

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

Data-set delle caratteristiche elettrochimiche dei componenti sviluppati

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



Consiglio Nazionale
delle Ricerche



Data-set delle caratteristiche elettrochimiche dei componenti sviluppati

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	5
INTRODUZIONE	6
1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
1.1 STRUMENTAZIONE UTILIZZATA PER I TEST ELETTROCHIMICI.....	6
1.2 TEST ELETTROCHIMICI.....	8
1.3 PROVE DI STABILITÀ	12
2 CONCLUSIONI	13
3 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	14

Sommario

Nel presente report sono riportati i risultati delle prove di caratterizzazione elettrochimica dei MEA realizzati e descritti nel report Mission D3.11. In dettaglio, sono stati testati quattro composizioni catalitiche con lo scopo di individuare la migliore in termini di prestazioni e reversibilità. I MEA preparati sono stati caratterizzati prima in modalità cella a combustibile e successivamente in modalità elettrolisi. Per questo studio, sono state impiegate due stazioni di prova; una per elettrolisi PEM e una per celle a combustibile PEM. La cella singola impiegata per le prove ha una area attiva di 8 cm^2 ed una geometria circolare. La cella è in titanio per resistere all'ambiente acido presente in cella durante la fase operativa.

Il management dell'acqua in cella è stata una delle problematiche affrontata durante i test in modalità cella a combustibile. L'acqua di reazione formata nel comparto di ossidazione dell'ossigeno deve essere allontanata velocemente per evitare di ridurre o ostacolare il contatto tra i gas di reazione e i siti catalitici. A tale scopo, nella cella reversibile sono state valutate e stimate le prestazioni di due strutture di Porous Transport Layer (PTL). Il primo PTL selezionato è un sinter in titanio con precise caratteristiche di filtraggio e dimensioni dei pori. Il secondo PTL è composto da fibre di titanio intrecciate con una porosità e dimensioni delle fibre definite.

I risultati delle prove hanno evidenziato in generale prestazioni migliori per i MEA accoppiati con le fibre di titanio rispetto a quelli con il sinter. Il MEA4 (IrO_2 (1 mg cm^{-2}) + Pt black (1 mg/cm^2) / 40% Pt/C (1 mg/cm^2)) ha mostrato la migliore reversibilità ed ha permesso di ottenere delle prestazioni in linea con i target di progetto.

Introduzione

Il presente report ha lo scopo di illustrare i risultati delle prove elettrochimiche dei componenti preparati; catalizzatori rigenerativi, MEA e celle singole come descritto nel report D3.11. L'obiettivo progettuale previsto è di raggiungere prestazioni per i catalizzatori reversibili di 1.9 V/cella a 1 A/cm² in modalità elettrolisi e 0.6 V/cella a 0.2 A/cm² in modalità cella a combustibile. I componenti attivi sono stati testati in una cella singola con area attiva di 8 cm² di forma circolare.

1 Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1 Strumentazione utilizzata per i Test Elettrochimici

Per le prove sono state impiegate due stazioni di prova; una per caratterizzare il dispositivo in modalità cella a combustibile e una per la modalità elettrolisi.

La stazione di elettrolisi PEM è stata progettata e realizzata nei laboratori dell'istituto e permette di caratterizzare dispositivi fino a 1 kW_e di potenza elettrica e una pressione massima di 30 bar. La stazione dispone di due pompe per alimentare separatamente il comparto catodico e anodico. Inoltre, dispone di diversi sistemi di sicurezza per fronteggiare eventuali malfunzionamenti. La stazione può lavorare fino a circa 120 °C.

Le caratteristiche principali della stazione di elettrolisi PEM ad alta pressione sono riportate in tabella 1.

Tabella1. Caratteristiche tecniche della stazione di prova di elettrolisi PEM.

Portata acqua anodo	1-100 ml/min
Portata acqua catodo	1-100 ml/min
Temperatura di lavoro controllata	amb-140°C
Pressione di lavoro massima	1-30barg
Alimentatore	TDK GEN 25-400-MD-3P400 (60 A – 12 V)

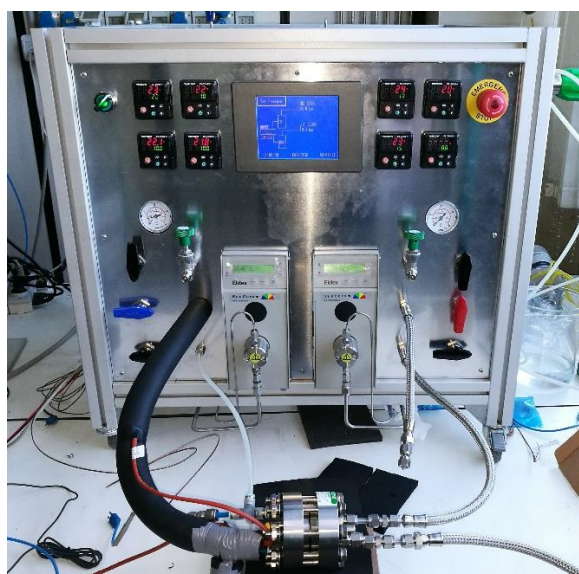


Figura 1. Stazione di prova per elettrolisi PEM.

La stazione di prova utilizzata per i test in modalità cella a combustibile è stata acquisita esternamente ed è il modello Greenlight G60. La stazione permette di testare celle a combustibile di tipo PEM e le principali caratteristiche sono riportate di seguito.

Tabella 2. Caratteristiche principali della stazione di prova adottata per i test in cella singola.

Range di Potenza	10-500 W
Range di flusso all'anodo	0.1 – 10 nlpm
Range di flusso al catodo	0,2 – 20 nlpm
Controllo Dew Point	Up to 110 °C
Carico Elettronico	650 W, 125 A, 50 V
Monitoraggio delle tensioni di cella	Accuracy +/- 1 mV

La stazione, mostrata in figura 2, è automatizzata e può gestire le portate dei gas, le temperature di lavoro, l'umidificazione dei gas e le pressioni di lavoro. È dotata di un carico elettronico interno per misurare la potenza generata dai dispositivi.

La stazione di test è in grado di gestire le portate dei gas di alimentazione sia all'anodo che al catodo (Idrogeno, Aria, Ossigeno ed Azoto in miscela ed Ossigeno puro) tramite i Mass Flow Controller a basso flusso (0-10 nml / min e 0-50 nml / min), questi sono gestiti automaticamente con un linguaggio di scripting proprietario. I sistemi di sicurezza dell'idrogeno sono progettati per un funzionamento prolungato e sicuro a lungo termine.

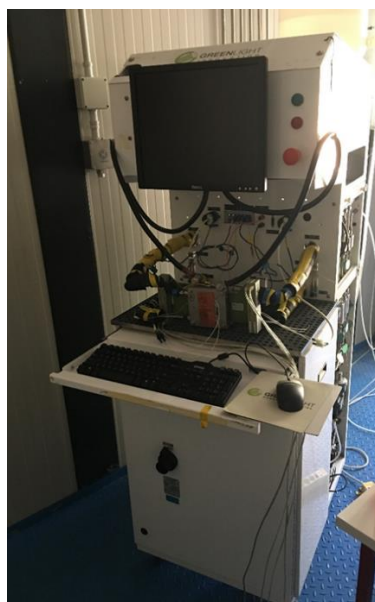


Figura 2. Stazione di prova per celle a combustibile PEM.

Per eseguire la spettroscopia di impedenza complessa (IES) è stato utilizzato un potenziostato/galvanostato Autolab Metrohm con corrente massima di 20 A e FRA Polarizzazione. Le curve sono state eseguite in modalità galvanostatica registrando la tensione di cella rispetto alla densità di corrente imposta.

L'analisi dell'impedenza elettrochimica è stata eseguita in modalità potenziostatica a 1,5 V e 1,8 V. La frequenza è stata variata da 100 kHz a 100 MHz in modalità seno singolo con eccitazione sinusoidale segnale di 10 mV pk-pk.

1.2 Test elettrochimici

La caratterizzazione elettrochimica degli inchiostri preparati è stata condotta in una cella singola con area attiva da 8 cm². In figura 3 è mostrata un'immagine del dispositivo impiegato. La compressione del MEA è ottenuta tramite un serraggio idraulico esterno garantito da pistone che è spinto tramite un gas inerte ad alta pressione. La pressione di serraggio scelta è di 25 bar. Tale pressione permette di ottenere su questa tipologia di cella la migliore condizione operativa.



Figura 3. Cella impiegata per i test elettrochimici rigenerativi.

Di seguito si riportano le formulazioni dei catalizzatori scelti per i testing con riferimento tra parentesi all'ink preparato nel report Mission Innovation D3.11.

Tabella 1. Formulazione dei catalizzatori preparati per i test elettrochimici.

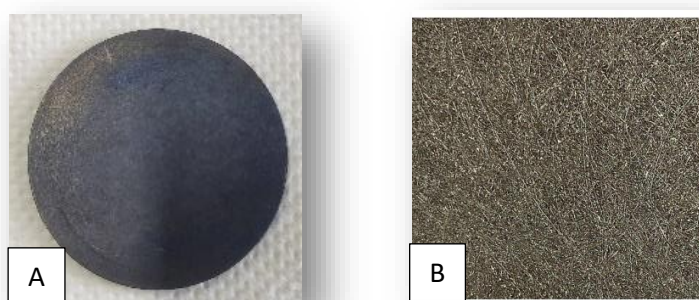
Cod. Cella	Membrana	Catalizzatore Anodo	Ionomero	Catalizzatore	Ionomero
			Anodo	Catodo	Catodo
MEA1 (Ink1)	Nafion 115	IrRuOx (1 mg/cm ²) + Pt black (2 mg/cm ²)	Nafion /20%	40% Pt/C (1mg/cm ²)	Nafion /20%
MEA2(Ink 2)	Nafion 115	IrRuOx (1 mg/cm ²)+ PtCo (1 mg/cm ²)	Nafion /20%	40% Pt/C (1mg/cm ²)	Nafion /20%
MEA3 (Ink 3)	Nafion 115	IrO ₂ (2 mg cm ⁻²) + Pt black (0.2 mg/cm ²)	Nafion/20%	40% Pt/C (1mg/cm ²)	Nafion/20%
MEA4 (Ink 4)	Nafion 115	IrO ₂ (1mg cm ⁻²) + Pt black (1 mg/cm ²)	Nafion/20%	40% Pt/C (1mg/cm ²)	Nafion/20%

Un'attenzione particolare è stata rivolta alla scelta dello strato di trasporto dei reagenti (PTL) che si trova a stretto contatto con l'elettrodo. Il PTL ha la funzione di distribuire i reagenti in modo uniforme sull'elettrodo e di allontanare i prodotti della reazione. A tale scopo sono stati individuati due tipologie di PTL le cui caratteristiche sono riportate in tabella 2.

Tabella 2. Caratteristiche fisiche del PTL testati.

Tipologia	Materiale	Precisione di filtraggio/Porosità	Pori /Dimensioni fibre	Spessore
Sinter	Titanio sinterizzato	50 μm	100 μm	1 mm
Felt	Fibre di titanio intrecciate	77%	Diametro fibre 20 μm	1 mm

I sinter in titanio sono i PTL che solitamente vengono impiegati nelle celle di elettrolisi di tipo PEM ed offrono buone prestazioni sia in termini di resistenza alla corrosione che di trasporto dell'acqua verso i siti catalitici. Il felt è invece una tipologia di PTL con maggiore capacità di permeazione dell'acqua ed è stato scelto perché può offrire maggiori vantaggi durante la modalità di lavoro cella a combustibile. In questa modalità, l'acqua prodotta durante la reazione di riduzione dell'ossigeno deve essere allontanata per permettere ai reagenti di raggiungere i siti catalitici velocemente. In figura 4 sono mostrate le foto dei due PTL utilizzati per le prove.


Figura 4. Immagini dei due PTL testati: A Sinter di Ti, B Fibre di Ti

In tabella 3 sono riportate le condizioni operative dei test per le due modalità di funzionamento della cella reversibile.

Tabella. Parametri operativi per i test elettrochimici.

	Temperatura cella °C	Pressione kPa	Flusso	RH%
Elettrolisi	80	Catodo 100; Anodo 100	30 ml/min	/
Cella a combustibile	80	Catodo 150; Anodo 150	1.5 stechiometria	50

I MEA preparati sono stati provati prima in modalità cella a combustibile e successivamente in modalità elettrolisi. I test sono stati condotti facendo lavorare l'elettrodo sempre con lo stesso gas per evitare miscele tra combustibile e ossidante. Nella seguente figura, è mostrato il principio di funzionamento applicato nei test. L'elettrodo ossida o riduce il reagente in funzione della modalità di lavoro richiesta (elettrolisi o cella a combustibile).

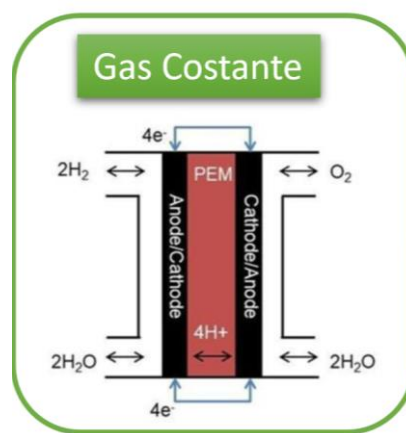


Figura 5. Funzionamento della cella a gas costante.

Le polarizzazioni dei MEA testati sono mostrate in figura 6. I test sono stati eseguiti utilizzando prima il sinter di titanio come PTL e successivamente le fibre di titanio. Si osserva che le prestazioni elettrochimiche dei MEA testati con il sinter di Ti sono state notevolmente inferiori rispetto a quelle eseguite con le fibre di Ti come PTL. Inoltre, il MEA2 preparato con PtCo per la riduzione dell'ossigeno, non ha prodotto alcun risultato apprezzabile. Per il MEA3 invece è stata fatta solo la prova con le fibre di Ti come PTL in quanto i risultati degli altri MEA erano stati scadenti con il sinter.

Le modeste prestazioni dimostrate dal PTL in sinter sono ascrivibili alla scarsa capacità di allontanare l'acqua prodotta durante la reazione e alla conseguente difficoltà dei reagenti di raggiungere i siti catalitici. Per quanto riguarda il confronto tra i vari catalizzatori a parità di PTL, la migliore prestazione è stata registrata dal MEA4 seguito dal MEA1. Il MEA3 invece ha mostrato prestazioni inferiori probabilmente legate al basso carico di catalizzatore (Pt black 0.2 mg/cm²). Il MEA1 nonostante abbia il maggior carico di Pt Black tra tutti i catalizzatori analizzati non si è dimostrato il migliore. Questo risultato potrebbe essere legato al rapporto tra i due catalizzatori impiegati per l'elettrodo reversibile (1: 2 nel caso del MEA 1 e di 1:1 nel caso del MEA4).

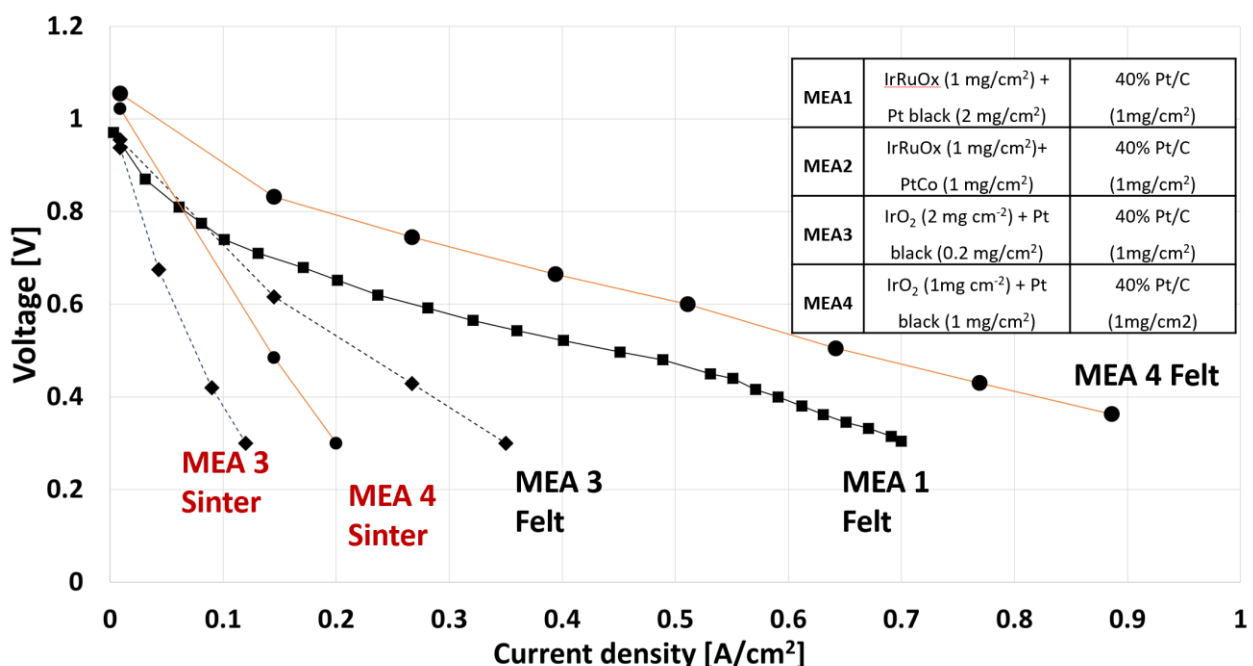


Figura 6. Prestazioni elettrochimiche della cella reversibile in modalità cella a combustibile PEM.

Dopo i test in modalità cella a combustibile i MEA sono stati provati in modalità elettrolisi. Il grafico 7 riporta i risultati dei test eseguiti. In generale si può affermare che l'utilizzo delle fibre di Ti come PTL ha permesso di migliorare le prestazioni dei MEA. Tuttavia, il MEA1 ha mostrato le prestazioni peggiori anche impiegando le fibre di Ti. Osservando il comportamento del MEA 2, che utilizza lo stesso catalizzatore per l'evoluzione dell'ossigeno e nelle stesse quantità (IrRuOx 1 mg/cm²) del MEA1, si nota che le prestazioni sono le migliori in assoluto tra i MEA in modalità elettrolisi. In conseguenza, si può immaginare che la grande quantità di PtBlack presente possa influenzare negativamente le prestazioni del MEA in modalità elettrolisi.

Il sinter come PTL è stato impiegato solo per i MEA 3 e 4 poiché di maggiore interesse in termini di reversibilità. I risultati ottenuti hanno fatto registrare prestazioni inferiori rispetto alle fibre di titanio a parità di MEA testato. In particolare, il MEA 3 con il sinter in Ti ha mostrato un comportamento anomalo che si è ripetuto anche dopo diverse prove per escludere interferenze esterne all'esperimento (come montaggi scorretti o adduzione dei reagenti non appropriata). Il test eseguito accoppiando il MEA 3 con le fibre ha invece mostrato un andamento normale e migliore di quello con il sinter.

Il test del MEA4 con i sinter ha evidenziato prestazioni inferiori rispetto alle fibre di Ti a conferma che le fibre di titanio sono più adatte per questo tipo di applicazione.

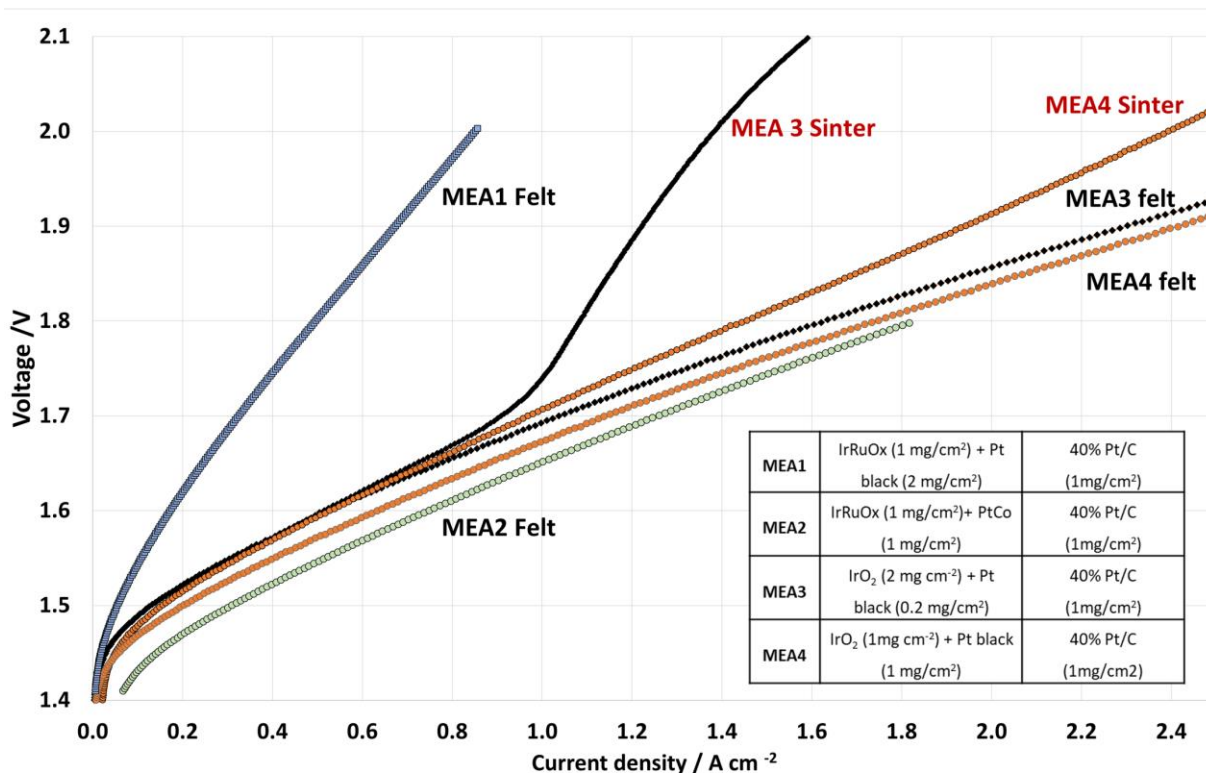


Figura 7. Prestazioni elettrochimiche della cella reversibile in modalità elettrolisi PEM.

Le indagini EIS hanno confermato che le fibre di titanio permettono di ridurre le perdite al trasporto di massa rispetto al sinter (figura 8). Quest'ultima diventa particolarmente evidente nel MEA3 in linea con i risultati ottenuti con la curva di polarizzazione.

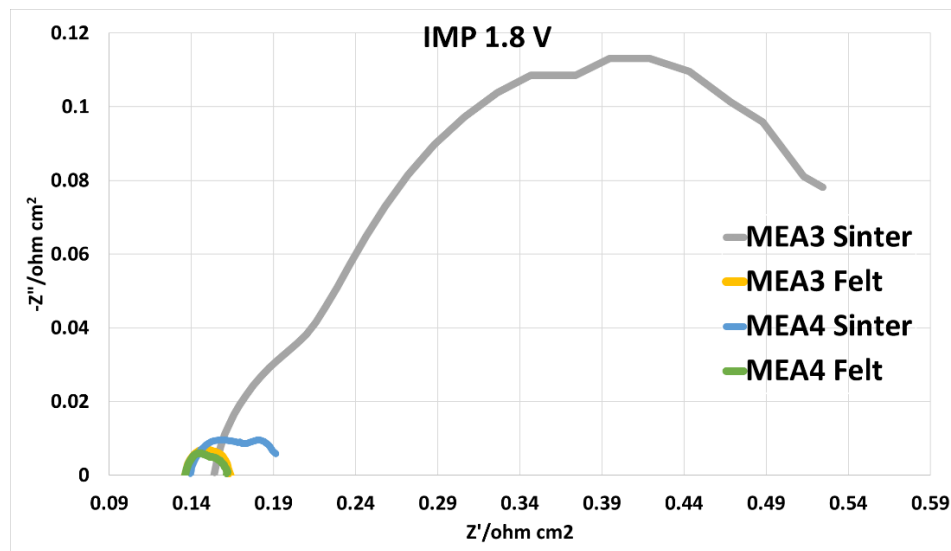


Figura 8. EIS dei migliori MEA testati.

1.3 Prove di stabilità

Dopo le caratterizzazioni elettrochimiche dei catalizzatori sono stati eseguiti dei test per verificare la stabilità catalitica del MEA4 che si è dimostrato il migliore rispetto ai test eseguiti. Si è proceduto a testare il MEA prima in modalità elettrolisi e successivamente in modalità celle a combustibile. Il grafico 7 illustra una prova di stabilità di circa 130 ore a 1 A/cm^2 del MEA reversibile in modalità elettrolisi. In questa modalità il MEA ha mostrato un comportamento sufficientemente stabile con una degradazione di circa 8 mV nell'arco temporale della prova. Non si sono ravvisati comportamenti anomali nel comportamento.

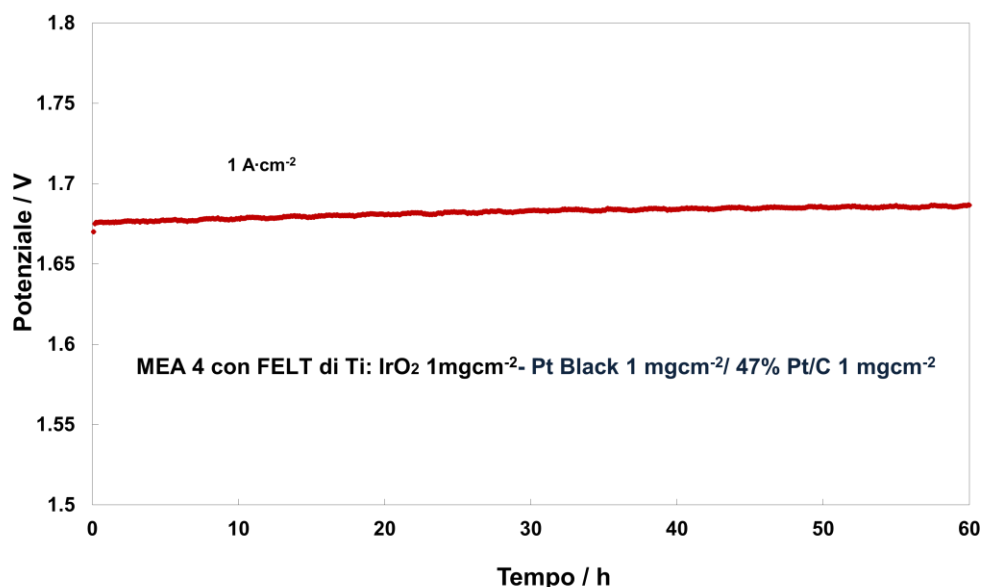


Figura 7. Test di stabilità e degradazione del MEA 4 con fibra di titanio come PTL in modalità elettrolisi.

La prova di stabilità in modalità cella a combustibile è stata eseguita in modalità galvanostatica alla corrente di 0.5 A/cm^2 . In questo arco temporale si è registrata una diminuzione della tensione di 18 mV a parità di corrente erogata. Il comportamento del MEA in modalità cella a combustibile è risultato più instabile rispetto alla modalità elettrolisi. Il management dell'acqua è stata una delle maggiori problematiche riscontrate. L'uso delle fibre di titanio come PTL ha sicuramente migliorato questo aspetto.

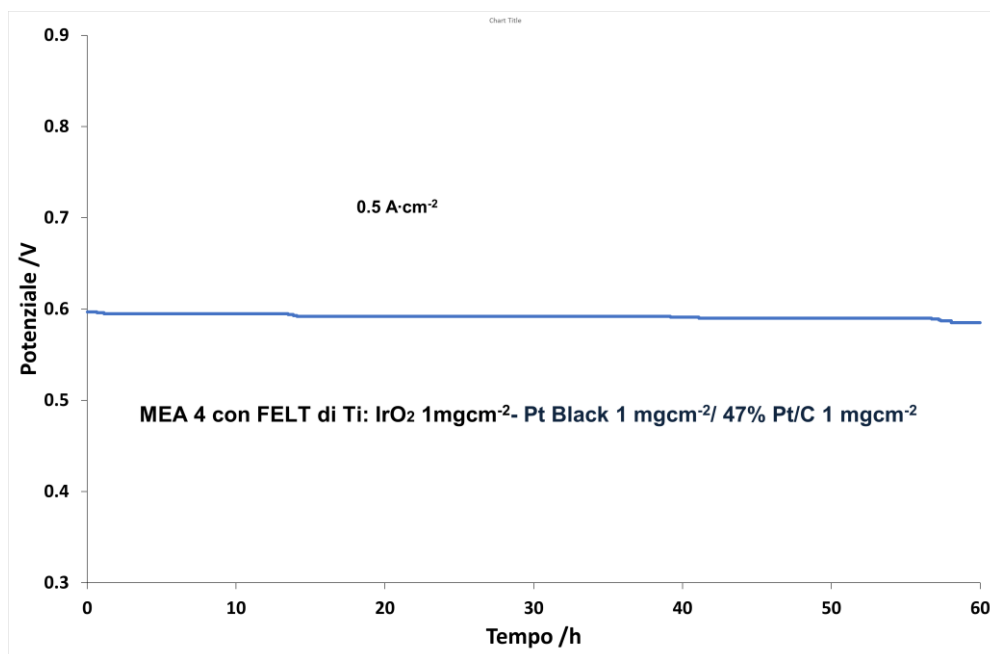


Figura 8. Test di stabilità e degradazione del MEA 4 con fibra di titanio come PTL in modalità FC.

2 Conclusioni

I quattro MEA realizzati nel report D3.11 sono stati caratterizzati in modalità reversibile. La scelta della composizione dei MEA è stata fatta per permettere una selezione sia in termini di rapporti tra le specie, sia per valutare la reattività dei composti in modalità reversibile. Sono state scelti due catalizzatori per l'ossidazione dell'ossigeno (Pt Black e PtCo) e due per l'evoluzione dell'ossigeno (IrOx e IrRuOx); per l'evoluzione e l'ossidazione dell'idrogeno è stato utilizzato Pt/C.

I MEA sono stati accoppiati con due strutture di PTL. Il primo PTL è un sinter di titanio mentre il secondo ha una struttura composta da fibre di titanio di specifiche dimensioni e porosità.

I test in modalità cella a combustibile hanno mostrato che i MEA accoppiati con il PTL in fibre di titanio hanno prestazioni superiori a quelli accoppiati con il sinter. Tuttavia, solo i MEA1 e MEA4 accoppiati con le fibre di titanio hanno soddisfatto i target progettuali. Il MEA2, che utilizzava PtCo come catalizzatore per l'ossidazione dell'ossigeno in modalità FC, non ha avuto una prestazione apprezzabile durante i test in modalità cella a combustibile. Questo risultato è probabilmente legato alla scarsa capacità di riduzione dell'ossigeno di questo composto. Tuttavia, sarebbero necessari ulteriori approfondimenti per capire meglio le reali cause di questa totale mancanza di prestazioni in modalità FC.

Gli altri MEA, in cui è stato impiegato PtBlack come catalizzatore, hanno mostrato delle prestazioni diverse in funzione del PTL impiegato e del carico catalitico. Il MEA 4 con una composizione catalitica di IrO₂ (1mg cm²) + Pt black (1 mg/cm²)/ 40% Pt/C (1mg/cm²) si è rivelato il migliore tra i MEA testati in modalità cella a combustibile.

Nelle prove in modalità elettrolisi, il MEA 2 accoppiato con le fibre di titanio ha mostrato in assoluto il comportamento migliore ma non ha funzionato in modalità cella a combustibile come detto in precedenza. Il MEA 4 con PTL in fibre di titanio è stato il secondo in termini di prestazioni ed ha raggiunto i target progettuali.

Il MEA 1 è stato il peggiore probabilmente a causa dell'alto carico di Pt black (2 mg/cm²) che ha ostacolato la reazione catalitica del IrRuOx nell'evoluzione dell'ossigeno.

Il MEA 4 accoppiato con fibre di titanio come PTL ha mostrato la maggiore capacità in termini di reversibilità ed ha soddisfatto i target progettuali. I PTL in sinter di titanio hanno fatto registrare prestazioni inferiori rispetto a quelli in fibra soprattutto in modalità cella a combustibile. Questo effetto si suppone che sia legato alla scarsa capacità del sinter di allontanare l'acqua di reazione dai siti catalitici riducendone la reattività. Un altro fattore che si è rilevato importante è stato il rapporto catalitico tra catalizzatori. Un eccesso di carico di un composto può ridurre notevolmente la reversibilità dell'elettrodo. È quindi necessario studiare accuratamente il rapporto migliore da utilizzare per sfruttare al massimo la reattività dei catalizzatori.

3 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