

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

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

D3.10 - Validazione prestazioni e stabilità dei MEA in celle di elettrolisi PEM

S. Siracusano, F. Giacobello, V. Cicciò, M. Mancuso, A. Muscolino,
G. Monforte, M. Bottari, N. Briguglio, A. Aricò

D3.10 - Validazione prestazioni e stabilità dei MEA in celle di elettrolisi PEM

S. Siracusano, F. Giacobello, V. Ciccio, M. Mancuso, A. Muscolino, G. Monforte, M. Bottari, N. Briguglio, A. Aricò

Dicembre 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 - III 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 3.6: Valutazione delle prestazioni e della durata dell'elettrolizzatore PEM

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Stefania Siracusano (CNR-ITA E)

Indice

SOMMARIO.....	4
1. INTRODUZIONE	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 PREPARAZIONE DEI MEAS	5
2.2 CRM LOW LOADING: TEST DI STABILITÀ	5
2.2.1 MEA standard	5
2.2.2 Catodo	6
2.2.3 Anodo	6
2.2.4 Confronti.....	7
2.3 CRM FREE: TEST DI STABILITÀ	8
2.3.1 Catodo	8
2.3.2 Anodo	8
2.3.3 Confronti.....	9
2.4 CARATTERIZZAZIONI EX-SITU	9
2.5 PIATTAFORMA IEMAP	11
3 RISCHI E MISURE DI MITIGAZIONE.....	11
4 CONCLUSIONI.....	11

Sommario

Le attività descritte in questo report riguardano i test elettrochimici di stabilità galvanostatica su assemblati membrana – elettrodo (MEAs) effettuati in cella singola di elettrolisi PEM a 80 °C e di caratterizzazione ex-situ successive alle prove di durata tramite XRD e TEM per il MEA che ha mostrato le maggiori degradazioni. Le caratterizzazioni post analisi sono state effettuate in modo da esaminare le eventuali variazioni di struttura, dimensioni dei cristalliti e delle particelle, la morfologia, la dispersione delle particelle sul supporto, al fine di determinarne l'attività catalitica e stabilità del processo complessivo in elettrolizzatori di tipo PEM. I MEAs utilizzati per questi test sono stati sviluppati nel corso del secondo anno di attività (LA3.5, D3.9), mediante un processo di deposizione spray di inchiostri a base di catalizzatori precedentemente sintetizzati invece nel primo anno di attività dello stesso progetto (LA3.4, D3.8).

1. Introduzione

Con l'incremento del riscaldamento globale e dell'inquinamento, lo sviluppo di fonti di energia rinnovabile sta diventando sempre più cruciale. Tra i metodi di produzione energetica, uno dei più promettenti in termini di affidabilità e sostenibilità è la produzione di idrogeno tramite elettrolisi dell'acqua, sfruttando fonti di energia verde come il fotovoltaico e l'eolico. Questo vettore energetico sta ricevendo una crescente attenzione da parte della società e delle organizzazioni internazionali, poiché può contribuire alla riduzione delle emissioni di gas serra e offrire una soluzione per l'accumulo di energia rinnovabile. Tra i dispositivi elettrochimici per la scissione dell'acqua, quello a membrana a scambio protonico (PEM) è attualmente uno dei più studiati.

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 LA3.6 (M25-M42) si propone di caratterizzare in termini di stabilità elettrochimica gli assemblati membrana elettrodo (MEAs) sviluppati mediante un processo di deposizione spray di inchiostri (LA3.5, D3.9) a base di catalizzatori sviluppati nel corso del primo anno di attività (LA3.4, D3.8).

Nel primo periodo l'attività ha riguardato la caratterizzazione elettrochimica mediante test di durata galvanostatica di tutti i MEAs sviluppati. Lo scopo è stato quello di valutare le performance dei catalizzatori che operano all'interno di un MEA. Nella fase successiva sono stati effettuati i test di caratterizzazione ex-situ dopo i test di durata sul MEA che ha riportato le performance più basse, tramite XRD e TEM, in modo da esaminare le eventuali variazioni di struttura, dimensioni dei cristalliti e delle particelle, la morfologia, la dispersione delle particelle sul supporto, al fine di determinarne l'attività catalitica e stabilità del processo complessivo in elettrolizzatori PEM.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Preparazione dei MEAs

Come riportato nel D3.9 (LA3.5, M13-M24) i MEAs sono stati preparati con catalizzatori catodici e anodici sviluppati nei M1-M12 (LA3.4, D3.8) e 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, i rispettivi carichi e i rapporti di concentrazione con lo ionomero.

Tabella 1. Design dei MEAs e carico dei catalizzatori

Test		ANODE	ANODE Metal Loading (mg·cm ⁻²)	Ionomer	MEMBRANE	CAHODE	CATHODE Metal Loading (mg·cm ⁻²)	Ionomer
1	Standard Cell	IrOx	2	10%	E98 05S	40 % Pt/C	0.5	23%
CRM Low Loading								
2	Cathode	IrOx	2	10%	E98 05S	40 % Pt/C	0.2	23%
3	Anode	IrRuOx/Ti _{0.2} O _{2n-1} (30:70 at%)	0.4 Ir (0.93 Ti)	10%	E98 05S	40 % Pt/C	0.5	23%
CRM Free								
4	Cathode	IrOx	2	10%	E98 05S	MoS ₂ /C	1	23%
5	Anode	Ag/Tisub (30:70 at%)	3.3 Ag (0.7 Ti)	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 migliore attività catalitica dei catalizzatori non CRM.

2.2 CRM Low loading: Test di stabilità

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 (carichi considerati standard per celle di elettrolisi PEM). Tale MEA servirà da confronto con gli altri MEAs contenenti basso carico di metalli nobili. In Figura 1 è riportata la curva di durata galvanostatica effettuata a 2 A cm^{-2} a 80°C per 500 h circa. La curva risulta abbastanza stabile con un valore di velocità di degradazione calcolato mediante la sottrazione del valore di potenziale alle 500 h meno il valore di potenziale letto, ad inizio test, diviso le ore lavorate. La velocità di degradazione per il MEA standard risulta pari a $13.6 \mu\text{V/h}$.

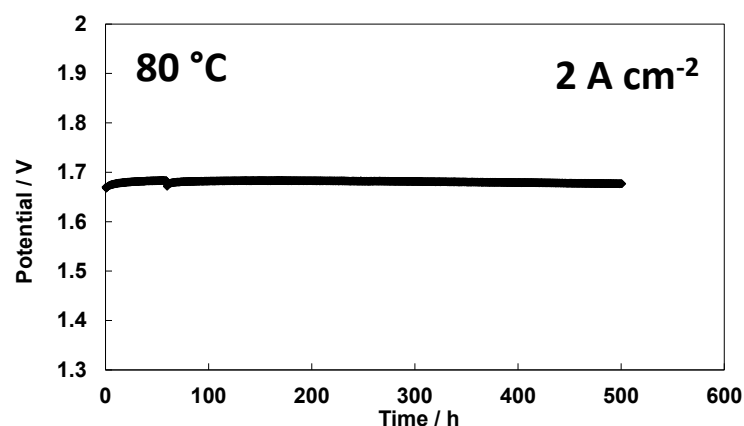


Figura 1. Test di durata per il MEA standard 1

2.2.2 Catodo

Per lo studio del catodo si è proceduto sviluppando un MEA avente stesso catalizzatore con lo stesso carico ($\text{IrO}_2 = 2 \text{ mg}_{\text{Ir}} / \text{cm}^2$) anodico della cella standard 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 $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}} / \text{cm}^2$. La curva di durata galvanostatica effettuata a 2 A cm^{-2} a 80°C per 500 h circa è riportata in Figura 2. La velocità di degradazione per il MEA 2 risulta pari a $0.14 \mu\text{V/h}$. Quindi una degradazione nettamente inferiore a quella del MEA standard.

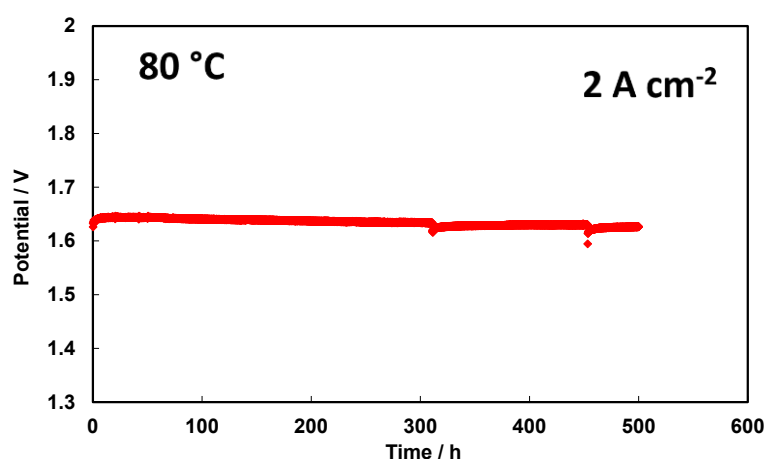


Figura 2. Test di durata per il MEA 2

2.2.3 Anodo

L'attività è proseguita con lo studio dell'anodo in cella singola di un MEA avente al catodo il 40 % Pt/C commerciale ($0.5 \text{ mg}_{\text{Pt}} / \text{cm}^2$) 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. La curva di durata galvanostatica effettuata a 2 A cm^{-2} a 80°C per 500 h circa, riportata in Figura 3, ha mostrato una elevata velocità di degradazione per il MEA 3 pari a $210 \mu\text{V/h}$ per tutta la durata del test.

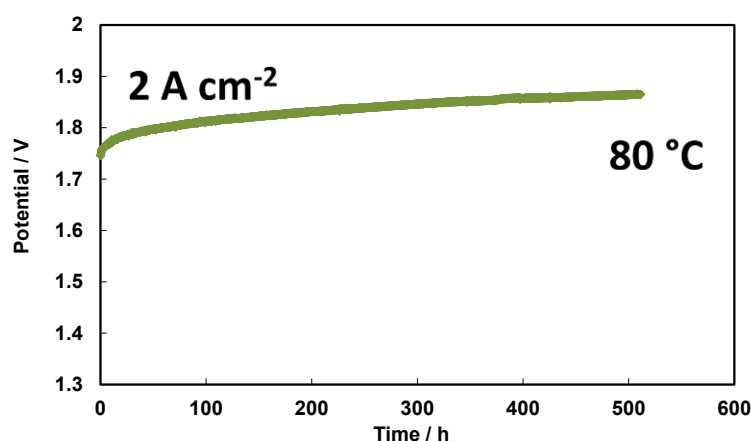


Figura 3. Test di durata per il MEA 3

2.2.4 Confronti

Dai confronti dei 3 MEAs testati (Standard 1, MEA2 e MEA3) si evince una buona stabilità per il MEA con al catodo un basso carico CRM, sviluppato al CNR ITAE, rispetto al MEA usato come standard. Mentre invece si osserva una diminuzione delle prestazioni quando si utilizza all'anodo un basso carico di CRM, sviluppato al CNR ITAE, rispetto a quello standard. Risulta quindi necessaria una modifica del catalizzatore anodico in modo da migliorarne performance e stabilità elettrochimiche.

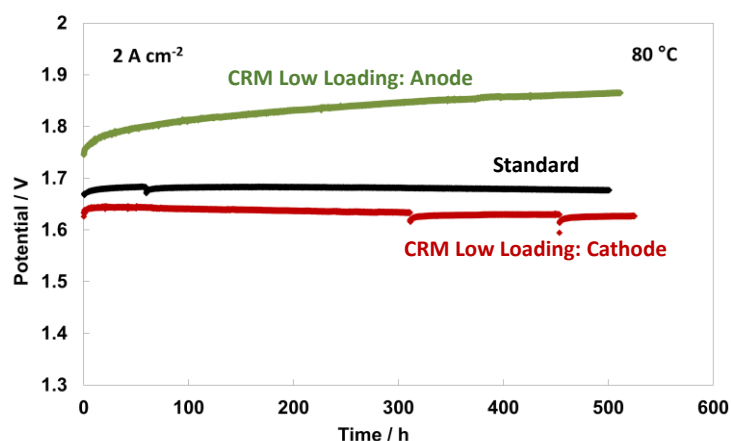


Figura 4. Confronti test di durata per i MEAs 1 (Standard), 2 (Catodo) e 3 (Anodo)

In questo caso i target di progetto (*velocità di degradazione $\leq 25 \mu\text{Vh}^{-1}$ in test di durata superiore a 500 ore*) risultano raggiunti solo per il MEA contenente il catodo CRM sviluppato al CNR ITAE con efficienze pari a 82 % a 5 A cm^{-2} ed una degradazione pari a $0.14 \mu\text{V/h}$.

2.3 CRM free: Test di stabilità

2.3.1 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 molibdeno (IV), il cui carico è stato pari a $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

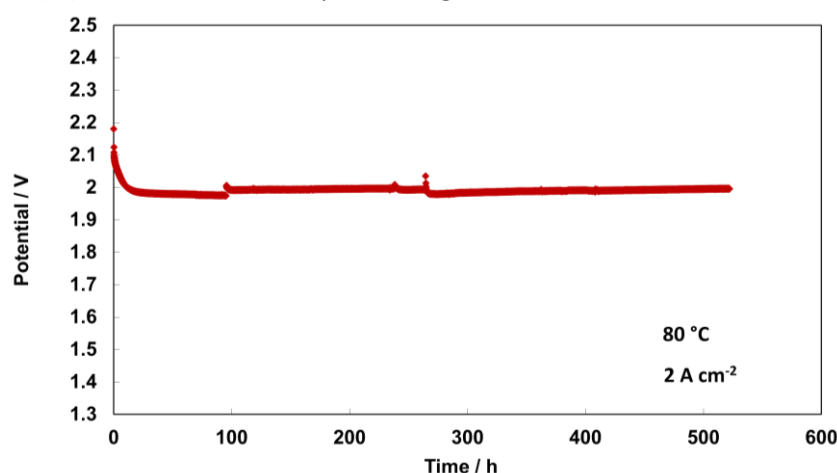


Figura 5. Test di durata per il MEA 4

La curva di durata galvanostatica effettuata a 2 A cm^{-2} a 80°C per oltre 500 h, riportata in Figura 5, ha mostrato una bassissima velocità di degradazione per il MEA 4 pari a $7 \mu\text{V}/\text{h}$ (escludendo le prime 15 h di test).

2.3.2 Anodo

L'ultimo MEA testato è stato quello per lo studio dell'anodo CRM free. Tale MEA conteneva lo stesso catalizzatore catodico della cella standard con carico pari a $0.5 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ e all'anodo un catalizzatore di sintesi caratterizzato da argento supportato da subossidi di titanio in rapporto atomico 30:70, anch'esso sintetizzato nei mesi M1-M12 (LA3.4, D3.8), il cui carico è riportato in dettaglio in Tabella 1.

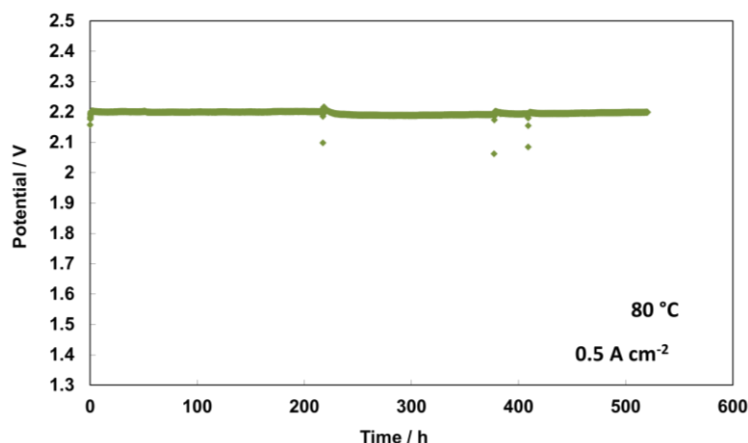


Figura 6. Test di durata per il MEA 5

In questo caso avendo ottenuto prestazioni molto più basse (D3.9), la curva di durata galvanostatica è stata effettuata a 0.5 A cm^{-2} a 80°C per oltre 500 h (Figura 6). Nonostante le basse performance, la cella ha mostrato un aumento in prestazioni pari a $3.5 \mu\text{V/h}$ (escludendo la prima ora di test).

2.3.3 Confronti

Di seguito, in Figura 7, sono riportati i confronti dei test di durata a 80°C e a pressione ambiente, per i 2 MEAs sviluppati con anodo e catodo CRM free.

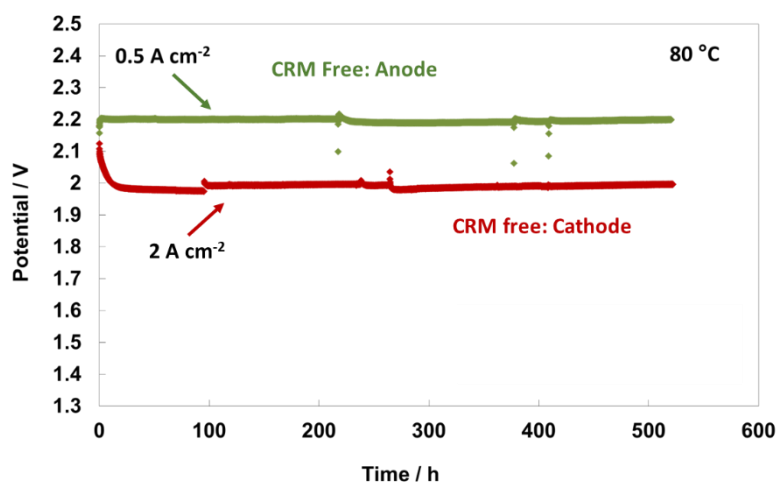


Figura 7. Confronti test di durata per i MEA 4 (Catodo) e MEA 5 (Anodo)

Come si osserva, per i MEAs i cui catalizzatori sono costituiti da materiali non critici, le stabilità a breve termine risultano appropriate; tuttavia, la tensione della cella è molto più elevata rispetto ai MEA basati su CRM a basso carico specialmente per il MEA contenente l'anodo CRM free.

In questo caso i target di progetto (*velocità di degradazione* $\leq 35 \mu\text{Vh}^{-1}$ in test di durata superiore a 500 ore) risultano raggiunti per entrambi i MEAs anche se le prestazioni sono nettamente più basse rispetto ai dati con i MEAs contenenti CRM. Con efficienze pari a 74 % a 2 A cm^{-2} e 67 % a 0.5 A cm^{-2} rispettivamente per i MEAs per lo studio del catodo e dell'anodo.

2.4 Caratterizzazioni EX-situ

Per comprendere meglio i meccanismi di degrado osservati nel MEA contenente un catalizzatore di IrRuOx supportato con subossidi di titanio in rapporto 30:70% (MEA 3: basso carico di CRM all'anodo), sono state effettuate delle analisi ex-situ post-analisi e confrontate con il MEA fresh. In Figura 8 è stato riportato il confronto XRD degli strati anodici (fresh e used) utilizzati per il MEA3. I picchi di diffrazione sono stati assegnati alla struttura rutilo JCPDS (n. 15870) della soluzione solida di $\text{Ir}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_x$ e alle fasi Ti_4O_7 (JCPDS: 18-1402), Ti_5O_9 (JCPDS: 11-193) Ti_6O_{11} (JCPDS: 18-1401) tipiche del subossido di titanio.

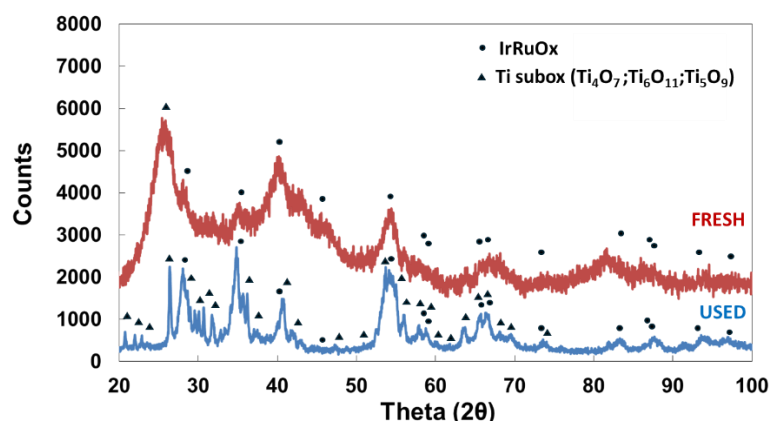


Figura 8. Confronti XRD, fresh e used, strato anodico MEA3

Le dimensioni dei cristalliti del catalizzatore a base di IrRuOx, stimati utilizzando l'equazione di Debye-Scherrer, risultano approssimativamente 3 e 8 nm rispettivamente per il lato anodico fresh e used. Quindi un netto cambiamento nella dimensione dei cristalliti dopo 500 ore, di test in cella singola, è stato evidenziato dall'analisi XRD. Ciò rappresenta una significativa perdita di superficie elettrochimica se si prende in considerazione la relazione inversa tra dimensione delle particelle e l'area superficiale.

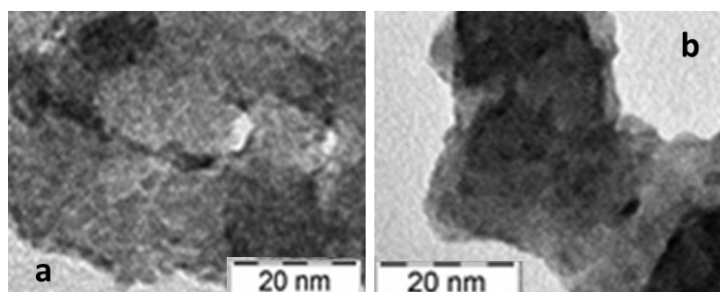


Figura 9. Immagini TEM, fresh (a) e used (b), strato anodico MEA3

Le immagini TEM degli strati anodici (fresh e used) utilizzati per il MEA3 sono riportate in Figura 9. Si osserva una migliore dispersione del catalizzatore a base di $\text{Ir}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_x$ nel campione fresh rispetto all'used. Appare quindi evidente come trascorse le 500 h di test a 2 A cm^{-2} abbiano provocato una agglomerazione del catalizzatore con il supporto riducendo così la dispersione e abbassando notevolmente le performance in cella.

2.5 Piattaforma IEMAP

Sono stati inseriti nella piattaforma per la raccolta dati diversi dati relativi alle caratterizzazioni elettrochimiche effettuate in cella singola di elettrolisi PEM sia con i MEAs aventi anodo e catodo CRM free che i MEAs contenenti un basso carico di CRM.

3 Rischi e misure di mitigazione

L'utilizzo di materiali non critici e la riduzione dei CRM possono influenzare oltre che le prestazioni in cella anche la stabilità nel tempo dei processi di elettrolisi di tipo PEM portando ad una scarsa efficienza. Per quanto riguarda il controllo dei rischi associati al processo di elettrolisi dell'acqua, si è provveduto anche in questo ultimo anno di attività a potenziare le azioni atte a ridurre le minacce e i punti critici legati allo sviluppo di tale tecnologia.

Dalle misure di durata nel tempo delle celle testate è emerso come i catalizzatori CRM free potenzialmente siano stabili nel tempo anche se le performance non risultino ancora paragonabili ai catalizzatori CRM. Andrà quindi ottimizzato lo studio di tali catalizzatori in termini di performance utilizzando come misure di mitigazione un eventuale aumento di carico o modificando i supporti utilizzati. Per l'utilizzo dei bassi carichi di CRM il rischio maggiore è risultato essere la non stabilità nel tempo con carichi nettamente inferiori allo stato dell'arte ($0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ vs. $2\text{-}3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) in particolar modo per i catalizzatori anodici (la reazione anodica risulta essere lo step dominante per tutto il processo di elettrolisi). In questo caso lo studio post analisi ha evidenziato un problema di interazione catalizzatore/supporto. Si dovrà quindi ottimizzare il catalizzatore ed eventualmente modificare il supporto utilizzato.

4 Conclusioni

La riduzione dei costi della tecnologia PEM dovrebbe prevedere l'utilizzo di bassi carichi di metalli nobili o addirittura la sostituzione di questi con i catalizzatori CRM free. Lo studio effettuato in questa linea di attività ha previsto le caratterizzazioni in termini di stabilità nel tempo di catalizzatori sviluppati nei primi due anni del progetto.

L'attività ha riguardato la caratterizzazione elettrochimica mediante test di durata galvanostatica di tutti i MEAs sviluppati. Dai confronti dei 3 MEAs testati (Standard 1, MEA2 e MEA3) contenenti bassi carichi di metalli nobili e confrontati col MEA standard, si evince una buona stabilità per il MEA con al catodo un basso carico CRM, sviluppato al CNR ITAE, rispetto al MEA usato come standard. Mentre invece si osserva una diminuzione delle prestazioni quando si utilizza all'anodo un basso carico di CRM, sviluppato al CNR ITAE, rispetto a quello standard. Risulta quindi necessaria una modifica del catalizzatore anodico in modo da migliorarne performance e stabilità elettrochimiche anche sulla base delle caratterizzazioni post analisi fatte su questo MEA. In questo caso i target di

progetto (*velocità di degradazione $\leq 25 \mu\text{Vh}^{-1}$ in test di durata superiore a 500 ore*) risultano raggiunti solo per il MEA contenente il catodo CRM sviluppato al CNR ITAE.

Per i MEAs i cui catalizzatori sono costituiti da materiali non critici, le stabilità a breve termine sono risultate appropriate; tuttavia, la tensione della cella è molto più elevata rispetto ai MEA basati su CRM a basso carico specialmente per il MEA contenente l'anodo CRM free. Sono quindi necessari miglioramenti significativi per i catalizzatori anodici e catodici non CRM prima che questi possano diventare competitivi rispetto agli elettrocatalizzatori a basso carico CRM; anche se la stabilità dei MEA risulta adeguata. In questo caso i target di progetto (*velocità di degradazione $\leq 35 \mu\text{Vh}^{-1}$ in test di durata superiore a 500 ore*) risultano raggiunti per entrambi i MEAs anche se le prestazioni sono nettamente più basse rispetto ai dati con i MEAs contenenti CRM.