



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

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

D3.9 - Sviluppo dei MEA e loro caratterizzazione elettrochimica preliminare

S. Siracusano, F. Giacobello, F. Pantò,
G. Monforte, M. Bottari, N. Briguglio, A. Aricò

D3.9, Sviluppo dei MEA e loro caratterizzazione elettrochimica preliminare

Maggio 2023

Report MISSION INNOVATION IEMAP D3.9

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - II annualità

Progetto: Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia (Italian Energy Materials Acceleration Platform - IEMAP)

Work package: WP3: Materiali per elettrolizzatori

Linea di attività: LA 3.5: Sviluppo di assemblati membrana-elettrodi (MEA) e loro caratterizzazione preliminare in elettrolizzatori PEM

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Stefania Siracusano (CNR-ITAIE)

Indice

SOMMARIO	4
1. INTRODUZIONE	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 PREPARAZIONE DEI MEA (MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY)	5
2.1.1 <i>Materiali e metodo</i>	5
2.2 CARATTERIZZAZIONI ELETTROCHIMICHE	8
2.2.1 <i>MEA standard</i>	8
2.2.2 <i>Studio dei MEAs contenenti basso carico di metalli nobili</i>	9
2.2.3 <i>Studio dei MEAs contenenti catalizzatori CRM free</i>	12
2.2.4 <i>Confronti</i>	16
3 RISCHI E MISURE DI MITIGAZIONE	17
4 CONCLUSIONI	17

Sommario

Le attività descritte in questo report riguardano lo sviluppo di assemblati membrana – elettrodo (MEA) mediante un processo di deposizione spray di inchiostri a base di catalizzatori sviluppati nel corso del primo anno di attività (LA3.4, D3.8), e la conduzione di test elettrochimici (curve di polarizzazione e analisi di spettroscopia di impedenza AC) effettuati in cella singola di elettrolisi a differenti temperature (da ambiente a 90 °C), al fine di determinarne l'attività catalitica e la velocità del processo complessivo in elettrolizzatori di tipo PEM.

1. Introduzione

Al giorno d'oggi il consumo globale di energia è aumentato gradualmente a causa della crescita della popolazione e degli standard di stile di vita. Con l'aumento del riscaldamento globale e dell'inquinamento ambientale, lo sviluppo delle fonti energetiche rinnovabili sta diventando sempre più essenziale. Tra i processi di produzione di energia, uno dei più promettenti in termini di affidabilità e sostenibilità è la produzione di idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua utilizzando riserve di energia verde, come il fotovoltaico e le turbine eoliche. Al giorno d'oggi, questo vettore energetico ha ricevuto una crescente attenzione da parte della società e delle organizzazioni internazionali, in quanto può rappresentare la possibilità di ridurre le emissioni di gas serra e offrire anche una valida opzione per lo stoccaggio di elettricità rinnovabile. Tra i dispositivi elettrochimici sviluppati per la scissione dell'acqua, quello a membrana a scambio protonico (PEM) oggi è uno dei più studiati.

In un sistema di elettrolisi PEM, l'assemblato membrana elettrodo (MEA) è il componente principale. Il MEA, in genere, è costituito da uno strato catalitico a base di iridio e/o rutenio per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER) all'anodo, di un coating catalitico a base di platino per la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) al catodo e da una membrana polimerica a scambio protonico, caratterizzata da acido perfluorosulfonico (Nafion® o Aquivion®). La struttura finale di quest'assemblato è fortemente dipendente dal processo di coating impiegato e dalle proprietà chimico fisiche della dispersione catalitica utilizzata.

Gli alti costi dei materiali nobili utilizzati come catalizzatori ("critical raw materials", CRM) e i rischi di approvvigionamento dovuti alla scarsità e alle problematiche ambientali rappresentano uno degli svantaggi da superare per ridurre i costi della tecnologia PEM.

La LA3.5 (M13 - M24) si propone di sviluppare gli assemblati membrana elettrodo (MEAs), con i catalizzatori sviluppati nella LA3.4 (M1 - M12) a base di catalizzatori di metalli non nobili (CRM free) o con ridotto carico di metalli nobili, ed effettuare i test elettrochimici.

Nel primo periodo l'attività ha riguardato la formatura e l'ottimizzazione della composizione degli inchiostri costituiti di catalizzatori e ionomero. Nella fase successiva sono stati effettuati i test elettrochimici in cella singola di elettrolisi.

In seguito allo sviluppo dei MEAs, mediante deposizione spray per mezzo di un sistema automatizzato, sono state studiate in cella singola le proprietà elettrochimiche a differenti temperature (da ambiente a 90°C) tramite curve di polarizzazione e spettroscopia d'impedenza (AC). Lo scopo è stato quello di valutare le performance dei catalizzatori che operano all'interno di un MEA.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Preparazione dei MEA (*Membrane Electrode Assembly*)

2.1.1 Materiali e metodo

Come detto precedentemente, un MEA è costituito da due elettrodi (anodo e catodo) ed una membrana. Nel caso specifico la membrana è a scambio protonico (elettrolisi PEM) ed è su entrambi i lati di questa che sono stati depositati i catalizzatori.

Il primo step della procedura di sviluppo dell'assemblato membrana-elettrodo è la preparativa dell'inchiostro a base del catalizzatore e dello ionomero che verrà successivamente depositato sulla membrana.

Gli inchiostri catalitici generalmente contengono un catalizzatore, un solvente (comunemente etanolo o isopropanolo), acqua e lo ionomero. Lo studio ha previsto la miscelazione dei reagenti in modo tale da ottenere una dispersione omogenea, variando i rapporti tra i componenti, che abbia le stesse proprietà in ogni punto.

La cavitazione ultrasonica è uno dei metodi più comuni per l'ottenimento di un inchiostro ottimale, secondo cui la dispersione viene miscelata grazie alla vibrazione generata dalle onde ultrasoniche. Questa metodica consente di ridurre le dimensioni degli agglomerati.

Una dispersione costituita dal 90 % in peso di catalizzatore e dal 10 % in peso di ionomero (soluzione Aquivion® al 6% in peso) in acqua deionizzata e alcool etilico assoluto (Carlo Erba) è stata preparata mediante miscelazione ad ultrasuoni per lo studio dell'anodo. Per l'analisi del catodo è stato invece sviluppato un inchiostro caratterizzato dal 72 % in peso di catalizzatore e dal 28 % in peso dello stesso ionomero, utilizzando la medesima metodica.

La miscelazione ad ultrasuoni è stata eseguita utilizzando un processore ad ultrasuoni che è un dispositivo efficace per omogeneizzare, disperdere, emulsionare, disagglomerare, e sospendere le particelle nel solvente. L'utilizzo del sonotrodo adatto consente la trasmissione degli ultrasuoni direttamente sulla soluzione, al contrario del bagno ad ultrasuoni che la trasmette prima al bagno e successivamente al campione. Il modello utilizzato per i nostri studi è stato il Hielscher Ultrasonics UP200St (Figura 1) per 20 secondi con una bassa frequenza di sonicazione.



Figura 1. Sonotrodo Hielscher Ultrasonics UP200St

Gli strati di catalizzatore su entrambi i lati della membrana sono stati realizzati mediante tecnica di deposizione spray, utilizzando un sistema automatizzato riportato in Figura 2 (modello ExactaCoat, SonoTek), caratterizzato da un ugello ad ultrasuoni che consente la nebulizzazione dell'inchiostro a base del catalizzatore ed è in grado di fornire rivestimenti altamente omogenei e sottili con elevata precisione. L'ugello a ultrasuoni utilizza onde sonore ad alta frequenza per creare una nebbia fine di goccioline uniformi della dimensione dei micron, come riportato in Figura 3, consentendo modelli di spruzzo controllabili e riproducibili.



Figura 2. Modello ExactaCoat (SonoTek)

Le dispersioni ottenute per l'anodo e per il catodo sono state spruzzate rispettivamente su entrambi i lati della membrana posta su una piastra metallica riscaldante a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ presente all'interno dello spray coater. In seguito alla deposizione su entrambi i lati della membrana (CCMs) come raffigurato in Figura 3, si è proceduto allo sviluppo dei MEAs con area geometrica di 5 cm^2 mediante una procedura di pressatura a caldo

a 190 °C ad una forza di 6 kN per 2 minuti al fine di favorire l'adesione degli strati catalitici alla membrana e del supporto dal lato del catodo costituito da un tessuto di carbonio (Gas Diffusion Layer High Temperature GDL HT, spessore 300 µm) che permette la diffusione dell'idrogeno prodotto.

L'elettrodo anodico invece è stato realizzato facendo aderire, senza la necessità di una pressatura, una rete in fibra di titanio spessa 300 µm, caratterizzata da circa il 70% di porosità (Bekaert, Pt coated by one side 0.2 µm, Porous Transport Layer, PTL) per facilitare il passaggio dell'ossigeno prodotto.

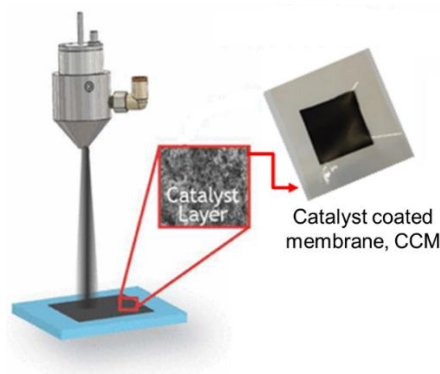


Figura 3. Schema di deposizione su membrana (CCM)

La membrana utilizzata per la preparazione di tutti i MEAs è una membrana polimerica Aquivion® (SOLVAY) dallo spessore di 50 µm ottenuta per estrusione. Poiché tale membrana viene fornita in forma salificata e senza particolari precauzioni di conservazione, è stata necessaria una preventiva purificazione che ha consentito l'eliminazione delle sostanze inquinanti organiche e la trasformazione in forma protonica, caratterizzata da elevata conducibilità. La procedura di purificazione delle membrane consiste quindi nei seguenti trattamenti:

- ebollizione 1 h in soluzione di H₂SO₄ 0.5 M e successivo raffreddamento a T ambiente
- lavaggi in acqua ultrapura a 80 °C e successivo raffreddamento a T ambiente

I MEAs sono stati preparati con catalizzatori catodici e anodici caratterizzati da un basso carico di CRM o privi di CRM. In Tabella 1 sono riportati in dettaglio i catalizzatori utilizzati per la preparazione dei diversi assemblati e i rispettivi carichi e i rapporti di concentrazione con lo ionomero.

Tabella 1. Design dei MEAs e carico dei catalizzatori

Test		ANODO	ANODO <small>Carico metallo</small> (mg·cm ⁻²)	Ionomero	MEMBRANA	CATODO	CATODO <small>Carico metallo</small> (mg·cm ⁻²)	Ionomero
1	Cella Standard	IrOx	2	10%	E98 05S	40 % Pt/C	0.5	23%
CRM basso carico								
2	Catodo	IrOx	2	10%	E98 05S	40 % Pt/C	0.2	23%
3	Anodo	IrRuOx/TinO _{2n-1} (30:70 at%)	0.4 Ir (0.93 Ti)	10%	E98 05S	40 % Pt/C	0.5	23%
non CRM								
4	Catodo	IrOx	2	10%	E98 05S	FeS/C	1	23%
5	Catodo	IrOx	2	10%	E98 05S	MoS ₂ /C	1	23%
6	Anodo	Ag/Tisub (30:70 at%)	13	10%	E98 05S	40 % Pt/C	0.5	23%

I carichi di metalli nobili rispettano i target di progetto: $\leq 0.4 \text{ mg}_{\text{IrRu}} \text{ cm}^{-2}$ per il catalizzatore di evoluzione ossigeno e $\leq 0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ per il catalizzatore di evoluzione idrogeno. Mentre invece per i catalizzatori non CRM i carichi risultano superiori sia per il catodo che per l'anodo: 13 mg cm^{-2} vs. $\leq 6 \text{ mg cm}^{-2}$ all'anodo e 1 mg cm^{-2} vs. $\leq 0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ al catodo). Questo aumento del carico è risultato necessario per avere una attività catalitica dei catalizzatori non CRM.

2.2 Caratterizzazioni elettrochimiche

Nel presente paragrafo sono stati riportati i risultati ottenuti dai test elettrochimici in cella singola effettuati sugli assemblati membrana elettrodo prodotti e riportati in Tabella 1.

Come già accennato nel paragrafo precedente, per le indagini relative allo studio del catalizzatore anodico è stato utilizzato un 40 % Pt/C (Alfa Aesar) con un carico di $0.5 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$, come catalizzatore catodico. Per lo studio, invece, del catalizzatore al catodo è stato utilizzato IrO_2 commerciale (Alfa Aesar), con un carico di $2 \text{ mg}_{\text{Ir}}/\text{cm}^2$, come catalizzatore anodico.

Le caratterizzazioni elettrochimiche comprendono: curve di polarizzazione, potenziale vs. densità di corrente, e analisi di spettroscopia di impedenza AC. Le curve di spettroscopia di impedenza AC (Diagrammi di Nyquist) consentono di ricavare il valore di resistenza in serie, R_s (intercetta a più alte frequenze sull'asse delle ascisse), il cui contributo è dovuto principalmente allo spessore della membrana utilizzata, e della resistenza al trasferimento di massa, R_p (intercetta a basse frequenze sull'asse delle ascisse) dipendente dall'attività catalitica. Di seguito si riportano i risultati ottenuti per i diversi MEAs. Tutte le misure sono state effettuate a P ambiente e a differenti temperature (da $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $90 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.2.1 MEA standard

Il primo test è stato effettuato su un MEA standard con un carico di catalizzatore pari a $0.5 \text{ mg}_{\text{Pt}} / \text{cm}^2$ al catodo e $2 \text{ mg}_{\text{Ir}} / \text{cm}^2$ all'anodo. Tale MEA servirà da confronto con gli altri MEAs contenenti basso carico di metalli nobili e i MEAs senza CRM.

Di seguito sono riportate le curve di polarizzazione, potenziale vs densità di corrente, (Figura 4) e i diagrammi di Niquist (Figura 5) ricavati in seguito alle analisi di spettroscopia di impedenza AC a 1.5 V e 1.8 V alle diverse temperature, da 30 a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dalle curve di polarizzazione si osserva come le prestazioni del MEA migliorino all'aumentare della temperatura. A $30 \text{ }^\circ\text{C}$, infatti, a 1.8 V la curva di polarizzazione mostra una densità di corrente pari a 1.6 A cm^{-2} , mentre a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ allo stesso valore di potenziale la densità di corrente è 3.4 A cm^{-2} .

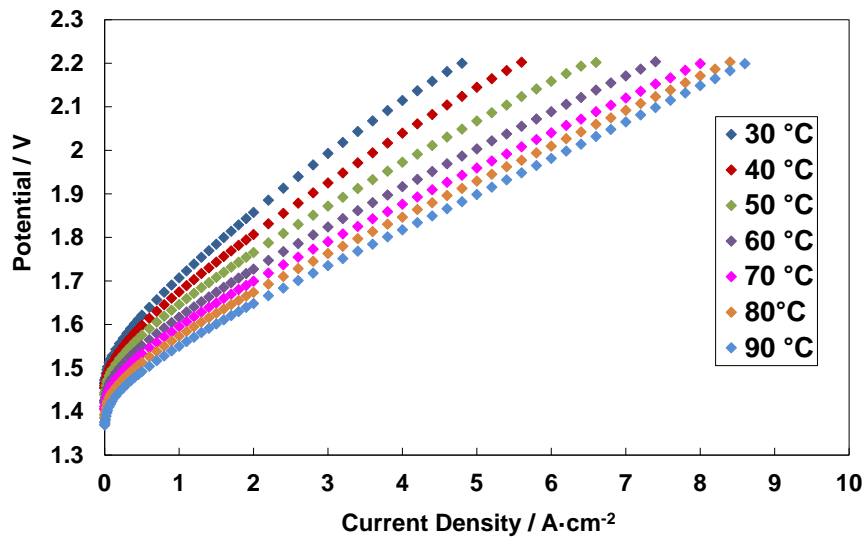


Figura 4. Curve di polarizzazione relative al MEA 1

Dai diagrammi di Niquist, riportati in Figura 5, si ottiene una resistenza in serie (R_s), dovuta alla resistenza della membrana pari a $60 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, per tutte le temperature, mentre la resistenza alla polarizzazione (R_p) diminuisce all'aumentare della temperatura per le analisi effettuate ad entrambi i potenziali, rispettivamente 1.5 V e 1.8 V . Tale effetto è dovuto ad un miglior trasferimento di massa all'aumentare della T .

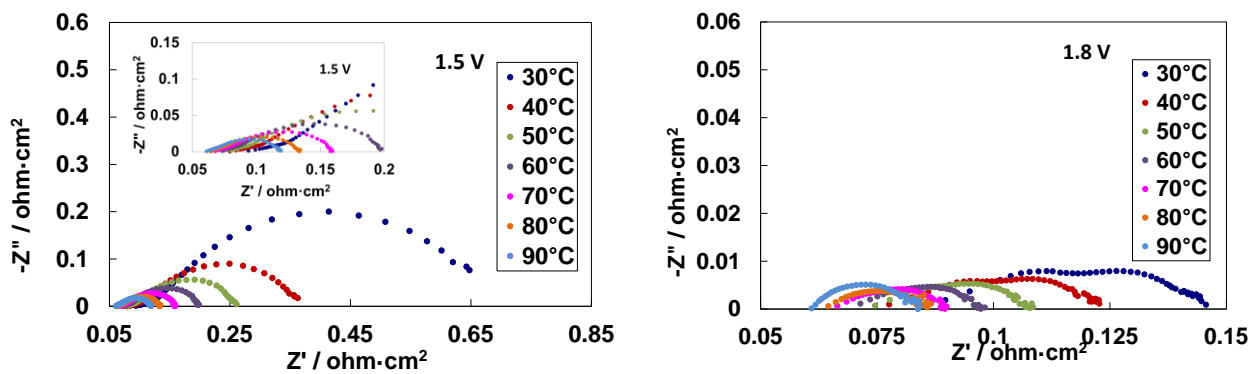


Figura 5. Diagrammi di Niquist relativi al MEA Standard

2.2.2 Studio dei MEAs contenenti basso carico di metalli nobili

Catodo

Per lo studio del catodo si è proceduto sviluppando un MEA avente lo stesso catalizzatore anodico della cella standard con lo stesso carico ($\text{IrO}_2 = 2 \text{ mg}_{\text{Ir}} / \text{cm}^2$) e utilizzando al catodo un catalizzatore a base di 40% Pt/C sintetizzato nei mesi M1-M12 (LA3.4, D3.8), con un carico più basso rispetto al Pt/C commerciale, pari a $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}} / \text{cm}^2$.

Le curve di polarizzazione riportate in Figura 6, mostrano lo stesso andamento ottenuto per la cella standard, le performances di cella aumentano all'aumentare della temperatura. Rispetto alla cella standard, utilizzando

al catodo un catalizzatore di sintesi con un carico nettamente più basso (0.2 vs. 0.5 mg/cm²), si ottengono risultati migliori. In questo caso a 30 °C, la curva di polarizzazione mostra una densità di corrente pari a 2.2 A cm⁻² a 1.8 V, mentre allo stesso valore di potenziale a 80 °C la densità di corrente è pari a 5 A cm⁻².

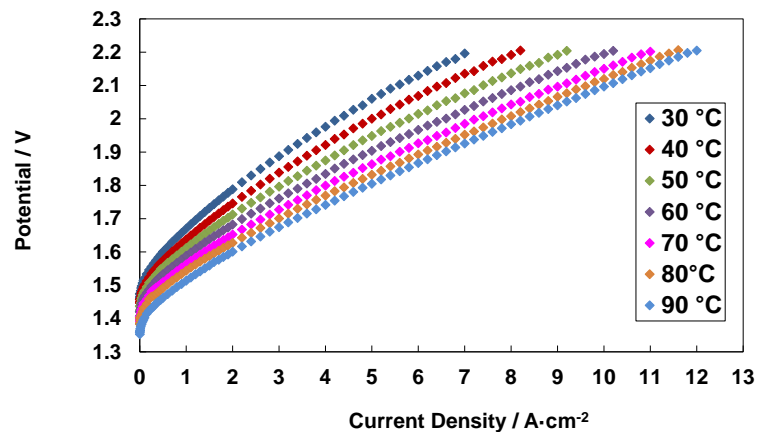


Figura 6. Curve di polarizzazione relative al MEA 2

Dalle misure di impedenza AC, i cui risultati sono riportati in Figura 7, si ricava una resistenza in serie leggermente migliore della cella standard, pari a 50 mohm cm², mentre la resistenza alla polarizzazione risulta avere lo stesso andamento, diminuendo all'aumentare della temperatura per entrambe le analisi fatte a 1.5 V e 1.8 V.

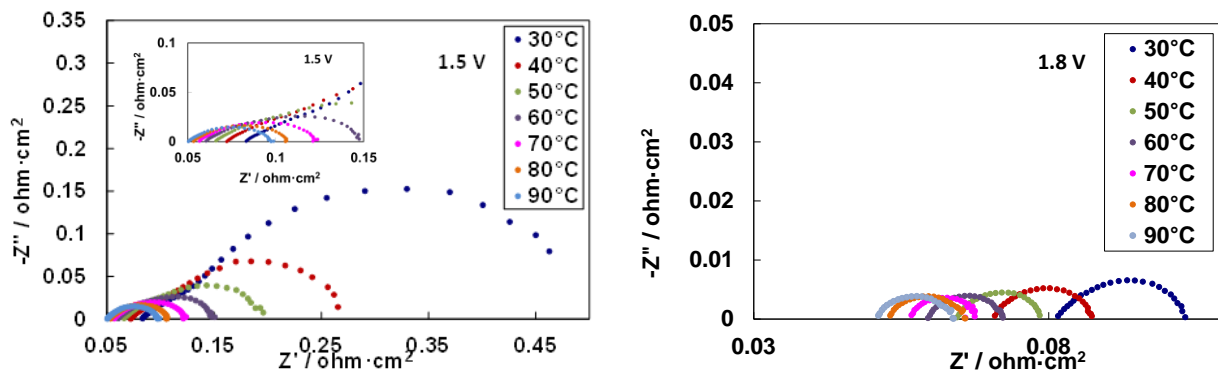


Figura 7. Diagrammi di Niquist relativi al MEA 2

Anodo

Per lo studio dell'anodo l'attività ha riguardato in primo luogo un test di durata in condizioni di lavoro di un supporto, sviluppato nella LA 3.4 (D3.8), a base di subossidi di titanio (Ti_nO_{2n-1}). Tale studio si è reso necessario per verificarne la stabilità prima dell'utilizzo come disperdente della fase nano strutturata a base di IrRu-ossido dell'anodo. È stato quindi assemblato un MEA avente all'anodo solo subossidi di titanio (1 mg_{Ti}

/cm²) e al catodo lo stesso catalizzatore della cella standard con un carico di 0.5 mg_{Pt}/cm² del 40% Pt/C. Di seguito la stabilità effettuata a 1 A cm⁻² e a 80 °C per 200 h (Figura 8); come si osserva i subossidi di sintesi presentano una adeguata stabilità e sono stati quindi utilizzati per i test di valutazione dei catalizzatori anodici, sia per quelli a basso carico di metallo nobile sia per i CRM free.

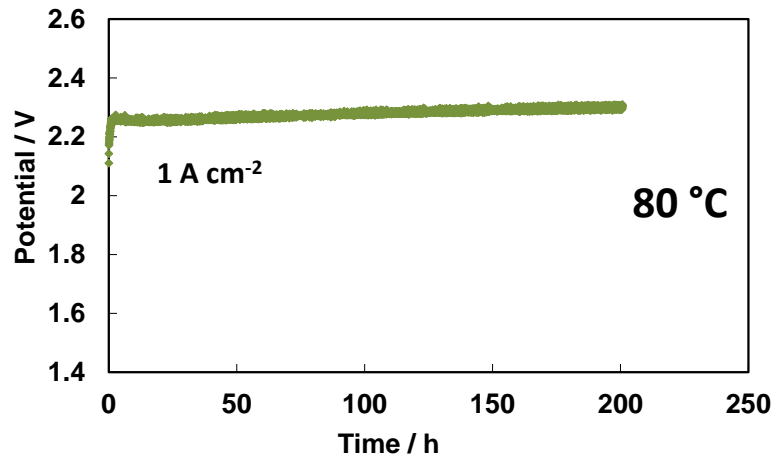


Figura 8. Test di stabilità dei subossidi di titanio a 80°C e 1 A cm⁻²

L'attività è proseguita con lo studio in cella singola di un MEA avente al catodo il 40 % Pt/C commerciale (0.5 mg_{Pt}/ cm²) e utilizzando all'anodo un catalizzatore di IrRuO_x supportato con subossidi di titanio in rapporto 30:70 %at, sintetizzato nei mesi M1-M12 (LA3.5, D3.8), il cui carico è riportato in dettaglio in Tabella 1.

Le curve di polarizzazione ottenute per questo MEA, riportate in Figura 9, mostrano un aumento delle performances all'aumentare della temperatura. Rispetto alla cella standard, utilizzando all'anodo un catalizzatore di sintesi a base di IrRuO_x supportato da subossidi di titanio in maggiore percentuale, si ottengono prestazioni leggermente più basse. In questo caso a 30 °C, la curva di polarizzazione mostra una densità di corrente pari a 1 A cm⁻² a 1.8 V, mentre a 80 °C, allo stesso valore di potenziale, la densità di corrente è pari a 3.1 A cm⁻².

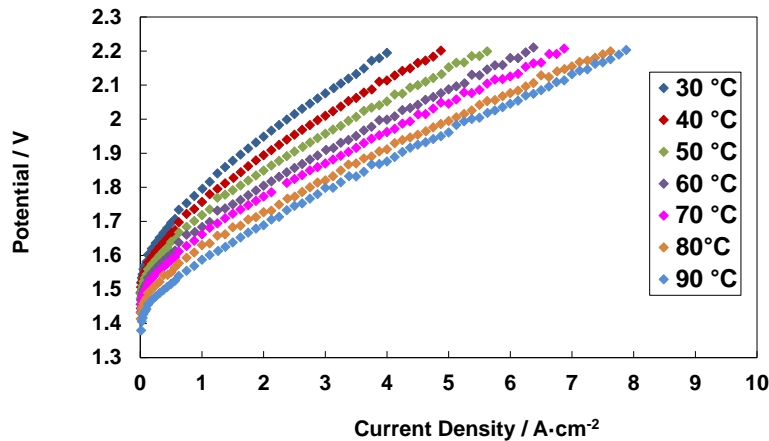


Figura 9. Curve di polarizzazione relative al MEA 3

Dai diagrammi di Niquist riportati in Figura 10, si ottiene una resistenza in serie leggermente più alta della cella standard, pari a 70 mohm cm^2 , mentre la resistenza alla polarizzazione mostra lo stesso andamento, diminuendo all'aumentare della temperatura per entrambe le analisi a 1.5 V e 1.8 V.

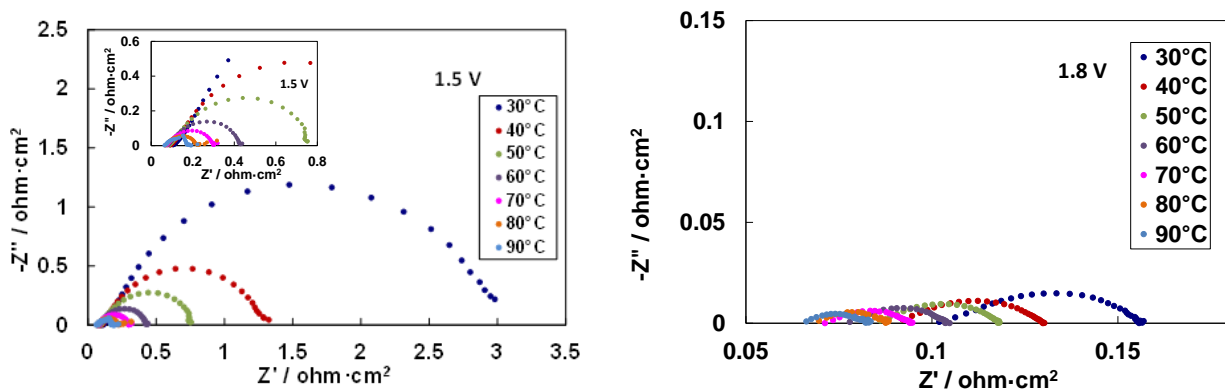


Figura 10. Diagrammi di Niquist relativi al MEA 3

2.2.3 Studio dei MEAs contenenti catalizzatori CRM free

Catodo

Dopo aver testato MEAs con basso carico di metalli nobili, si è proseguito con l'analisi dei catalizzatori caratterizzati da materiali non presenti nella lista dei materiali critici.

Per lo studio del catodo si è proceduto sviluppando un MEA avente lo stesso catalizzatore anodico della cella standard (IrO_2) con un carico di $2 \text{ mg}_{\text{Ir}} / \text{cm}^2$ e utilizzando al catodo un catalizzatore di sintesi caratterizzato da solfuro di ferro (II) supportato su carbone (Ketjenblack), il cui carico è stato pari a $1 \text{ mg}_{\text{FeS}} / \text{cm}^2$.

I risultati ottenuti per questo assemblato membrana – elettrodo dimostrano le scarse performance di questo catalizzatore catodico (Figure 11 e 12). Sia dalle curve di polarizzazione sia dalle analisi di impedenza AC è

possibile notare come i valori di densità di corrente e di resistenza (R_s e R_p) si discostino in maniera evidente da quelli ottenuti con la cella standard.

In Figura 11 e 12 sono riportati rispettivamente le curve di polarizzazione e i diagrammi di Niquist a 1.8 V e a 2 V. Le analisi di spettroscopia di impedenza sono state effettuati a valori di potenziali differenti rispetto a quelli per lo studio dei MEAs contenenti bassi carichi di metalli nobili, in quanto con i catalizzatori costituiti da materiali non critici l'attivazione della reazione avviene a valori di potenziali più alti, circa 1.8 V.

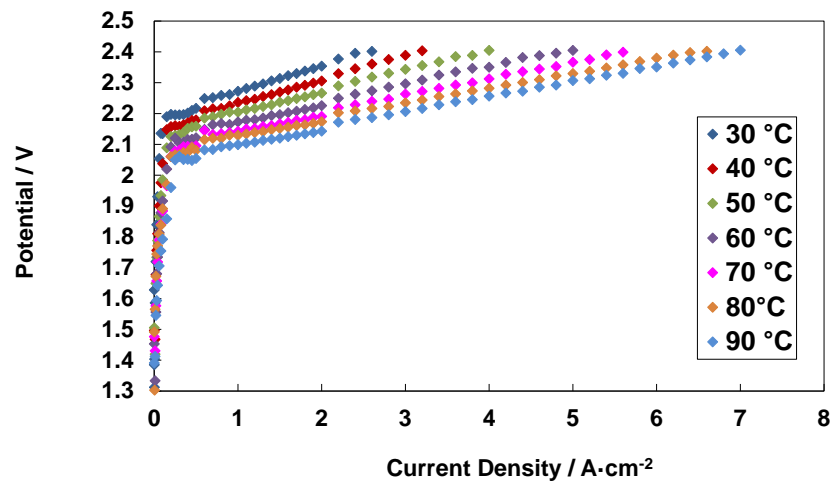


Figura 11. Curve di polarizzazione relative al MEA 4

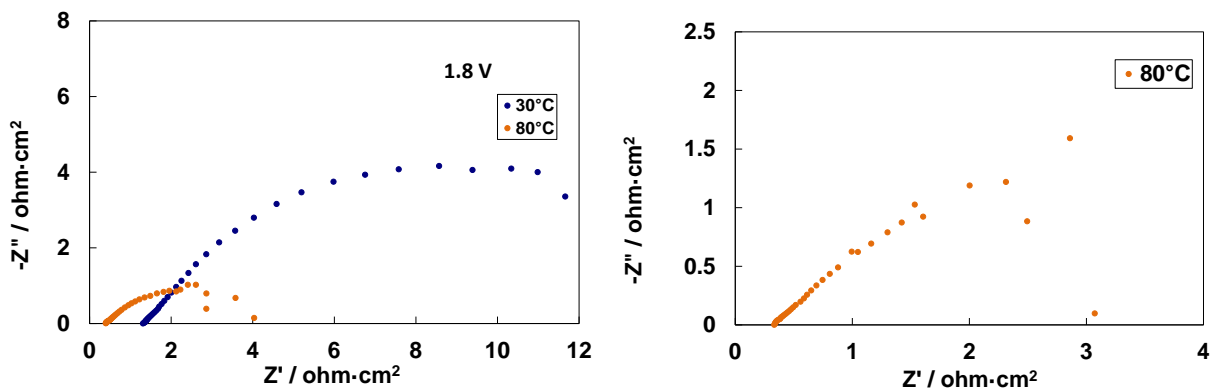


Figura 12. Diagrammi di Niquist relativi al MEA 4

Non avendo ottenuto i risultati attesi, l'attività è proseguita con lo studio di un altro catalizzatore di sintesi sviluppato in questo secondo anno, costituito da solfuro di molibdeno (IV) supportato su carbone (black pearls), il cui carico è pari a $1 \text{ mg}_{\text{MoS}_2} / \text{cm}^2$. All'anodo è presente lo stesso catalizzatore della cella standard con lo stesso carico ($\text{IrO}_2 = 2 \text{ mg}_{\text{Ir}} / \text{cm}^2$).

Come mostrato dalle curve di polarizzazione, riportate in Figura 13, le performances aumentano all'aumentare della temperatura. Com'è possibile notare dal grafico, e come anche detto precedentemente, la regione di attivazione della reazione di elettrolisi dell'acqua, quando si usano catalizzatori non nobili, è spostata verso valori di potenziali più alti. In questo caso a 30 °C, la curva di polarizzazione evidenzia una

densità di corrente pari a 1.5 A cm^{-2} a 2.4 V , mentre allo stesso valore di potenziale a 80 °C la densità di corrente è pari a 4.2 A cm^{-2} .

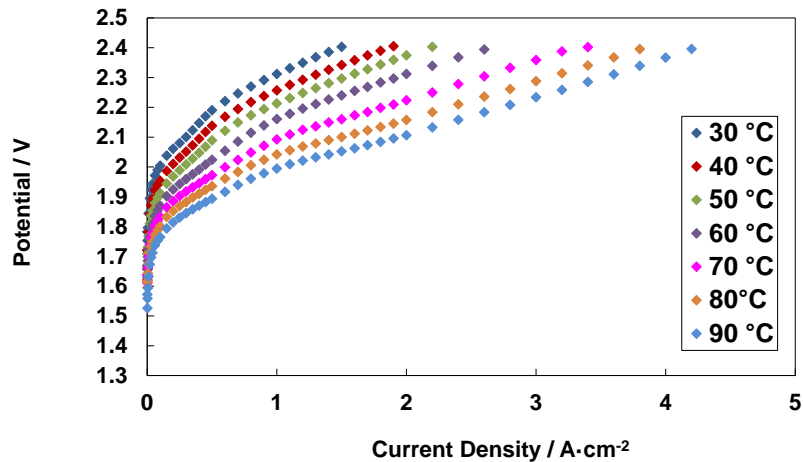


Figura 13. Curve di polarizzazione relative al MEA 5

Dai diagrammi di Niquist riportati in Figura 14, si ottiene una resistenza in serie leggermente più alta della cella standard, pari a 70 mohm cm^2 .

La resistenza alla polarizzazione che rappresenta la capacità che i reagenti hanno di raggiungere la superficie dell'elettrodo, in questo MEA assume valori alti, confermando le modeste performance del catalizzatore sintetizzato. Anche in questo caso le curve rilevano una R_p che diminuisce all'aumentare della temperatura per entrambe le analisi a 1.8 V e 2 V .

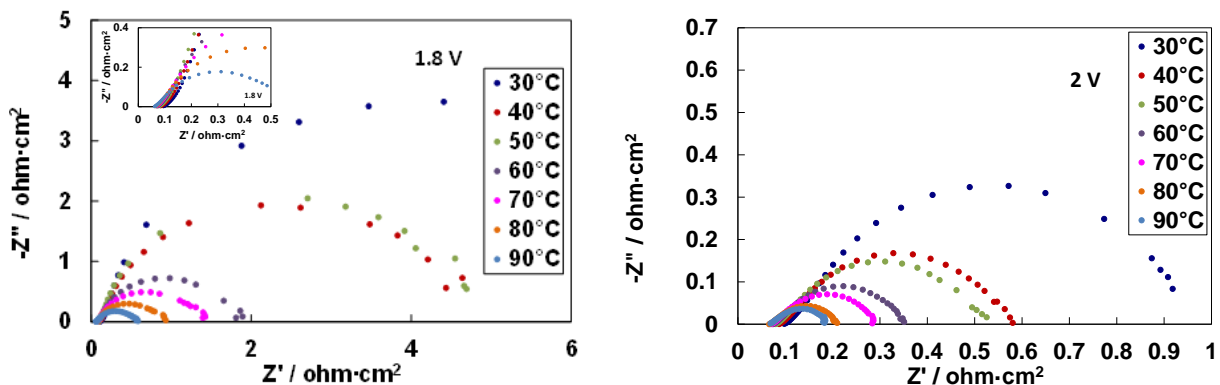


Figura 14. Diagrammi di Niquist relativi al MEA 5

Anodo

Per lo studio dell'anodo si è proceduto sviluppando un MEA avente lo stesso catalizzatore catodico della cella standard con carico pari a $0.5 \text{ mg}_{\text{Pt}} / \text{cm}^2$ e utilizzando all'anodo un catalizzatore di sintesi caratterizzato da argento supportato da subossidi di titanio in rapporto 30:70 %at, anch'esso sintetizzato nei mesi M1-M12 (LA3.4, D3.8), il cui carico è riportato in dettaglio in Tabella 1.

Le curve di polarizzazione ottenute per questo MEA, riportate in Figura 15, come in tutti i grafici mostrano un aumento delle performances all'aumentare della temperatura. Rispetto alla cella standard, si ottengono prestazioni molto più basse, minori anche delle prestazioni ottenute utilizzando al catodo il solfuro di molibdeno. A 30 °C, infatti, la curva di polarizzazione mostra una densità di corrente pari a 0.5 A cm⁻² a 2.4 V, mentre a 80 °C, allo stesso valore di potenziale, la densità di corrente è pari a 1.4 A cm⁻².

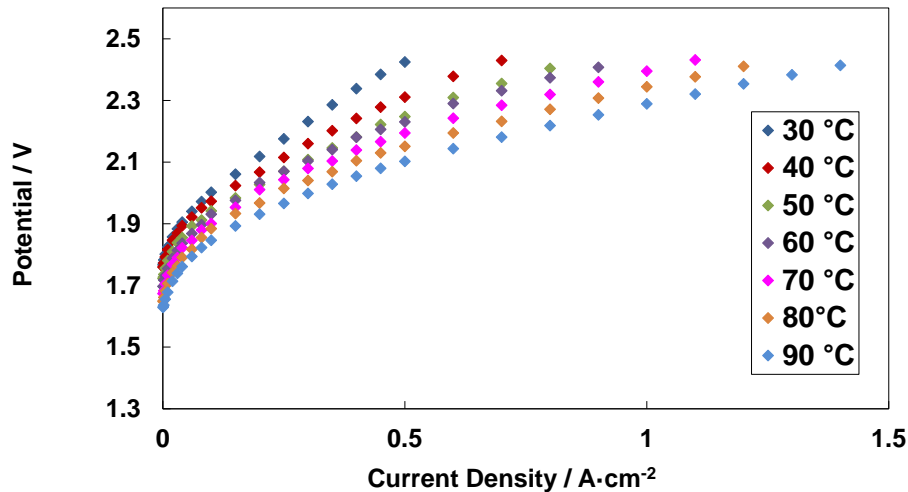


Figura 15. Curve di polarizzazione relative al MEA 6

Dalle misure di impedenza AC, i cui risultati sono mostrati in Figura 16, si ricava una resistenza in serie molto più alta rispetto alla cella standard e a tutte le altre celle testate elettrochimicamente, pari a 235 mohm cm². La resistenza alla polarizzazione a 1.8 V e 2 V assume valori molto alti, confermando prestazioni mediocri per il catalizzatore sintetizzato.

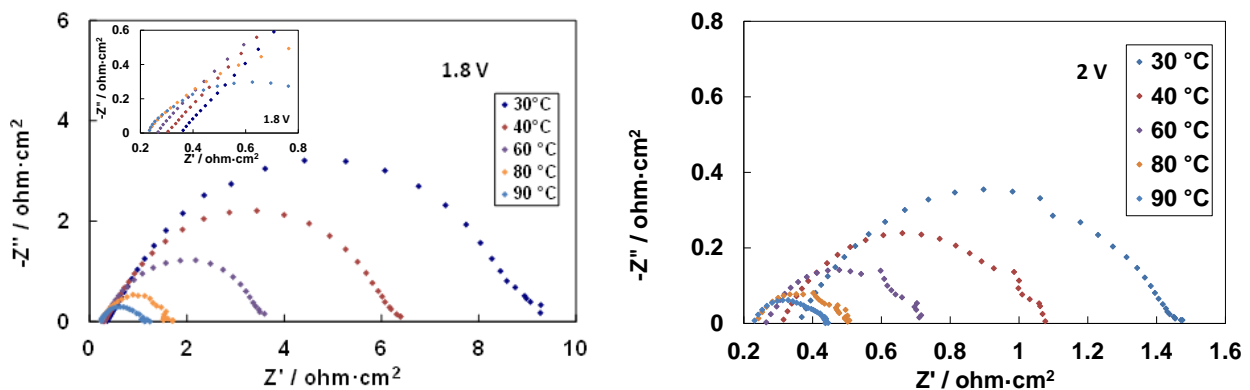


Figura 16. Diagrammi di Nquist relativi al MEA 6

2.2.4 Confronti

Di seguito, in Figura 17, sono riportati i confronti delle curve di polarizzazione, a 80°C e a pressione ambiente, per tutti i MEAs sviluppati.

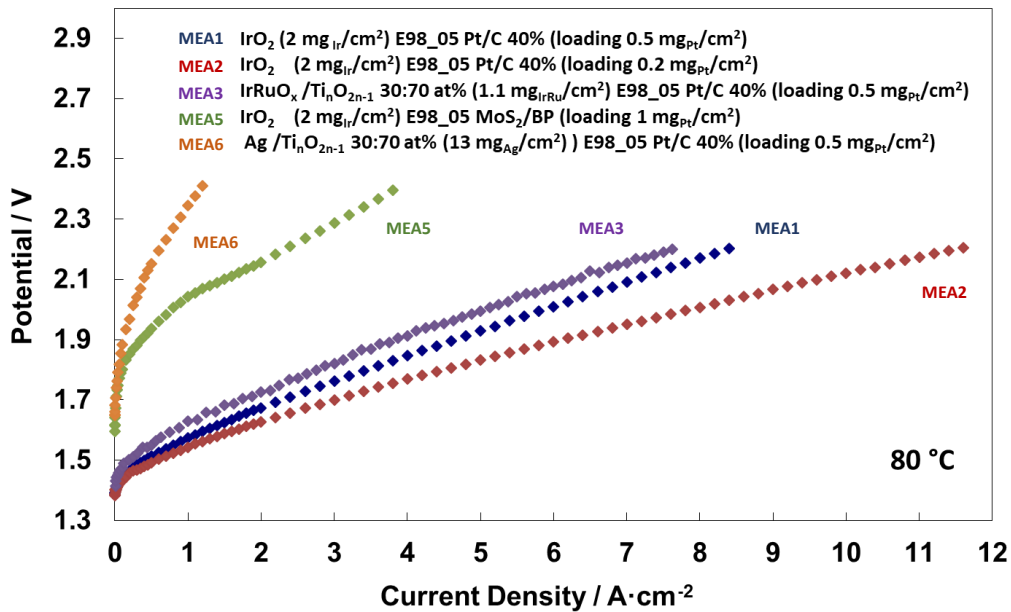


Figura 17. Confronti curve di polarizzazione dei MEAs a 80°C

Come si osserva, il MEA2 caratterizzato da un basso carico di Pt/C (catalizzatore di sintesi) al catodo risulta avere i migliori risultati, con densità di corrente pari a 5 A cm⁻² a 1.8 V. Il MEA3, contenente IrRuO_x all'anodo, lavora, invece, a parità di potenziale a valori di corrente più bassi (2.75 A cm⁻² a 1.8 V). Con entrambi i MEAs contenenti un basso carico di metalli nobili vengono quindi raggiunti i target di progetto (*densità di correnti superiori 2 A cm⁻² a 1.8 V in cella singola ad 80-90°C*).

Per i MEAs i cui catalizzatori sono costituiti da materiali non critici, le prestazioni di cella sono nettamente più basse. Per il MEA5 e il MEA6 a 2 V si osservano rispettivamente densità di corrente pari a 0.8 e 0.25 A cm⁻² a 80 °C. Mentre a 90 °C, le densità di corrente raggiungono 1 A cm⁻² con il MEA5 e 0.35 A cm⁻² con il MEA6. In questo caso i target di progetto (*densità di correnti pari a 0.8 A cm⁻² a tensioni ≤ 1.8 - 2 V in cella singola ad 80-90°C*) risultano raggiunti solo con il catalizzatore non CRM per la reazione di evoluzione di idrogeno. Mentre nel caso del catalizzatore non CRM anodico risultano ancora necessarie ottimizzazioni nel processo di sintesi e integrazione con il supporto.

Piattaforma IEMAP

Sono stati inseriti nella piattaforma per la raccolta dati diversi dati relativi sia alla deposizione fatta mediante il processo automatizzato Spray Coater modello ExactaCoat della SonoTek che per le caratterizzazioni elettrochimiche effettuate in cella singola di elettrolisi PEM.

Nello specifico sono stati inseriti i dati per:

- La deposizione automatizzata dell'anodo mediante Spray Coater
- La deposizione automatizzata del catodo mediante Spray Coater
- Le caratterizzazioni elettrochimiche di un MEA avente un basso carico al catodo
- Le caratterizzazioni elettrochimiche di un MEA avente un catodo CRM free

3 Rischi e misure di mitigazione

L'utilizzo di materiali non critici e la riduzione dei CRM possono influenzare le prestazioni, portando ad una bassa efficienza del processo e scarsa stabilità degli elettrocatalizzatori. Per quanto riguarda il controllo dei rischi associati al processo di elettrolisi dell'acqua di tipo PEM, si sta lavorando al fine di potenziare le azioni atte a ridurre le minacce e i punti critici legati allo sviluppo di tale tecnologia.

Per la costruzione degli assemblati membrana – elettrodo i rischi più rilevanti sono legati alle proprietà chimico fisiche e morfologiche dei catalizzatori sintetizzati e alla formatura di inchiostri ottimizzati, dove il materiale catalitico risulta ben disperso e facilmente depositabile sulla superficie della membrana.

Una cattiva deposizione può portare scarse prestazioni, efficienza mediocre e bassa stabilità degli elettrolizzatori. Per i MEAs caratterizzati da bassi carichi di CRM il rischio più alto è quello di ottenere basse prestazioni in durata dovendo ridurre notevolmente i carichi, mentre per i materiali non critici i rischi maggiori sono dovuti alle scarse performance non ancora paragonabili a quelle dei metalli nobili.

Per diminuire i rischi legati alla formatura degli inchiostri, i quali devono essere ottimizzati in funzione della morfologia del catalizzatore e del peso equivalente dello ionomero, si utilizza in fase di sviluppo un potente omogeneizzatore ad ultrasuoni, che, oltre a ottimizzare la dispersione, riduce notevolmente la tempistica di preparazione. Inoltre, al fine di mitigare i rischi legati alla cattiva deposizione del catalizzatore sulla membrana, in termini di uniformità e omogeneità, si fa ricorso ad un sistema totalmente automatizzato.

4 Conclusioni

L'elettrolisi dell'acqua con membrana a scambio protonico (PEM) è un processo che utilizza generalmente carichi elevati di catalizzatori di metalli nobili, come iridio, rutenio e platino, al fine di garantire livelli elevati di prestazioni e durata. Tuttavia è anche necessario ridurre i costi di tale tecnologia, derivanti soprattutto dall'utilizzo di questi materiali. Lo studio portato avanti questo secondo anno ha riguardato lo sviluppo di inchiostri ottimizzati in base alle caratteristiche del catalizzatore e dello ionomero allo scopo di aumentare l'interfaccia di reazione e migliorare la procedura di coating sulla membrana. La deposizione è stata effettuata mediante un sistema automatizzato, spray coater Exactacoat (SonoTek), che ha consentito la deposizione di catalizzatori costituiti da un basso carico di metalli nobili e catalizzatori costituiti da materiali non critici sviluppati nel primo anno di attività. Le proprietà elettrochimiche sono state valutate in cella singola a

differenti temperature (da ambiente a 90 °C) tramite curve di polarizzazione in modalità galvanostatica e misure di spettroscopia di impedenza. Con entrambi i MEAs contenenti un basso carico di metalli nobili sono stati raggiunti i target di progetto (*densità di correnti superiori 2 A cm⁻² a 1.8 V in cella singola ad 80-90°C*), ottenendo a 80°C, 5 A cm⁻² a 1.8 V con il MEA caratterizzato da un basso carico di Pt/C (catalizzatore di sintesi) e 2.75 A cm⁻² a 1.8 V con il MEA, contenente IrRuO_x di sintesi all'anodo. Con i MEA contenente non CRM i target di progetto (*densità di correnti pari a 0.8 A cm⁻² a tensioni ≤ 1.8 - 2 V in cella singola ad 80-90°C*) risultano raggiunti solo con il catalizzatore non CRM per la reazione di evoluzione di idrogeno, ottenendo 0.8 A cm⁻² a 2 V e 80 °C. Mentre nel caso del catalizzatore non CRM anodico risultano ancora necessarie ottimizzazioni nel processo di sintesi e integrazione con il supporto per poter raggiungere i target prestabiliti. Sono stati inseriti nella piattaforma per la raccolta dati diversi dati relativi sia alla deposizione fatta mediante il processo automatizzato Spray Coater modello ExactaCoat della SonoTek che per le caratterizzazioni elettrochimiche effettuate in cella singola di elettrolisi PEM. L'attività continuerà nei mesi M25 - 36 del progetto con la LA3.6 con i test di stabilità sui MEAs ottimizzati e caratterizzati durante questi mesi.