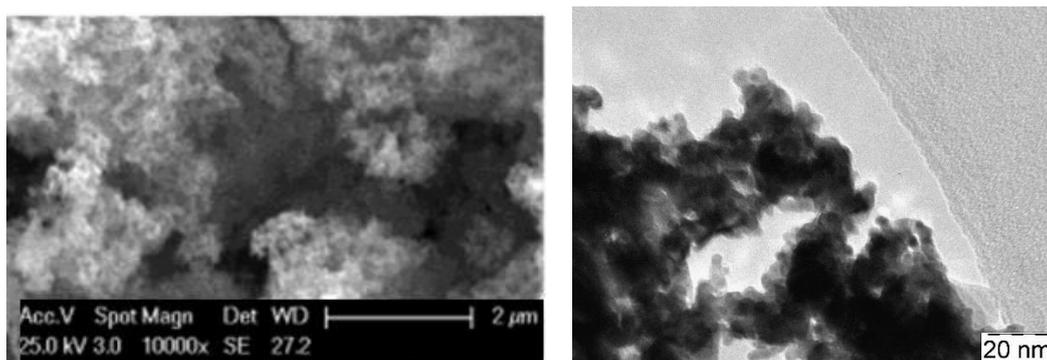


Figura 5. Immagini SEM e TEM del catalizzatore Pt Black.

2.4.1.2 Preparazione dei MEA

La tecnica di realizzazione scelta per la realizzazione degli assemblati elettrodi-membrane (MEA) è quella di spruzzare i catalizzatori direttamente sulla membrana (“catalyst-coated membrane” CCM). A tale scopo è stata impiegata una macchina automatizzata capace di depositare le quantità di catalizzatore stabilito sulle membrane scelte. La dispersione di Nafion® è stata utilizzata in forma di ionomero per fungere da legante catalitico e favorire l’adesione dello strato catalitico alla membrana [3]. Nella figura 6 è mostrata la procedura di preparazione per la realizzazione dei MEA.

Inizialmente, sono stati miscelati ionomero e catalizzatore in etanolo assoluto in un bagno ad ultrasuoni a 50°C fino alla totale evaporazione del solvente. La polvere ottenuta è stata successivamente macinata in un mortaio per raggiungere la granulometria adeguata. Se necessario è stato anche eseguito un passaggio nel setaccio a maglie strette per isolare le particelle più grosse che potrebbero dare problemi durante la fase di spruzzatura. Dopo la fase di spruzzatura dell’inchiostro sulla membrana, l’assemblato è stato pressato a caldo a 130°C per 1.5 minuti per favorire la adesione tra le parti. La temperatura di pressatura deve essere maggiore a quella della transizione vetrosa della membrana. La membrana impiegata è la Nafion® 115, una membrana commerciale a scambio protonico, con uno spessore di 120 µm e peso equivalente 1100 g eq-1. Questa membrana rappresenta un benchmark nel campo dell’elettrolisi. Prima dell’uso è stata purificata in modo appropriato utilizzando una soluzione di acido solforico diluito e trattata successivamente con acqua bidistillata.

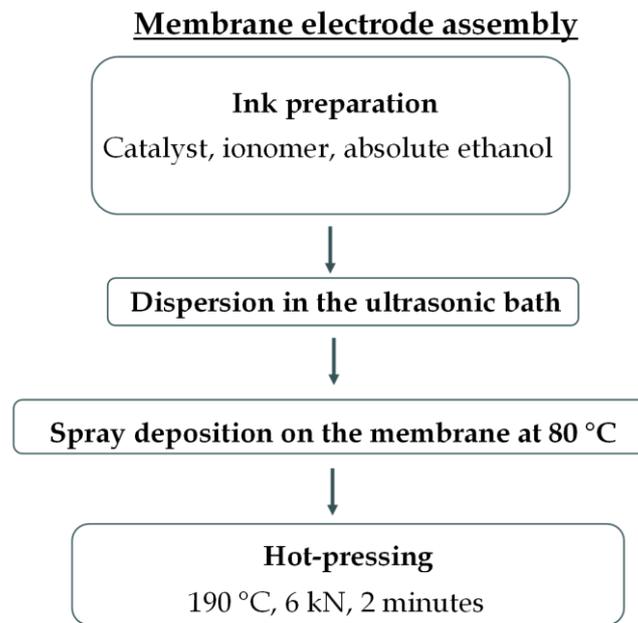


Figura 6. Metodologia di preparazione dei MEA.

La dimensione dell'area attiva è di 8 cm² ed ha una forma circolare per adattarsi all'hardware della cella utilizzata per i test elettrochimici. In figura 7 è mostrata la foto di un MEA realizzato secondo le specifiche descritte in precedenza. La dimensione della membrana è superiore a quella dell'area attiva (8 cm²) dove si trova il catalizzatore perché funge anche da gasket della cella e da isolatore elettrico tra il comparto anodico e quello catodico.

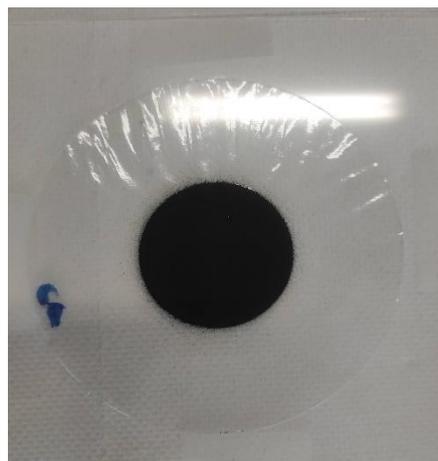


Figura 7. Esempio di MEA realizzato per i test elettrochimici.

La figura 8 mostra una sezione della struttura tipo dei MEA realizzati. L'immagine SEM evidenzia la distribuzione spaziale dei catalizzatori rispetto alla membrana che funge da separatore fisico tra i due comparti della cella ma garantisce il trasporto protonico degli ioni.

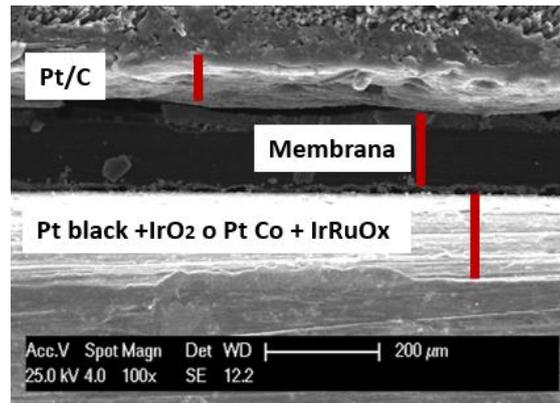


Figura 8. Immagine SEM: sezione della struttura tipo dei MEA realizzati.

Si riportano di seguito alcune fotografie della preparazione della cella impiegata per i test in situ dei MEA realizzati. In dettaglio, con le lettere A, B e C è mostrata la fase di montaggio di un compartimento (anodico o catodico) essendo uguale per entrambi. Nella prima fase (fig. 9, A) è inserita una mesh di titanio che sostituisce i tradizionali canali della cella e permette di distribuire i reagenti. Successivamente viene montato uno strato poroso (fig. 9, B, PTL) che ottimizza la distribuzione dei reagenti e migliora il contatto elettrico tra il MEA e la mesh. Anche quest'ultimo componente è realizzato in titanio per resistere alla corrosione dell'ambiente acido che si crea nei comparti.

Infine, è mostrato il montaggio del MEA con il PTL appoggiato sopra (Fig. 9, C). La figura 9, D è un ingrandimento della mesh di titanio con un riferimento dimensionale.

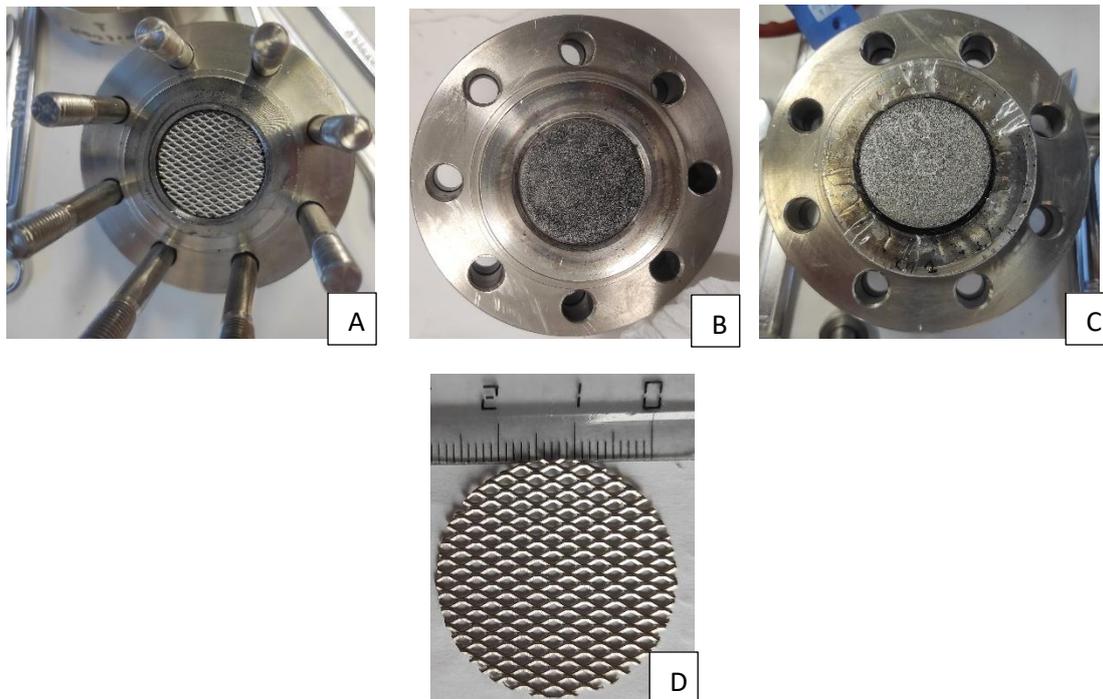


Figura 9. Fasi di montaggio della cella per i test elettrochimici.

3 Conclusioni

Le attività scientifiche descritte nel presente report scientifico riguardano i protocolli e le procedure per l'esecuzione dei test in situ della cella reversibile e la preparazione dei componenti per i test elettrochimici. I protocolli e le procedure sviluppate hanno permesso di definire le condizioni di riferimento e le modalità di preparazione degli esperimenti da condurre. Questa prima fase è di particolare importanza in quanto permetterà di confrontare i risultati ottenuti in questa attività con i futuri studi scientifici.

Sono state preparate quattro diverse tipologie di catalizzatori con differenti quantità di carico catalitico e formulazione chimica. Lo scopo è quello di selezionare attraverso le future indagini elettrochimiche in cella, la formulazione più promettente per il proseguo dell'attività di ricerca. Gli esami strumentali (TEM e SEM) hanno evidenziato una struttura dei catalizzatori caratterizzata da particelle fini e ben disperse.

È stata descritta la procedura di preparazione dei MEA che saranno montati nell'hardware della cella singola con area attiva di 8 cm². La sezione del MEA tipo è stata analizzata tramite SEM per analizzare la stratificazione dei catalizzatori e l'adesione tra membrana ed elettrodi.

I componenti della cella sono realizzati in titanio per poter resistere alla corrosione indotta dall'ambiente acido che si forma durante le fasi operative. L'architettura della cella singola è stata concepita con l'obiettivo di ridurre al minimo le resistenze di contatto tra i componenti della cella stessa e di garantire una distribuzione omogenea dei reagenti in cella. Quest'ultimo compito è principalmente svolto dal PTL che riveste un ruolo fondamentale sia in fase di distribuzione dei reagenti che nella fase di allontanamento dei prodotti. Nelle successive attività di ricerca saranno valutati diverse strutture del PTL per selezionare la più appropriata.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Yifei Wang, Dennis Y. C. Leung, Jin Xuan, Huizhi Wang. A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 65(2016)961–977.
- [2] T. Sadhasivam, K. Dhanabalan, Sung-Hee Roh, Tae-Ho Kim, Kyung-Won Park, Seunghun Jung, Mahaveer D. Kurkuri, Ho-Young Jung. A comprehensive review on unitized regenerative fuel cells: Crucial challenges and developments. 42 (2017) 4415 - 4433
- [3] Siracusano S, Baglio V, Moukheiber E, Merlo L, Aricò AS. Performance of a PEM water electrolyser combining an IrRu-oxide anode electrocatalyst and a short-side chain Aquivion membrane. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:14430–5. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.159>.

5 Abbreviazioni ed acronimi

MEA, Membrane Electrode Assembly
CCM, Catalyst-Coated Membrane
PTL, Porous Transport Layer
SEM, Scanning Electron Microscope
TEM, Transmission Electron Microscope
GC, Gas Cromatografo
SM, Spettrometro di Massa