

FONDAZIONE  
BRUNO KESSLER

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA  
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZA DEI MATERIALI

# Studio su elettrolisi PEM: compressibilità, perdite e materiali di riferimento

CANDIDATO

**Domenico Dalessandro**

Matricola 2024620

SUPERVISORE

**Dr. Matteo Testi**

FBK · Centro Sustainable Energy

RELATRICE

**Prof.ssa Laura Calvillo Lamana**

Università degli Studi di Padova

CONTRORELATORE

**Dr. Lucio Littì**

Università degli Studi di Padova

Anno Accademico

2022/2023



*A me stesso e a chi ha sempre creduto in me.*

*Per aspera ad astra.*



## Abstract

In termini di sostenibilità e impatto ambientale, l'elettrolisi dell'acqua a membrana a scambio protonico (Proton Exchange Membrane Water Electrolysis, PEMWE) è considerata una delle tecnologie che contribuiranno alla produzione efficiente e versatile di idrogeno verde a partire da fonti energetiche rinnovabili. All'interno di una cella PEM, la distribuzione ottimale della pressione di bloccaggio è fondamentale per garantire alte prestazioni di cella. Infatti, la connessione ottimale tra tutti gli elementi della cella è uno dei criteri di progettazione più importanti. Oltre a questo, la compressione dell'idrogeno, volta ad uno stoccaggio efficiente, è una parte fondamentale della catena di approvvigionamento dell'idrogeno verde. L'elettrolisi dell'acqua ad alta pressione può alleviare questo problema garantendo la produzione di un gas già compresso all'interno dell'elettrolizzatore stesso, eliminando così la necessità di un compressore di idrogeno esterno con conseguente abbattimento dei costi.

In questo studio sono stati studiati gli effetti della pressione di bloccaggio sulla resistenza di contatto elettrico, sulla tenuta e sulle performance finali di una cella PEM avente area attiva di  $25 \text{ cm}^2$ , variando gli spessori dei componenti di cella. Si sono messi a punto diversi assemblaggi tramite i quali è stato possibile raggiungere una resistenza di contatto elettrico minima di  $216,40 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  e una densità di corrente massima di  $2,552 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  (a  $2,20 \text{ V}$ ) applicando una pressione di bloccaggio di  $3,9 \text{ MPa}$ , ad una temperatura operativa di  $80^\circ\text{C}$  a pressione atmosferica. Per di più è stato dimostrato che lavorare a pressione differenziale di  $30 \text{ bar}$  (lato catodico), ottenendo tassi di perdita accettabili (inferiori a  $10^{-3} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ed evitando, al contempo, possibili cedimenti strutturali della membrana, non è un compito facile. Le celle assemblate mostravano evidenti problemi di trasporto di massa e di calo di performance nel tempo. Questi fenomeni sono stati studiati e indagati mediante l'analisi di curve di polarizzazione (V-I) e l'impiego della spettroscopia elettrochimica ad impedenza (EIS). Questo lavoro ha permesso di dimostrare quanto la pressione di bloccaggio di cella, in relazione allo spessore e alla compressibilità dei materiali, sia un parametro molto importante in grado di influenzare direttamente le performance elettrochimiche e la tenuta dell'elettrolizzatore. Inoltre, si è provato quanto la messa a punto di un protocollo di test volto a valutare sin dal principio gli aspetti relativi alla tenuta dei fluidi e allo spessore dei componenti di cella sia estremamente importante.

# Indice

<b>Capitolo 1. Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1 Obiettivo della tesi .....	5
1.2 Outline della tesi.....	6
<b>Capitolo 2. L'elettrolisi PEM</b>	<b>7</b>
2.1 Introduzione e background storico .....	7
2.2 Principi di base .....	8
2.2.1 Hydrogen Evolution Reaction (HER) .....	9
2.2.2 Oxygen Evolution Reaction (OER).....	10
2.3 Termodinamica.....	11
2.4 Meccanismo e cinetica di reazione.....	15
2.4.1 Sovratensione di attivazione.....	17
2.4.2 Sovratensione dovuta al trasferimento di massa .....	19
2.4.3 Sovratensione ohmica .....	20
2.5 Efficienza .....	22
2.5.1 Approccio termodinamico .....	22
2.5.2 Approccio industriale .....	25
2.5.3 Efficienza faradica, coulombiana o di corrente.....	26
2.6 Struttura di una cella PEM .....	28
2.7 Impianto di elettrolisi PEM .....	31
<b>Capitolo 3. Materiali e metodi</b>	<b>36</b>
3.1 Metodi di caratterizzazione elettrochimici.....	36
3.2 Test preliminari sulla cella .....	39
3.3 Setup Sperimentale.....	43
3.3.1 Cella elettrolitica PEM .....	43
3.3.2 Impianto di elettrolisi PEM .....	46
3.4 Materiali e componenti testati .....	49
3.4.1 Membrane Electrode Assembly (MEA).....	49
3.4.2 Porous Transport Layer (PTL) .....	50
3.4.3 Bipolar Plate (BP) .....	53
3.4.4 Guarnizioni.....	53

3.4.5 Pulizia e pre-trattamenti .....	55
3.5 Design of Experiment (DOE) e procedura sperimentale .....	56
3.5.1 Test preliminari .....	58
3.5.2 Test elettrochimici .....	67
<b>Capitolo 4. Risultati e discussione</b>	<b>69</b>
4.1 Test preliminari .....	69
4.1.1 Test di conducibilità elettrica .....	69
4.1.2 Test di compressione .....	81
4.1.2 Test di tenuta .....	87
4.2 Test elettrochimici .....	98
4.2.1 Configurazione 3 .....	98
4.2.2 Configurazione 4 .....	102
4.2.3 Analisi del calo di prestazioni .....	106
<b>Capitolo 5. Conclusioni</b>	<b>113</b>
<b>Appendice A. Componenti e materiali di una cella PEM</b>	<b>117</b>
A.1 Membrana elettrolitica polimerica (PEM) .....	117
A.2 Elettrocatalizzatori .....	119
A.2.1 Catalizzatori anodici per la reazione HER .....	119
A.2.2 Catalizzatori catodici per la reazione OER .....	120
A.3 Porous Transport Layer (PTL) .....	122
A.4 Bipolar Plate (BP) .....	125
A.5 Guarnizioni (gaskets) .....	127
<b>Appendice B. Tecniche elettrochimiche</b>	<b>128</b>
B.1 Curve di Polarizzazione (I-V curves) .....	130
B.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) .....	132
<b>Appendice C. Test preliminari sulla cella</b>	<b>137</b>
C.1 Test di conducibilità elettrica e di compressione .....	137
C.2 Test di tenuta (Leakage Test) .....	141
<b>Bibliografia</b>	<b>145</b>
<b>Ringraziamenti</b>	<b>152</b>



# Capitolo 1

## Introduzione

Il nostro clima sta cambiando in molti modi. Uno dei segnali più chiari è che il mondo si sta riscaldando. Ciò è stato dimostrato dagli scienziati attraverso prove raccolte da satelliti, palloni meteorologici, termometri, stazioni meteorologiche e altro ancora [1]. Il cambiamento climatico è causato principalmente dall'uomo, in particolare attraverso l'aumento delle emissioni di gas serra. Le emissioni antropogeniche hanno già portato a un aumento della temperatura globale di 1,1 °C rispetto ai livelli preindustriali. Inoltre la temperatura globale dovrebbe aumentare di circa 1,5 °C entro il 2050 e di 2-4 °C entro il 2100 [2]. Il cambiamento climatico è riconosciuto come una seria minaccia per l'ecosistema, la biodiversità e la salute [3].

Nel 2015 gli stati membri della Convenzione delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC) hanno stipulato l'Accordo di Parigi con l'obiettivo di rafforzare la risposta mondiale alla minaccia posta dai cambiamenti climatici, nel contesto dello sviluppo sostenibile e degli sforzi volti a eliminare la povertà. L'obiettivo principale dell'accordo è quello di contenere l'aumento della temperatura media mondiale al di sotto di 1,5 °C. Per ottenere questo risultato, le emissioni antropogeniche globali nette di CO<sub>2</sub> dovrebbero diminuire di circa il 45% entro il 2030, rispetto ai livelli del 2010, raggiungendo lo zero netto intorno al 2050 [4].

Nel 2020 la Commissione Europea ha approvato l'European Green Deal avente l'obiettivo generale di raggiungere la neutralità climatica in Europa entro il 2050. Ciò renderebbe l'Europa il primo continente a impatto zero. Questo percorso, che richiede un enorme cambiamento in un modo in cui le società producono e consumano energia, comporterebbe un taglio di quasi 37 Gt di emissioni annuali di CO<sub>2</sub>. Per raggiungere questo obiettivo sono necessarie riduzioni delle emissioni di gas serra in tutti i settori. L'implementazione delle energie rinnovabili, il miglioramento dell'efficienza energetica e l'elettrificazione (uso diretto di elettricità pulita nei trasporti e nelle applicazioni termiche) possono portare ad una riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> di circa il 70%. Mentre

per raggiungere quei settori in cui l'elettrificazione sarebbe complessa o le opzioni disponibili risulterebbero costose o poco mature come l'industria pesante, i trasporti a lungo raggio, lo stoccaggio stagionale dell'energia e l'edilizia, l'utilizzo di un vettore energetico come l'idrogeno potrebbe essere una soluzione efficace. Considerando queste applicazioni, l'idrogeno potrebbe contribuire al 10% della mitigazione necessaria per raggiungere lo scenario descritto dall'European Green Deal [5].

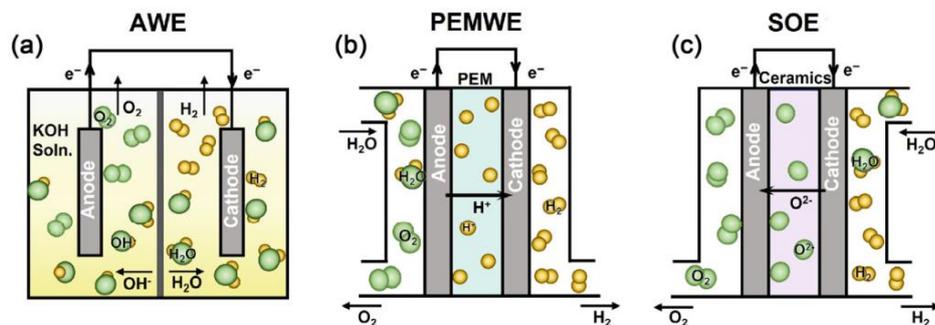
L'idrogeno è l'elemento più semplice (composto da un solo elettrone e un protone), leggero e abbondante nell'universo e costituisce il 90% di tutta la materia. Nel suo normale stato gassoso (a temperatura ambiente e pressione atmosferica), l'idrogeno è inodore, insapore, incolore e non tossico. L'idrogeno brucia facilmente con l'ossigeno, rilasciando notevoli quantità di energia sotto forma di calore (o elettricità nelle celle a combustibile) e producendo solo acqua come scarico [6].

Oggi l'idrogeno viene prodotto su base commerciale: viene utilizzato come materia prima nell'industria chimica e nelle raffinerie, come parte di una miscela di gas nella produzione di acciaio e nella generazione di calore ed energia. La produzione globale è di circa 75 Mt/yr come idrogeno puro e altri 45 Mt/yr come parte di una miscela di gas. Ciò equivale al 3% della domanda globale di energia finale. Nello scenario più ambizioso, entro il 2050, l'idrogeno potrebbe fornire fino al 24% della domanda totale di energia dell'Unione Europea [7]. Tuttavia la realizzazione di questo ambizioso traguardo richiede un approccio coordinato da parte dei responsabili politici, dell'industria e degli investitori. Se questo livello di cooperazione non emerge, l'idrogeno vedrà livelli di distribuzione molto più bassi e gli obiettivi di decarbonizzazione non verranno raggiunti. Per sbloccare il potenziale dell'idrogeno è necessario vincere diverse sfide tra cui [8]:

- Il potenziamento delle infrastrutture per il trasporto a lungo raggio;
- L'abbattimento dei costi per la produzione, lo stoccaggio e il trasporto;
- L'avvio di politiche e piani economici in grado di ampliare i campi di applicazione come, ad esempio, quelli dell'industria e dell'edilizia.

Il metodo principale per produrre idrogeno verde è l'elettrolisi dell'acqua impiegando energie rinnovabili. Attualmente l'intera produzione mondiale di idrogeno è di circa 500 miliardi di metri cubi all'anno [9]. Tuttavia, circa il 96% [8] dell'attuale produzione di idrogeno proviene da combustibili fossili attraverso processi che rilasciano anidride

carbonica nell'ambiente come lo steam reforming del metano e la partial oxidation degli idrocarburi più pesanti [10]. Quindi è necessario invertire la tendenza per fare in modo che il metodo elettrolitico si diffonda sul mercato e diventi il metodo principale di produzione di idrogeno. I principali vantaggi dell'elettrolisi dell'acqua consistono nell'assenza di emissioni di CO<sub>2</sub> e in una maggiore purezza dell'idrogeno rispetto alle altre tecnologie. Tuttavia, il costo degli elettrolizzatori è, in generale, più elevato e l'efficienza di produzione dell'idrogeno è bassa a causa del basso tasso di evoluzione dell'idrogeno (hydrogen evolution rate). Dunque per permettere lo sviluppo dell'elettrolisi alimentata da elettricità rinnovabile come quella prodotta da celle fotovoltaiche, turbine eoliche o energia idroelettrica, è necessario lo sviluppo di tecnologie avanzate che permettano l'abbattimento dei costi dell'idrogeno e l'aumento dell'efficienza degli elettrolizzatori.



**Figura 1.1** Illustrazioni schematiche di (a) AWE, (b) PEMWE e (c) SOE [12].

Le principali tecnologie elettrolitiche sono: l'elettrolisi alcalina (Alkaline Water Electrolysis AWE), l'elettrolisi ad ossido solido (Solid Oxide Electrolysis SOE) e l'elettrolisi a membrana a scambio protonico (Proton Exchange Membrane Water Electrolysis PEMWE). L'elettrolizzatore AWE (Fig. 1.1(a)), che utilizza una soluzione alcalina come elettrolita e materiali a base di nichel come elettrodo [11], è più ampiamente utilizzato grazie alla sua tecnologia matura e ai costi ridotti. Tuttavia, l'elettrolizzatore alcalino richiede una lunga preparazione all'avviamento e presenta una risposta lenta alle variazioni del carico di energia elettrica, con conseguente difficoltà di adattamento alle frequenti variazioni di elettricità da fonti energetiche rinnovabili [12]. Inoltre presenta il problema della bassa efficienza energetica e delle densità di corrente limitate (inferiori a 400 mA/cm<sup>2</sup>) [11].

La Solid Oxide Electrolysis (SOE) (Fig. 1.1(c)) ha attirato molta attenzione a causa della produzione di idrogeno ultra-puro con una maggiore efficienza. Le caratteristiche

principali di questa tecnologia sono le alte temperature e le alte pressioni di esercizio. Tuttavia, gli elettrolizzatori SOE presentano alcuni problemi relativi alla mancanza di stabilità e alla degradazione, che devono essere risolti prima di passare alla commercializzazione su larga scala [10].

La PEMWE (Fig. 1.1(b)) è una tecnologia di elettrolisi dell'acqua più avanzata, che utilizza un film ultrasottile di membrana a scambio protonico (PEM) per trasportare protoni e isolare gli elettrodi, portando a una grande densità di corrente ( $> 2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), grande efficienza di conversione (80–90%) e elevata purezza dell'idrogeno ( $> 99,99\%$ ). Ancora più importante, l'elevata flessibilità e la rapida risposta in condizioni operative altamente dinamiche rendono la tecnologia particolarmente potente per l'integrazione con fonti energetiche rinnovabili intermittenti [12]. Questi vantaggi significativi rispetto alle altre tecnologie di elettrolisi fanno sì che la PEMWE riceva un'attenzione senza precedenti per la produzione di idrogeno. Tuttavia, l'applicazione commerciale su larga scala è impedita dagli alti costi dei materiali, inclusi catalizzatori specifici e materiali da costruzione. Pertanto la principale sfida nell'elettrolisi PEM è quella ridurre i costi di produzione mantenendo un'elevata efficienza.

Fino ad ora si è parlato esclusivamente di produzione, però c'è un altro fattore che, ad oggi, limita fortemente l'impiego dell'idrogeno su grossa scala: lo stoccaggio. Infatti, se da un lato, l'idrogeno presenta il vantaggio di avere un alto contenuto energetico in peso (0,33 kg di idrogeno corrispondono al contenuto energetico di 1 kg di petrolio) dall'altro presenta il problema di una bassa densità energetica in volume a temperatura e pressione atmosferica standard (1 g di gas idrogeno a temperatura ambiente occupa circa 11 litri di spazio) [13]. Per questo motivo, per ottenere quantità di energia ragionevoli bisognerebbe immagazzinare dei volumi enormi di  $\text{H}_2$ . Nonostante i problemi di sicurezza e di efficienza energetica, allo stato attuale, le tecnologie di stoccaggio di idrogeno in fase liquida e gassosa sono le tecnologie più mature dunque è necessario ridurre il volume dell'idrogeno tramite pressurizzazione o liquefazione. La pressurizzazione dell'idrogeno alla pressione di utilizzo finale viene convenzionalmente eseguita da un compressore meccanico. Tuttavia la pressurizzazione del gas all'interno dell'elettrolizzatore stesso è un'opzione interessante da perseguire poiché permetterebbe di evitare l'utilizzo di un compressore di idrogeno esterno abbattendo così i costi. L'elettrolisi PEMWE è adatta per il funzionamento ad alta pressione. Ciò è reso possibile dall'elettrolita polimerico

solido che supporta gradienti di pressione molto ampi [14]. È intuitivo che la produzione di idrogeno pressurizzato tramite PEMWE necessita di celle elettrochimiche caratterizzate da una buona tenuta. Quest'ultima è garantita dalla corretta pressione di bloccaggio tra tutti i componenti di cella. La pressione di bloccaggio però non influisce esclusivamente sulla tenuta ma anche sulle prestazioni e sulla durabilità della cella. Questo perché incide sulla distribuzione di pressione interna tra i componenti agendo direttamente sulla resistenza di contatto elettrico, sul trasporto dei fluidi (reagenti e prodotti) e, di conseguenza, sulle prestazioni elettrochimiche finali dell'elettrolizzatore PEM [15]. Tutto ciò dimostra quanto la pressione di bloccaggio di una cella PEM sia un parametro molto importante. Finora, nel contesto PEMWE, sono stati condotti pochi studi sulla dipendenza tra la pressione di bloccaggio, la resistenza di contatto e la tenuta.

Questo lavoro di tesi mostra quanto l'ottimizzazione della pressione di bloccaggio di cella, in relazione allo spessore e alla compressibilità dei materiali selezionati, sia un parametro molto importante da valutare sin dalle fasi iniziali della progettazione di un elettrolizzatore PEM.

## **1.1 Obiettivo della tesi**

L'obiettivo finale di questo lavoro di tesi è quello di gettare le basi per l'assemblaggio di un elettrolizzatore PEM con un area attiva di  $25 \text{ cm}^2$ , in grado di lavorare ad una temperatura di  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e ad una densità di corrente maggiore di  $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  in una configurazione a pressione differenziale in cui solo il lato catodico è pressurizzato a 30 bar. Per raggiungere questo obiettivo viene eseguito un ampio studio preliminare di tale cella PEM tramite una mappatura di sensitività su diversi aspetti ancillari quali la pressione di chiusura del package, il rate di perdita e la conducibilità elettrica in relazione agli spessori delle guarnizioni e degli strati di trasporto porosi (Porous Transport Layer, PTL). Lo studio è completato tramite l'analisi delle performance elettrochimiche su due diversi assemblaggi in cui è installata una MEA (Membrane Electrode Assembly) di benchmark ad alte prestazioni. La caratterizzazione elettrochimica è effettuata mediante curve di polarizzazione (V-I) e spettroscopia elettrochimica ad impedenza EIS). La relazione tra la pressione di bloccaggio, la resistenza di contatto e la tenuta della cella è studiata mediante test di caduta di pressione e test di compressione attraverso l'utilizzo di film Fujifilm.

## 1.2 Outline della tesi

Dopo questa breve introduzione riguardo al ruolo dell'idrogeno nella decarbonizzazione della società e l'importanza dell'elettrolisi PEM per la sua produzione, vengono presentati i seguenti capitoli:

[Capitolo 2](#) – Presenta una panoramica dettagliata sui principi di funzionamento, la termodinamica e l'elettrochimica dell'elettrolisi PEM. Comprende anche una descrizione della struttura, dei principali componenti e dei materiali impiegati nella tecnologia elettrolitica PEM.

[Capitolo 3](#) – Oltre ad una panoramica sui metodi di caratterizzazione e di test adoperati in questo lavoro, presenta i dettagli riguardo il setup sperimentale, l'impianto di elettrolisi, i materiali e i componenti testati e le procedure sperimentali impiegate per i test.

[Capitolo 4](#) – Mostra la discussione dei risultati ottenuti mediante gli esperimenti.

[Capitolo 5](#) – Contiene le conclusioni, le prospettive future e i limiti del presente lavoro di tesi.

# Capitolo 2

## L'elettrolisi PEM

### 2.1 Introduzione e background storico

Per elettrolisi dell'acqua si intende quel processo nel quale il passaggio di corrente elettrica tra due elettrodi immersi in una soluzione elettrolitica, causa la scomposizione della molecola d'acqua in idrogeno e ossigeno gassosi. L'elettrolisi dell'acqua fu dimostrata per la prima volta nel 1789 dai mercanti olandesi Jan Rudolph Deiman e Adriaan Paets van Troostwijk utilizzando un generatore elettrostatico per produrre una scarica tra due elettrodi d'oro immersi nell'acqua [16]. I successivi sviluppi di Johann Wilhelm Ritter sfruttarono la tecnologia delle batterie di Volta e permisero la separazione dei gas prodotti [17]. Quasi un secolo dopo, nel 1888, l'ingegnere russo Dmitry Lachinov sviluppò un metodo di sintesi industriale di idrogeno e ossigeno tramite elettrolisi [18] e nel 1902 erano in funzione più di 400 elettrolizzatori d'acqua industriali [19]. I primi elettrolizzatori utilizzavano soluzioni acquose alcaline come elettroliti e questa tecnologia persiste ancora oggi.

Il concetto di cella a elettrolita polimerico solido (SPE) è stato introdotto nei primi anni '50, agli albori del programma spaziale statunitense, per poter sviluppare una nuova generazione di celle a combustibile che potessero funzionare in modo efficiente in ambienti a gravità zero che non permetteva l'utilizzo di elettroliti liquidi. Inoltre a quel tempo furono compiuti progressi significativi nello sviluppo di matrici solide impregnate di elettroliti liquidi che permettevano di utilizzare mezzi acidi. Questo comportava un vantaggio poiché i protoni sono più mobili degli ioni idrossido utilizzati nella tecnologia alcalina [20].

Un passo decisivo è stato compiuto negli anni '60 con la sintesi di fluoropolimeri solfonati a base di tetrafluoroetilene, sviluppati dall'azienda statunitense DuPont de Nemours, divenuti famosi con il marchio Nafion®. I prodotti Nafion® formano una classe di materiali con affascinanti proprietà microstrutturali e fisiche [21] che hanno suscitato molto interesse scientifico e hanno innescato lo sviluppo di applicazioni tecnologiche

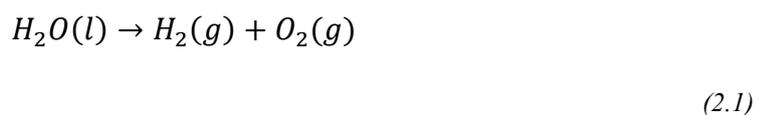
piuttosto versatili, che vanno dalle celle a combustibile agli elettrolizzatori ad acqua. Per quanto riguarda l'elettrolisi dell'acqua, questi materiali perfluorurati sono meccanicamente e chimicamente stabili e hanno la capacità di operare senza degradazione in ambienti piuttosto ossidanti per lunghi periodi di tempo. Inoltre presentano un'elevata conducibilità protonica.

Negli anni '70 e '80, in seguito alla prima crisi petrolifera che introdusse l'idrogeno come vettore energetico alternativo, fu prevista la produzione su larga scala di idrogeno mediante elettrolisi PEM sia dal punto di vista tecnico che finanziario. Le considerazioni sui costi e la mancanza di maturità industriale erano certamente i due principali svantaggi, rispetto al processo alcalino, per la distribuzione su larga scala. Per questo motivo fino alla fine degli anni '90 non sono state condotte molte ricerche scientifiche [22].

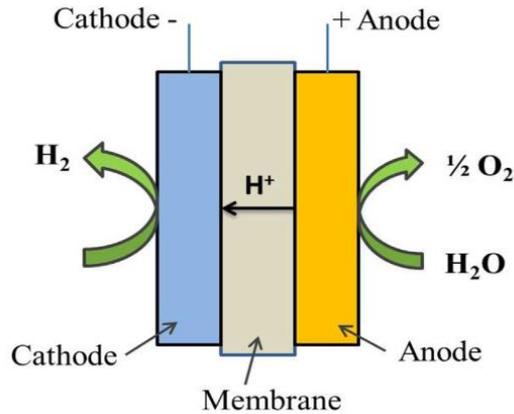
Come spiegato nel Capitolo 1, a causa della crisi climatica e alla diffusione delle energie rinnovabili intermittenti, a partire dagli anni 2000, l'interesse per l'elettrolisi PEM si è riaperto e la ricerca scientifica ha fatto diversi passi avanti infatti la tecnologia PEM è stata commercializzata da diversi produttori di elettrolizzatori tra cui Giner Inc., Proton OnSite, Siemens e Hydrogenics. Nonostante ciò la tecnologia PEM rimane molto costosa poiché, oltre al fatto che le membrane di tipo Nafion® siano molto costose, a causa dell'ambiente altamente acido presente in questi polimeri, per ottenere attività e stabilità ragionevoli evitando la dissoluzione dei catalizzatori, sono necessari elettrocatalizzatori costosi a base di metalli preziosi (tipicamente Pt e IrO<sub>2</sub> per catodo e anodo, rispettivamente). Inoltre per costruire i componenti della cella sono ampiamente utilizzati materiali a base di titanio [12].

## 2.2 Principi di base

L'elettrolisi dell'acqua è il processo mediante il quale l'acqua viene scissa in idrogeno e ossigeno attraverso l'applicazione di energia elettrica secondo l'Eq. 2.1:

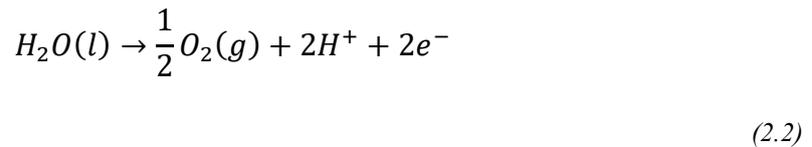


Tipicamente un elettrolizzatore è costituito da un anodo e da un catodo, tra i quali viene applicata una corrente continua DC, separati da un elettrolita che può essere liquido (soluzione acquosa contenente ioni) o solido (come nel caso degli elettrolizzatori PEM).



**Figura 2.1** Schema di un elettrolizzatore PEM [10].

Nel caso della PEMWE (Fig. 2.1), l'acqua viene pompata all'anodo (elettrodo positivo) dove avviene la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER, conosciuta anche come ossidazione dell'acqua) e si decompone formando ossigeno, elettroni e protoni:

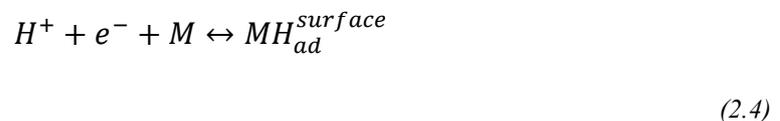


I protoni passano al catodo (elettrodo negativo) attraverso la membrana mentre gli elettroni si trasferiscono al catodo attraverso il circuito esterno che fornisce la forza motrice per la reazione. Al catodo avviene la cosiddetta reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) in cui i protoni e gli elettroni provenienti dall'anodo si ricombinano per produrre idrogeno:

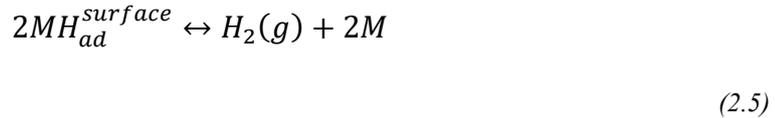


### 2.2.1 Hydrogen Evolution Reaction (HER)

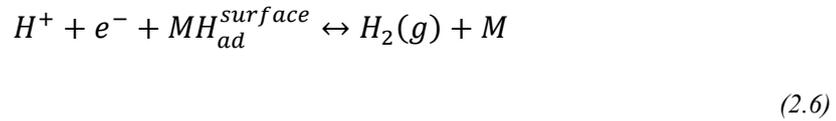
Il meccanismo della reazione di evoluzione dell'idrogeno in mezzi acidi è stato ampiamente studiato fin dai primi giorni dell'elettrochimica sia sperimentale che teorica. La reazione di HER avviene tramite due meccanismi diversi, entrambi iniziano con la reazione di Volmer (step 1):



In questo step, le specie  $H_{ad}$  indicano gli ad-atomi di idrogeno adsorbiti sulla superficie del catalizzatore ( $M$ ) e sono formate dall'elettronazione del protone. A questo punto, ci sono due alternative, da una parte quella chimica e dall'altra quella elettrochimica. Per quanto riguarda la prima, l'idrogeno molecolare (gassoso) si evolve per ricombinazione chimica diretta di ad-atomi di idrogeno superficiale (step 2 di Tafel):



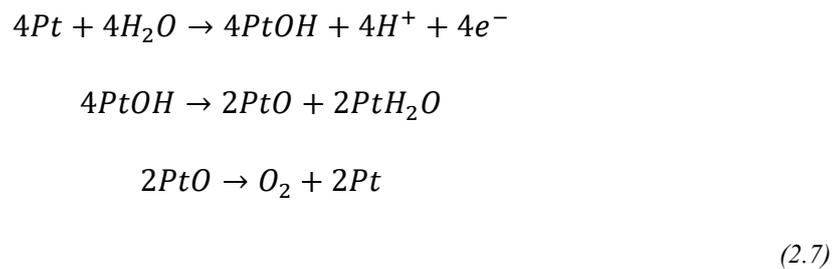
Per quanto riguarda la seconda, l'idrogeno molecolare si evolve per ricombinazione elettrochimica (step 2' di Heyrovsky):



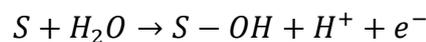
Questi due passi procedono parallelamente, in competizione tra di loro. La velocità di reazione dipende dalla morfologia e dal tipo di catalizzatore utilizzato per il catodo [23].

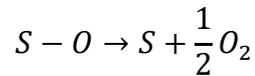
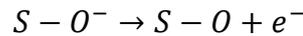
### 2.2.2 Oxygen Evolution Reaction (OER)

In letteratura sono stati riportati molti meccanismi diversi per spiegare la cinetica dell'OER in mezzi acidi. Nel caso in cui venga utilizzato un elettrodo di platino, solitamente prevale il seguente meccanismo a tre step [23]:



Tuttavia, il Pt non è un buon catalizzatore per l'OER e quindi non viene mai utilizzato nelle celle PEM. L'iridio metallico e gli ossidi di iridio sono noti come i migliori promotori della reazione di ossidazione dell'acqua nei mezzi acidi [12]. In questo caso, secondo la letteratura, la reazione segue il meccanismo a 4 step di Krasil'shchikov ( $S$  indica il sito reattivo) [23]:





(2.8)

## 2.3 Termodinamica

Oltre a considerare la stechiometria della reazione, è necessario effettuare anche delle considerazioni energetiche sull'Eq. 2.1. La quantità di energia assorbita o rilasciata da una reazione chimica a temperatura costante e pressione costante è chiamata entalpia di reazione ( $\Delta H$ ), che è data dalla differenza nelle entalpie di formazione tra i prodotti e i reagenti. La decomposizione dell'acqua come reazione endotermica richiede una spinta energetica esterna. Poiché l'entalpia di formazione della sostanza elementare è zero, l'entalpia di reazione della scissione dell'acqua è in realtà uguale all'entalpia di formazione dell'acqua. L'entalpia di reazione può essere espressa dall'equazione di Gibbs-Helmholtz [24]:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

(2.9)

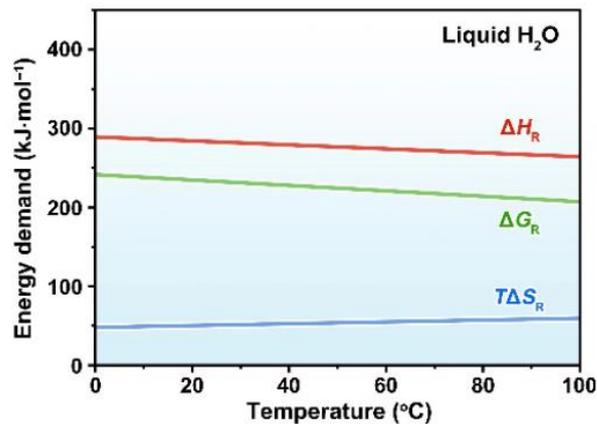
Dove  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  e  $T$  rappresentano rispettivamente l'energia libera di Gibbs, la variazione di entropia e la temperatura. In condizioni standard ( $p=1$  atm e  $T=298,15$  K), l'energia libera e l'entropia sono pari a [12]:

$$\Delta G^\circ = 237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2.10)

Dal punto di vista dell'apporto di energia, l'entalpia di reazione può essere considerata come la somma dei contributi di energia elettrica e termica. Ovviamente la proporzione di energia termica è relativamente piccola e la fornitura di energia elettrica gioca un ruolo più importante specialmente nell'elettrolisi a basse temperature ( $< 100$  °C).



**Figura 2.2** Fabbisogno energetico della reazione di water splitting a diverse temperature ( $p=1$  bar) [12].

In Fig. 2.2 è mostrato come, fissando la pressione a 1 bar, le funzioni di stato cambiano nell'intero intervallo di temperatura di interesse pratico. L'energia totale ( $\Delta H$ ) richiesta è quasi costante, anche la variazione di entropia ( $\Delta S$ ) è approssimativamente costante e positiva e il contributo entropico ( $T \cdot \Delta S$ ) aumenta con la temperatura. La variazione di energia libera di Gibbs ( $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ ) è positiva ma diminuisce all'aumentare della temperatura operativa. In altre parole, una temperatura di esercizio più elevata facilita la dissociazione dell'acqua diminuendo il voltaggio dell'elettrolisi. A temperatura ambiente (25 °C), il 15% dell'energia totale richiesta per l'elettrolisi dell'acqua proviene dal calore e l'85% dall'elettricità [23].

In condizioni reversibili (senza perdite), la differenza di potenziale tra gli elettrodi dell'anodo e del catodo è chiamata tensione reversibile (reversible voltage), corrispondente al minimo lavoro elettrico necessario per scindere la molecola di acqua se è presente il necessario apporto di energia termica. Come indicato precedentemente, allo stato standard ( $p=1$  atm e  $T=298,15$  K) l'energia libera di Gibbs è pari a  $237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Eq. 2.10). Conoscendo questo valore, è possibile stimare  $E^\circ$  [23]:

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nF} = 1,23 \text{ V}$$

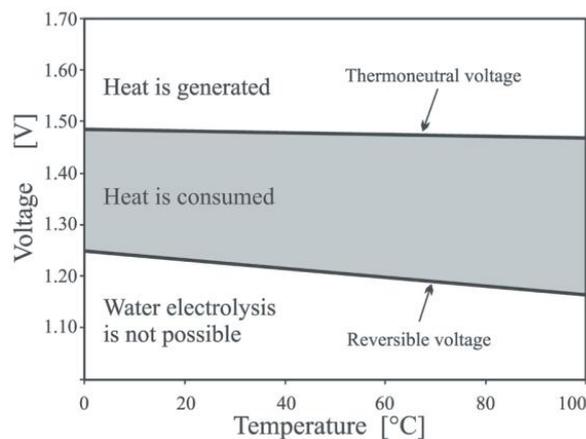
(2.11)

dove  $n = 2$  è il numero di elettroni scambiati durante la scissione elettrochimica di una molecola d'acqua;  $F \approx 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  è la costante di Faraday, cioè la carica elettrica di 1 mole di elettroni. Considerando che non è disponibile alcuna fonte di calore esterna,

tutta l'energia necessaria perché avvenga la reazione ( $\Delta H^\circ$ ) deve essere fornita mediante energia elettrica. Nel caso della reazione di scissione dell'acqua, il valore dell'entalpia in condizioni standard è pari a  $286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Pertanto, la tensione richiesta per il verificarsi della reazione è superiore a  $E^\circ$  ed è nota come tensione termo-neutrale (thermo-neutral voltage)  $V^\circ$  [23]:

$$V^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{nF} = 1,48 \text{ V} \quad (2.12)$$

Questa differenza tra  $E^\circ$  e  $V^\circ$  deriva dalla variazione di entropia ( $T \cdot \Delta S^\circ$ ) nel processo complessivo e deve essere bilanciata fornendo o rimuovendo calore dal sistema. Quando il calore è completamente fornito dall'effetto Joule, dovuto alle correnti elettriche e ioniche che attraversano le resistenze interne della cella, questo fabbisogno termico è direttamente riconducibile all'energia elettrica fornita. In altre parole,  $286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  di elettricità invece di  $237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  è il minimo richiesto per il water splitting; ciò si traduce in una tensione di  $1,48 \text{ V}$ . Se un elettrolizzatore lavora al 100% di efficienza (ovvero a  $1,48 \text{ V}$  in condizioni standard), il calore generato dall'elettrolizzatore è pari al calore necessario affinché l'elettrolisi proceda, e quindi si ottiene una situazione termo-neutrale (Fig. 2.3).



**Figura 2.3** Reversible voltage e thermo-neutral voltage per elettrolisi dell'acqua in funzione della temperatura alla pressione di 1 bar [25].

In altre parole, l'elettrolizzatore non rilascia calore all'ambiente né assorbe calore dall'ambiente. Se la tensione è inferiore a una tensione di cella di  $1,48 \text{ V}$  ma superiore a  $1,23 \text{ V}$ , la cella elettrolitica funge da refrigeratore assorbendo continuamente calore

dall'ambiente circostante. Se la tensione è superiore a 1,48 V, viene generato calore in eccesso che deve essere rimosso per un funzionamento isothermico delle celle. Tutti gli elettrolizzatori a bassa temperatura funzionano al di sopra di una tensione di cella di 1,48 V a causa delle varie perdite di energia nelle celle e quindi la rimozione del calore diventa una caratteristica ingegneristica chiave nella progettazione delle celle elettrolitiche. Infine, ovviamente, se viene applicata alla cella una tensione inferiore al valore di  $E^\circ$ , l'elettrolisi non si avvia.

Al di fuori delle condizioni standard, il reversible cell voltage ( $E$ ) può essere calcolato mediante l'equazione di Nernst la quale lega la concentrazione (o attività) dei reagenti e dei prodotti alla differenza di potenziale degli elettrodi [26]:

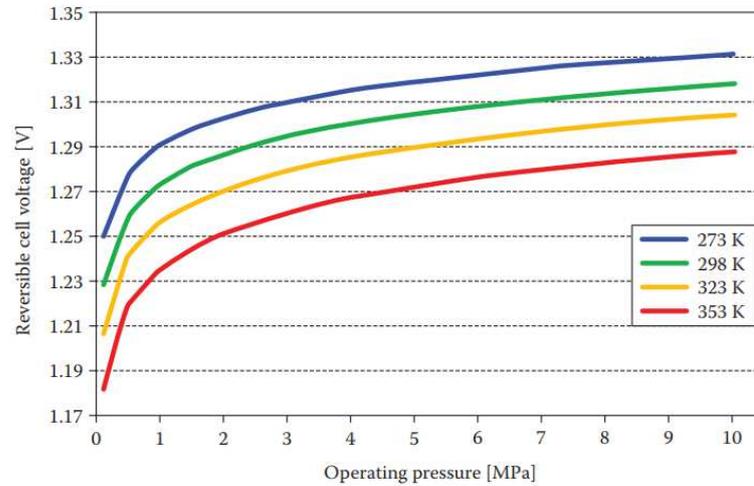
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a\{H_2\} \cdot a\{O_2\}^{1/2}}{a\{H_2O\}} \right) \quad (2.13)$$

in cui  $E^\circ$  è il reversible voltage in condizioni standard,  $R$  è la costante universale dei gas,  $T$  è la temperatura,  $n=2$  è il numero di elettroni scambiati durante la scissione elettrochimica di una molecola d'acqua,  $F$  è la costante di Faraday mentre  $\{H_2\}$ ,  $\{O_2\}$  e  $\{H_2O\}$  sono le attività dei reagenti e dei prodotti preceduti dai rispettivi coefficienti stechiometrici  $a$ . Sostituendo le attività con le pressioni parziali delle specie  $i$ -esime ( $p_i$ ) a temperatura standard, l'Eq. 2.13 può essere riscritta come segue [27]:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (2.14)$$

L'equazione di Nernst, inoltre, mostra chiaramente la dipendenza del reversible voltage dalla temperatura e dalla pressione. Dall'Eq. 2.14 si può notare come il reversible voltage diminuisce all'aumentare della temperatura (questo perché l'argomento del logaritmo è negativo). Fissata la temperatura, l'aumento della pressione provoca un aumento del reversible voltage; poiché il termine di pressione è logaritmico, l'effetto della pressione è relativamente insignificante. Considerando le pressioni parziali di ossigeno e idrogeno in

fase gas, la dipendenza dalla pressione del reversible voltage in funzione della temperatura è rappresentata in Fig. 2.4.



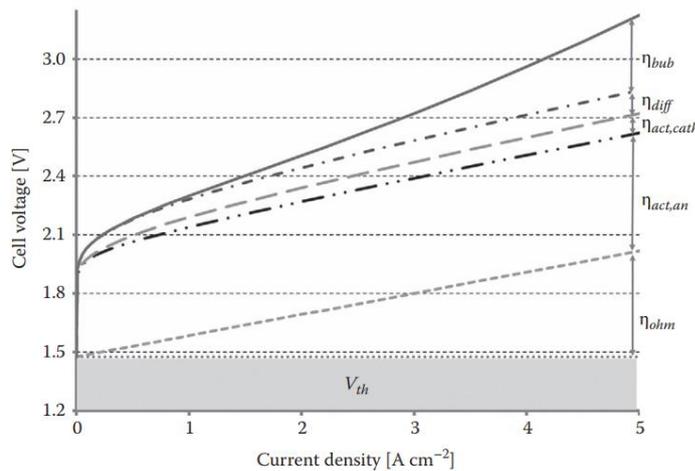
**Figura 2.4** Reversible voltage in funzione della pressione per quattro diverse temperature (273–353 K) [26].

## 2.4 Meccanismo e cinetica di reazione

In condizioni operative, il processo elettrochimico è irreversibile perché, una volta che la corrente è passata attraverso la cella, la tensione effettiva per la scissione dell'acqua diventa notevolmente superiore al valore di  $E$  a causa di perdite irreversibili all'interno della cella. Esistono tre meccanismi principali che portano a perdite cinetiche in una cella di elettrolisi PEM: le perdite di attivazione (activation losses) dovute alla lenta cinetica di reazione dell'elettrodo, le perdite ohmiche (ohmic losses) e le perdite di trasferimento di massa (mass transfer losses). Queste possono essere raggruppate in due categorie: i processi faradaici e i processi non faradaici. Le perdite di attivazione sono faradaiche e derivano dal trasferimento diretto di elettroni tra coppie redox all'interfaccia tra gli elettrodi e l'elettrolita (dove avvengono le reazioni HER e OER). Ciò comporta una sovratensione al catodo e all'anodo chiamata, rispettivamente, sovratensione di attivazione anodica (anodic activation overpotential  $\eta_{act,an}$ ) e sovratensione di attivazione catodica (cathodic activation overpotential  $\eta_{act,cath}$ ) che sommati formano la sovratensione di attivazione ( $\eta_{act}$ ). Le perdite ohmiche e le perdite dovute al trasferimento di massa sono invece dovute a meccanismi di perdita non faradaici. Le perdite ohmiche derivano dalla resistenza al flusso di elettroni attraverso gli elettrodi e i componenti della cella, nonché dalla resistenza al flusso di protoni attraverso la

membrana. Queste generano la sovratensione ohmica (ohmic overpotential  $\eta_{\Omega}$ ) che è direttamente proporzionale alla quantità di corrente che passa attraverso la cella secondo la legge di Ohm. Le perdite di attivazione sono dominanti a basse densità di corrente, mentre la sovratensione ohmica diventa dominante a medie densità di corrente. Le perdite dovute al trasferimento di massa portano alla formazione di due sovratensioni: sovratensione di diffusione (diffusion overpotential  $\eta_{diff}$ ) e sovratensione di bolle (bubble overpotential  $\eta_{bub}$ ). Le perdite per diffusione si verificano quando le bolle di gas bloccano parzialmente la rete di pori dei collettori di corrente, limitando così la fornitura di acqua reagente ai siti attivi. Mentre si verifica una sovratensione di bolle quando bolle di gas molto grandi schermano l'area elettroattiva del catalizzatore, riducendo l'utilizzo di quest'ultimo. Dunque la tensione effettiva della cella per la scissione dell'acqua è data dalla somma del reversible voltage più tutte le sovratensioni dovute alle perdite irreversibili. Quindi il voltaggio della cella reale ( $E_{cell}$ ), che è una misura della quantità totale di energia elettrica richiesta per la decomposizione dell'acqua, sarà dato da [26]:

$$E_{cell} = E + |\eta_{act,an}| + |\eta_{act,cath}| + |\eta_{\Omega}| + |\eta_{diff}| + |\eta_{bub}| \quad (2.15)$$



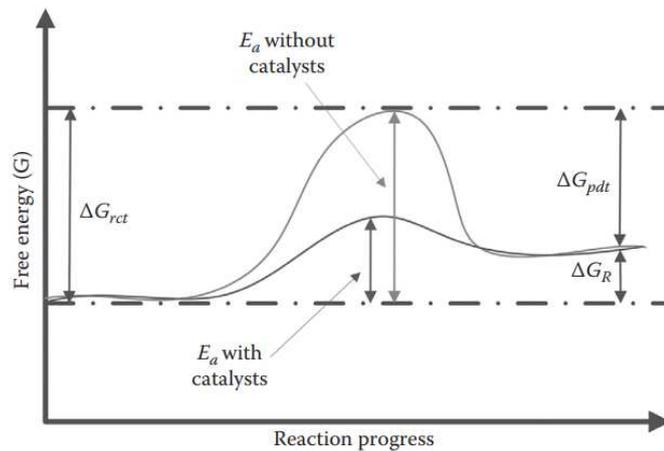
**Figura 2.5** Curva di polarizzazione teorica di una cella elettrolitica PEM che mostra il contributo di tutti e tre le sovratensioni dovute alle perdite irreversibili: sovratensione ohmica ( $\eta_{\Omega}$ ), sovratensione di attivazione catodica e anodica ( $\eta_{act,cath}$ ,  $\eta_{act,an}$ ) e sovratensione dovuta al trasporto di massa ( $\eta_{diff}$ ,  $\eta_{bub}$ ).  $V_{th}$  indica il thermo-neutral voltage [26].

La rappresentazione grafica della precedente equazione è detta curva di polarizzazione (polarisation curve) che rappresenta, dunque, la tensione della cella in funzione della densità di corrente operativa che le scorre attraverso (Fig. 2.5).

### 2.4.1 Sovratensione di attivazione

La sovratensione di attivazione deriva dall'alta energia di attivazione di un determinato rate-controlling step e pertanto è necessaria una tensione maggiore per permettere il trasferimento di elettroni tra le specie redox. All'interno del meccanismo di reazione, il rate-controlling step è lo step più lento e determina la velocità di reazione complessiva.

Dunque affinché la reazione di water-splitting abbia luogo, deve essere superata una barriera energetica iniziale (energia di attivazione). La probabilità che questa barriera di energia possa essere superata determina la velocità con cui si verifica la reazione di scissione dell'acqua. L'energia deve essere fornita sotto forma di calore o mediante l'applicazione di potenziale elettrico sugli elettrodi. Il potenziale elettrico applicato funge da forza motrice per la reazione di trasferimento di elettroni e, con l'uso di catalizzatori, l'entità della barriera di attivazione può essere ridotta come mostrato nella Fig. 2.6.



**Figura 2.6** Energia di attivazione vs progresso della reazione. Si può notare come, tramite l'utilizzo di catalizzatori, l'energia di attivazione  $E_a$  può essere ridotta [26].

La velocità di reazione all'equilibrio termodinamico ( $r$ ) può essere quantificata rispetto all'energia di attivazione mediante l'equazione di Arrhenius [26]:

$$r = e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (2.16)$$

dove  $E_a$  è l'energia di attivazione della reazione e dipende dallo step limitante del meccanismo di reazione determinato sperimentalmente. Come si può vedere dalla Fig. 2.5, il contributo netto delle perdite di attivazione sull'anodo supera di gran lunga quello del catodo. Pertanto, la reazione più critica in una cella PEM è la reazione di ossidazione

(OER) che avviene all'anodo. L'evoluzione dell'ossigeno sugli elettrodi metallici avviene a un potenziale, superiore al reversible voltage  $E$ , al quale la maggior parte delle superfici metalliche in un elettrolita acquoso saranno ricoperte da un sottile strato di ossido. Ciò rende gli elettrodi di ossido pratici elettrocatalizzatori per l'OER.

Quando viene raggiunto l'equilibrio termodinamico, la densità di corrente del catodo e dell'anodo è bilanciata e viene chiamata densità di corrente di scambio (exchange current density,  $i_0$ ). L'entità di  $i_0$  determina la velocità della reazione all'equilibrio e dipende dalla superficie dell'elettrodo su cui avviene la reazione [12]. Poiché materiali diversi possono fornire  $i_0$  diverse, il materiale dell'elettrodo ha quindi un forte effetto sulla cinetica dell'OER.

Secondo l'equazione di Arrhenius e la legge di Faraday, la relazione tra densità di corrente netta  $i$ ,  $i_0$  e  $\eta_{act}$  è data dall'equazione di Butler-Volmer [26]:

$$i = i_0 \cdot \left\{ e^{\left(\frac{n\beta F\eta_{act}}{R\cdot T}\right)} + e^{\left(\frac{n(1-\beta)F\eta_{act}}{R\cdot T}\right)} \right\} \quad (2.17)$$

dove  $n$  è il numero di elettroni scambiati e  $\beta$  è il fattore di simmetria o coefficiente di trasferimento elettronico ( $0 < \beta < 1$ ) che determina in che modo l'energia elettrica in ingresso influisce sul processo redox tenendo conto della distorsione asimmetrica della barriera di energia durante l'ossidazione e la riduzione [24]. L'equazione indica che la corrente prodotta (o consumata) da una reazione elettrochimica aumenta esponenzialmente con la sovratensione applicata. L'aumento di  $i_0$  velocizza enormemente la cinetica dell'OER e quindi la cinetica dell'intero processo di scissione dell'acqua. La  $i_0$  può essere aumentata diminuendo la barriera di attivazione. Ciò può essere ottenuto aumentando la temperatura, aumentando il numero di siti di reazione attivi, aumentando la rugosità superficiale degli elettrodi e mediante l'uso di un materiale catalizzatore appropriato (Fig. 2.6) [26].

Nell'Eq. 2.17 il primo e il secondo termine esponenziale sono rispettivamente i contributi delle correnti di riduzione e di ossidazione. Quando  $\eta_{act}$  è alto, la corrente di riduzione è piccola, e dunque il primo termine esponenziale può essere ignorato e l'equazione di Butler-Volmer può essere semplificata come [26]:

$$i = i_0 \cdot e^{\left(\frac{n(1-\beta)F\eta_{act}}{R \cdot T}\right)} \quad (2.18)$$

La relazione tra la sovratensione e la velocità della reazione elettrochimica può essere derivata dall'equazione precedente, ed è chiamata relazione di Tafel in cui  $a$  e  $b$  sono due costanti [26]:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{n\beta F} \cdot \ln(i) - \frac{RT}{n\beta F} \cdot \ln(i_0) = a \cdot \ln(i) - b \quad (2.19)$$

Dall'equazione di Tafel, può essere estrapolata la costante di Tafel  $b$  per determinare  $i_0$  e quindi la relativa velocità di reazione all'equilibrio termodinamico. La pendenza Tafel  $a$  fornisce anche informazioni approfondite sul meccanismo di reazione indicando qual è lo step limitante che determina la velocità dell'intera reazione [12].

#### 2.4.2 Sovratensione dovuta al trasferimento di massa

Il meccanismo descritto nella sezione precedente presuppone che la fornitura di reagenti e la rimozione di prodotti all'interfaccia di reazione non sia limitata e, quindi, la cinetica di reazione sia di natura strettamente faradaica. La velocità di trasporto dei reagenti e la rimozione dei prodotti dai siti di reazione possono, tuttavia, influenzare o addirittura dominare la cinetica quando la reazione si sposta dall'equilibrio termodinamico. Le diverse forme di fenomeni di trasporto che influenzano la velocità di reazione sono: la diffusione, la convezione e la migrazione [26].

Quando la cinetica dell'elettrodo è infinitamente veloce, non c'è accumulo di reagenti sulla superficie dell'elettrodo poiché viene rapidamente esaurito e la reazione è controllata dal trasporto di massa. Affinché la reazione sia sostenuta, i reagenti devono essere forniti all'interfaccia di reazione a una velocità appropriata. La velocità di reazione sarà quindi determinata dalla velocità di alimentazione dei reagenti. Dal momento che la reazione si verifica su superfici di elettrodi porosi e poiché non ci sono più di due miscele di componenti per le reazioni di anodo e catodo, si presume che il meccanismo di trasporto di massa dominante sia la diffusione di Fick [26].

Attraverso l'equazione di Nernst, è possibile ottenere il potenziale elettrico di non equilibrio della reazione elettrochimica [12]:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln(k) \quad (2.20)$$

dove  $k$  è la costante cinetica all'equilibrio che può essere data da  $k = c_i/c_r$  dove  $c_i$  è la concentrazione delle specie di reazione all'interfaccia dell'elettrodo e  $c_r$  la concentrazione delle specie di reazione nella posizione di riferimento. Dunque l'equazione precedente diventa [12]:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_i}{c_r}\right) \quad (2.21)$$

Questa equazione può essere applicata separatamente all'anodo e al catodo. Ciò indica che la sovratensione dovuta alla limitazione del trasporto di massa aumenta con l'aumento del prodotto all'interfaccia di reazione. La diffusione domina le perdite di trasporto di massa solo a basse densità di corrente. Le celle di elettrolisi PEM possono funzionare a densità di corrente elevate, a volte ben al di sopra di  $2 \text{ A cm}^{-1}$  [26]. A densità di corrente così elevate, la produzione della fase gassosa sotto forma di bolle scherma l'area attiva, distorce il contatto tra l'elettrodo e l'elettrolita e riduce l'utilizzo del catalizzatore. Ciò si traduce in un aumento della densità di corrente locale e nella cosiddetta sovratensione di bolle, che aumenta in modo esponenziale con l'aumentare delle densità di corrente [26] come mostrato in Fig. 2.5.

### 2.4.3 Sovratensione ohmica

Le sovratensioni ohmiche sono una forma di perdite non faradaiche risultanti dalla resistenza al flusso di correnti elettriche attraverso i componenti della cella e al flusso di protoni attraverso la membrana elettrolitica polimerica. Le perdite ohmiche totali sono determinate dall'applicazione della legge di Ohm [26]:

$$\eta_{\Omega} = \frac{I}{A} \cdot ASR = i \cdot \sum R_{\Omega,i} \quad (2.22)$$

dove  $ASR$  è la resistenza specifica dell'area complessiva della cella, che è la somma di tutte le resistenze elettriche e ioniche  $R_{\Omega,i}$  (ohmiche) dei componenti della cella perché sono collegati elettricamente in serie. I componenti delle celle elettroconduttrici come i bipolar plate e i current collector sono generalmente realizzati con metalli altamente conduttivi ed elettrochimicamente stabili come il titanio. Se tutte le tolleranze di progettazione sono soddisfatte, si ritiene spesso che il trasporto di elettroni sia infinitamente veloce in modo che l'effetto delle perdite ohmiche dovute al trasporto di elettroni diventi trascurabile rispetto alle perdite ohmiche dovute al trasporto di protoni attraverso la membrana elettrolitica polimerica [26]. I meccanismi di trasporto protonico attraverso una membrana di acido solfonico perfluorurato (PFSA) come il Nafion® di Dupont sono stati descritti da Choi et al. [28] e i principali fattori che influenzano la conduttività protonica di una tale membrana sono la temperatura e l'idratazione della membrana. L'equazione successiva è un'equazione semi-empirica che viene utilizzata per determinare la conducibilità della membrana ( $\sigma_{mem}$ ) e quindi la sua resistenza al trasporto di protoni [27]:

$$\sigma_{mem} = (0,005139\lambda - 0,00326) \cdot \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.23)$$

dove  $T$  è la temperatura operativa della cella e  $\lambda$  è il grado di idratazione della membrana espresso come mole di H<sub>2</sub>O per mole di SO<sub>3</sub><sup>-</sup> nella membrana di Nafion®. Il valore  $\lambda$  varia da 14 a 25, a seconda del grado di idratazione della membrana; 14 indica una membrana scarsamente idratata e 25 indica uno stato di completa idratazione. Solitamente per l'elettrolisi PEM si considera che la membrana sia completamente idratata. La sovratensione ohmica dovuta al trasporto di protoni attraverso la membrana è data da [26]:

$$\eta_{ohm,mem} = \frac{l_{mem} \cdot i}{\sigma_{mem}} \quad (2.24)$$

dove  $l_{mem}$  indica lo spessore della membrana.

## 2.5 Efficienza

Da un punto di vista termodinamico, le celle di elettrolisi dell'acqua possono essere viste come dispositivi di conversione dell'energia. L'efficienza energetica di tali dispositivi è definita come il rapporto tra l'energia chimica utile prodotta (il contenuto energetico di idrogeno/ossigeno) e l'energia immessa (elettricità e calore). I fattori di efficienza offrono un modo comune e pratico per caratterizzare tali dispositivi di conversione, valutare la qualità del processo di conversione e confrontare i risultati. Per facilitare il confronto tra diverse tecnologie di elettrolisi è necessario utilizzare fattori quantitativi. Con il termine "coefficiente di efficienza energetica" (il cui simbolo è  $\varepsilon$ ) si indica un numero reale compreso tra uno e zero ( $0 \leq \varepsilon \leq 1$ ). Per esprimere il coefficiente di efficienza energetica in percentuale, è necessario moltiplicare  $\varepsilon$  per 100. Esistono fondamentalmente due approcci principali per definire e calcolare il coefficiente di efficienza energetica: uno termodinamico e uno più utilizzato in ambito industriale [29].

### 2.5.1 Approccio termodinamico

Il primo approccio si basa su considerazioni termodinamiche e l'attenzione si concentra esclusivamente sulla reazione di elettrolisi dell'acqua, in condizioni di temperatura e pressione costanti. Questo approccio non si basa sull'efficienza del dispositivo elettrolitico o dell'impianto di elettrolisi dell'acqua PEM (compreso il bilancio dell'impianto). Ovvero, l'energia necessaria per portare e mantenere l'acqua e i prodotti di reazione in condizioni di temperatura e pressione costanti non viene presa in considerazione nel bilancio energetico. Viene considerata solo l'energetica della reazione chimica. In questo caso, il coefficiente di efficienza energetica è definito come il rapporto tra la quantità minima di energia richiesta per dividere una mole di acqua in condizioni reversibili ( $T, p, j=0$ ) e la quantità effettiva di energia richiesta per dividere una mole di acqua in condizioni di non equilibrio ( $T, p, j \neq 0$ ) [29]:

$$\varepsilon = \frac{\text{fabbisogno energetico in condizioni reversibili}}{\text{fabbisogno energetico in condizioni irreversibili}} = \frac{W_t \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}}{W_r \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}} \quad (2.25)$$

La differenza tra  $W_t$  e  $W_r$  è dovuta al secondo principio della termodinamica poiché il trasporto di cariche elettriche attraverso la cella induce una degradazione energetica

irreversibile (dissipazione). Pertanto, il denominatore è maggiore del numeratore e  $\varepsilon \leq 1$  tranne all'equilibrio dove  $\varepsilon=1$ . Nonostante la semplicità di questa definizione, per questo primo approccio, in letteratura vengono impiegate due principali definizioni di efficienza. La differenza deriva dalle diverse ipotesi semplificative termodinamiche che vengono applicate nella valutazione dei flussi di energia tra la cella di elettrolisi e l'ambiente. Queste ipotesi incidono sia sul numeratore che sul denominatore dell'Eq. 2.25 [29].

Nella prima definizione, viene presa come riferimento al numeratore l'energia libera di Gibbs della reazione (lavoro elettrico reversibile) e al denominatore viene inserito solo il lavoro elettrico totale. Questa definizione si basa sul presupposto che i flussi di calore dall'ambiente circostante alla cella che si verificano durante l'elettrolisi possono essere trascurati. Sulla base di tali presupposti, è necessario solo il lavoro elettrico per eseguire la reazione di interesse. Il fabbisogno energetico minimo è dato da [24]:

$$W_t = \Delta G_{rev} = nFE \quad (2.26)$$

in cui  $n$  è il numero di elettroni scambiati,  $F$  è la costante di Faraday e  $E$  è il reversibile voltage; il pedice *rev* significa reversibile; in questo caso  $W_t$  indica il lavoro elettrico. Sia  $U_{cell}$  la tensione operativa della cella, il consumo energetico reale (energia immessa dall'ambiente alla cella) è dato da [24]:

$$W_r = \Delta G_{rev} + nF\eta_{loss} = \Delta G_{rev} + nF(\Sigma|\eta_i| + R_e i) = nFE + nF(U_{cell} - E) = nFU_{cell} \quad (2.27)$$

Il termine  $nF\eta_{loss}$  considera le perdite di energia per dissipazione interna tramite sovratensioni dovute al trasferimento di carica ( $\Sigma|\eta_i|$ ) e alla dissipazione ohmica ( $R_e i$ ).

Quindi, considerando il rapporto tra l'Eq. 2.26 e l'Eq. 2.27, si ottiene [24]:

$$\varepsilon = \frac{W_t (J \cdot mol^{-1})}{W_r (J \cdot mol^{-1})} = \frac{nFE}{nFU_{cell}} = \frac{E}{U_{cell}} \quad (2.28)$$

Il coefficiente di efficienza energetica espresso in questo modo, in letteratura, è anche chiamato efficienza della tensione termodinamica (thermodynamic voltage efficiency).

Nella seconda definizione, si prende come riferimento al numeratore la variazione di entalpia della reazione (lavoro elettrico reversibile+calore reversibile) e al denominatore si considera il lavoro elettrico totale più un apporto termico aggiuntivo variabile (dipendente dal voltaggio fornito alla cella  $U_{cell}$ ) [29]. Dunque si parte dal presupposto che non c'è motivo di trascurare i flussi di calore tra la cella e l'ambiente. Pertanto, la quantità totale di energia richiesta per eseguire la dissociazione dell'acqua in condizioni reversibili è data dalla variazione dell'entalpia di reazione  $\Delta H$ . Secondo l'equazione di Gibbs-Helmholtz (Eq. 2.9), il  $\Delta H$  necessario deve essere fornito dall'elettricità ( $\Delta G$ ) e dal calore ( $\Delta Q = T\Delta S$ ), per accompagnare la variazione positiva di entropia associata alla reazione. Dunque, in questo caso [24]:

$$W_t = \Delta H_{rev} = \Delta G_{rev} + \Delta Q_{rev} = nFE + nF(V - E) = nFV \quad (2.29)$$

in cui  $V$  è il thermo-neutral voltage e  $E$  è il reversible voltage.

In questa seconda definizione, il denominatore dell'Eq. 2.25, ovvero il consumo di energia in condizioni irreversibili, è definito come il consumo di energia elettrica reale, cioè il lavoro elettrico minimo necessario ( $\Delta G_{rev}$ ) sommato al calore necessario associato all'aumento di entropia ( $\Delta Q_{rev}$ ) e al calore prodotto all'interno della cella derivante dalla dissipazione del lavoro elettrico in eccesso ( $nF\eta_{loss}$ ). Perciò [24]:

$$W_r = nFE + nF(V - E) + nF(U_{cell} - V) = nFU_{cell} \quad (2.30)$$

e dunque [24]:

$$\varepsilon = \frac{W_t (J \cdot mol^{-1})}{W_r (J \cdot mol^{-1})} = \frac{nFV}{nFU_{cell}} = \frac{V}{U_{cell}} \quad (2.31)$$

In questo caso si ha un eccesso di calore prodotto all'interno della cella per dissipazione interna e tale calore viene ceduto all'ambiente in risposta al gradiente termico. Si tratta di un processo esotermico in cui la cella è isolata termicamente e non si tiene conto dell'energia necessaria al raffreddamento dell'acqua per mantenere costante la

temperatura (bilancio dell'impianto). Questa è la normale modalità di funzionamento di una cella PEM [24].

### 2.5.2 Approccio industriale

Il secondo approccio è più pratico ed è utilizzato principalmente nel settore industriale. L'efficienza è definita come il rapporto tra il contenuto energetico dei prodotti ottenuti all'uscita del dispositivo e l'energia totale che viene fornita al sistema [29]:

$$\eta = \frac{\text{contenuto energetico dei prodotti}}{\text{fabbisogno energetico totale}} = \frac{E_{out} (J \cdot mol^{-1})}{E_{in} (J \cdot mol^{-1})} \quad (2.32)$$

Rispetto alle definizioni del primo approccio, qui, al denominatore, sono prese in considerazione tutte le perdite parassite (come le perdite di energia e di corrente, le perdite di calore, ecc., ma anche quelle dei sottosistemi ausiliari come i riscaldatori, pompe, ecc.) al fine di definire le prestazioni complessive del sistema completo dell'elettrolizzatore.

Il contenuto energetico dei prodotti utilizzato al numeratore dell'equazione è solitamente il potere calorifico dell'idrogeno in ossigeno (non in aria), che è per definizione l'opposto dell'entalpia standard di formazione di una mole di acqua ( $\Delta H^\circ = 286 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [29]. Esistono, però, pratiche diverse che portano inevitabilmente a valori diversi del coefficiente di efficienza energetica. Il motivo di tali discrepanze è dovuto al fatto che lo stato di riferimento non è univoco ma dettato dalle applicazioni. Pertanto, lo stesso elettrolizzatore, se utilizzato per applicazioni diverse, può avere efficienze diverse. Il problema principale è quello di specificare le condizioni (T,p) in cui viene calcolato il contenuto energetico di riferimento dell'idrogeno. Nello specifico, l'efficienza di produzione istantanea di idrogeno (basata sull'*HHV*) è definita come il rapporto tra la portata dell'idrogeno prodotto,  $\dot{n}_{H_2}$ , espressa in moli al secondo moltiplicata per l'*HHV* espresso in joule per mole di idrogeno, e la potenza totale termica ed elettrica fornita all'impianto espressa in watt, ovvero [29]:

$$\eta = \frac{E_{out} (J \cdot mol^{-1})}{E_{in} (J \cdot mol^{-1})} = \frac{HHV \cdot \dot{n}_{H_2}}{P_{thermal} + P_{electrical}} \quad (2.33)$$

in cui la potenza termica totale  $P_{thermal}$  (solitamente zero per PEM poiché la maggior parte dei sistemi funziona in modalità esotermica) e la potenza elettrica totale  $P_{electrical}$  sono espresse in  $J \cdot s^{-1}$ .

### 2.5.3 Efficienza faradica, coulombiana o di corrente

In una cella ideale di elettrolisi dell'acqua in cui si suppone che la membrana sia impermeabile ai gas, l'efficienza di corrente  $\varepsilon_C$ , chiamata anche efficienza coulombiana o efficienza faradica, è pari al 100%. Tuttavia i materiali, principalmente l'elettrolita polimerico PEM, non sono completamente impermeabili. Il trasporto di massa di idrogeno e/o ossigeno attraverso il separatore, specialmente quando la cella viene fatta funzionare sotto pressione, è un problema sia dal punto di vista della sicurezza che dal punto di vista dell'efficienza di corrente. A seconda delle caratteristiche dei materiali utilizzati nelle celle, una frazione dei gas trasportati attraverso il separatore può reagire chimicamente o elettrochimicamente. Dunque in una cella di elettrolisi dell'acqua, l'efficienza di corrente è inferiore al 100% a causa degli effetti di attraversamento del gas (crossover) o di permeazione [29].

Di solito è difficile misurare con precisione le portate di gas (in moli al secondo) per i gas permeati attraverso la membrana separatrice,  $\dot{n}_{H_2_{loss}}$  e  $\dot{n}_{O_2_{loss}}$ , perché i flussi di idrogeno potrebbero essere relativamente piccoli. Inoltre, come già accennato, a causa degli effetti di crossover e di permeazione, parte dell'idrogeno e dell'ossigeno possono reagire e produrre acqua prima della procedura di misurazione. Dunque, nell'elettrolisi PEM, le ricombinazioni spontanee indesiderate dei prodotti di reazione sono fonti di perdita di efficienza [24].

Per dati componenti della cella e per un dato design di cella,  $\varepsilon_C$  è funzione della temperatura operativa  $T$ , della pressione operativa  $p$  e della densità di corrente  $j$  [29]:

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{2F}{jA_{cell}} \left[ \dot{n}_{H_2_{loss}}(T, p, j) + 2\dot{n}_{O_2_{loss}}(T, p, j) \right] \quad (2.34)$$

dove  $F$  è la costante di Faraday,  $A_{cell}$  è l'intera superficie elettrochimica espressa in  $cm^2$ ,  $\dot{n}_{H_2_{loss}}$  è il flusso molare di idrogeno perso per permeazione incrociata espresso in  $mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$  e  $\dot{n}_{O_2_{loss}}$  è il flusso molare di ossigeno perso per permeazione incrociata

espresso in  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , 2 è il numero di Faraday per mole di  $\text{H}_2$  e 4 è il numero di Faraday per mole di  $\text{O}_2$ .

In una cella PEM ideale,  $\dot{n}_{\text{H}_2\text{loss}} = \dot{n}_{\text{O}_2\text{loss}} = 0$  e  $\varepsilon_C(T, p, j) = 1$  indipendentemente dalle condizioni operative. Invece, in una cella reale  $\dot{n}_{\text{H}_2\text{loss}} \neq \dot{n}_{\text{O}_2\text{loss}} \neq 0$  e  $\varepsilon_C(T, p, j) < 1$ . In condizioni pratiche, è più semplice e preciso misurare le portate di idrogeno o ossigeno allo scarico dell'elettrolizzatore invece di misurare i flussi di permeazione di  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ , che in molti casi sono estremamente piccoli. Sia  $\dot{n}_{\text{H}_2}$  il flusso molare di idrogeno in  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-1}$ , prodotto dalla cella PEM e misurato all'uscita dell'elettrolizzatore dopo la rimozione criogenica del vapore acqueo, l'efficienza catodica è definita da [29]:

$$\varepsilon_C^{\text{H}_2} = \frac{2F\dot{n}_{\text{H}_2}}{I_{DC}} \quad (2.35)$$

in cui 2 è il numero di moli di elettroni scambiati nella reazione HER per mole di  $\text{H}_2$ , e  $I_{DC}$  la corrente continua totale espressa in Ampere.

Allo stesso modo, sia  $\dot{n}_{\text{O}_2}$  il flusso molare di idrogeno in  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-1}$  misurato all'uscita dell'elettrolizzatore, l'efficienza anodica è definita da [29]:

$$\varepsilon_C^{\text{O}_2} = \frac{4F\dot{n}_{\text{O}_2}}{I_{DC}} \quad (2.36)$$

in cui 4 è il numero di moli di elettroni scambiati nella reazione OER per mole di  $\text{O}_2$ .

L'efficienza elettrica totale sarà data da [29]:

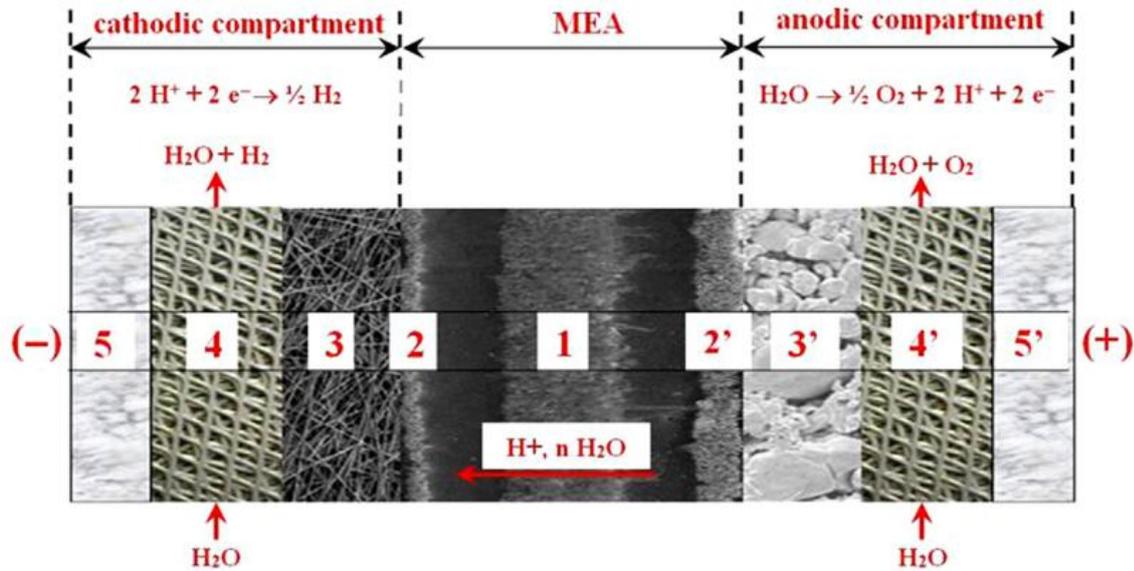
$$\varepsilon_C = \varepsilon_C^{\text{H}_2} \cdot \varepsilon_C^{\text{O}_2} \quad (2.37)$$

L'efficienza totale di cella sarà data da [29]:

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon \cdot \varepsilon_C = \varepsilon \cdot \varepsilon_C^{\text{H}_2} \cdot \varepsilon_C^{\text{O}_2} \quad (2.38)$$

## 2.6 Struttura di una cella PEM

La cella di elettrolisi PEM utilizza una sottile membrana polimerica a conduzione protonica (di solito 100-200  $\mu\text{m}$  di spessore) come elettrolita solido. La sezione trasversale di una tipica cella PEM è mostrata in Fig. 2.7 [30].



**Figura 2.7** Rappresentazione schematica (vista in sezione trasversale) di una cella di elettrolisi dell'acqua PEM. 1 – Membrana polimerica (PEM); 2/2' - strati elettrocatalitici (CL); 3/3' - strati di trasporto porosi (PTL); 4/4' - distanziatori; 5/5' – piastre bipolari (BP) [30].

La cella unitaria è piuttosto compatta (5-7 mm di spessore, a seconda delle opzioni progettuali) ed è delimitata da due piastre bipolari (bipolar plate BP), solitamente in titanio, con spessore millimetrico (5-5') che delimitano la singola cella. I BP forniscono rigidità meccanica e forniscono una distribuzione uniforme della pressione di chiusura quando le singole celle sono collegate in serie. Inoltre, i BP stabiliscono un contatto con l'alimentazione esterna e permettono il trasferimento di carica, di massa e di calore [30].

Il cuore della cella, dove l'acqua liquida viene scissa elettrochimicamente in idrogeno gassoso e ossigeno, si trova proprio al centro; questo è chiamato "membrane electrode assembly" o MEA. Si tratta fondamentalmente di una membrana polimerica a conduzione protonica (PEM) (1) sulla quale, solitamente durante il processo di fabbricazione, vengono depositati due strati catalitici (catalytic layer CL) (2-2'), uno su ciascun lato. La membrana PEM trasporta protoni durante la reazione e blocca il passaggio dei gas prodotti per questo determina in gran parte le prestazioni dell'elettrolisi dell'acqua [30].

Il CL è costituito da una miscela di particelle di catalizzatore incorporate in catene polimeriche, a volte contenente anche additivi per migliorare la conduttività elettronica o per incrementare la formazione di pori necessaria per facilitare il trasporto del gas lontano dai siti di reazione. In questo modo i gas di reazione non inducono resistenze ohmiche parassite ad alta densità di corrente quando la produzione gassosa è tale che le singole bolle di gas tendono a fondersi e formare pellicole gassose resistive. Negli elettrolizzatori PEM convenzionali, il platino metallico (Pt) viene utilizzato come elettrocatalizzatore nel CL catodico per la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) e l'iridio (metallico o sotto forma di ossido  $\text{IrO}_2$ ) viene utilizzato all'anodo per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER) [30].

In una cella PEM, i gas formati nei CL vengono estratti nella parte posteriore della MEA attraverso due strati di trasporto porosi (porous transport layers PTL o "gas diffusion layer" GDL) premuti contro i CL. Solitamente sono costituiti, all'anodo, da particelle di titanio sinterizzato e, al catodo, da panni carboniosi e, oltre a permettere ai reagenti e ai prodotti di entrare e uscire dalla cella, devono garantire il contatto elettrico. Il numero di punti di contatto tra i PTL (3-3') e gli strati elettrocatalitici (2-2') è fondamentale per evitare distribuzioni di corrente irregolari. La distanza media tra i punti di contatto deve essere sufficientemente piccola (tipicamente diversi micrometri di distanza) per ottenere una buona distribuzione delle linee di corrente [30].

Due distanziatori (4-4'), detti anche disgregatori di flusso, sono posti su ogni lato, tra i BP (5-5') e i PTL (3-3'). Questi distanziatori convogliano l'energia elettrica tra i BP e i PTL e, contemporaneamente, consentono la circolazione trasversale di miscele bifasiche di gas liquido. In alternativa all'installazione di distanziatori, è possibile incidere canali o scanalature sulla superficie dei BP per consentire una circolazione ottimale delle miscele bifasiche [30].

Elementi di tenuta o guarnizioni (gaskets) serrano le semi-celle per evitare perdite di gas e acqua nell'ambiente.

Le caratteristiche principali del design e dei componenti utilizzati per le celle PEM offrono numerosi vantaggi rispetto ad altre tecnologie elettrolitiche, tra cui [26]:

- La membrana come elettrolita solido è molto sottile, consentendo un percorso di trasporto del protone più breve e quindi una minore perdita ohmica.
- Gli elettrocatalizzatori, realizzati con elementi metallici del gruppo del platino, consentono un'elevata efficienza e una cinetica rapida.
- Poiché l'elettrodo è costituito da uno strato sottile depositato direttamente sulla membrana, il trasporto dei protoni dai siti di reazione è facilitato, il che riduce al minimo la limitazione del trasporto di massa.
- L'elettrolita è immobilizzato nella membrana e non può essere lisciviato dalla membrana provocando la contaminazione dei gas prodotti.
- La membrana garantisce un'elevata tenuta ai gas.
- Il design della cella è molto compatto, il che si traduce in tempi di riscaldamento/raffreddamento rapidi e, in combinazione con la rapida cinetica degli elettrocatalizzatori, in un tempo di risposta molto rapido.

I principali svantaggi della tecnologia PEM possono essere riassunti come segue [26]:

- L'elettrolita a membrana solida è più costoso dell'elettrolita liquido della tecnologia alcalina.
- Essendo la membrana una lamina sottile e sensibile, può essere danneggiata meccanicamente a causa di un design non idoneo o di un funzionamento inappropriati della cella.
- Può verificarsi degradazione chimica a seconda dei materiali utilizzati.
- La natura corrosiva della membrana richiede componenti metallici più costosi per i catalizzatori, i BP e i PTL.
- Gli elettrodi sono principalmente sistemi di catalizzatori con strutture su scala nanometrica che richiedono una compressione completa per un'elevata durabilità elettrochimica.

I componenti principali sopra menzionati hanno un impatto importante sul costo, sulle prestazioni e sulla longevità della cella PEM per la produzione di idrogeno. I BP e i PTL costituiscono la percentuale maggiore del costo dello stack, rispettivamente al 51% e al 17% [12]. L'ambiente operativo ossidativo e corrosivo limita la scelta dei materiali. Infatti vengono principalmente utilizzati materiali avanzati a base di titanio sui quali sono necessari anche rivestimenti protettivi a base di platino e oro [12]. Per ridurre il costo

dell'intera cella elettrolitica, è necessario lo sviluppo di materiali alternativi ed economici. La membrana e i catalizzatori impattano meno sui costi, rispettivamente con il 5% e l'8% [12]. Ovviamente, ottenere alte prestazioni di elettrolisi e alte efficienze riducendo al minimo i costi dei materiali rimane una grande sfida per la PEMWE.

Una panoramica più dettagliata sui materiali e sui componenti utilizzati nell'elettrolisi PEM è fornita in [Appendice A](#). Mentre in Tabella 2.1 sono riassunti lo stato dell'arte, le specifiche tecniche e i materiali di benchmark utilizzati negli elettrolizzatori PEM.

**Tabella 2.1** Stato dell'arte, specifiche tecniche e materiali di benchmark della PEMWE [31], [29], [32].

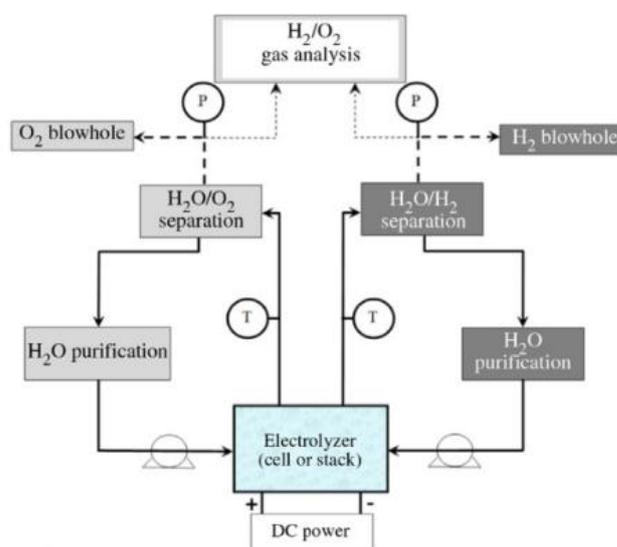
<b>Elettrolisi dell'acqua PEM</b>	
Portatore di carica	H <sup>+</sup>
Reagente	Acqua liquida
Elettrolita	Membrana a scambio protonico PEM
Membrane di riferimento	PFSA (Nafion®, Aquivion®, ecc.)
Reazione catodica (HER)	$4H^+(aq.) + 4e^- \rightarrow 2H_2(g)$
Elettrodo catodico	Pt/C 40% w/w
PTL catodico	C (carbon paper, carbon cloth, ecc.)
BP catodico	Titanio, Grafite
Reazione anodica (OER)	$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$
Elettrodo anodico	IrO <sub>2</sub> rutilo
PTL anodico	Ti (sinterizzato, schiume, ecc.)
BP anodico	Titanio
Guarnizioni	PTFE, FKM, EPDM
Temperatura di esercizio	20 - 80 °C
Pressione di esercizio	0 - 50 bar
Densità di corrente	0,2 - 8 A/cm <sup>2</sup>
Voltaggio cella	1,8 - 2,22 V
Efficienza HHV (Eq. 2.37)	57 - 83 %
Purezza di idrogeno	99,999 %
Area cella	≤ 300 cm <sup>2</sup>
Tempo di vita	10 - 20 anni
Costo del sistema	1900 - 2300 €

## 2.7 Impianto di elettrolisi PEM

Questo paragrafo è tratto dalla Ref. [33].

La cella di elettrolisi PEM, il dispositivo principale utilizzato per la reazione di dissociazione dell'acqua, deve essere collocata in un ambiente specifico per un funzionamento efficace. Ad esempio, è necessario fornire acqua di adeguata purezza alla

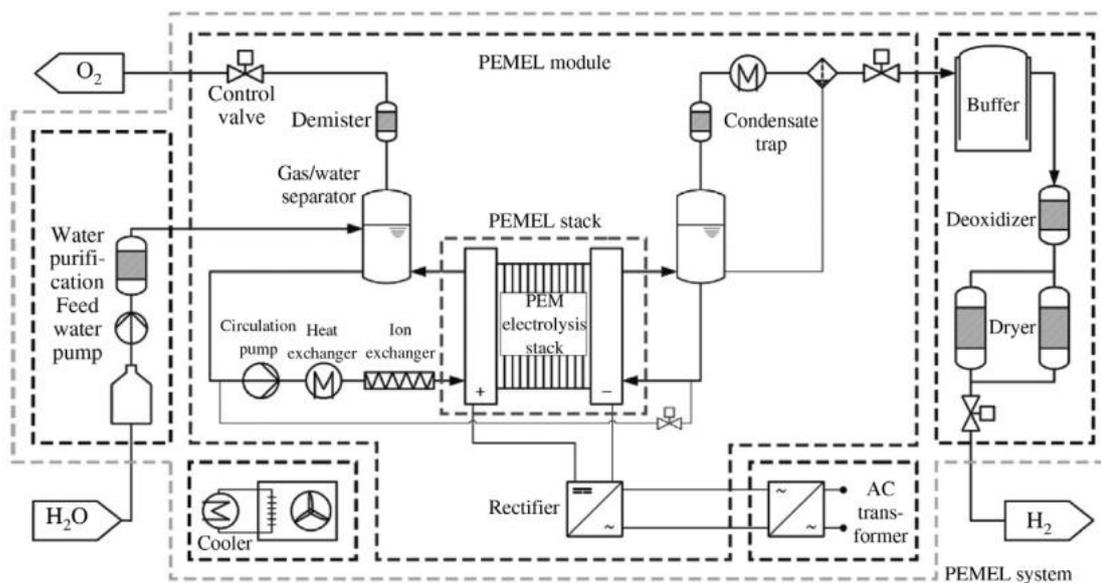
cella per alimentare la reazione ma anche per rimuovere il calore in eccesso prodotto dalla dissipazione interna durante il funzionamento a densità di corrente diversa da zero. È inoltre necessario mantenere il livello di purezza dell'acqua durante funzionamento, estrarre dalla cella i prodotti di reazione (idrogeno molecolare e ossigeno) e trattare questi gas per adeguare la loro composizione chimica (in particolare per rimuovere le tracce di ossigeno e l'acqua di saturazione presenti nell'idrogeno all'uscita del modulo di elettrolisi). Tutte queste diverse operazioni sono realizzate da una serie di subunità dedicate che insieme formano il cosiddetto balance of plant (BoP).



**Figura 2.8** Diagramma schematico della configurazione dal laboratorio per elettrolisi PEM [33].

Le celle di laboratorio sono utilizzate principalmente per lo studio e la caratterizzazione dei materiali e del design di cella. Ciò che conta in tali esperimenti è controllare adeguatamente la temperatura e la pressione di esercizio. La temperatura è impostata su un valore costante utilizzando un termostato di capacità adeguata e la/le pressione/i di esercizio sono regolate mediante un regolatore di pressione. La Fig. 2.8 mostra il diagramma schematico di una configurazione di laboratorio convenzionale utilizzata per misurare le prestazioni delle monocelle PEM da laboratorio in cui sono implementate le funzioni base BoP. Vengono utilizzati due diversi circuiti di circolazione dell'acqua per facilitare la rimozione del gas e le condizioni operative isoterme. Le miscele bifasiche di gas liquido vengono separate mediante circolazione forzata in camere cilindriche per la separazione ciclonica. L'acqua liquida raccolta sul fondo delle camere di separazione viene riciclata nella cella e la produzione gassosa (che è piccola per gli esperimenti di

laboratorio) viene solitamente scaricata. È possibile utilizzare un gascromatografo in linea per analizzare il contenuto di ossigeno dell'idrogeno, prima e dopo la purificazione. Termocoppie, sensori di gas in pressione e misuratori di portata massica possono essere utilizzati per il monitoraggio del processo.



**Figura 2.9** Schema di un impianto per elettrolisi PEM [33].

In un impianto di elettrolisi PEM, il BoP è più complesso e più sofisticato, a causa dell'unità di produzione e dei problemi di sicurezza. La Fig. 2.9 mostra una panoramica di tale impianto in cui l'unità PEMWE è ancora al centro dell'intero processo e le diverse subunità sono delineate da linee tratteggiate.

L'energia elettrica DC di specifiche appropriate viene fornita all'unità di elettrolisi dall'unità di gestione dell'alimentazione che utilizza prima un trasformatore AC/AC per regolare il livello di tensione della fonte di alimentazione principale ai requisiti specifici dell'impianto di elettrolisi e in seguito un raddrizzatore AC/DC per produrre la fonte di alimentazione DC appropriata richiesta dal modulo di elettrolisi.

L'acqua purificata è fornita dall'unità di gestione dell'acqua che preleva l'acqua del rubinetto ed esegue diverse fasi di purificazione richieste dal processo. Durante il funzionamento, l'acqua viene pompata attraverso il camino dall'unità di circolazione dell'acqua (WCU); vengono utilizzate resine in linea per mantenere il livello richiesto di purezza dell'acqua e uno scambiatore di calore viene utilizzato per estrarre il calore in eccesso rilasciato dall'unità di elettrolisi. Lo scopo dell'unità di purificazione dell'acqua è

quello di fornire l'acqua deionizzata necessaria al processo. La maggior parte dei sistemi disponibili in commercio utilizza acqua di rubinetto come acqua di processo. La purezza dell'acqua è un prerequisito fondamentale per l'efficienza a lungo termine. L'acqua del rubinetto viene prima trattata e filtrata per rimuovere ogni residuo batteriologico e poi altamente deionizzata. L'acqua purificata può essere conservata in un serbatoio di stoccaggio adeguato e la contaminazione dell'aria è impedita dai filtri.

Durante il funzionamento, le resine a scambio ionico vengono posizionate sui circuiti di circolazione dell'acqua per mantenere la conducibilità entro le specifiche. Esempi sono le resine a scambio anionico e cationico di polistirene incapsulato, fornite nella forma  $H^+/OH^-$  e contenenti un equivalente stechiometrico del catione acido forte (il gruppo funzionale può essere un acido solfonico) e dell'anione base forte (il gruppo funzionale può essere un trimetilammonio). Queste resine dovrebbero combinare le proprietà di elevata capacità con un'eccellente resistenza alla frattura per attrito e shock osmotico.

La WCU contiene i circuiti di circolazione dell'acqua posti all'anodo e al catodo dell'unità di elettrolisi. Alcuni fornitori utilizzano solo una pompa all'anodo mentre altri ne usano una su ciascun lato. Alcuni sistemi funzionano in equi-pressione e altri operano sotto una differenza di pressione. Sul circuito anodico è posizionata un'unità di purificazione e uno scambiatore di calore per raffreddare l'acqua circolante e impostare la temperatura nominale di esercizio. Il flusso d'acqua elettrosmotico raccolto sul lato del catodo viene ritrasferito all'anodo a intervalli di tempo regolari o rinviato all'unità di trattamento dell'acqua.

L'idrogeno viene rilasciato dopo il condizionamento (purificazione dell'ossigeno e essiccazione dell'acqua) nell'unità di condizionamento del gas (GCU).

La purificazione del gas ( $H_2$ ) è solitamente inclusa nell'impianto di elettrolisi. Le principali impurità sono l'ossigeno e l'acqua: l'ossigeno può essere eliminato mediante ricombinazione catalitica passiva mentre l'eliminazione dell'acqua può essere effettuata mediante l'utilizzo di un refrigeratore di adeguata capacità e/o mediante adsorbimento a temperatura oscillante (TSA).

L'unità di trattamento del gas contiene solitamente una subunità deoxo e una di essiccazione del gas. All'anodo, la GCU contiene solo un demister (per rimuovere e

riciclare il vapore acqueo di saturazione) e una valvola di controllo per regolare la pressione di scarico dell'O<sub>2</sub>. Al catodo, l'idrogeno saturo d'acqua viene prima raffreddato per rimuovere l'acqua di saturazione del gas e dopo le tracce di ossigeno vengono rimosse mediante ricombinazione catalitica e l'acqua risultante viene infine essiccata.

In un impianto di elettrolisi dell'acqua PEM, di solito non c'è un termostato per regolare la temperatura dell'acqua circolante. L'impianto è progettato per funzionare a densità di corrente nominale e il calore prodotto in tali condizioni operative viene estratto e dissipato nell'ambiente tramite un soffiante. Di solito, la dissipazione del calore è lo step limitante che determina la velocità che definisce la massima densità di corrente operativa dell'unità di elettrolisi.

La supervisione del processo viene effettuata mediante un unità di monitoraggio. Di solito è progettata per il funzionamento automatizzato di tutte le fasi operative (avvio, accelerazione, funzionamento, arresto, azioni di emergenza) e in alcuni casi per il monitoraggio e/o il funzionamento a distanza.

# Capitolo 3

## Materiali e metodi

In questo capitolo viene descritta dettagliatamente l'attività sperimentale condotta in questo lavoro di tesi. Nel paragrafo 3.1 e 3.2 vengono descritte le tecniche di caratterizzazione impiegate in questo studio per valutare le performance dell'elettrolizzatore PEM. Nel paragrafo 3.3 viene descritto il setup sperimentale utilizzato per condurre le misure e nel paragrafo 3.4 vengono descritti i materiali e gli eventuali pre-trattamenti effettuati. Infine nel paragrafo 3.5 è riportato il Design of Experiment (DOE) in cui sono descritte la procedura sperimentale, lo scopo dei test e i protocolli seguiti.

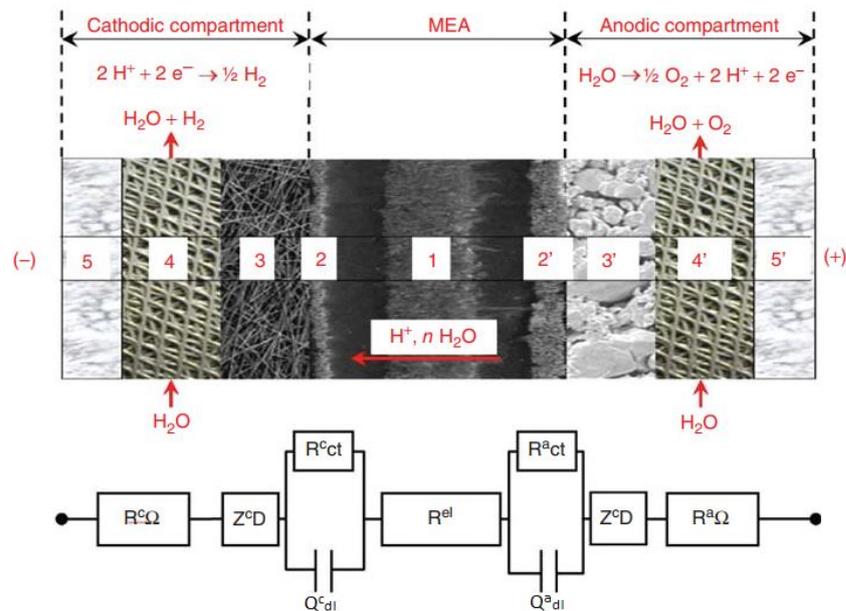
### 3.1 Metodi di caratterizzazione elettrochimici

Dal punto di vista termodinamico, una cella PEM è un dispositivo che viene utilizzato per convertire l'energia elettrica in energia chimica. Durante il processi di elettrolisi dell'acqua, una corrente continua stazionaria scorre attraverso le due piastre terminali (end plates). Da ogni piastra terminale fino a ogni strato catalitico, gli elettroni sono i portatori di carica. All'interno della MEA, i portatori di carica sono i protoni idratati. I processi elettrochimici sono opportunamente modellati utilizzando analogie elettriche. In Fig. 3.1 è mostrato il circuito elettrico equivalente di una cella PEM in cui i componenti della cella sono paragonati ad un collegamento in serie o in parallelo di elementi elettrici. I diversi componenti del circuito sono i seguenti [34]:

- $R_{\Omega}^c$  e  $R_{\Omega}^a$ : resistenza elettrica dei componenti metallici conduttori di elettroni della cella al catodo e all'anodo rispettivamente.
- $R^{el}$ : resistenza ionica della membrana polimerica solida.
- $R_{ct}^c$ : resistenza al trasferimento di carica catodica (o cathodic polarization resistance) associata alla reazione HER; questa diminuisce quando il potenziale elettrico del catodo si abbassa durante il funzionamento.

- $R_{ct}^a$ : resistenza al trasferimento di carica anodica (o anodic polarization resistance) associata alla reazione OER; questa diminuisce all'aumentare del potenziale elettrico dell'anodo durante il funzionamento.
- $Q_{dl}^c$ : capacità di doppio strato elettrico (o electrical double-layer, EDL) associata all'interfaccia catodo/elettrolita.
- $Q_{dl}^a$ : capacità di double-layer associata all'interfaccia anodo/elettrolita.
- $Z_D^c$ : impedenza di diffusione catodica dovuta al trasporto di  $H_2$  lontano dal catodo.
- $Z_D^a$ : impedenza di diffusione anodica dovuta al trasporto di  $O_2$  lontano dall'anodo e/o al trasporto di  $H_2O$  all'anodo.

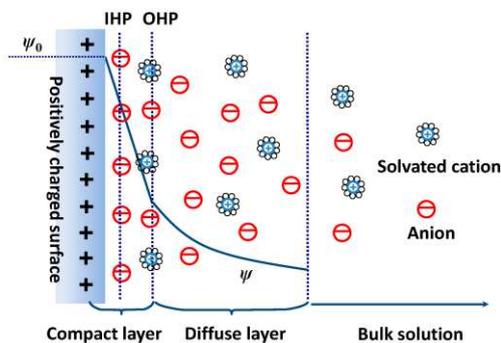
L'unità di misura delle resistenze e delle impedenze è  $\Omega \cdot cm^2$  mentre quella delle capacità è  $F \cdot cm^{-2}$ .



**Figura 3.1** Sezione trasversale di una cella PEM (spessori non in scala) con il suo circuito elettrico equivalente associato [34].

La qualità dell'interfaccia elettrodo-elettrolita (1-2 e 1'-2' in Fig. 3.1) è molto importante poiché è qui che si origina il doppio strato elettrico (EDL) in corrispondenza del quale si verifica il trasferimento di carica elettrica accompagnato dallo svolgersi delle reazioni redox. Secondo il modello di Stern (Fig. 3.2), l'EDL è costituito da due regioni di distribuzione ionica: uno strato compatto e uno strato diffuso. Nello strato compatto, costituito da un piano di Helmholtz interno (IHP) e da un piano di Helmholtz esterno (OHP), gli ioni sono fortemente adsorbiti dalla superficie dell'elettrodo. IHP si riferisce

alla distanza di massimo avvicinamento di ioni adsorbiti in modo specifico e OHP si riferisce a quella dei controioni adsorbiti in modo non specifico. Nello strato diffuso, che si estende dall'OHP al bulk dell'elettrolita, gli ioni sono distribuiti con un gradiente di concentrazione guidato dal movimento termico. La caduta di potenziale elettrico nel doppio strato ha andamento esponenziale e dunque in corrispondenza dello strato compatto si ha una caduta di potenziale maggiore [35]. Una volta che l'elettrodo (anodo o catodo) viene polarizzato, il reagente diffonde verso le vicinanze della superficie dell'elettrodo, formando il doppio strato; successivamente, avviene il trasferimento di elettroni. Per questo motivo le interfacce elettrochimiche metallo-elettrolita sono generalmente descritte dalla connessione in parallelo di una resistenza di trasferimento di carica ( $R_{ct}$ ) e una capacità a doppio strato ( $Q_{dl}$ ) [34].



**Figure 3.2** Modello di Stern del doppio strato elettrico (electrical double-layer EDL) applicato ad un elettrodo carico positivamente immerso in una soluzione elettrolitica [35].

Una cella PEM efficiente è una cella in cui le resistenze interne della cella sono ridotte al minimo e mantenute tali per un lungo periodo di funzionamento. Il ruolo dell'elettrochimico è, quindi, quello di minimizzare queste resistenze al fine di massimizzare l'efficienza e la durata delle celle. Ciò può essere ottenuto selezionando materiali appropriati e con un'attenta progettazione della cella PEM. Per misurare, in situ, i diversi termini che compaiono nell'analogia elettrica vengono utilizzati strumenti di caratterizzazione elettrochimica come le curve di polarizzazione V-I e la spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS). Entrambe queste tecniche sono state impiegate in questo lavoro di tesi per la caratterizzazione della cella.

In linea di massima, una curva di polarizzazione (introdotta nel paragrafo 2.4) fornisce informazioni sulla cinetica di reazione, sulla resistenza ohmica e sulla resistenza al trasporto di massa della cella elettrolitica [36]. Dal punto di vista sperimentale, l'obiettivo

principale della misura della curva di polarizzazione è determinare la variazione della tensione di cella (e di conseguenza della potenza erogata o della densità di potenza) generata dalla variazione della corrente in condizioni stazionarie e, in particolare, temperatura e pressione di cella costanti [34]. Da questa misura è possibile risalire ai valori di reversible cell voltage ( $E$ ), all'entità della resistenza elettrica e ionica della cella ( $R_{\Omega} = R^{el} + R_{\Omega}^c + R_{\Omega}^a$ ) e alla densità di corrente di scambio  $i_0$  (sezione 2.4.1).

L'EIS prevede l'applicazione di un piccolo segnale di perturbazione, come una forma d'onda di corrente alternata (AC), all'elettrolizzatore. Questo piccolo segnale sinusoidale è sovrapposto alla normale corrente continua di funzionamento. La risposta dell'elettrolizzatore allo stimolo viene misurata come tensione AC attraverso la cella. Il rapporto tra il segnale di output (tensione AC) e il segnale di input (corrente AC) permette di misurare l'impedenza complessa della cella  $Z(\omega)$ . Riportando in grafico la componente immaginaria di  $Z(\omega)$  in funzione della componente reale di  $Z(\omega)$  si ottiene il Nyquist plot [37]. Questi spettri di impedenza vengono analizzati utilizzando circuiti elettrici equivalenti (EEC), come quello in Fig. 3.1, tramite i quali è possibile risalire ai valori di  $R_{\Omega}$ ,  $R_{ct}^a$ ,  $R_{ct}^c$  e  $Q_{dl}^a$  e  $Q_{dl}^c$ .

Queste tecniche sono approfondite in [Appendice B](#).

### 3.2 Test preliminari sulla cella

Per la PEMWE il design della cella e la selezione dei materiali che costituiscono i componenti della cella giocano un ruolo importante nelle prestazioni e nella durata dell'elettrolizzatore. Infatti l'efficienza complessiva dell'elettrolizzatore PEM è influenzata da fattori intrinseci, come le proprietà dei materiali e le condizioni di assemblaggio della cella (le considerazioni geometriche, la progettazione e i metodi di assemblaggio). Poiché tali parametri rimangono invariati durante il funzionamento della cella, vengono denominati fattori statici. In questa categoria rientra la pressione di bloccaggio (clamping pressure) definita come la compressione dei vari componenti della cella elettrolitica [38].

Come ampiamente descritto nel capitolo precedente, una cella di elettrolisi PEM è costituita da: una membrana a scambio protonico, elettrodi anodici e catodici, due PTL, due piastre bipolari e due piastre terminali. Tutti questi componenti sono mantenuti

strutturalmente uniti ad una pressione di compattazione sostenibile, che garantisce il giusto contatto elettrico tra tutti loro e la sicurezza del dispositivo. La pressione di bloccaggio di un elettrolizzatore gioca un ruolo importante nell'ottimizzazione delle prestazioni poiché è proprio il sistema di bloccaggio che fornisce la pressione di tenuta (evita le perdite di fluidi durante il funzionamento) e un'adeguata distribuzione della pressione tra i diversi componenti della cella, diminuendo la resistenza di contatto elettrico tra le diverse interfacce dei componenti della cella [15].

Quindi i materiali metallici (BP, PTL e piastre terminali) utilizzati per la fabbricazione dei componenti delle celle devono essere selezionati considerando due proprietà fisiche principali: la resistenza alla corrosione e la conducibilità elettrica. Quest'ultima dipende dalla resistenza di bulk dei materiali e dalla resistenza di contatto elettrico. Per resistenza di contatto elettrico si intende quella resistenza elettrica che si genera nel punto di contatto superficiale quando due o più componenti sono collegati tra di loro. Questa, oltre che dal materiale, dipende dalla qualità delle connessioni e dalla qualità delle superfici (tolleranze dimensionali estreme, planarità eccellente e rugosità superficiale appropriata) [34]. La resistenza di contatto influisce sulle perdite ohmiche della cella e dunque, per ridurre tali perdite, i componenti della cella devono avere basse resistenze di bulk e basse resistenze di contatto. Un'elevata resistenza di contatto riduce le prestazioni della cella diminuendone l'efficienza [39].

Nell'analogia elettrica di Fig. 3.1,  $R_{\Omega}^c$  e  $R_{\Omega}^a$  sono le resistenze elettriche totali dei componenti di cella metallici, rispettivamente, nei compartimenti catodico e anodico. Queste sono date dalla somma di diversi componenti [34]:

$$\begin{aligned}
 R_{\Omega}^c = & (R_{bulk}^{BP})_c + (R_{contact}^{BP-GR})_c + (R_{bulk}^{GR})_c + (R_{contact}^{GR-PTL})_c \\
 & + (R_{bulk}^{PTL})_c + (R_{contact}^{PTL-CL})_c + (R_{bulk}^{CL})_c
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

$$\begin{aligned}
 R_{\Omega}^a = & (R_{bulk}^{BP})_a + (R_{contact}^{BP-GR})_a + (R_{bulk}^{GR})_a + (R_{contact}^{GR-PTL})_a + (R_{bulk}^{PTL})_a \\
 & + (R_{contact}^{PTL-CL})_a + (R_{bulk}^{CL})_a
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

dove:

- $R_{bulk}^{BP}$  è la resistenza di bulk del BP;
- $R_{contact}^{BP-GR}$  è la resistenza di contatto tra il BP e il distanziatore;
- $R_{bulk}^{GR}$  è la resistenza di bulk del distanziatore;
- $R_{contact}^{GR-PTL}$  è la resistenza di contatto tra il distanziatore e il PTL;
- $R_{bulk}^{PTL}$  è la resistenza di bulk del PTL;
- $R_{contact}^{PTL-CL}$  è la resistenza di contatto tra il PTL e il layer catalitico;
- $R_{bulk}^{CL}$  è la resistenza di bulk del catalizzatore.

Solitamente questi diversi contributi alla resistenza elettrica vengono misurate ex situ poiché misurarli individualmente all'interno della cella non è un compito facile poiché le tecniche in situ, come l'EIS, permettono di misurarne con facilità esclusivamente la loro somma.

Oltre alla questione della resistenza elettrica, una distribuzione uniforme della pressione assicura più punti di contatto tra gli strati catalitici, il PTL e l'acqua, che è un requisito necessario per ottenere prestazioni in un elettrolizzatore PEM. La distribuzione della pressione di bloccaggio e i punti di pressione variano in tutta la cella. Queste variazioni sono funzione della rigidità e della geometria dei diversi componenti della cella. Una distribuzione non uniforme della pressione di bloccaggio sulla membrana, oltre ad influire sulla tenuta, influisce sulla conducibilità termica che comporta una densità di corrente non uniforme sulla membrana in grado di innescare fenomeni di degradazione della membrana e, di conseguenza, influenzare la durabilità della cella [15].

Generalmente l'aumento della pressione di bloccaggio aumenta le prestazioni della cella PEM poiché la resistenza di contatto diminuisce all'aumentare della pressione. Tuttavia, un aumento eccessivo della pressione potrebbe ridurre la durata della cella a causa della formazione di hotspot. Per di più una pressione di bloccaggio troppo elevata aggrava la permeazione dei gas attraverso la membrana infatti la permeazione di idrogeno dipende fortemente dalla pressione. Inoltre, è stato dimostrato che il rilassamento da stress della MEA, vale a dire il graduale rilassamento della compressione nel tempo, è un fattore di degradazione significativo per le celle PEM. Una pressione di bloccaggio molto elevata può provocare anche un danneggiamento dei componenti interni della cella riducendo così la porosità del PTL e portando a limitazioni del trasporto di massa. Ovviamente una

pressione di bloccaggio troppo bassa porterebbe a problemi di tenuta con conseguente perdita di fluidi [38].

Dunque le prestazioni di cella ottimali si ottengono quando viene applicata una distribuzione uniforme della pressione di bloccaggio. Questo può essere ottenuto meccanicamente utilizzando elementi di bloccaggio, come bulloni interni ed esterni e piastre di fissaggio, sui quali viene applicata una torsione (coppia di serraggio dei bulloni o bolt torque in inglese). Quindi la coppia applicata, insieme alla conoscenza delle sollecitazioni meccaniche e delle deformazioni all'interno della cella, gioca un ruolo importante nelle prestazioni e nella durata dei componenti della cella in quanto permette di ottimizzare le prestazioni e ridurre i costi di produzione dell'idrogeno [15].

Componenti chiave per l'assemblaggio della cella sono le guarnizioni di tenuta o di isolamento (gaskets). In una cella PEM, le guarnizioni vengono utilizzate per garantire l'isolamento e la sigillatura dei vani anodici e catodici, evitando il passaggio di gas. Le guarnizioni generalmente formano una cornice attorno alla membrana sulla zona attiva. Lo scopo di una buona tenuta è principalmente quello di mantenere la tenuta della cella (evitare la fuoriuscita di acqua, idrogeno e ossigeno) e di ottenere un contatto ottimale tra i componenti, oltre a massimizzare le prestazioni della cella attraverso la riduzione delle perdite ohmiche evitando l'ostruzione del flusso multifase (liquido-gas). Per ottenere una buona tenuta è necessario, quindi, studiare le caratteristiche meccaniche, le caratteristiche chimiche e la stabilità dei materiali delle guarnizioni. Queste proprietà sono fondamentali sia per migliorare la tenuta che per migliorare le prestazioni elettrochimiche della cella PEM. I materiali di tenuta utilizzati devono essere compatibili con le condizioni di lavoro della cella, oltre ad essere competitivi in termini di costi [15].

Dunque è chiaro che la pressione di bloccaggio e la sua distribuzione da cui derivano la conducibilità elettrica della cella e le prestazioni dell'elettrolizzatore in termini di tenuta dei fluidi, sono parametri molto importanti da analizzare prima della messa in funzione del dispositivo elettrolitico. Questi parametri sono stati studiati e misurati ex-situ attraverso:

- Test di compressione: effettuato mediante l'utilizzo di un film sensibile alle variazioni di pressione inserito all'interno della cella al posto della membrana PEM.

- Test di conducibilità: effettuato tramite un test di resistenza elettrica di contatto (CER) a diverse pressioni di bloccaggio con l'impiego di un potenziostato. Tramite questi test si sono stimate le resistenze  $R_{\Omega}^c$  e  $R_{\Omega}^a$ .
- Test di tenuta: effettuato tramite test di caduta di pressione a 30 bar. Tramite questi test si è valutato il tasso di perdita,  $LR$ , della cella PEM.

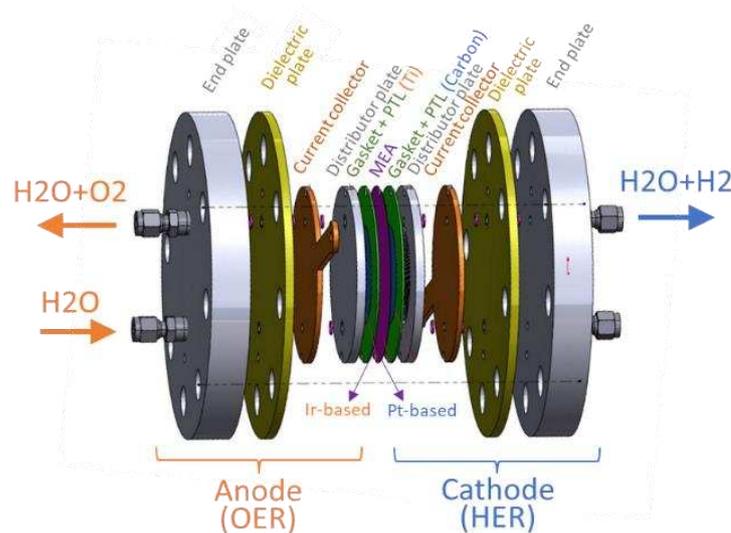
Altre informazioni su questi test, sono presenti in [Appendice C](#).

### 3.3 Setup Sperimentale

Questo paragrafo è diviso in due sezioni. La sezione 3.3.1 descrive la cella elettrochimica PEM sulla quale sono stati effettuati i test preliminari di compressione, di resistenza di contatto e di tenuta. Mentre la sezione 3.3.2 descrive l'intero impianto di elettrolisi al quale è stata collegata la cella per effettuare i successivi test elettrochimici (EIS e curve V-I).

#### 3.3.1 Cella elettrolitica PEM

La cella utilizzata in questo studio è una cella circolare avente un'area attiva di  $25 \text{ cm}^2$  (Fig. 3.3).



**Figura 3.3** Schema della cella PEM impiegata in questo lavoro.

Dall'immagine precedente, si può notare che la cella presenta due ingressi sia dalla parte anodica che dalla parte catodica. I due ingressi anodici permettono l'ingresso dell'acqua e la fuoriuscita dell'ossigeno mentre quelli catodici permettono la fuoriuscita dell'idrogeno prodotto. Le piastre terminali, le piastre dielettriche isolanti e i collettori di

corrente (CC) del lato anodico sono uguali a quelli del lato catodico. In corrispondenza dei fori di ingresso/uscita delle piastre terminali, dei BP e delle piastre dielettriche sono installati degli o-ring.

I BP, i PTL, le guarnizioni e la MEA, sono descritti nello specifico nel paragrafo 3.4. Mentre in Tabella 3.1 sono riportate le specifiche delle piastre terminali, delle piastre dielettriche e dei collettori di corrente. In Fig. 3.4 è riportata una fotografia di alcuni componenti.

Le piastre terminali si trovano su entrambe le estremità della cella. Sono necessarie per dare stabilità meccanica alla cella, per mantenere una pressione costante e uniforme e per garantire una tenuta stagna del gas. Le piastre terminali sono abbastanza spesse per resistere all'alta pressione. Al contrario, l'utilizzo di piastre più sottili potrebbe portare ad una pressione di bloccaggio non uniforme, deteriorando così le prestazioni della cella PEM introducendo perdite di fluidi e portando ad una resistenza di contatto più elevata.

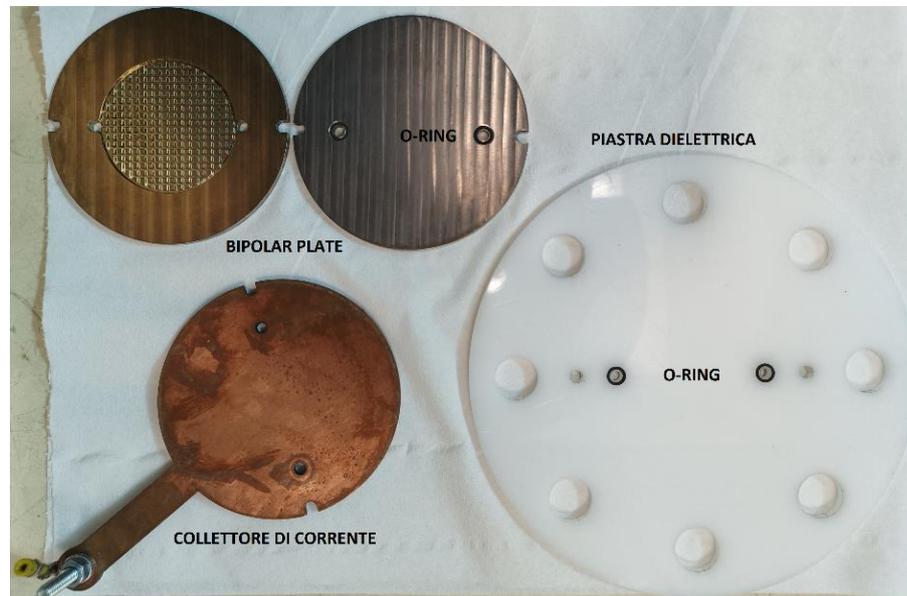
**Tabella 3.1** Specifiche dei componenti di cella.

	Piastre Terminali	Piastre Dielettriche	Collettori di corrente	Viti	
Materiale	Acciaio Inossidabile SS (AISI 316)	Dielettrico	Rame ( $\rho=1,68 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ )	Materiale	Acciaio Inossidabile
Diametro (cm)	18,5	18,5	10	Numero	8
Area (cm <sup>2</sup> )	269	269	79	Diametro (mm)	16
Spessore (mm)	22	5	3	Coeff. Di frizione (f)	0,2

La piastra dielettrica serve ad evitare il contatto elettrico tra le piastre terminali, le viti e i collettori di corrente (CC). Questi ultimi presentano uno spessore inferiore rispetto alle piastre terminali e sono fatti di rame, che presenta una bassa resistività elettrica ( $\rho=1,68 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ). Queste due caratteristiche permettono di ottenere una resistenza di contatto elettrico trascurabile tra i BP e gli stessi CC.

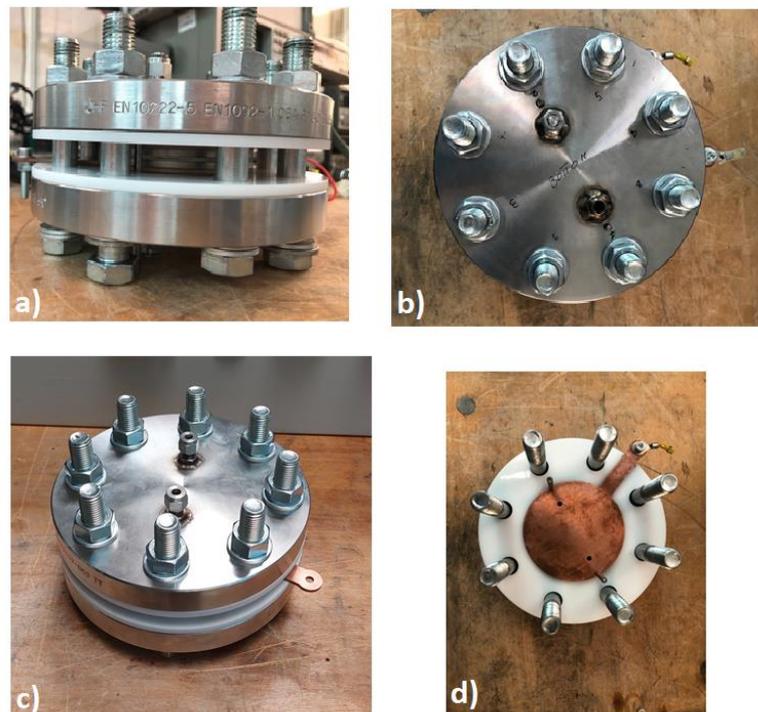
Gli o-ring, installati su entrambi i lati delle piastre dielettriche e sul lato inferiore dei BP, sono necessari per garantire la tenuta dei fluidi in corrispondenza dei condotti di ingresso

(per l'acqua) e di uscita (per i prodotti). In questo studio sono stati utilizzati o-ring in FKM della RS Pro aventi un diametro interno di 6 mm e uno spessore di 1 mm (Fig. 3.4).



**Figura 3.4** Fotografia di alcuni componenti utilizzati nella cella PEM in cui è possibile vedere dove sono stati installati gli o-ring.

La chiusura della cella avviene mediante 8 viti in acciaio inossidabile distribuite uniformemente lungo la circonferenza delle piastre terminali.



**Figura 3.5** a), b), c) Fotografie a diverse angolazioni della cella PEM assemblata; d) Fotografie della cella PEM aperta in cui è visibile il collettore di corrente in rame.

In Fig. 3.5 a, b e c sono presenti alcune fotografie della cella chiusa tramite le viti di bloccaggio mentre in Fig. 3.5 d si può vedere la cella aperta in cui è alloggiato il collettore di corrente. Sempre in Fig. 3.5 d si nota la presenza del contatto elettrico che sporge dal CC e la presenza di due asticelle in acciaio utili per impilare i diversi componenti durante la fase di assemblaggio.

### **3.3.2 Impianto di elettrolisi PEM**

La cella di elettrolisi PEM descritta precedentemente, per poter funzionare correttamente, deve essere collegata all'impianto il quale ha il compito di controllare e gestire adeguatamente la temperatura e la pressione di esercizio ma anche la conducibilità dell'acqua e le portate dei flussi in ingresso alla cella. In Fig. 3.6 è rappresentato il diagramma di processo e strumentazione (P&ID) definito dai tecnici FBK. In questo paragrafo non si fornirà una descrizione dettagliata del BoP ma ci si sofferma ad analizzare il funzionamento generale.

È possibile notare che l'impianto è progettato con una doppia linea in maniera tale da poter lavorare simultaneamente con due differenti celle PEM. Per quanto riguarda questo studio si è attivata una sola linea (quella nera in Fig. 3.6).

Il funzionamento è relativamente semplice. L'acqua deionizzata, caricata nel tank H<sub>2</sub>O (il più piccolo a sinistra), viene pompata all'interno del tank separatore H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> dal quale fuoriesce e viene pompata all'interno della cella. In questo tragitto sono presenti in successione:

1. Resine, necessarie a mantenere bassa la conducibilità dell'acqua;
2. Sensori di conducibilità dell'acqua;
3. Scambiatore di calore necessario a pre-riscaldare l'acqua.
4. Una pompa munita di un regolatore di flusso per selezionare la portata dell'acqua che entra in cella;
5. Riscaldatore necessario a riscaldare l'acqua alla temperatura di esercizio scelta dall'operatore;
6. Termocoppie per misurare la temperatura dell'acqua;
7. Sensori di pressione.

Una volta che l'acqua è entrata nella cella dalla parte anodica permea attraverso la MEA e avviene la reazione di elettrolisi con formazione di  $O_2$  nel vano anodico e  $H_2$  nel vano catodico. L'ossigeno formatosi all'anodo insieme all'acqua di reazione fuoriescono dall'anodo e vengono condotti all'interno del tank separatore  $H_2O-O_2$ . In questo tragitto sono presenti altri sensori di pressione, termocoppie e scambiatori di calore per raffreddare il fluido ( $H_2O+O_2$ ). All'interno del tank separatore, l'acqua, per gravità, tende a depositarsi sul fondo mentre l' $O_2$  si accumula in cima al tank. L'acqua depositata rientra nel circuito idraulico mentre l'ossigeno fuoriesce dal tank, passa attraverso un demister (per rimuovere e riciclare il vapore acqueo di saturazione) ed esce dalla linea. Prima di uscire dalla linea, il gas attraversa un sensore di flusso e un sensore di gas. Quest'ultimo serve a rilevare eventuali tracce di idrogeno dovute al cross-over interno della MEA.

Allo stesso tempo, dal lato catodico, la miscela di  $H_2$  prodotto e di  $H_2O$  permeata, viene condotta all'interno del tank separatore  $H_2O-H_2$ . L'acqua che si accumula sul fondo viene smaltita mentre, anche in questo caso, il gas che si accumula in cima passa attraverso un demister e prima di uscire dalla linea, passa attraverso un sensore di flusso e un sensore di gas. In questo caso il sensore di gas serve a rilevare eventuali tracce di ossigeno dovute al cross-over interno della MEA.

La linea dell'impianto è dotata anche di una linea parallela di azoto, utile per effettuare operazioni di epurazione, e di un sistema di sicurezza utile a rilevare eventuali perdite di gas.

La supervisione del processo viene effettuata mediante un unità di monitoraggio collegata in rete per il funzionamento a distanza. Attraverso di essa è possibile impostare i valori di flusso, di temperatura e di pressione del processo.

L'energia elettrica viene fornita alla cella mediante il collegamento dei collettori di corrente in rame alla power unit PSI 9080-120 della Elektro-Automatik che utilizza un trasformatore AC/AC per regolare il livello di tensione della fonte di alimentazione principale ai requisiti specifici dell'impianto di elettrolisi e un raddrizzatore AC/DC per produrre la fonte di alimentazione DC appropriata richiesta dal modulo di elettrolisi.

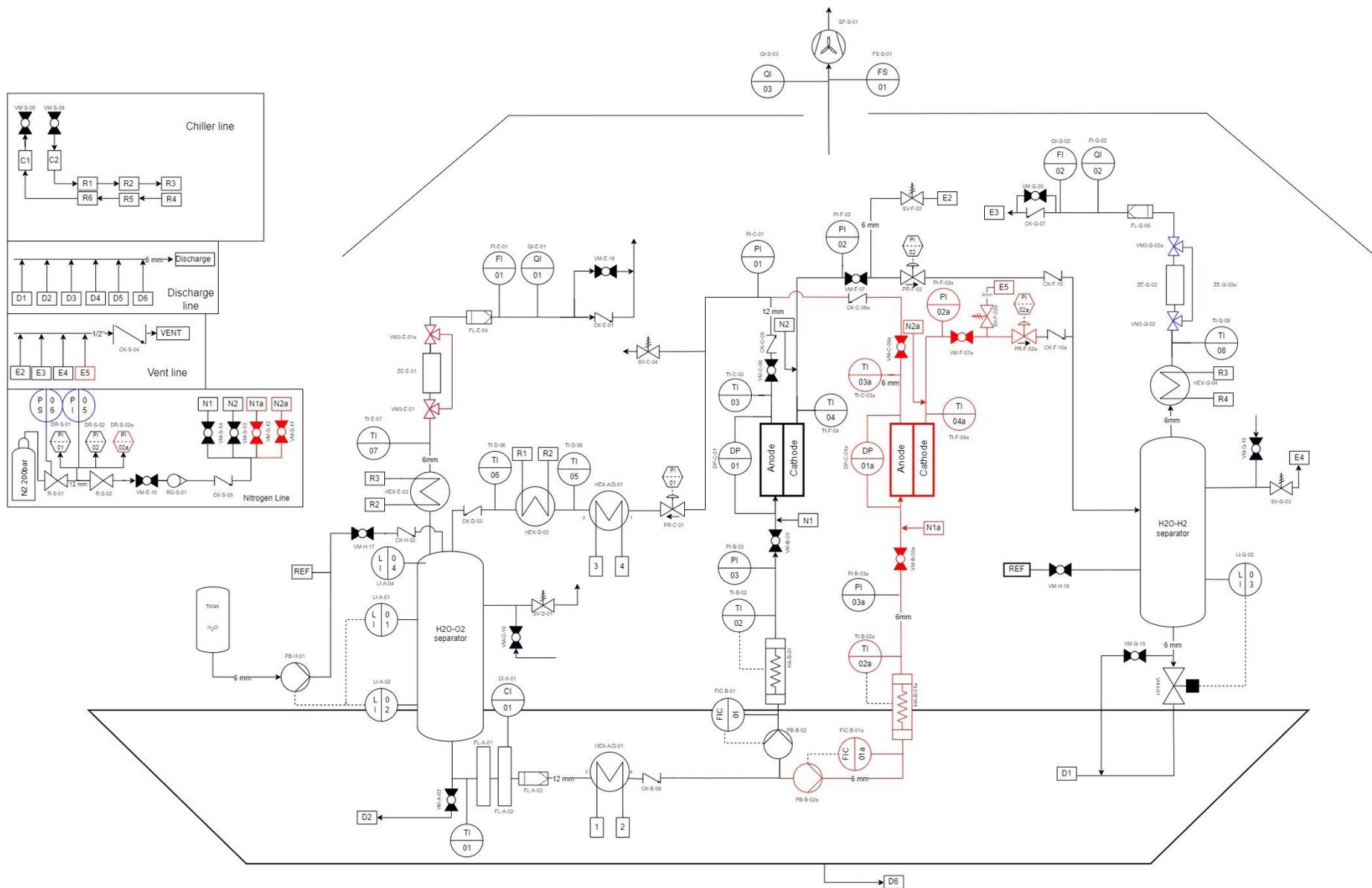


Figura 3.6 P&ID dell'impianto di elettrolisi PEM.

### 3.4 Materiali e componenti testati

In questa sezione vengono descritti tutti i componenti e i materiali testati all'interno di questo progetto di tesi. La lista include: MEA, PTL, BP e guarnizioni.

#### 3.4.1 Membrane Electrode Assembly (MEA)

La MEA, o "membrane electrode assembly", è una membrana polimerica a conduzione protonica sulla quale sono depositati due strati catalitici (catalytic layer CL), uno su ciascun lato a formare l'anodo e il catodo. La membrana PEM trasporta protoni durante la reazione e blocca il passaggio dei gas prodotti per questo determina in gran parte le prestazioni dell'elettrolisi dell'acqua.



**Figura 3.7** MEA in Tion 5-W della Fuel Cell Store sulla quale è possibile notare la presenza della CL anodico IrRuO<sub>x</sub> 3mg. Sul lato opposto della membrana è depositato il PtB 3 mg.

In questo studio si aveva a disposizione una MEA in Tion 5-W della Fuel Cell Store, di forma circolare, avente un'area elettroattiva di 25 cm<sup>2</sup>. Si tratta di una membrana a scambio cationico a base di resina PFSA (acido perfluorosolfonico) sulla quale sono depositati catalizzatori di benchmark. Nello specifico, dal lato anodico è depositato un catalizzatore di ossido di Ir e Ru 3 mg mentre dal lato catodico un catalizzatore in Pt black 3 mg. In Tabella 3.2 sono riportate le specifiche principali.

Per i test di tenuta è stata utilizzata la membrana (non MEA, dunque senza catalizzatori) Aquivion® E87-12S della Sigma-Aldrich. Si tratta di una membrana PFSA basata su di un polimero a catena laterale corta (SSC) di tetrafluoroetilene e sulfonil fluoruro vinil etere (SFVE). I gruppi funzionali del perfluoropolimero sono operativi nella loro forma

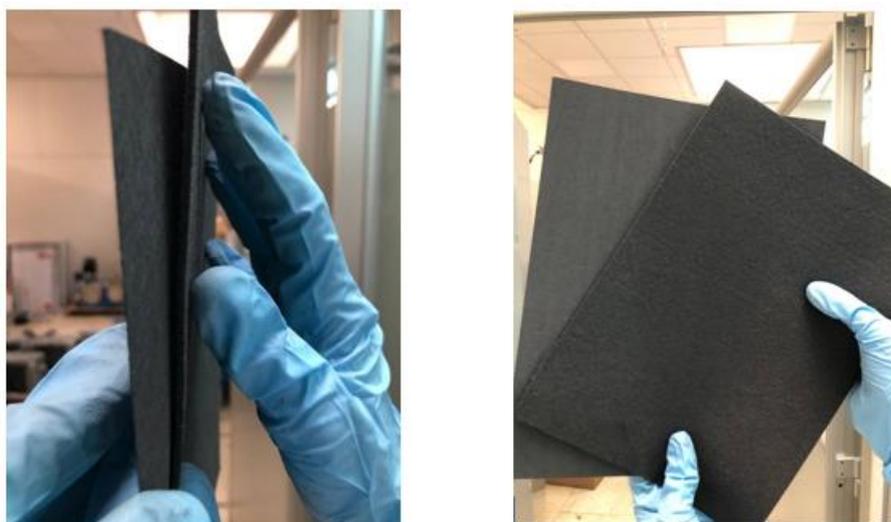
di acido solfonico,  $\text{SO}_3\text{H}$ . Lo spessore medio della membrana è compreso tra  $105 \mu\text{m}$  e  $135 \mu\text{m}$  mentre il peso equivalente di  $\text{SO}_3\text{H}$  è compreso tra  $840 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

*Tabella 3.2 Specifiche della MEA Tion 5-W della Fuel Cell Store.*

Proprietà	Valore	Unità di misura
Spessore	~127	$\mu\text{m}$
Peso areale	246	$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$
Resistenza alla trazione (max)	> 28	MPa
Modulo di Young	> 400	MPa
Elongazione a rottura	> 120	%
Peso specifico	1,98	/
Conduttanza	> 0,10	$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Contenuto di acqua (a $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , 50% RH)	$5,0 \pm 3,0$	%
Assorbimento di acqua (a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , un'ora di trattamento)	$50,0 \pm 5,0$	%
Espansione lineare (in acqua a $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , 50% RH)	< 5,0	%

### 3.4.2 Porous Transport Layer (PTL)

I PTL devono condurre elettroni e devono essere resistenti alla corrosione, per questo motivo la scelta è ricaduta su componenti in titanio o carbonio. Considerando il fatto che il carbonio può essere utilizzato solo come PTL catodico a causa dell'elevato potenziale di ossidazione dell'anodo, al catodo è stato impiegato un PTL in carbonio mentre all'anodo un PTL in titanio.



*Figura 3.8 Visione frontale e laterale dei fogli in carbonio per PTL della sgl carbon prima del taglio.*

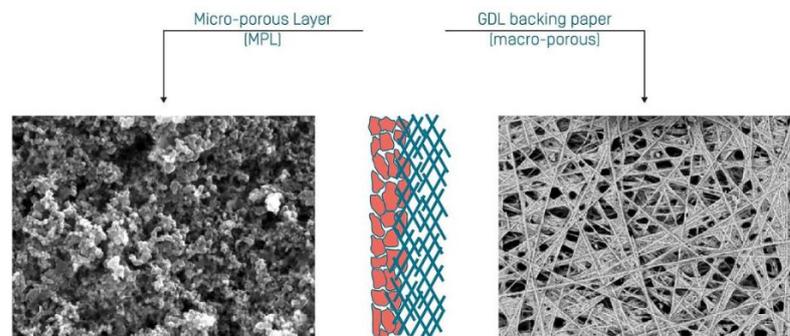
Per il lato catodico sono stati analizzati due PTL in carbonio differenti della *sgl carbon*: SIGRACET® GDL 39 BB e SIGRACET® ECM 250. Questi venivano forniti dalla ditta

sotto forma di fogli (Fig. 3.8) i quali venivano tagliati per ottenere forme circolari con un'area pari a quella dell'area elettroattiva (25 cm<sup>2</sup>). Nelle Tabelle successive sono riportate le proprietà principali di questi due materiali.

**Tabella 3.3** Proprietà dei PTL SIGRACET® GDL 39 BB e ECM 250. \* TP=attraverso il piano; \*\*misurata con il metodo delle due punte.

PTL	Proprietà	Valore	Unità di misura
<b>GDL 39 BB</b>	Peso areale	95±10	g/m <sup>2</sup>
	Spessore (carico di 5 psi)	315±25	μm
	Spessore (carico di 1 MPa)	230±25	
	Resistenza elettrica TP* (carico di 1 MPa)	< 12	mΩ·cm <sup>2</sup>
	Porosità	Molto alta	%
<b>ECM 250</b>	Peso areale	240	g/m <sup>2</sup>
	Spessore (carico di 5 psi)	1,7	mm
	Spessore (carico di 0,6 MPa)	0,8	
	Resistenza specifica (ASR)** (a 0,6 MPa)	< 40	mΩ·cm <sup>2</sup>
	Porosità (non compresso)	92	%

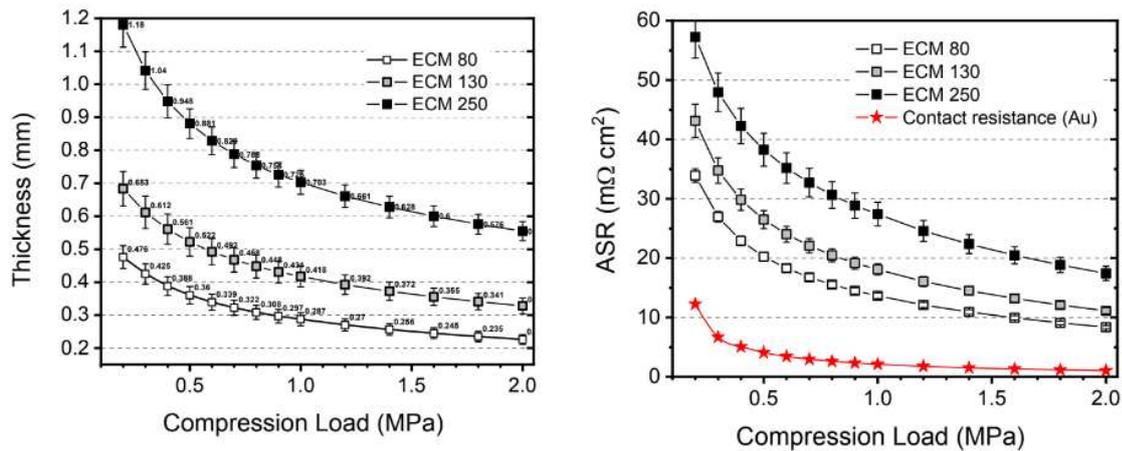
Il GDL 39 BB è formato da una struttura a doppio strato costituita da un materiale di supporto macroporoso (supporto di carta in fibra di carbonio) e uno strato microporoso a base di carbonio (MPL). Il materiale di supporto fibroso regola le proprietà meccaniche del GDL (comportamento alla compressione, resistenza alla flessione e al taglio, ecc.) mentre l'MPL assicura un contatto intimo con gli strati del catalizzatore, protegge la delicata membrana a scambio protonico dalla perforazione e svolge un ruolo attivo rispetto alla gestione dell'acqua nella cella durante il funzionamento (Fig. 3.9).



**Figura 3.9** Struttura a doppio strato del PTL in carbonio SIGRACET® GDL 39 BB della sgl carbon [40].

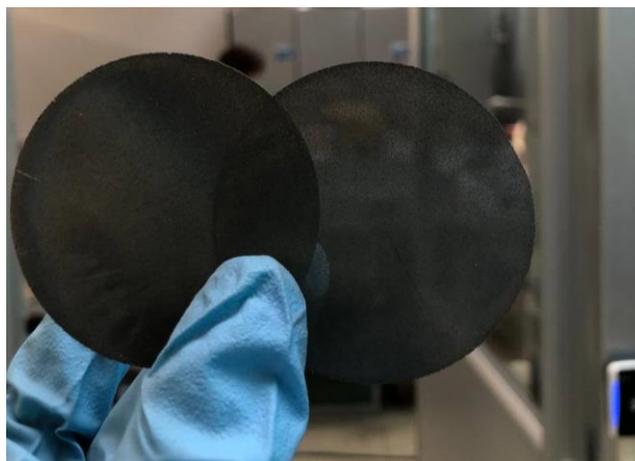
Le proprietà idrofobiche nel supporto e nell'MPL vengono mantenute aggiungendo quantità definite di politetrafluoroetilene (PTFE) a entrambi i substrati. Vari tipi di particelle di carbonio (carbon black, grafite) possono essere utilizzati nell'MPL per produrre diversi livelli di idrofobicità [40].

In Fig. 3.10 sono rappresentate le curve di compressione per l'ECM 250 che mostrano come variano lo spessore e la resistenza ASR all'aumentare del carico di compressione.



**Figura 3.10** Variazione dello spessore e della resistenza ASR all'aumentare del carico di compressione per il PTL in ECM 250.

Per il lato anodico sono stati analizzati PTL in titanio della PROM (Fig. 3.11), aventi un'area circolare pari all'area elettroattiva di 25 cm<sup>2</sup> e una porosità tra il 50% e il 60% realizzati con stampa 3D. Di questi si avevano a disposizione pezzi di spessori differenti: 0,40 mm, 0,60 mm e 1,00 mm.



**Figura 3.11** PTL anodici in Ti della PROM.

### 3.4.3 Bipolar Plate (BP)

Poiché i BP devono essere altamente conduttivi, resistenti alla corrosione e meccanicamente resistenti si sono utilizzati pezzi in titanio di grado 1 realizzati internamente in FBK. In Fig. 3.12 e in Tabella 3.4 sono riportati il disegno e le dimensioni del pezzo. I canali di flusso interni (flow field) sono stati realizzati mediante fresatura micrometrica. Queste scanalature devono essere progettate correttamente non solo per permettere la distribuzione uniforme dei reagenti (acqua) sulla superficie di reazione catalitica ma anche per permettere la raccolta efficiente dei prodotti di reazione (idrogeno e ossigeno). In una fase successiva è stato effettuato un trattamento PVD mediante il quale i BP sono stati ricoperti di un sottile strato d'oro spesso 80 nm.



*Figura 3.12 Sx) Fotografia del BP in Ti alloggiato all'interno della cella PEM; Dx) Disegno dei BP in cui è possibile vedere la trama del flow field.*

*Tabella 3.4 Dimensioni dei BP in titanio.*

Spessore	Diametro	Raggio	Area
4 mm	10 cm	5 cm	79 cm <sup>2</sup>

### 3.4.4 Guarnizioni

Le guarnizioni (gaskets) sono un elemento molto importante in una cella PEM poiché garantiscono la sigillatura dei vani anodici e catodici, evitando il passaggio di gas. Inoltre devono essere costituite da materiali altamente comprimibili e resistenti, per resistere all'elevata pressione attorno alla cella. Queste influiscono sulla pressione di bloccaggio la quale, a sua volta, ha impatto sulla resistenza ohmica dell'intera cella (Sezione 3.2).



**Figura 3.13** Guarnizione posta al di sopra di un BP all'interno della cella PEM.

Per questo lavoro sono state selezionate tre tipologie di guarnizioni circolari aventi differenti spessori: novapress® 880, Viton® VT 400 e guarnizioni in EPDM/SBR della EUROFOAM s.r.l. In Fig. 3.13 è riportata una foto della cella aperta con una guarnizione posta sul BP e in Tabella 3.5 sono riportate le dimensioni.

**Tabella 3.5** Dimensioni delle guarnizioni utilizzate.

Spessore	Diametro interno	Diametro esterno	Area
Differente	5,66 cm	10 cm	53 cm <sup>2</sup>

Le guarnizioni novapress® 880 sono costituite da fibre aramidiche di alta qualità e speciali riempitivi funzionali, legati con NBR (gomma nitrilica) e trattate superficialmente con PTFE (rivestimento antiaderente). In Tabella 3.6 ne sono riportate le caratteristiche fornite dal produttore. Le guarnizioni novapress® disponibili erano dei seguenti spessori: 0,30 mm, 0,50 mm, 0,75 mm, 1,00 mm, 1,50 mm.

**Tabella 3.6** Caratteristiche delle guarnizioni novapress® 880.

	Spessori (mm)		
	0,50	1,00	2,00
Stress residuo (N/mm <sup>2</sup> )	44	34	20
Densità (g/cm <sup>3</sup> )	1,30		
Compressibilità (%)	18		
Recovery (%)	65		
Tasso di perdita specifico (mg/m·s)	0,01		
Resistenza alla trazione trasversale (N/mm <sup>2</sup> )	6		

Le guarnizioni Viton® VT 400 appartengono alla classe di elastomeri a base di fluorocarburi (FKM). Le guarnizioni VT 400 utilizzate in questo studio avevano uno spessore di 1,0 mm e 1,5 mm. Le guarnizioni in EPDM/SBR sono elastomeri a base di etilene-propilene e del copolimero stirene-butadiene. Le guarnizioni di questo tipo a disposizione avevano uno spessore di 1,00 mm. In Tabella 3.7 sono riportate le caratteristiche principali fornite dai produttori.

*Tabella 3.7 Caratteristiche delle guarnizioni Viton® VT 400 e delle guarnizioni in EPDM/SBR.*

<b>Guarnizione</b>	<b>Peso specifico (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Carico di rottura (MPa)</b>	<b>Allungamento a rottura (%)</b>	<b>Temperatura di utilizzo (°C)</b>
Viton® VT 400	1,90	>4	165	-10 °C – 240 °C
EPDM/SBR	1,4	>5	300	-40 °C – 85 °C

### **3.4.5 Pulizia e pre-trattamenti**

Tutti i componenti di cella, prima di ogni fase di test, venivano puliti tramite isopropanolo e asciugati con aria compressa. I collettori di corrente in rame venivano anche levigati mediante carta abrasiva ultra-finissima per assicurarsi che il sottile strato di ossido naturale non inficiasse le misure di resistenza. I PTL in titanio venivano puliti mediante due cicli di bagno ad ultra suoni di 10 minuti l'uno; il primo in isopropanolo e il secondo in acqua demineralizzata alla temperatura di 70 °C per eliminare le tracce di isopropanolo. La pulizia delle superfici interne degli end plate e dei dischi dielettrici unita alla pulizia delle guarnizioni era necessaria per migliorare le performance di tenuta.

I pre-trattamenti si riferiscono alle procedure utilizzate per attivare i componenti prima della caratterizzazione elettrochimica della cella. Per i PTL in titanio, veniva semplicemente ripetuta la procedura di pulizia. Mentre per i PTL in C, molto fragili e difficili da ripulire, veniva utilizzata solo aria compressa per eliminare eventuali tracce di polveri o grasso.

La MEA in Tion 5-W, su suggerimento dei produttori, veniva immersa in acqua milli-Q per un paio di giorni in maniera tale da migliorarne la conduttività protonica prima dell'utilizzo. La membrana Aquivion® E87-12S, impiegata per i test di tenuta, è stata conservata immergendola in acqua deionizzata.

### 3.5 Design of Experiment (DOE) e procedura sperimentale

Il target era quello di assemblare una cella a geometria rotonda con un'area elettro-attiva di 25 cm<sup>2</sup> in grado di lavorare ad una pressione differenziale di 30 bar (lato catodico) e ad una temperatura di 80 °C. Per raggiungere questo obiettivo era necessario:

1. Ottenere una resistenza ohmica molto bassa ( $\leq 125 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ );
2. Evitare una pressione eccessiva tra i componenti (MEA, PTL e BP) in zona attiva per evitare danneggiamenti o rotture dei pezzi;
3. Ottenere una buona distribuzione di pressione e quindi un contatto uniforme tra BP, PTL e MEA per garantire un buon funzionamento della cella;
4. Garantire la tenuta dei fluidi della cella ottenendo un tasso di perdita non superiore a  $10^{-3} \text{ mbar}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$  come ordine di grandezza (si è definito questo valore a partire dalla normativa ISO 22734:2019 [41] per le celle PEM.)

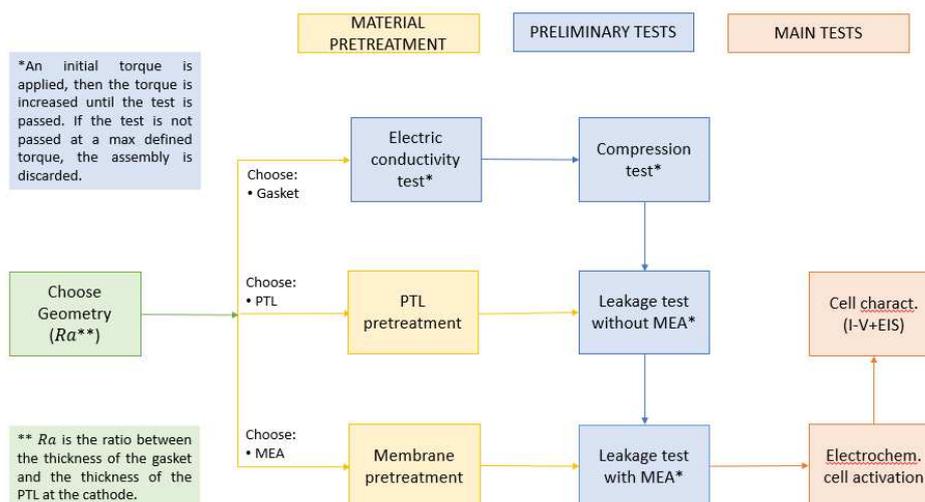
Per ottenere questi risultati è stato necessario effettuare test di conducibilità, di compressione e di tenuta. Tuttavia, prima di effettuare gli esperimenti sulla cella e procedere con i test sui diversi materiali, è stato definito il Design of Experiment (DOE) tramite un'ampia ricerca bibliografica. Nel DOE sono state riportate tutte le procedure, i protocolli da seguire e lo scopo dei test sperimentali. In Fig. 3.14 è riportato un flowchart che riassume il DOE.

A monte veniva selezionata la configurazione da testare scegliendo i materiali dei componenti da testare (PTL, guarnizioni e MEA) fissando il rapporto  $Ra$  definito come la differenza di spessore percentuale tra la guarnizione e il PTL installati:

$$Ra = \frac{d_G}{d_{PTL}} \cdot 100$$

(3.3)

in cui  $d_G$  è lo spessore della guarnizione e  $d_{PTL}$  è lo spessore del PTL. Ci si riferiva esclusivamente al rapporto catodico poiché si è ipotizzato di avere un accoppiamento anodico guarnizione-PTL incompressibile. Questo perché all'anodo si utilizzava un rapporto tra la guarnizione e il PTL di 1:1 e, inoltre, il PTL anodico in Ti risultava essere molto meno comprimibile rispetto ai due PTL catodici in C disponibili (per informazioni più dettagliate consultare il Capitolo 4).



**Figura 3.14** Flowchart del DOE che riporta uno schema della procedura di test eseguita.

La prima fase relativa al pre-trattamento dei materiali è stata descritta precedentemente (Paragrafo 3.4.5). I test preliminari, comprendenti il test di conducibilità elettrica, di compressione e di tenuta sono stati effettuati a monte in maniera tale da individuare un valore minimo di pressione di bloccaggio, corrispondente ad una determinata coppia applicata ai bulloni di chiusura, che garantissero tenuta, bassa resistenza e buona distribuzione di pressione in zona attiva.

I test di resistenza e di compressione sono stati effettuati senza MEA. I test di tenuta sono stati effettuati in due step differenti: senza MEA e con i PTL e con MEA e PTL all'interno della cella; questo per poter definire step by step:

- Quali fossero le guarnizioni migliori e i valori di coppia minimi per garantire la tenuta dei fluidi dalla cella verso l'esterno;
- Quali fossero i valori di coppia massimi applicabili per evitare lesioni e rotture della MEA alla pressione di funzionamento di cella (30 bar).

Durante questa fase sono state studiate diverse configurazioni che differivano principalmente in termini di accoppiamento tra i diversi componenti e materiali (guarnizioni, PTL e BP). Le configurazioni che presentavano i risultati e le prestazioni migliori sono state promosse alla seconda fase comprendente la caratterizzazione elettrochimica (main test). Quest'ultima comprendeva curve I-V utili a studiare le prestazioni elettrochimiche complessive della cella ed EIS, per identificare il diverso contributo alla tensione.

Prima di procedere con le misure elettrochimiche era necessaria una procedura di attivazione (condizionamento) al fine di umidificare e idratare adeguatamente la MEA. Tramite questa procedura è possibile purificare in situ la MEA e per consentire la stabilizzazione dello stato di attivazione del catalizzatore anodico e catodico.

Nei paragrafi successivi, sono descritte nello specifico le procedure sperimentali di ogni tipologia di test.

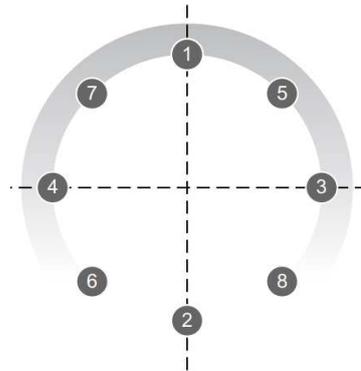
### **3.5.1 Test preliminari**

Lo scopo di questa fase dell'attività sperimentale era quello di identificare i componenti ottimali per la cella PEM tramite l'analisi di diverse configurazioni di cella che differivano principalmente in termini di accoppiamento tra i diversi componenti e materiali. Infatti, soprattutto per quanto riguarda le guarnizioni e i PTL, è importante accoppiare componenti con valori di spessore che garantiscano un corretto contatto all'interno della cella (pressione uniforme), evitando perdite e minimizzando la resistenza elettrica interna. Pertanto, per ogni configurazione di cella, la coppia da applicare ai bulloni utilizzati per il bloccaggio della cella deve garantire il rispetto di tali requisiti.

Tramite questi test preliminari è stato possibile identificare gli assemblaggi (combinazione di componenti) adatti per la cella PEM e la coppia del bullone da applicare a ciascuna delle configurazioni di cella selezionate.

Prima di procedere con i test veri e propri, per garantire un corretto assemblaggio della cella e assicurare la riproducibilità dei risultati, è stato necessario definire un ordine di chiusura dei bulloni. Oltre a questo, per ottenere una compressione e una distribuzione di pressione uniformi all'interno della cella, è stato necessario applicare alle viti delle rondelle in acciaio per evitare il contatto diretto dei bulloni e della testa delle viti con le piastre terminali. Ciò serviva a minimizzare gli attriti. L'ordine di chiusura impiegato è rappresentato in Fig. 3.15. Inoltre, i bulloni sono stati serrati a step differenti aumentando progressivamente la coppia applicata su ciascun bullone poiché l'applicazione diretta della coppia selezionata può influire negativamente sulle prestazioni. Ad esempio, la presenza di un "cross-talk" tra i bulloni durante il processo di serraggio può far sì che, quando viene stretto un bullone, la guarnizione si comprime in maniera non uniforme e, di conseguenza, un altro bullone potrebbe allentarsi. La deformazione della guarnizione e il conseguente mal posizionamento dei componenti potrebbe provocare il fallimento

della tenuta di cella. La chiusura dei bulloni è stata effettuata tramite una chiave dinamometrica partendo da una coppia di serraggio di 3 N·m per poi proseguire step by step aumentando la coppia di 1,5 N·m alla volta. Ottenuta la pressione desiderata, si effettuava un'ultima passata per garantire la chiusura della cella.



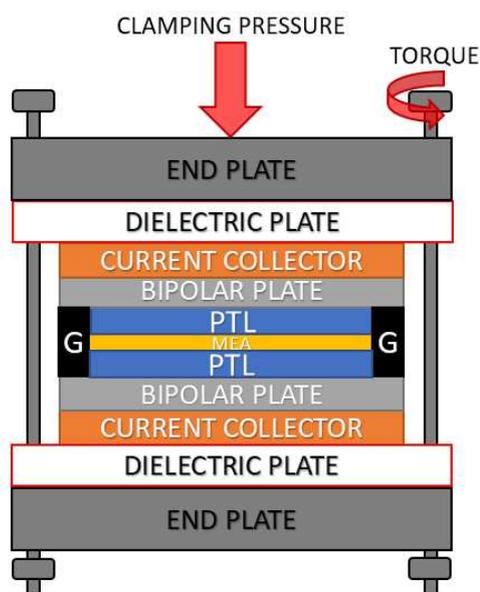
**Figura 3.15** Ordine di chiusura dei bulloni impiegato nell'assemblaggio della cella PEM.

In Fig. 3.16 è rappresentato uno schema della cella PEM. L'applicazione di coppie crescenti durante la fase di chiusura si traduce nell'applicazione di una pressione di bloccaggio via via superiore sui BP. Questa pressione di bloccaggio si distribuisce sulle guarnizioni e sui PTL tendendo a comprimerli. È abbastanza intuitivo comprendere che valori di pressione di bloccaggio troppo bassi portano ad un'alta resistenza di contatto e ad una scarsa tenuta dei fluidi, soprattutto ad una pressione di funzionamento catodica di 30 bar.

**Tabella 3.8** Range di coppia del bullone selezionato per la chiusura e il test della cella PEM oggetto di studio. Sono riportati anche i valori di pressione di bloccaggio che agiscono sui BP e sulle guarnizioni per ogni valore di coppia applicato.

Coppia applicata (N·m)	Pressione di bloccaggio sui BP (MPa)	Pressione di bloccaggio sulle guarnizioni (MPa)
5,0 ±0,2	1,5 ±0,1	2,3 ±0,1
6,5 ±0,2	2,0 ±0,1	3,0 ±0,1
8,0 ±0,3	2,5 ±0,1	3,7 ±0,1
9,5 ±0,3	3,0 ±0,1	4,4 ±0,1
11 ±0,4	3,4 ±0,1	5,1 ±0,2
12,5 ±0,5	3,9 ±0,1	5,8 ±0,2
14,0 ±0,5	4,4 ±0,2	6,5 ±0,2
15,5 ±0,6	4,9 ±0,2	7,2 ±0,3
17 ±0,7	5,3 ±0,2	7,9 ±0,3

Valori di pressione di bloccaggio troppo alti potrebbero portare alla rottura della membrana o alla penetrazione dei PTL all'interno delle scanalature del BP occludendone i canali di distribuzione di reagenti e prodotti. Per questo motivo si è scelto di effettuare i test selezionando un range di pressione di bloccaggio definito da diversi step (Tabella 3.8).



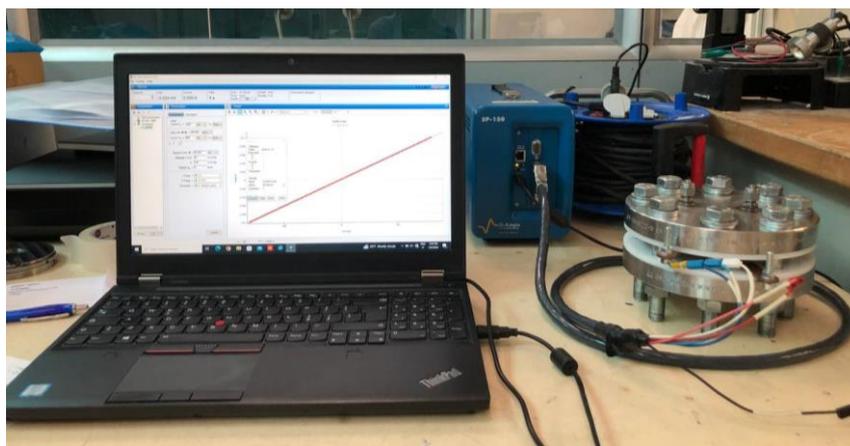
*Figura 3.16* Visione schematica della cella PEM utilizzata in questo studio.

I valori di pressione di bloccaggio attesi sono stati calcolati a partire dalla coppia del bullone applicata mediante le Eq. C.1 e C.2 ([Appendice C](#)). L'errore attribuito a questi valori deriva esclusivamente dalla precisione (4%) della chiave dinamometrica fornita dall'azienda produttrice in quanto i valori di rugosità e planarità delle superfici di tutti i componenti non sono stati forniti dai produttori.

Ovviamente nel momento in cui le misure su una determinata configurazione venivano terminate, prima di passare alla configurazione successiva, era necessario aprire la cella. Per fare ciò la cella veniva aperta rispettando l'ordine di chiusura stabilito a monte. Dopo ogni test, i componenti venivano ispezionati visivamente per assicurarsi che non presentassero danni conseguenti alla compressione (graffi o segni di danneggiamento).

### 3.5.1.1 Test di conducibilità elettrica

I test di conducibilità elettrica sono stati effettuati per calcolare la resistenza ohmica della cella senza la MEA.



**Figura 3.17** Setup sperimentale impiegato per le misure di conducibilità elettrica della cella PEM assemblata.

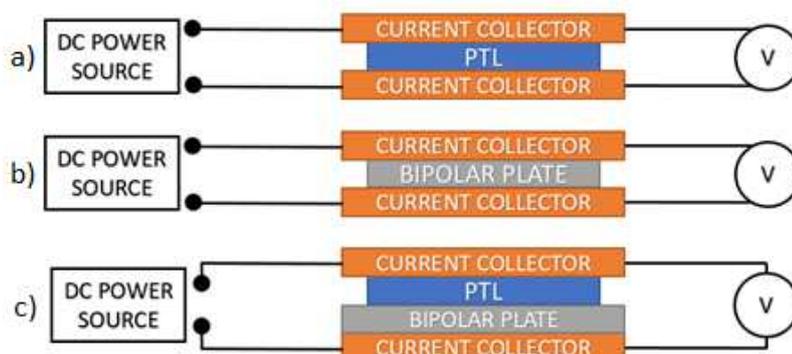
Il setup utilizzato per effettuare queste misure è rappresentato in Fig. 3.17. Tramite i contatti elettrici in rame, la cella veniva collegata, mediante una configurazione a 4 punte, al potenziostato SP-150 della Biologic connesso a sua volta ad un PC. Tramite il software dedicato (EC-Lab Express V5.56), veniva effettuata una spettroscopia di impedenza galvanostatica alle alte frequenze in cui veniva applicata alla cella una corrente alternata e veniva misurata la risposta in tensione. Questa misura forniva un plot di Nyquist in cui è riportata l'impedenza immaginaria della cella in funzione dell'impedenza reale. Il valore della resistenza ohmica della cella veniva estrapolato dall'intercetta sull'asse delle x (impedenza reale del sistema) del segnale ottenuto (i parametri impiegati sono riassunti in Tabella 3.9). Alle misure di resistenza così ottenute si è attribuito un errore dell'1%. I dati sono stati analizzati mediante il software Origin® 2018.

**Tabella 3.9** Parametri impiegati nella spettroscopia di impedenza. Il potenziostato forniva alla cella una corrente con ampiezza  $I_a$  in un range di frequenze tra  $f_i$  e  $f_f$  (alte frequenze) registrando 5 punti mediati su 100 misure ( $N_a$ ).

Frequenza iniziale $f_i$ (Hz)	Frequenza finale $f_f$ (Hz)	Punti in frequenza $N_T$	Ampiezza $I_a$ (mA)	Media $N_a$
10,000	5,000	5	500,000	100

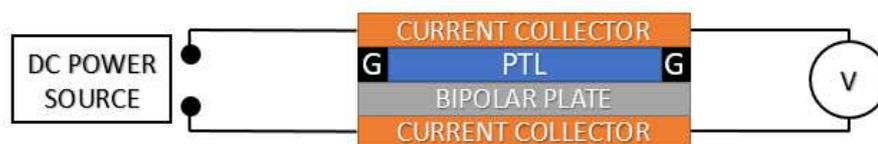
In una fase preparatoria, sono stati puliti tutti i componenti (tramite le procedure descritte nel paragrafo 3.4.5) per eliminare eventuali tracce di grasso, dovuto a manipolazione umana, e di ossido nativo presenti sui componenti metallici in grado di aumentare la resistenza di contatto tra le parti.

Prima di procedere con le misure di resistenza sulle diverse configurazioni di cella, ci si è assicurati che i collettori di corrente in rame avessero resistenza trascurabile, successivamente sono state misurate le singole resistenze di ogni componente metallico (PTL e BP) e le resistenze di contatto tra i BP e i PTL. Per fare ciò, tra i due collettori di corrente in rame, è stato inserito esclusivamente il componente in esame (i diversi PTL e i due BP) e la cella è stata serrata con una coppia di  $9,5 \pm 0,3 \text{ N}\cdot\text{m}$  (Fig.3.18).



**Figura 3.18** Configurazioni utilizzate per la misura di resistenza dei singoli componenti: a) setup per la misura della resistenza dei PTL; b) setup per la misura della resistenza dei BP; c) setup per la misura della resistenza di contatto tra PTL e BP.

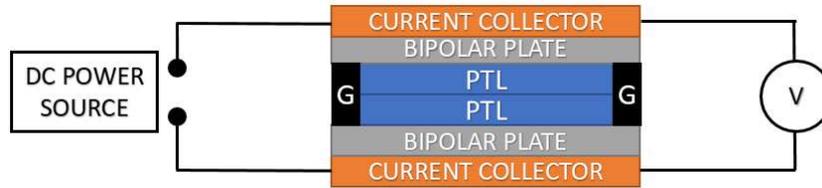
Dopo questa fase sono state misurate le resistenze di contatto dei compartimenti anodici e catodici assemblando esclusivamente le semi-celle come in Fig. 3.19. In questo caso, tra i due collettori in rame, sono stati inseriti BP, guarnizioni e PTL differenti (le configurazioni montate differivano per guarnizioni e PTL). Le misure di resistenza sono state effettuate applicando per ciascuna di esse differenti valori di coppia del bullone: tra  $5 \pm 0,2 \text{ N}\cdot\text{m}$  e  $17 \pm 0,7 \text{ N}\cdot\text{m}$  a seconda dei casi.



**Figura 3.19** Configurazione utilizzata per la misura di resistenza delle semi-celle (G sta per guarnizione).

Questa prima fase serviva a farsi un'idea sulla resistenza dei singoli componenti e a verificare quali assemblaggi di semi-cella (compartimento anodico e catodico) presentassero le resistenze minori. Una volta terminato questo step, sono stati effettuati i test su diverse configurazioni di cella intera (2 BP, 2 guarnizioni e 2 PTL) come rappresentato in Fig. 3.20. Anche in questo caso, le misure di resistenza sono state

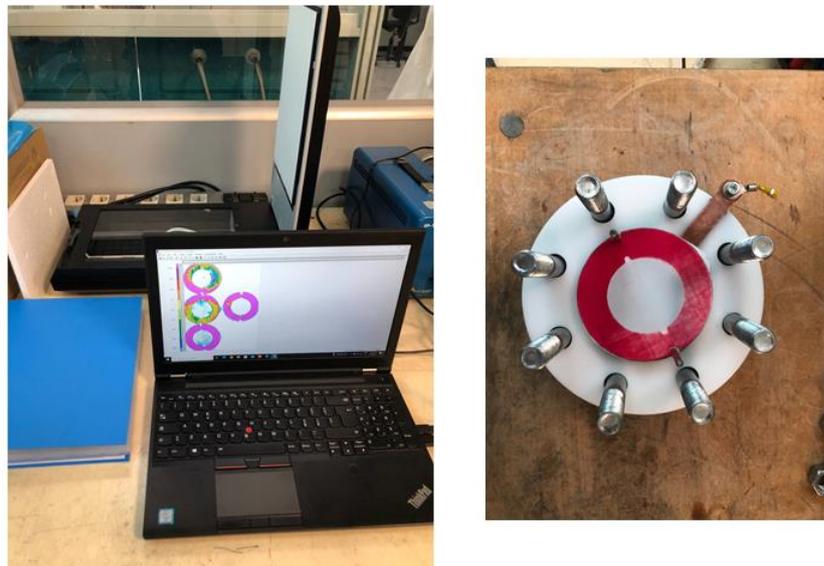
effettuate applicando per ciascuna di esse e a seconda dei casi differenti valori di coppia del bullone: tra  $5 \pm 0,2 \text{ N}\cdot\text{m}$  e  $12,5 \pm 0,5 \text{ N}\cdot\text{m}$ .



*Figure 3.20* Schema utilizzato per misurare la conducibilità della cella PEM intera (G sta per guarnizione).

### 3.5.1.2 Test di compressione

Per quanto riguarda il test di compressione, esso veniva eseguito montando la cella come in Fig. 3.3 sostituendo però la MEA con un film sensibile alle variazioni di pressione (Per ulteriori informazioni consultare l'[Appendice C](#)). Lo scopo del test era quello di osservare qualitativamente un corretto contatto nella regione attiva e nella regione delle guarnizioni, con distribuzione omogenea della pressione. La distribuzione di pressione veniva valutata mediante l'utilizzo di un doppio film Fujifilm LLW (Fig. C.3). Questo film è in grado di valutare variazioni di pressione in un range compreso tra 0,5 e 2,5 MPa con una precisione del  $\pm 10\%$  [42].



*Figura 3.21* Setup sperimentale impiegato per i test di compressione. A destra è possibile osservare il film Fujifilm impresso dopo una prova di compressione mentre a sinistra il PC e lo scanner utili a acquisire e analizzare l'immagine ottenuta.

Come descritto precedentemente, la chiusura della cella veniva effettuata step by step applicando una coppia di bloccaggio crescente. Una volta raggiunta la pressione selezionata per il test, la cella veniva lasciata a riposo per 10 minuti in maniera tale da dare il tempo alla pellicola di imprimersi correttamente. Successivamente la cella veniva aperta per poter recuperare il film Fujifilm. A questo punto, una prima analisi qualitativa visiva permetteva di comprendere l'omogeneità della pressione e di assicurarsi che i PTL e i BP non presentassero lesioni. In Fig. 3.21, a destra, è possibile osservare un esempio di Fujifilm impresso dopo aver effettuato un test. Le zone di rosso più intenso corrispondono alle zone in cui la pressione di compressione è maggiore. I film venivano successivamente scannerizzati tramite uno scanner adatto e analizzati mediante il software FPD-8010E della Fujifilm. In Fig. 3.21, a sinistra, è possibile osservare un esempio dei film elaborati tramite lo scanner. L'immagine ottenuta presenta la distribuzione di pressione esposta in scala colore.

### **3.5.1.3 Test di tenuta**

I test di tenuta sono molto importanti per garantire il corretto funzionamento e la sicurezza della cella. L'obiettivo di questi test era quello di individuare le guarnizioni più adatte e la minima coppia del bullone necessaria ad assicurare una buona tenuta dei fluidi all'interno della cella PEM. Buona tenuta significa ottenere perdite non superiori a  $10^{-3}$  mbar·l·s<sup>-1</sup>. Si è definito questo valore a partire dalla normativa ISO 22734:2019 [41] per le celle PEM.

La tenuta è stata studiata tramite test di caduta di pressione a 30 bar utilizzando l'elio come gas tracciante. Il test è stato accompagnato da un controllo mediante saponatura per scovare le zone in cui si verificavano eventuali perdite (per ulteriori informazioni consultare l'[Appendice C](#)).

Per effettuare il test è stata realizzata una gabbia di sicurezza all'interno della quale veniva alloggiata la cella collegata alla tubazione. Attraverso la tubazione veniva flussato elio pressurizzato proveniente da una bombola esterna alla gabbia. Il sistema utilizzato presenta due tubi di imbocco muniti di sensori di pressione che permettono di effettuare sia test di perdita verso l'esterno che test di cross-over tra il lato anodico e il lato catodico dovuti ad eventuali rotture della MEA o a imperfezioni della cella (Fig. 3.22). I sensori di pressione sono collegati ad un computer PLC (programmable logic controller)

mediante il quale era possibile misurare la pressione nel tempo e registrare i dati. La caduta di pressione nel tempo indicava la presenza di perdite. Per il test sarebbe stato intuitivo utilizzare come gas tracciante l'idrogeno dato che l'applicazione finale della cella PEM è quella di produrre  $H_2$ . Però, per ragioni di sicurezza si è preferito utilizzare l'elio.

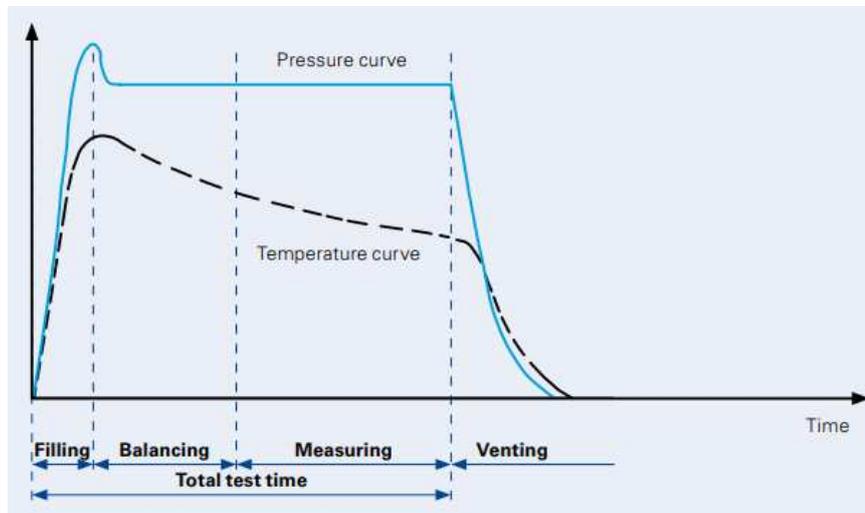


*Figura 3.22 Setup utilizzato per le misure di tenuta con He. A sinistra  $V_1$  indica la valvola di controllo del lato catodico,  $V_2$  quella del lato anodico.  $S_1$  e  $S_2$  sono i sensori di pressione che misurano quest'ultima al lato catodico e anodico, rispettivamente. A destra è possibile osservare la cella PEM collegata alla linea.*

In una fase preliminare si è effettuato un test di caduta di pressione esclusivamente per il setup realizzato in maniera tale da definire le perdite del sistema e misurare la baseline da sottrarre alle misure di tenuta sulla cella.

Per misurare le perdite dalla cella verso l'esterno, la cella veniva assemblata senza MEA e collegata alla linea dal lato catodico. Successivamente, aprendo la bombola di He, si faceva salire la pressione fino a 5 bar. A questo punto si effettuava un test di saponatura sulla giunzione tubo-ingresso cella per scovare eventuali perdite dovute ad un cattivo collegamento del tubo alla cella. In caso di assenza di perdite si procedeva con il test aumentando lentamente la pressione ad un valore compreso tra i 34 bar e i 37 bar. A questo punto si lasciava stabilizzare il sistema per 10-15 minuti in maniera tale da evitare fluttuazioni di pressione dovute ad effetti termici che potevano essere scambiati per cadute di pressione dovute a perdite. Dopo questa fase, veniva chiusa la valvola di ingresso dell'He pressurizzato in maniera tale da cominciare con il test vero e proprio. Veniva registrato il valore di pressione interno alla cella per almeno 30 minuti. Terminato il test

la cella veniva depressurizzata lentamente. In Fig. 3.22 sono riportate le diverse fasi del test.



**Figura 3.23** Fasi del test di tenuta. Nel grafico è mostrato anche l'andamento della temperatura che può portare a variazioni indesiderate di pressione, come avviene nella fase di pressurizzazione (filling) [43].

Per analizzare il comportamento della cella a pressione differenziale, non veniva installata la MEA utilizzata per i test elettrochimici bensì la membrana sacrificale Aquivion® E87-12S. Questo perché non si voleva rischiare di danneggiare la MEA prima della caratterizzazione elettrochimica. Dunque il test con la membrana della Aquivion® serviva principalmente a capire se le configurazioni selezionate dai test precedenti, funzionando a 30 bar, rischiassero di danneggiare o rompere la membrana. Inoltre si era interessati principalmente a capire se le perdite interne erano dovute più a difetti di costruzione della cella che alla permeazione della membrana in se.

Per effettuare il test, la cella veniva collegata alla linea sia dal lato catodico, in cui sussisteva la pressione di 30 bar (lato di ingresso dell'He pressurizzato), sia dal lato anodico non pressurizzato (lato di uscita). Questo simulava perfettamente le condizioni operative di pressione differenziale della cella PEM oggetto di questo lavoro di tesi. Il test veniva eseguito seguendo gli step descritti precedentemente però differiva perché veniva misurata la caduta di pressione del lato di ingresso dell'He contemporaneamente all'aumento di pressione dal lato anodico.

Anche in questo caso, i dati estrapolati dal PLC sono stati analizzati mediante il software Origin® 2018. I segnali di pressione al variare del tempo sono stati ripuliti dal rumore tramite la funzione “Smooth” con il metodo “Adjacent Averaging” il quale,

essenzialmente, prende la media di un numero di punti dati specificato dall'utente attorno a ciascun punto e sostituisce quel punto con un valore medio.

Per poter valutare le perdite tramite in tasso di perdita (Eq. C.3 in Appendice C) era necessario calcolare il volume sia delle tubazioni della linea sia della cella PEM. Il volume della tubazioni è stato stimato a partire dalle specifiche dei componenti (tubi, valvole, giunzioni tra tubi) fornite dalle aziende e mediante la misura manuale (tramite un metro) laddove non fossero disponibili i parametri dei componenti. Il volume della cella è stato stimato a partire dalle specifiche e dai volumi forniti dai produttori dei vari componenti. Su questa stima è stato attribuito un errore del 10%.

### **3.5.2 Test elettrochimici**

I test elettrochimici sono stati effettuati prevalentemente sulle configurazioni di cella che risultavano idonee dopo aver passato i test preliminari. Dopo aver inserito la MEA all'interno della cella e averla chiusa seguendo l'ordine di chiusura stabilito, la cella PEM veniva collegata all'impianto di elettrolisi connettendo sia la parte idraulica (imbocchi di ingresso/uscita dell'acqua e dei gas prodotti) che i contatti elettrici (Fig. 3.24). I contatti elettrici venivano collegati alla power unit PSI 9080-120 da 3000 W tramite la quale era possibile effettuare curve V-I in controllo di tensione. L'accuratezza nominale dello strumento sulla corrente misurata è inferiore allo 0,2% (fondo-scala).

In alcuni casi è stata effettuata una procedura di attivazione sulle MEA che consisteva in uno o più cicli in tensione continua della durata di circa un'ora ad una tensione operativa di 2,00 V. La procedura di attivazione (condizionamento) è necessaria per qualsiasi MEA, al fine di umidificare adeguatamente la membrana elettrolitica e portare le prestazioni al suo livello più alto e stazionario. L'attivazione (condizionamento) della membrana viene eseguita per consentire l'idratazione della membrana, la purificazione in situ e la stabilizzazione dello stato di attivazione del catalizzatore anodico e catodico [36].

Le misure di V-I venivano effettuate in controllo di tensione tramite la power unit tra 1,30 V e 2,20 V con uno step di 0,1 V effettuando un campionamento al secondo per un minuto.

Per quanto riguarda l'EIS, le misure venivano effettuate in controllo di tensione tramite il potenziostato HCP-1005 della Biologic (accuratezza dei valori di corrente misurati in

controllo di tensione è inferiore allo 0,1% sul fondo-scala). Il range di frequenza selezionato andava da 0,01 Hz a 100 kHz, raccogliendo 6 punti per decade mediati su 3 misure, in oscillazione sinusoidale di 100 mV. La tensione selezionata era di 1,60 V, 1,70 V o 2,00 V. Alle misure di resistenza così misurate è stato applicato un errore dell'1%.

Questi strumenti di misura sono stati impiegati in un primo momento per misurare l'impatto della temperatura, della portata e della coppia applicata alla cella PEM. Inoltre sono risultati utili a studiare l'impatto dei cicli di attivazione e del degrado interno di cella.



**Figura 3.24** Fotografia della cella assemblata e collegata all'impianto di elettrolisi. I contatti elettrici della power unit sono collegati agli appositi fori dei collettori di corrente (CC). In primo piano la parte anodica in cui sono collegati i tubi per l'ingresso dell'acqua e per la fuoriuscita della miscela  $H_2O/O_2$ . Dalla parte opposta (non visibile) la parte catodica alla quale è collegato il tubo per la fuoriuscita della miscela  $H_2O/H_2$ .

# Capitolo 4

## Risultati e discussione

### 4.1 Test preliminari

I test preliminari comprendevano i test di tenuta, i test di compressione e i test di conducibilità elettrica. Lo scopo di questa attività sperimentale era quello di identificare i componenti ottimali per la cella PEM tramite l'analisi di diverse configurazioni di cella che differivano principalmente in termini di accoppiamento tra i diversi componenti e materiali.

#### 4.1.1 Test di conducibilità elettrica

Nella fase preliminare, seguendo la procedura descritta nel paragrafo 3.5.1.1, sono stati misurati i valori di resistenza dei singoli componenti metallici (PTL e BP) e le resistenze di contatto tra i BP e i PTL. Questi risultavano trascurabili entro il limite dell'errore dello strumento in quanto inferiori a circa  $5,00 \pm 0,05 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

Nella seconda fase, sono state studiate esclusivamente le semi-celle anodiche e catodiche. Le configurazioni testate sono riportate in Tabella 4.1 in cui il rapporto  $Ra$  è definito dalla precedente Eq.3.3. Il PTL in C da 1,7 corrisponde al PTL ECM 250 mentre in PTL in C da 0,23 mm al GDL 39 BB.

Come ci si aspettava, all'aumentare della coppia applicata, la resistenza di contatto diminuisce. Questo è visibile in Fig. 4.1 in cui è rappresentato l'andamento della resistenza in funzione della coppia applicata per le configurazioni catodiche testate.

Le resistenze elettriche totali delle semi-celle sono date dalle Eq. 3.1 e 3.2. Considerando che in queste configurazioni non è utilizzato un distanziatore e non è presente la MEA, considerando trascurabili le resistenze di bulk dei componenti in gioco (CC, BP e PTL) e considerando trascurabile la resistenza di contatto tra CC e BP, le resistenze elettriche totali saranno date da:

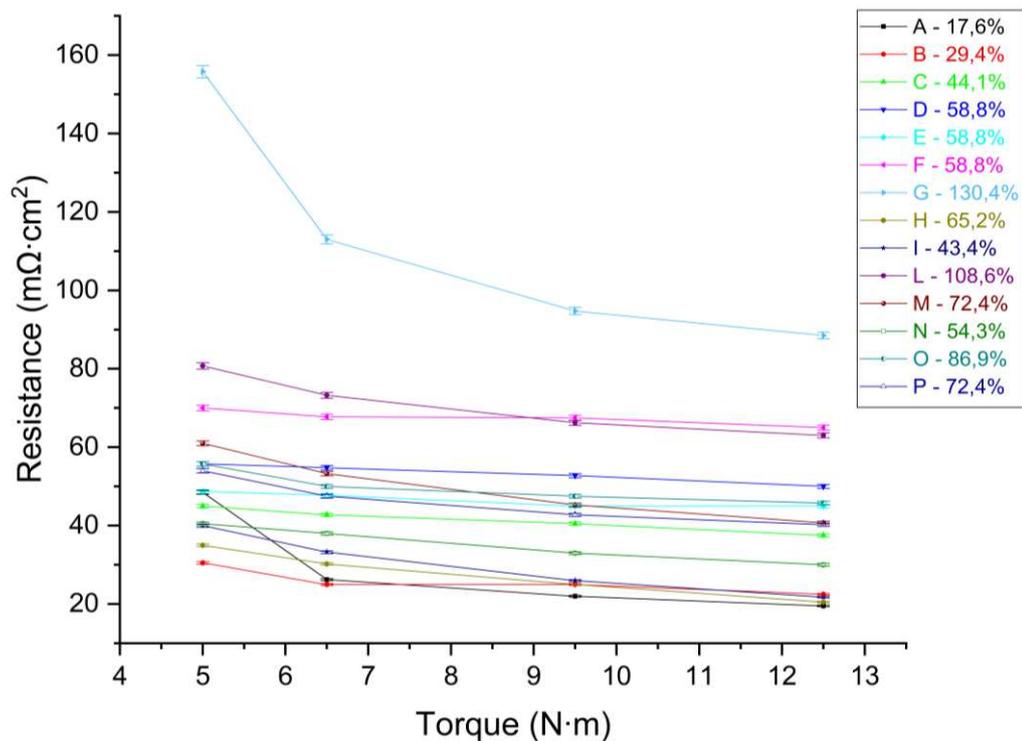
$$R_{\Omega}^c = (R_{contact}^{BP-PTL})_c + (R_{contact}^{PTL-CC})_c \quad (4.1)$$

$$R_{\Omega}^a = (R_{contact}^{BP-PTL})_a + (R_{contact}^{PTL-CC})_a \quad (4.2)$$

in cui il primo termine si riferisce alla resistenza di contatto tra il BP e il PTL e il secondo termine alla resistenza di contatto tra il PTL e il CC adiacente (i pedici a e c indicano le semi-celle anodiche e catodiche).

**Tabella 4.1** Elenco delle semi-celle anodiche e catodiche su cui sono stati misurati i valori di resistenza di contatto al variare della coppia applicata.  $R_{\Omega,min}^c$  e  $R_{\Omega,min}^a$  indicano il valore minimo di resistenza di contatto ottenuto per la configurazione catodica e anodica, rispettivamente (nelle colonne apposite, è indicato per quale valore di coppia si sono ottenuti i valori minimi di resistenza di contatto). Il rapporto Ra indica la differenza percentuale tra lo spessore della guarnizione e lo spessore del PTL. Il PTL in C da 1,7 corrisponde al PTL ECM 250 mentre in PTL in C da 0,23 mm al GDL 39 BB. La sigla NP sta per novapress®.

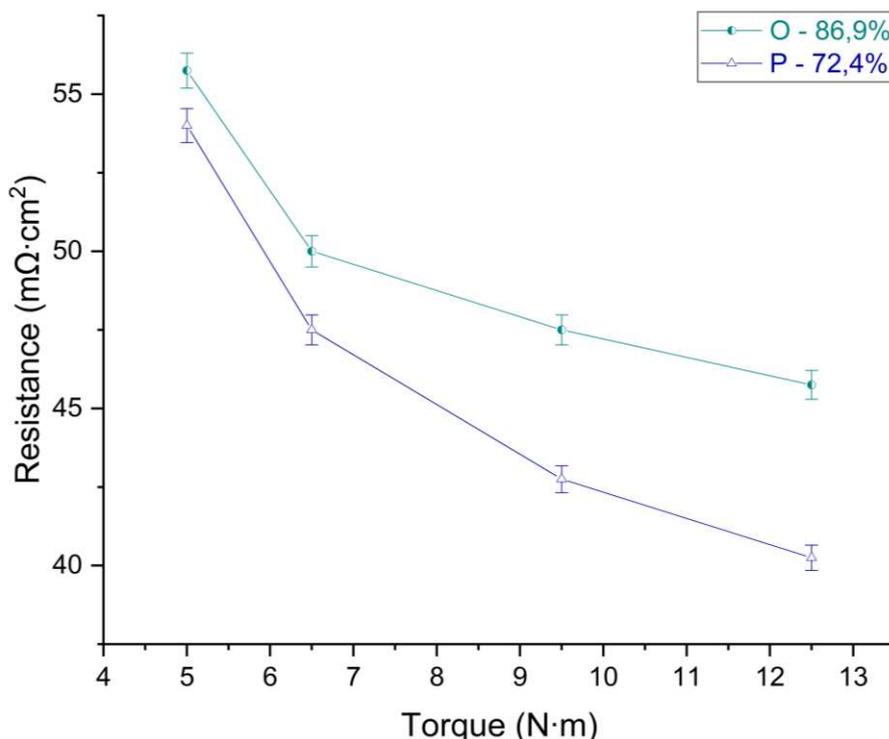
<b>Catodo</b>				
<b>Conf.</b>	PTL in C (mm)	Gasket (mm)	Ra (%)	$R_{\Omega,min}^c$ (mΩ·cm <sup>2</sup> ) @12,5 N·m
<b>A</b>	1,7	NP 0,30	17,6	19,52 ±0,19
<b>B</b>	1,7	NP 0,50	29,4	22,50 ±0,22
<b>C</b>	1,7	NP 0,75	44,1	37,50 ±0,37
<b>D</b>	1,7	NP 1,00	58,8	50,00 ±0,50
<b>E</b>	1,7	EPDM 1,00	58,8	45,00 ±0,45
<b>F</b>	1,7	Viton 1,00	58,8	65,00 ±0,65
<b>G</b>	0,23	NP 0,30	130,43	88,50 ±0,88
<b>H</b>	2x0,23	NP 0,30	65,22	20,50 ±0,20
<b>I</b>	3x0,23	NP 0,30	43,47	21,75 ±0,21
<b>L</b>	2x0,23	NP 0,50	108,69	63,00 ±0,63
<b>M</b>	3x0,23	NP 0,50	72,46	40,75 ±0,40
<b>N</b>	4x0,23	NP 0,50	54,34	30,00 ±0,30
<b>O</b>	5x0,23	EPDM 1,00	86,95	45,75 ±0,45
<b>P</b>	6x0,23	EPDM 1,00	72,46	40,25 ±0,40
<b>Anodo</b>				
<b>Conf.</b>	PTL in Ti (mm)	Gasket (mm)	Rapporto (%)	$R_{\Omega,min}^a$ (mΩ·cm <sup>2</sup> )
<b>Q</b>	Ti 1,00	NP 1,00	100,00	12,50 ±0,12 @17 N·m
<b>R</b>	Ti 1,00	EPDM 1,00	100,00	4,50 ±0,04 @9,5 N·m
<b>S</b>	Ti 1,00	Viton 1,00	100,00	25,00 ±0,25 @15,5 N·m



**Figura 4.1** Valori della resistenza di contatto delle varie configurazioni di semi-cella catodiche misurate al variare della coppia applicata. Nella legenda è riportato il valore percentuale del rapporto catodico  $Ra$  definito dall'Eq. 3.3.

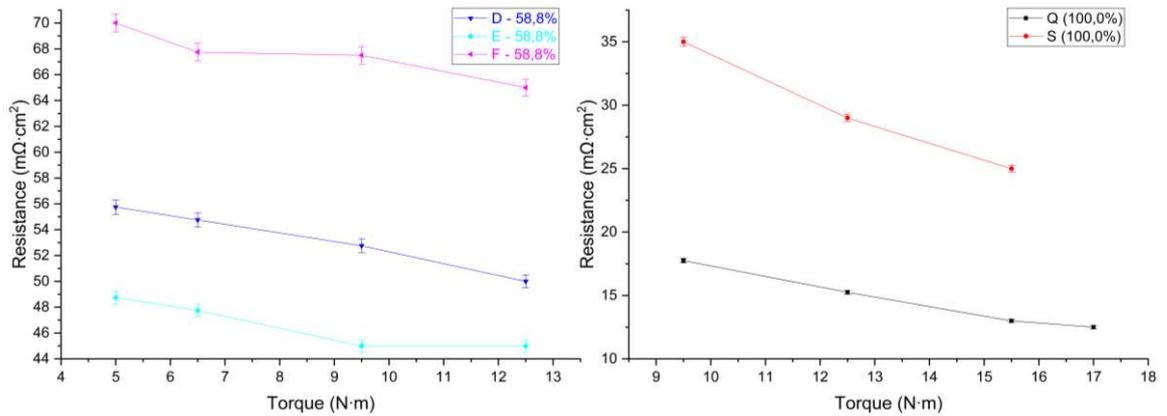
La superficie del PTL, come tutte le superfici, non è perfettamente piana. Dunque le superfici di contatto con il CC e il PTL non sono uniformi ma piuttosto costituite da un determinato numero di punti di contatto. Quando viene applicata una forza meccanica sull'interfaccia, questi punti di contatto si deformano e crescono. Inoltre lo strato di contaminazione e lo strato di ossido, sempre presenti sulle interfacce dei metalli manipolati, vengono penetrati. Come conseguenza le resistenze di contatto diminuiscono all'aumentare della forza applicata. Questo effetto, considerando i CC e i BP incompressibili rispetto al più elastico PTL, oltre a dipendere dalla planarità e dalla rugosità delle superfici del PTL, dipende anche dalla compressibilità di quest'ultimo. In questo caso, però, bisogna considerare la presenza delle guarnizioni le quali assorbono parte della forza meccanica applicata alla semi-cella. Quindi l'adesione tra le interfacce PTL-CC e PTL-BP dipende altresì dalla guarnizione utilizzata. Questo fa sì che all'aumentare del rapporto  $Ra$ , e dunque all'aumentare dello spessore della guarnizione rispetto a quello del PTL, la resistenza di contatto tende ad aumentare. Questo effetto è visibile in Fig. 4.1. Osservando in dettaglio il comportamento delle configurazioni O e P (Fig. 4.2) che presentavano la stessa guarnizione in EPDM ma differivano per lo spessore

del PTL utilizzato (in C da 0,23 mm) è possibile confermare che all'aumentare di  $Ra$  la resistenza aumenta. Però è necessario precisare che l'utilizzo di PTL troppo spessi rispetto alle guarnizioni potrebbe portare ad una eccessiva compressione del PTL, che potrebbe provocare danneggiamenti, e ad una scarsa adesione delle guarnizioni, che porterebbe ad una scarsa tenuta. Dunque oltre all'impiego di rapporti  $Ra$  più bassi, è necessario evitare di utilizzare PTL troppo spessi rispetto alle guarnizioni.



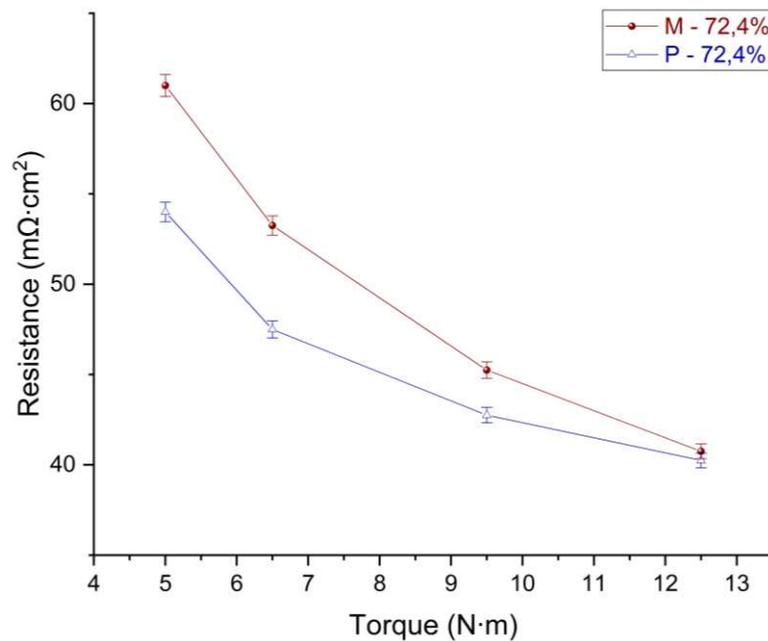
**Figura 4.2** Valori della resistenza di contatto per le configurazioni di semi-cella catodiche O e P misurate al variare delle coppia applicata. Nella legenda è riportato il valore del rapporto  $Ra$  definito dall'Eq. 3.3.

I valori di  $R_{\Omega}^c$  e  $R_{\Omega}^a$  però, non dipendono esclusivamente dal rapporto  $Ra$ , dallo spessore e dalla compressibilità del PTL, ma anche dalla compressibilità delle guarnizioni. Infatti osservando più in dettaglio le configurazioni D, E e F (Fig. 4.3 a sinistra), che presentano guarnizioni di materiali diversi ma lo stesso PTL (ECM 250 in C) e lo stesso rapporto  $Ra$  (58,8%), si può notare che, a parità di coppia applicata, con le guarnizioni in EPDM (E), più comprimibili, si raggiungono valori di resistenza di contatto minori rispetto alle configurazioni che utilizzano Novapress (D), di compressibilità intermedia, o Viton (F), meno comprimibili. Quindi all'aumentare della compressibilità delle guarnizioni, la resistenza di contatto diminuisce.



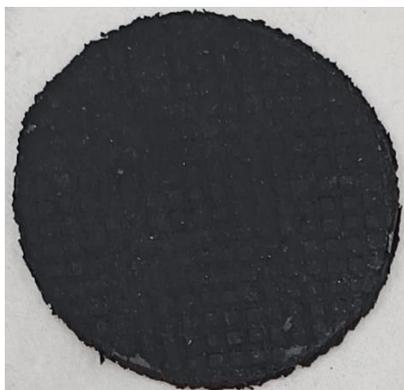
**Figura 4.3** Valori della resistenza di contatto per le configurazioni di semi-cella catodiche (D, E e F) a sinistra e anodiche (Q e S) a destra, misurate al variare delle coppia applicata. Nella legenda è riportato il valore del rapporto Ra definito dall'Eq. 3.3.

Questo sembrerebbe confermato anche dalle configurazioni anodiche Q ed S (Fig. 4.3 a destra). Nel grafico non è presente la curva riguardante la configurazione R che montava le guarnizioni in EPDM. Questo perché, dato che già con la prima misura con una coppia di  $9,5 \pm 0,3$  N·m si otteneva un valore di resistenza di contatto molto basso ( $4,50 \pm 0,04$  mΩ·cm<sup>2</sup>), si è deciso di non procedere con misurazioni a coppie più elevate. Questo perché, essendo le guarnizioni in EPDM molto comprimibili, si rischiava di indentare il PTL, di rovinare il film di Au del BP o, addirittura, di rovinarne le scanalature (flow field).



**Figura 4.4** Valori della resistenza di contatto per le configurazioni di semi-cella catodiche M e P misurate al variare delle coppia applicata. Nella legenda è riportato il valore del rapporto Ra definito dall'Eq. 3.3.

In Fig. 4.4 sono riportati gli andamenti della resistenza per le configurazioni M e P che presentavano lo stesso rapporto  $Ra$  (72,4 %) e lo stesso materiale del PTL (C). Queste differivano per guarnizione e per spessore del PTL. La configurazione M montava una guarnizione in novapress® da 0,50 mm e un PTL da 0,69 mm, mentre la configurazione P montava una guarnizione in EPDM da 1,0 mm e un PTL con spessore doppio da 1,38 mm. Inizialmente, per coppie più basse, la configurazione P mostrava valori di resistenze più basse in quanto montava una guarnizione più comprimibile e un PTL più spesso. Raggiunti i  $12,5 \pm 0,5 \text{ N}\cdot\text{m}$  entrambe le configurazioni presentano la stessa resistenza entro il limite dell'errore. Nel caso della configurazione P però, una volta ultimato il test, il PTL risultava indentato (Fig. 4.5).



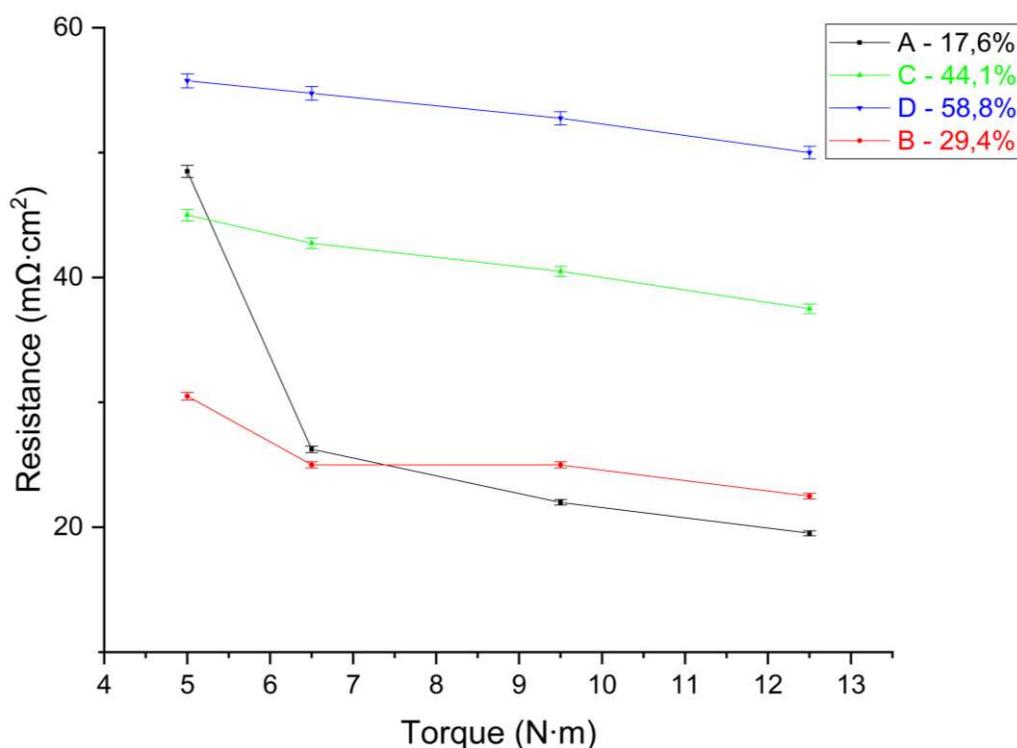
*Figura 4.5 Danneggiamento del PTL in C dopo il test di conducibilità sulla configurazione P.*

Quindi, a parità di rapporto, l'utilizzo di un PTL più spesso unito all'impiego di una guarnizione più comprimibile, ha portato al danneggiamento del PTL. Se nella cella ci fosse stata la MEA, questa si sarebbe potuta, a sua volta, danneggiare a causa dell'alta forza di compressione nella zona attiva. Dunque tra la configurazioni M e P si tende a privilegiare la prima poiché, a coppie più alte, permette di ottenere lo stesso valore di resistenza e non provoca pressioni troppo elevate nella zona attiva con conseguenti danneggiamenti.

È possibile osservare che le configurazioni anodiche generalmente restituiscono valori di resistenza  $R_{\Omega}^a$  più bassi rispetto ai valori di resistenza catodici  $R_{\Omega}^c$ . Questo è dovuto al fatto che il valore di resistenza dipende esclusivamente dalla compressibilità delle guarnizioni poiché nelle configurazioni Q, R ed S il rapporto  $Ra$ , il materiale e gli spessori utilizzati erano sempre gli stessi. Per questo motivo ci si è focalizzati principalmente sulla semi-cella catodica e sono stati confrontati gli andamenti della resistenza per il PTL in C

da 1,7 mm (ECM 250) e il PTL in C da 0,23 mm (GDL 39 BB) al variare del rapporto utilizzando guarnizioni dello stesso materiale. Quindi a compressibilità di guarnizione fissa cambiando esclusivamente gli spessori di quest'ultima e del PTL. Non avendo a disposizione PTL GDL 39 BB di diversi spessori, per ottenere spessori superiori sono stati sovrapposti più PTL. Chiaramente questa operazione aumenta le interfacce di contatto e quindi tende ad aumentare la resistenza. Questo aumento di resistenza è stato definito trascurabile entro il limite dell'errore dello strumento in quanto misurando esclusivamente la resistenza di più PTL sovrapposti essa risultava essere inferiore a  $5,00 \pm 0,05 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

In Fig. 4.6 sono rappresentati i valori di resistenza per le configurazioni che montano il PTL ECM 250 da 1,7 mm. A parità di materiale della guarnizione (compressibilità fissa) e di spessore del PTL in questo caso la resistenza diminuisce al diminuire del rapporto  $Ra$  e all'aumentare della coppia applicata.

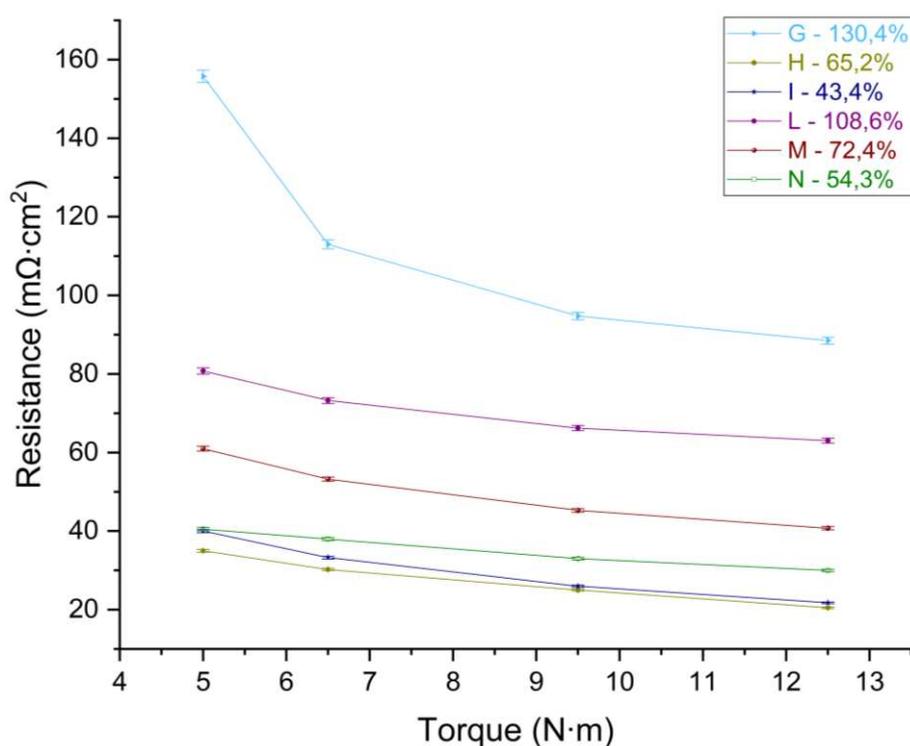


**Figura 4.6** Resistenza di contatto al variare della coppia applicata per le configurazioni catodiche che montano il PTL ECM 250 da 1,7 mm. Nella legenda è riportato il valore del rapporto  $Ra$  definito dall'Eq. 3.3.

Terminato il test della configurazione A, il PTL risultava deformato e lievemente indentato. Non si è danneggiato più di tanto poiché si tratta di un materiale molto

comprimibile e soffice. La deformazione è dovuta al fatto che il PTL da 1,7 mm risulta essere troppo spesso rispetto la guarnizione da 0,30 mm e quindi viene compresso troppo.

In Fig. 4.7 sono rappresentati i valori di resistenza per le configurazioni che montano il PTL GDL 39 BB da 0,23 mm. Anche in questo caso varia esclusivamente il rapporto  $Ra$  e dunque la resistenza diminuisce all'aumentare della coppia applicata e al diminuire del rapporto. Per la configurazione I, a termine del test, si è notato che il PTL era penetrato profondamente nel BP sgretolandosi totalmente. Anche in questo caso, questo è avvenuto perché il PTL di 0,69 mm è troppo spesso rispetto alla guarnizione di 0,30 mm e quindi subisce troppa pressione. Confrontando la configurazione A che monta il PTL da 1,7 mm (Fig. 4.6) e la configurazione I (Fig. 4.7), è possibile notare che il danneggiamento del PTL, nel caso della configurazione I, è avvenuto a rapporti  $Ra$  superiori. Questo è dovuto al fatto che il PTL da 0,23 mm è molto più rigido e meno comprimibile del PTL da 1,7 mm.



**Figura 4.7** Resistenza di contatto al variare della coppia applicata per le configurazioni catodiche che montano il PTL GDL 39 BB da 0,23 mm. Nella legenda è riportato il valore del rapporto  $Ra$  definito dall'Eq. 3.3.

Dalla Fig. 4.7, è possibile notare che con la configurazione H, che presenta un  $Ra$  più elevato (65,2%), si ottengono valori di resistenza più bassi della configurazione I e della

configurazione N, entrambe con un  $Ra$  minore di 65,3%. Questo va contro tendenza rispetto ai risultati ottenuti. Le resistenze più alte ottenute con la conf. I possono esser dovute al fatto che il PTL si è sbriciolato durante il test e dunque i contatti tra le superfici interne (CC, BP e PTL) erano totalmente disomogenei. Mentre le resistenze più alte ottenute con la configurazione N potrebbero essere dovute al fatto che, per ottenere un  $Ra$  di 54,34%, sono stati sovrapposti 4 PTL in C, il che aumenta le interfacce e di conseguenza la resistenza di contatto cresce. Oltre a questo è possibile che la guarnizione utilizzata, sebbene dello stesso materiale, presentava una compressibilità diversa dalle altre (del 18% secondo il fornitore). Questo può essere dovuto ad un difetto di fabbrica oppure ad un usura del pezzo durante i diversi test effettuati. Infine questo potrebbe anche essere imputato ad un errore dell'operatore nell'assemblaggio della cella, all'usura del molto friabile PTL o alla presenza di sporczia su quest'ultimo.

In conclusione, è possibile affermare che questi grafici di resistenza presentano un andamento asintotico in cui i valori di  $R_{\Omega}^c$  e  $R_{\Omega}^a$ , all'aumentare della coppia applicata, tendono alla resistenza effettiva che ci sarebbe se il sistema fosse sprovvisto di guarnizioni (Eq. 4.1 e 4.2). Ovviamente utilizzare coppie troppo elevate è controproducente poiché ad elevati valori di compressione si rischierebbe di danneggiare i PTL e le guarnizioni. Mentre applicare coppie troppo basse porterebbe a resistenze più elevate e ad una scarsa tenuta dei fluidi durante il funzionamento di cella. Nello specifico, in base ai materiali a disposizione, si è definita una coppia minima di chiusura pari a  $9,5 \pm 0,3$  N·m in maniera tale da garantire resistenze di contatto più basse.

Oltre che dalla coppia applicata, le resistenze  $R_{\Omega}^c$  e  $R_{\Omega}^a$  dipendono dallo spessore del PTL, dal rapporto  $Ra$ , dalla compressibilità delle guarnizioni e dalla compressibilità dei PTL. Dai test effettuati si evince che utilizzare rapporti  $Ra$  troppo elevati (guarnizioni più spesse del PTL) porterebbe a resistenze elevate poiché i PTL non aderirebbero bene alla MEA e ai BP. Utilizzare  $Ra$  troppo bassi porta sì a resistenze molto basse però si rischia di provocare danneggiamenti. Nello specifico, in base ai materiali utilizzati (guarnizioni novapress®), si è definito un range  $Ra$  accettabile per evitare alte resistenze e danneggiamenti del PTL:

- Per i PTL ECM 250 da 1,7 mm:  $29,4\% \leq Ra \leq 58,8\%$ ;
- Per i PTL GDL 39 BB da 0,23 mm:  $65,2\% \leq Ra \leq 72,4\%$ .

Fissando il rapporto  $Ra$  è necessario evitare anche l'utilizzo di PTL troppo spessi perché subirebbero una pressione di compressione elevata che potrebbe portare a danneggiamenti nella zona attiva della cella. Inoltre si è dimostrato che guarnizioni meno rigide e più comprimibili portano a valori di resistenza più bassi però, anche in questo caso, guarnizioni troppo comprimibili potrebbero portare a rotture interne dei componenti e guarnizioni troppo rigide porterebbero a valori di resistenza più elevati. Non è stato possibile definire un range di compressibilità accettabile poiché i produttori non sempre fornivano i valori di compressibilità delle guarnizioni all'interno del datasheet. Dunque trovare l'optimum tra questi parametri non è un compito così banale.

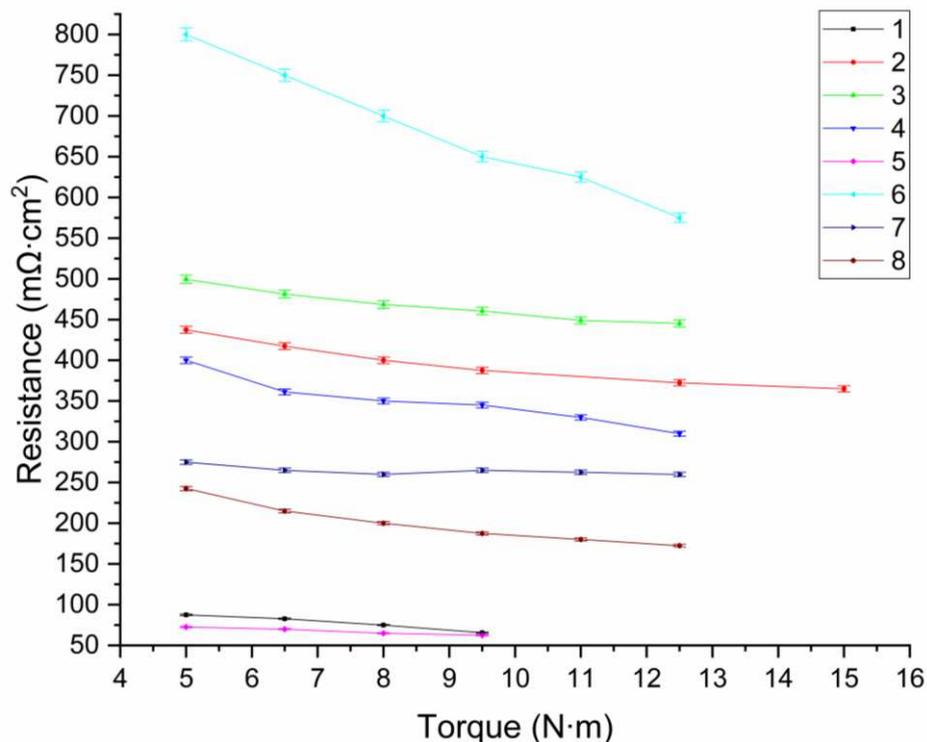
**Tabella 4.2** Configurazioni di cella completa testate. Oltre ai materiali dei diversi componenti, è riportato il valore minimo di resistenza di contatto misurato  $R_{\Omega, \min}$  (nella tabella apposta è riportato il valore di coppia per il quale si è ottenuta la resistenza minima). Il rapporto  $Ra$  catodico indica la differenza percentuale tra lo spessore della guarnizione e lo spessore del PTL. Il PTL in C da 1,7 corrisponde al PTL ECM 250 mentre in PTL in C da 0,23 mm al GDL 39 BB. La sigla NP sta per novapress®.

Conf.	Semi-cella anodica			Semi-cella catodica				$R_{\Omega, \min}$ ( $m\Omega \cdot cm^2$ )
	Conf.	PTL in Ti (mm)	Gasket (mm)	Conf.	PTL in C (mm)	Gasket (mm)	$Ra$ (%)	
1	Q	1,00	NP 1,00	B	1,7	NP 0,50	29,4	65,50 ±0,65 @9,5 N·m
2	Q	1,00	NP 1,00	C	1,7	NP 0,75	44,1	365,00 ±6,65 @15,5 N·m
3	Q	1,00	NP 1,00	D	1,7	NP 1,00	58,8	445,25 ±4,45 @12,5 N·m
4	Q	1,00	NP 1,00	G	0,23	NP 0,30	130,43	310,00 ±3,10 @12,5 N·m
5	Q	1,00	NP 1,00	H	2x0,23	NP 0,30	65,22	62,50 ±0,62 @9,5 N·m
6	S	1,00	Viton 1,00	F	1,7	Viton 1,00	58,8	575,00 ±5,75 @12,5 N·m
7	R	1,00	EPDM 1,00	E	1,7	EPDM 1,00	58,8	260,00 ±2,60 @12,5 N·m
8	R	1,00	EPDM 1,00	P	6x0,23	EPDM 1,00	72,46	172,50 ±1,72 @12,5 N·m

A partire da queste considerazioni, sono stati definiti due criteri per montare le celle intere da testare:

- Le guarnizioni anodiche e catodiche dovevano essere dello stesso materiale per ottenere le massime prestazioni di tenuta.
- Si tendeva ad unire le semi-celle che presentavano resistenze di contatto inferiori che evitassero rotture dei PTL. Sono state scelte le configurazioni in base al range di rapporti  $Ra$  selezionato e in base alla coppia minima definita.
- Sono state selezionate almeno una configurazione per ogni tipo di guarnizione per avere una panoramica completa sulle prestazioni di queste ultime anche in ottica dei test successivi.

Le configurazioni di cella su cui sono stati effettuati i test di resistenza sono riportate in Tabella 4.2, mentre in Fig. 4.8 è riportato l'andamento delle resistenze di contatto in funzione della coppia del bullone applicata.



**Figura 4.8** Andamento delle resistenze di contatto delle diverse configurazioni di cella testate in funzione della coppia del bullone applicata. I numeri in legenda si riferiscono alle configurazioni descritte in Tabella 4.2.

Nel caso di cella completa, la resistenza ohmica sarà data da:

$$R_{\Omega} = R_{\Omega}^c + R_{\Omega}^a = (R_{contact}^{BP-PTL})_c + (R_{contact}^{BP-PTL})_a + (R_{contact}^{PTL-PTL})_{a,c} \quad (4.3)$$

in cui, rispetto alle Eq. 4.1 e 4.2, compare un altro termine dovuto alla resistenza di contatto tra il PTL anodico e il PTL catodico. Ovviamente l'ultimo termine, non è presente nel momento in cui all'interno della cella si inserisce la MEA tra i due PTL.  $R_{\Omega}$  sarebbe la resistenza teorica che si misurerebbe se nella cella (senza MEA) non ci fossero guarnizioni. Infatti la presenza delle guarnizioni, mentre prima influiva sui contatti PTL-CC e PTL-BP, adesso influisce sui contatti PTL-BP (anodici e catodici) e PTL-PTL (anodico in Ti e catodico in C). Questo perché la pressione che agisce nella zona attiva dipende ancora una volta dalla compressibilità dei PTL e dalla compressibilità delle guarnizioni. Considerando che, in ogni configurazione, la parte anodica ha rapporto fisso (100%) e monta PTL in Ti (più rigido di quelli catodici in C), il valore di  $R_{\Omega}$  dipende in maggior misura dalla compressibilità della semi-cella catodica data principalmente dalla compressibilità delle guarnizioni ma anche dalla compressibilità del PTL. Anche in questo caso, i valori di resistenza più bassi si ottengono al diminuire del rapporto catodico  $Ra$ , all'aumentare della coppia applicata, all'aumentare dello spessore del PTL e all'aumentare della comprimibilità delle guarnizioni.

Dal grafico in Fig. 4.8 si può notare come le configurazioni 5 e 1 permettono di ottenere valori di resistenza ohmica inferiori a  $125 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  che è l'obiettivo di questo lavoro. In questi due casi, si è deciso di effettuare le misure fino ad una coppia di  $9,5 \pm 0,3 \text{ N}\cdot\text{m}$  poiché le configurazioni presentavano guarnizioni più sottili e rapporti  $Ra$  più bassi. La più bassa resistenza misurata dipendeva dal fatto che i due PTL aderivano molto bene tra di loro e questo faceva sospettare che fossero anche abbastanza compressi. Aumentare la pressione di bloccaggio poteva quindi portare a danneggiamenti interni.

I test di resistenza sono stati condotti senza la MEA sia perché essa non è conduttiva e sia perché sussisteva la possibilità di danneggiamento. Proprio per valutare quest'ultimo aspetto si è passati ai test di compressione i quali sono stati effettuati su tutte le 8 configurazioni di cella riportate in Tabella 4.2.

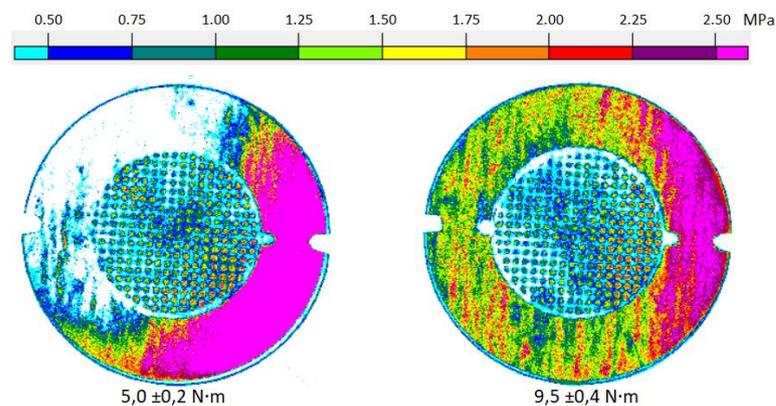
### 4.1.2 Test di compressione

I test di compressione servivano, oltre che a valutare la possibilità di danneggiamento della MEA, ad ottenere informazioni qualitative riguardo due importanti fattori:

1. La distribuzione di pressione sulle guarnizioni che restituisce un'informazione preliminare sulla qualità della tenuta della cella.
2. La distribuzione di pressione sull'area attiva della cella che fornisce un'informazione importante riguardo la qualità del contatto tra i due BP, i PTL (anodici e catodici) e la MEA.

Per le configurazioni che presentavano guarnizioni più sottili, rapporti inferiori e valori di resistenza di contatto più bassi, per effettuare questi test, sono stati utilizzati valori di coppia inferiori rispetto ai valori utilizzati per i test di conducibilità. Questo perché, poiché durante i test di compressione venivano inseriti i film Fujifilm, era necessario evitare compressioni maggiori all'interno della zona attiva per non rischiare danneggiamenti.

In Fig. 4.9 sono riportati i test di compressione della configurazione 1 che si distingueva dalle altre per avere una bassa resistenza di contatto. I test di compressione sono stati effettuati a due valori differenti di coppia: 5 N·m e 9,5 N·m.



**Figura 4.9** Testi di compressione effettuati sulla configurazione 1 a due diversi valori di coppia applicata.

Una prima analisi visiva permette di capire come all'aumentare della coppia applicata, la pressione sulla guarnizione aumenta. Inoltre è possibile osservare come la distribuzione della pressione sulle guarnizioni non sia uniforme infatti da un lato (corrispondente a quello in cui la chiusura avveniva con le viti 4, 5, 2 e 7), soprattutto per la chiusura a 5

N·m, si ottengono valori di pressione inferiori a  $0,50 \pm 0,05$  MPa. Questo effetto è presente anche quando la cella viene chiusa con coppie maggiori, come si può vedere nella scansione a destra.

Per quanto riguarda la zona attiva, è possibile osservare le tracce delle scanalature dei BP. Come descritto precedentemente, assumendo il PTL anodico in Ti incompressibile, questa trama è dovuta principalmente al PTL catodico in C, il quale, essendo molto comprimibile, tende ad assottigliarsi e a penetrare parzialmente all'interno delle scanalature del BP. Tra l'applicazione di una coppia di 5 N·m e di 9,5 N·m non sembra esserci una grande differenza riguardo la zona attiva.

In una cella PEM, deve essere garantito un buon contatto elettrico tra il BP e il PTL, in altre parole, le superfici dei due componenti devono "toccarsi" in maniera omogenea. Se però, la pressione tra i componenti è talmente elevata da portare alla penetrazione del PTL all'interno delle scanalature del BP occludendone i canali questo comporterebbe diversi problemi. Infatti la distribuzione irregolare del flusso d'acqua sulla superficie della piastra può portare ad un uso sbilanciato dei costosi catalizzatori con conseguente abbattimento dell'efficienza complessiva del dispositivo. Inoltre l'occlusione dei canali comprometterebbe anche la raccolta efficiente dei prodotti di reazione (idrogeno e ossigeno). Oltre a questo una compressione troppo elevata della zona attiva potrebbe portare a danneggiamenti o rotture della MEA durante il funzionamento della cella. Nel caso della configurazione 1, sembra che già con l'applicazione di una coppia di 5 N·m, alcuni canali del flow field potrebbero essere ostruiti dal PTL in C.

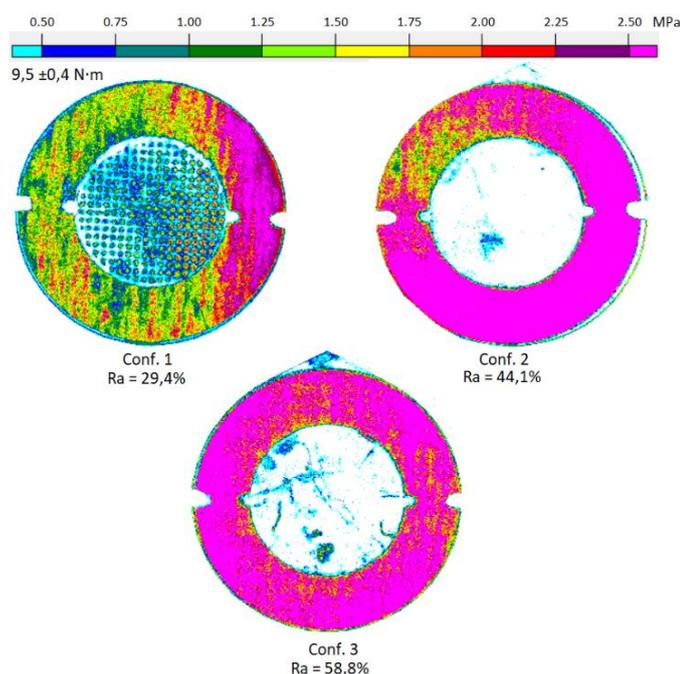
In Fig.4.10, è mostrato il confronto tra i test di compressione a coppia fissa (9,5 N·m) tra le configurazioni 1, 2 e 3 le quali si distinguono per il rapporto percentuale catodico  $R_a$  tra la guarnizione e il PTL in C (la configurazione 2 presenta una guarnizione in NP da 0,75 mm e la configurazione 3 in NP da 1 mm).

Come descritto precedentemente, la configurazione 1 presentava il problema della chiusura non uniforme. Per cercare di risolvere questo problema di chiusura asimmetrica, sono stati testati diversi ordini e metodologie di chiusura della cella e sono state anche scambiate le viti e i bulloni tra di loro dopo averle lubrificate. Questo perché la qualità della chiusura della cella può dipendere anche da attriti indesiderati tra vite e bullone dovuti ad un difetto di fabbricazione. L'esito di queste operazioni è visibile nelle

scansioni delle configurazioni 2 e 3. Queste operazioni però, seppur abbiano limitato il problema, non hanno portato ad una risoluzione definitiva e dunque è probabile che questa chiusura non uniforme sia dovuta principalmente a due cause:

- Alla riproducibilità della chiusura dovuta ad un errore dell'operatore;
- Ad una non perfetta planarità degli end plate e delle piastre dielettriche.

Purtroppo il produttore non forniva i valori delle tolleranze e della rugosità di questi componenti e dunque non è stato possibile approfondire la problematica.



**Figura 4.10** Confronto dei test di compressione effettuati sulle configurazioni 1, 2 e 3 a coppia fissa (9,5 N·m). La guarnizione utilizzata è quella in Novapress® mentre varia il rapporto catodico Ra (Eq. 3.3).

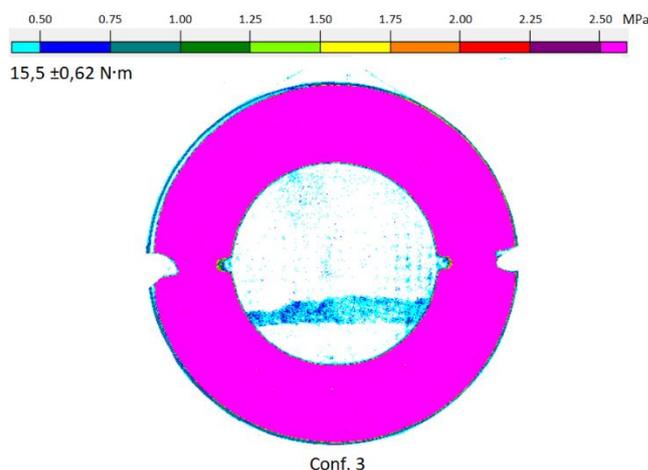
Oltre a questo, i test in Fig. 4.10 suggeriscono che in presenza di rapporti più bassi e quindi di guarnizioni più sottili, come nel caso della configurazione 1, la scarsa uniformità della pressione di chiusura sulle guarnizioni può anche essere dovuta al fatto che sussiste una pressione maggiore sui PTL. Infatti quando viene applicata la compressione sugli end plate, i PTL, essendo più spessi delle guarnizioni, si toccano prima che le superfici delle guarnizioni entrino in contatto tendendo a comprimersi. Successivamente le guarnizioni entrano in contatto senza aderire al meglio poiché i PTL, comprimendosi, assorbono una parte della pressione imposta.

Per quanto riguarda la zona attiva, si nota che con un rapporto catodico Ra superiore (ovvero utilizzando guarnizioni catodiche più spesse), il contatto tra BP e PTL e il

Fujifilm (che durante il test sostituisce la membrana) è meno spinto. Questo influisce sui valori di resistenza di contatto infatti, dai test di resistenza, vien fuori che le configurazioni 2 e 3 presentano dei valori di resistenza di contatto maggiori di un ordine di grandezza rispetto al valore di resistenza di contatto della configurazione 1 (Tabella 4.2).

I segni presenti nella zona attiva possono essere attribuiti anche alla manipolazione dei film Fujifilm i quali, essendo molto sensibili alla pressione, durante il processo di ritaglio manuale venivano sottoposti a pressioni involontarie da parte dell'operatore. Inoltre anche il grasso delle mani tendeva a macchiarli. In ogni caso, la totale assenza della trama del BP improntata sul film fa capire che la qualità dei contatti tra i componenti interni peggiora utilizzando guarnizioni più spesse.

A questo punto, dato che era rischioso testare la configurazione 1 a valori di coppia più alti poiché si rischiava di rompere il PTL in C o, peggio, di danneggiare il coating in Au dei BP, è stata testata la configurazione 3 ad un valore di coppia di  $15,5 \pm 0,62 \text{ N}\cdot\text{m}$ . L'obiettivo era quello di migliorare il contatto della zona attiva. In Fig. 4.11 è riportato il risultato.

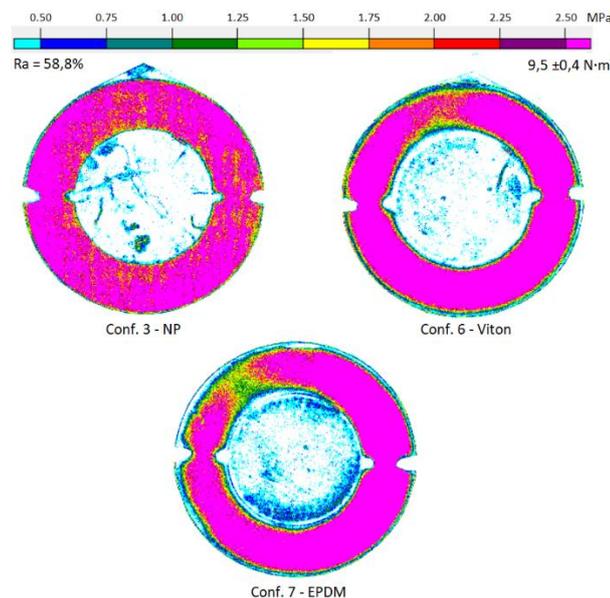


**Figura 4.11** Risultato del test di compressione sulla configurazione 3 applicando una coppia di  $15,5 \text{ N}\cdot\text{m}$ .

Si nota subito che i valori di pressione sulle guarnizioni sono fuori-scala dunque non è possibile fare valutazioni sull'uniformità di essa. L'unica certezza è che sulle guarnizioni agisce una pressione superiore ai 2.50 MPa e di sicuro questo porta a miglioramenti sulla tenuta. Per quanto riguarda la zona attiva invece, è possibile adesso, intravedere la trama del BP seppur non uniforme. Dunque aumentando la coppia applicata, è possibile ottenere

miglioramenti sia per quanto riguarda la chiusura della cella sia per il contatto tra i componenti di cella della zona attiva.

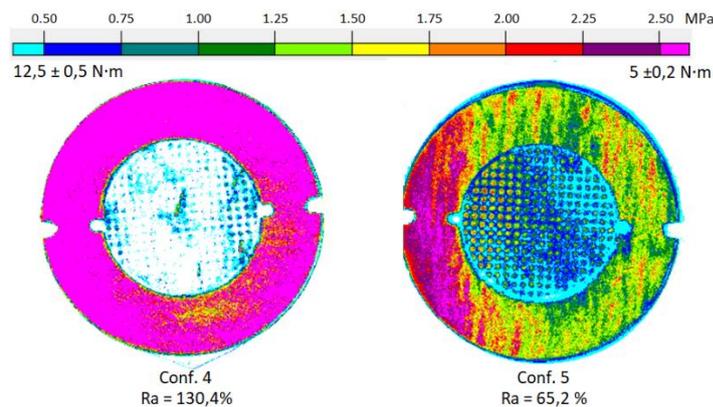
In Fig. 4.12 è presente un confronto tra le configurazioni 3, 6 e 7 in cui a parità di coppia applicata ( $9,5 \pm 0,4 \text{ N}\cdot\text{m}$ ) e di rapporto, si confrontano le prestazioni delle guarnizioni di diverso materiale. Subito si nota che la qualità della chiusura della cella tramite guarnizioni NP risulta essere migliore. In particolare, sia le guarnizioni in Viton sia le guarnizioni in EPDM, in misura maggiore, mostrano una chiusura poco uniforme sul lato corrispondente a quello delle viti 4, 5, 2. Questo ripresentarsi del problema rafforza l'ipotesi della planarità non uniforme degli end plate e del disco dielettrico. Inoltre la circonferenza interna delle guarnizioni in Viton e in EPDM risulta irregolare e mostra dei cali di compressione maggiori rispetto a quelle in NP.



**Figura 4.12** Confronto dei risultati del test di compressione per le configurazioni 3, 6 e 7 effettuati a coppia fissa e a rapporto  $R_a$  fisso (Eq. 3.3).

Per quanto riguarda il contatto nella zona attiva è visibile un progressivo miglioramento nei contatti interni passando per Viton e arrivando all'EPDM. Nella configurazione 6 non è visibile la trama del BP il che suggerisce che il contatto, anche se non uniforme, è presente e il PTL in C non rischia di occludere le scanalature. Nella configurazione 7 il contatto è migliore però, anche in questo caso, non è uniforme infatti soprattutto nelle zone esterne della zona attiva è visibile un aumento di compressione il quale può portare ad un apporto/consumo non uniforme dei reagenti/prodotti durante il funzionamento della cella.

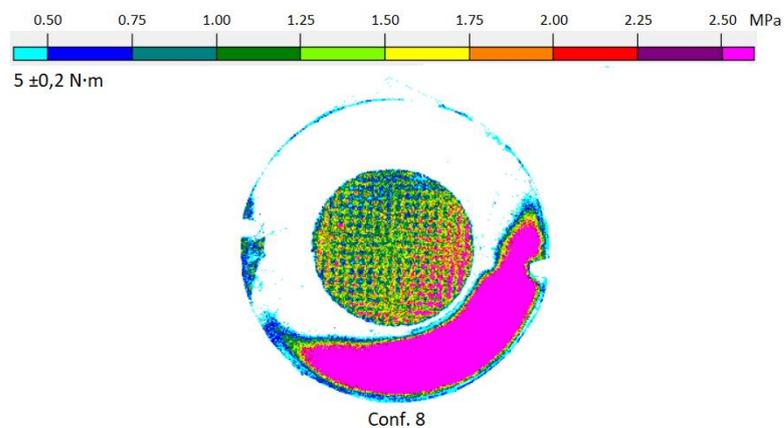
In Fig. 4.13 sono mostrati i test delle configurazioni 4 e 5 in cui si è installato il PTL in C da 0,23 mm. Nel caso della configurazione 5, con un rapporto catodico  $Ra$  inferiore, è possibile constatare come, applicando una coppia di  $5 \pm 0,2$  N·m, non si ottenga una chiusura del tutto uniforme. In questo caso, a differenza dei casi precedenti, si è ottenuta una chiusura più spinta dal lato delle viti 2, 5 e 7. Ciò rafforza l'ipotesi che la chiusura della cella dipende anche dal modo in cui l'operatore agisce oltre che alla planarità e alla rugosità dei componenti di chiusura. Osservando la zona attiva, in maggior misura rispetto alla configurazione 1 (Fig. 4.9), si nota la traccia delle scanalature del BP, segno di un contatto più spinto tra i BP, i PTL e il Fujifilm. Infatti la configurazione 5, insieme alla 1, è quella che mostra una resistenza di contatto più bassa. Però potrebbe sussistere il rischio dell'occlusione dei canali del flow field o di una non uniforme distribuzione dei reagenti/prodotti. Data l'elevata pressione all'interno della zona attiva e la già bassa resistenza di contatto non si sono fatti test a coppie più elevate per evitare di danneggiare i PTL o addirittura i BP.



**Figura 4.13** Confronto dei risultati del test di compressione effettuati per la configurazioni 4 e 5.

Per quanto riguarda la configurazione 4, dato che il rapporto catodico è elevato, si è scelto di effettuare un test di compressione ad una coppia di chiusura più elevata ( $12,5 \pm 0,5$  N·m). In questo caso è presente una pressione di chiusura sulle guarnizioni superiore al range di sensibilità del Fujifilm e dunque non è possibile effettuare considerazioni sull'uniformità della pressione. Per quanto riguarda la zona attiva invece, si intravede il disegno delle scanalature del BP il quale, seppur non perfettamente uniforme, non sembra suggerire che ci sia il rischio di una pressione troppo elevata che potrebbe portare ad un danneggiamento della MEA durante il funzionamento della cella oppure all'occlusione delle scanalature del BP catodico.

Infine in Fig.4.14 è riportato il test di compressione per la configurazione 8 eseguito a  $5 \pm 0,2$  N·m. Questa configurazione presenta un rapporto catodico di 72,4 % e monta una guarnizione in EPDM che presenta una compressibilità più elevata rispetto alle altre due guarnizioni testate. In questo caso si nota una cattiva chiusura della cella data da una distribuzione di pressione sulle guarnizioni totalmente difforme. Ma la questione più importante riguarda la zona attiva la quale presenta una pressione molto più elevata rispetto a tutte le configurazioni testate che comporterebbe il rischio di occlusione delle scanalature dei BP e di rotture del PTL in C e della MEA durante il funzionamento. Questo è rafforzato dal fatto che, terminato il test, durante la solita analisi visiva il PTL catodico in carbonio da 0,23 mm risultava indentato penetrato nelle scanalature del BP.



**Figura 4.14** Risultato del test di compressione effettuato per la configurazione 8 con una coppia applicata di 5 N·m.

Inizialmente le configurazioni 1 e 5 sembrerebbero delle ottime candidate per l'assemblaggio finale della cella poiché presentavano una resistenza di contatto più bassa rispetto alle altre configurazioni. Però i test di compressione dimostrano che potrebbero esserci problemi di elevate compressioni in zona attiva in grado di danneggiare i componenti interni o quantomeno di peggiorarne le prestazioni. In conclusione, da questo test si evince che è necessario trovare un optimum tra i valori di resistenza bassi e la distribuzione di pressione sulle guarnizioni e sulla zona attiva.

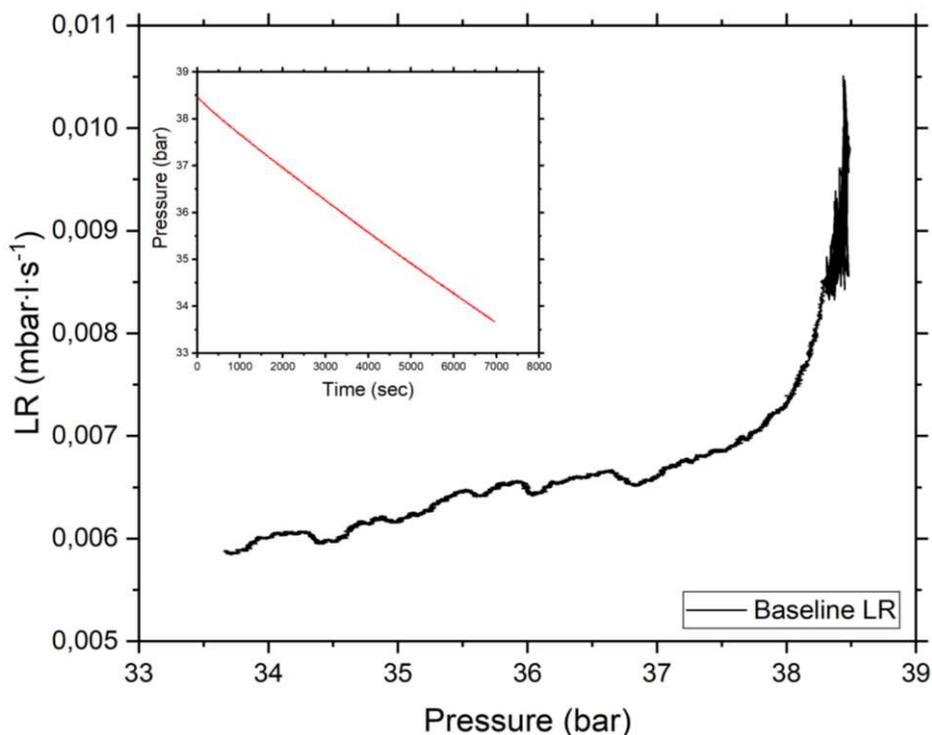
#### 4.1.2 Test di tenuta

Considerando che l'obiettivo finale di questo studio è quello di ottenere un elettrolizzatore PEM in grado di lavorare con una pressione catodica di 30 bar, è stato necessario studiare le performance di tenuta in queste condizioni al variare della tipologia delle guarnizioni e della coppia del bullone applicata.

Prima di procedere con le misure effettive sulla cella, si sono misurate le perdite del setup stesso utilizzato per il test. Seguendo il metodo descritto nel paragrafo 3.5.1.3 si è monitorata la caduta di pressione nel tempo a partire da una pressione di  $38,4 \pm 0,2$  bar per circa 2 ore. Nell'inserto nel grafico in Fig. 4.15, è possibile notare che la caduta di pressione nell'intervallo monitorato è approssimabile ad un andamento lineare. Nel grafico in Fig. 4.15 è rappresentato il tasso di perdita ( $LR$ ) in  $\text{mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$  in funzione della variazione di pressione durante il test. A partire dall'Eq. C.3 (Appendice C), il  $LR$  è definito come:

$$LR = -\frac{dp}{dt}V \quad (4.4)$$

dove  $dp$  è la variazione di pressione,  $dt$  è l'intervallo di tempo e  $V = V_{line}$  corrisponde al volume delle tubazioni di tutto il setup di misura.  $V_{line}$  risultava essere pari a  $9,5 \pm 0,1$  ml.

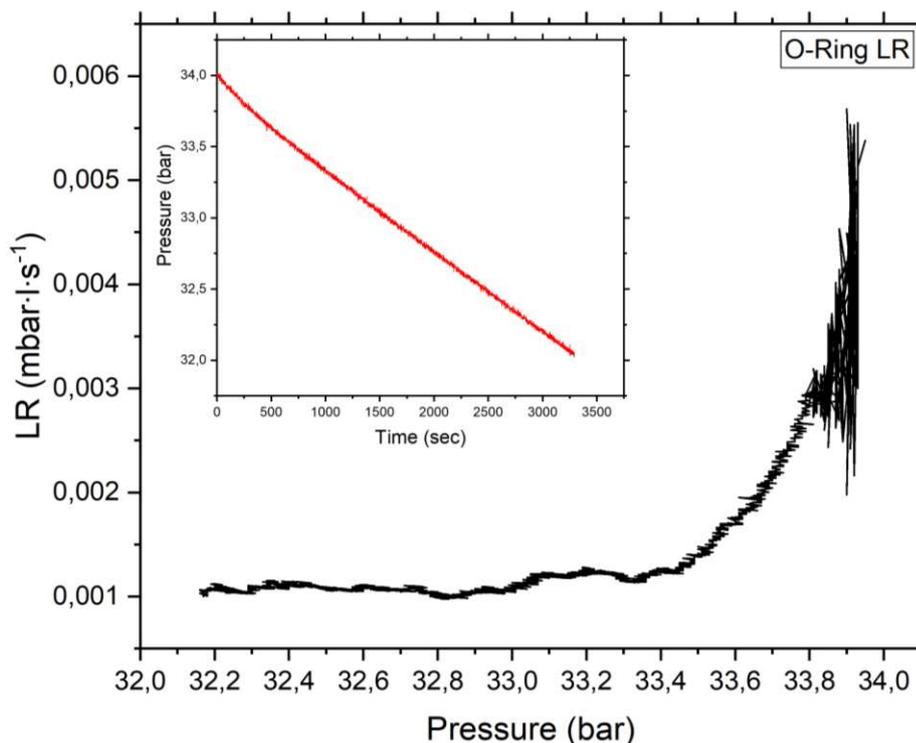


**Figura 4.15** Esito del test di tenuta per il setup di misura. Il grafico rappresenta l'andamento del tasso di perdita al variare della pressione. Nell'inserto è rappresentata la caduta di pressione nel tempo.

È possibile notare che il tasso di perdita ha un andamento esponenziale in cui per valori di pressione più alti cresce. A valori di pressione più bassi tende a stabilizzarsi e a

decreocere linearmente. Le fluttuazioni visibili potrebbero essere dovute ad effetti causati dalla variazione di temperatura all'interno delle tubazioni dovuti alla pressurizzazione. Per quanto riguarda i valori di pressione più elevati, la presenza del rumore è dovuta sia all'alto tasso di perdita sia alle condizioni al contorno di difficile gestione impiegate per il trattamento dei dati (Paragrafo 3.5.1.3).

Il tasso di perdita della linea di pressurizzazione è stato calcolato tramite interpolazione lineare tra i valori di pressione di  $37,1 \pm 0,2$  bar e di  $33,6 \pm 0,2$  bar. Questo, nel range di pressione sopracitato, risulta essere pari a  $(5,68 \pm 0,76) \times 10^{-3}$  mbar·l·s<sup>-1</sup>. Da questo dato si può affermare che con il sistema messo a punto, nel range di pressione di interesse è possibile osservare perdite nell'ordine dei  $10^{-3}$  mbar·l·s<sup>-1</sup>. Considerando che il LR della linea del setup diminuisce al diminuire della pressione e che il test viene effettuato con elio, la tenuta del sistema è sufficiente ad indagare le prestazioni della cella PEM. Dunque dall'interpolazione lineare si è ottenuta la baseline che è stata sottratta a tutte le successive misure di tenuta.



**Figura 4.16** Esito del test di tenuta per gli o-ring. Il grafico rappresenta l'andamento del tasso di perdita al variare della pressione. Nell'inserto è rappresentata la caduta di pressione nel tempo.

Prima di investigare la tenuta delle configurazioni di cella, è stata testata la tenuta degli o-ring montati sui componenti di cella in corrispondenza dei fori di ingresso/uscita dei

fluidi nella cella. Questo test è stato eseguito a partire da una pressione di  $34,0 \pm 0,2$  bar per circa un'ora; nell'inserto in Fig. 4.16 è mostrata la caduta di pressione registrata. Osservando l'andamento del  $LR$ , è possibile notare che il tasso di perdita risulta seguire un andamento pressochè lineare a partire da circa 33,5 bar fino a pressioni inferiori. Il valore del tasso di perdita nel range di pressione che va da  $33,5 \pm 0,2$  bar a  $32,2 \pm 0,2$  è pari a  $(1,21 \pm 0,89) \times 10^{-3}$  mbar·l·s<sup>-1</sup>. A partire dalle viscosità dei gas (He e H) tramite le Eq. C.4 e C.5 (Appendice C), è possibile stimare quale sarebbe il tasso di perdita in caso in cui venisse utilizzato idrogeno. Situazione che si verifica durante il funzionamento reale della cella. Il tasso di perdita stimato con l'idrogeno è pari a:  $(5,43 \pm 0,40) \times 10^{-4}$  mbar·l·s<sup>-1</sup>.

Il rate di perdita è calcolato mediante l'Eq. 4.4 solo che in questo caso il volume  $V$  è stato stimato essere pari al volume di semi-cella  $V_{semi-cell}$  sommato al volume delle tubazioni della line di test in quanto il test è stato effettuato collegando la cella alla linea di pressione senza guarnizioni e senza PTL ( $V_{line} + V_{semi-cell} = 12,1 \pm 1,2$  ml).

**Tabella 4.3** Configurazioni sulle quali si è effettuato il test di tenuta. Il valore di resistenza di contatto riportato deriva dai precedenti test di conducibilità. Il rapporto catodico  $R_a$  è definito dall'Eq. 3.3.

Conf.	Semi-cella anodica			Semi-cella catodica				$R_{\Omega, \min}$ (mΩ·cm <sup>2</sup> )
	Conf.	PTL in Ti (mm)	Gasket (mm)	Conf.	PTL in C (mm)	Gasket (mm)	$R_a$ (%)	
2	Q	1,00	NP 1,00	C	1,7	NP 0,75	44,1	365,00 ±6,65 @15,5 N·m
3	Q	1,00	NP 1,00	D	1,7	NP 1,00	58,8	445,25 ±4,45 @12,5 N·m
6	S	1,00	Viton 1,00	F	1,7	Viton 1,00	58,8	575,00 ±5,75 @12,5 N·m
7	R	1,00	EPDM 1,00	E	1,7	EPDM 1,00	58,8	260,00 ±2,60 @12,5 N·m

Riuscire ad effettuare i test a partire dallo stesso valore di pressione ed indagare completamente il range di pressioni di interesse (dai 30 bar fino a pressione ambiente) non era un'impresa semplice poiché pressurizzare volumi così piccoli utilizzando valvole manuali è complicato a causa delle elevate fluttuazioni di pressione. Inoltre la durata dei

test risultava essere molto lunga e quindi, per ragione di ottimizzazione dei tempi, nelle due misure precedenti, ci si è accontentati di una stima basandosi su pressioni prossime ai 30 bar.

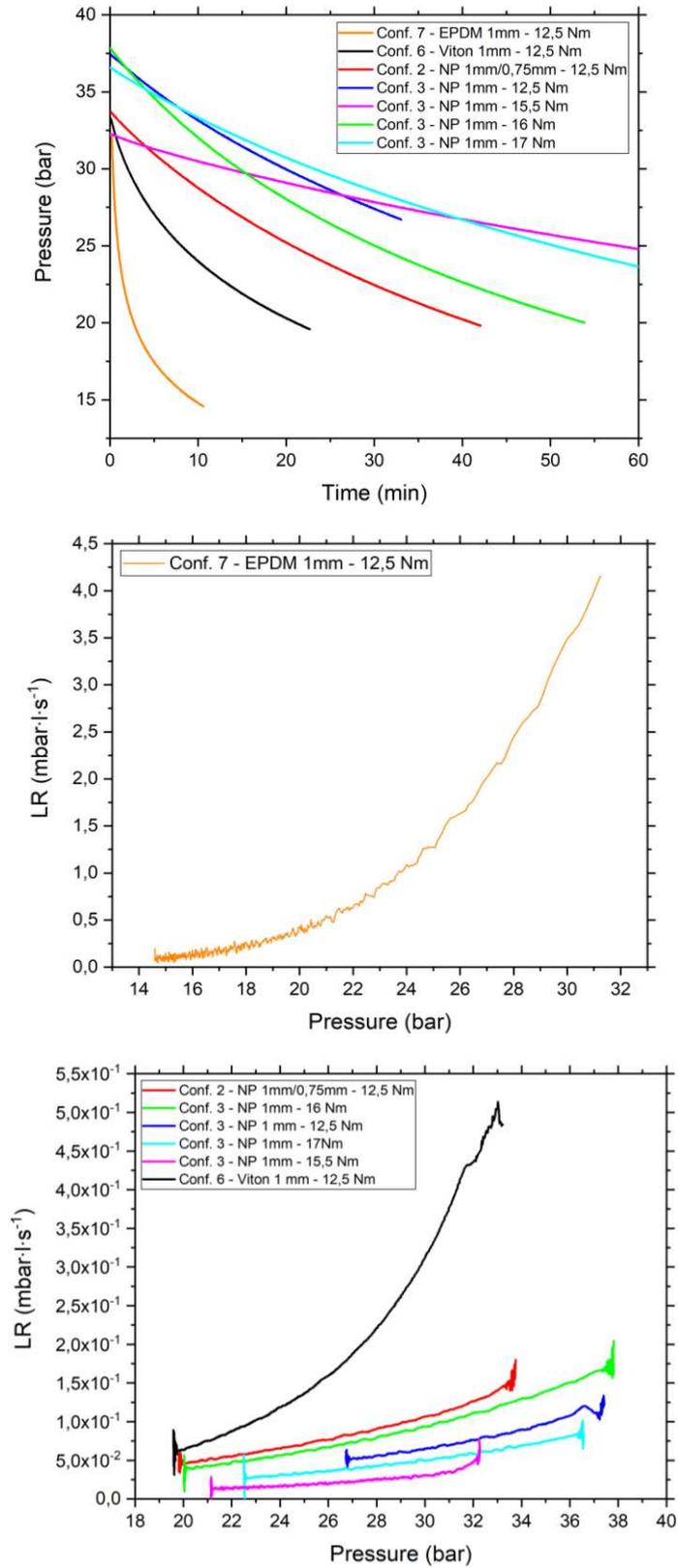
Nel caso dei test sulle configurazioni di cella, in ogni caso si è analizzato il comportamento di cella in prossimità dei 30 bar. Per avere una panoramica delle prestazioni di tutte le guarnizioni a disposizione, si è scelto di effettuare i primi test sulle configurazioni 3, 6 e 7 ad una coppia di bloccaggio di almeno  $12,5 \pm 0,5$  N·m. I test effettuati in questa fase sono stati condotti senza MEA. In Tabella 4.3 sono riportate le configurazioni testate, mentre in Fig. 4.17 sono riportati i risultati dei test.

Nel primo grafico in Fig. 4.17 è mostrato il decadimento della pressione nel tempo per le diverse configurazioni testate. Da qui è possibile farsi un'idea di quali sono le guarnizioni che tengono meglio infatti, confrontando le curve relative alla configurazione 7, 6 e 3 (curva blu) a coppia fissa ( $12,5 \pm 0,5$  N·m), che differiscono per guarnizione utilizzata, è possibile notare che con le guarnizioni Novapress® si ottiene un decadimento di pressione inferiore nel tempo.

Nei grafici al centro e in basso della Fig. 4.17 è riportato il  $LR$  in funzione della pressione di cella dalle quali si è calcolato il rate di perdita a 30 bar (Tabella 4.4). Anche in questo caso, agli estremi delle curve è possibile notare dei difetti dovuti alle condizioni al contorno inserite durante l'elaborazione dati e in alcuni casi sono presenti dei minimi ad alte pressioni dovuti probabilmente ad effetti termici (curva blu). In ogni caso questi effetti sono lontani dalla pressione di 30 bar che corrisponde al range di pressione che si vuole investigare.

Il  $LR$  è stato calcolato mediante la formula 4.4 solo che in questo caso il volume  $V$  corrispondeva al volume della cella sommato al volume della linea di vuoto ( $V = V_{line} + V_{cell}$ ). Il volume della cella è pari a  $5,3 \pm 0,5$  ml. In Tabella 4.4 sono riportati anche i valori del tasso di perdita stimati per l'idrogeno.

Osservando gli andamenti delle curve nei grafici in Fig. 4.17 e osservando i valori di  $LR$ , è possibile concludere che le guarnizioni in novapress® hanno performance migliori rispetto a quelle in EPDM e Viton in quanto portano a valori di  $LR$  superiori di 1 o 2 ordini di grandezza.

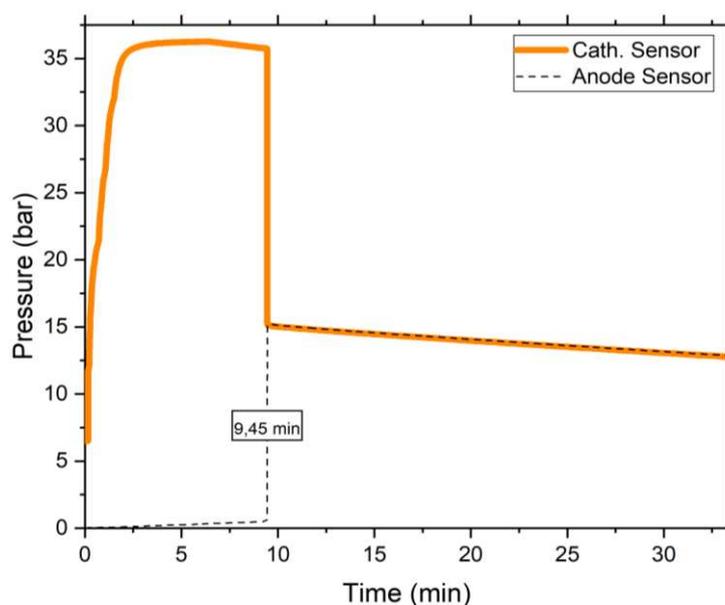


**Figure 4.17** La Fig. in alto mostra il decadimento della pressione nel tempo durante il test di tenuta per le diverse configurazioni di cella testate. Le Fig. al centro e in basso mostrano l'andamento del LR al variare della pressione di cella.

Sulle guarnizioni in novapress® sono stati effettuati altri test aumentando la pressione di bloccaggio. Si può osservare che applicando una coppia di  $15,5 \pm 0,6$  N·m si ottiene il valore di *LR* migliore ma quando si applicano coppie superiori ( $16 \pm 0,6$  N·m e  $17 \pm 0,7$  N·m) le prestazioni peggiorano. Questo può esser dovuto al fatto che, aumentando le pressioni di chiusura di cella, le guarnizioni si deformano causando una cattiva chiusura. È possibile che l'aumento di coppia applicata porti anche ad una deformazione dei piatti dielettrici che provoca un cambiamento della planarità e dunque a perdite superiori sia tra le guarnizioni sia in corrispondenza degli ingressi/uscite dei fluidi influenzando anche sulla tenuta degli o-ring.

**Tabella 4.4** Valori del tasso di perdita calcolati dai dati ottenuti dai test effettuati (He) e stimati per l'idrogeno tramite le Eq. C.6 e C.7 (Appendice C).

	<i>LR</i> (mbar·l·s <sup>-1</sup> ) a 30 bar		Stima flusso di massa con H (g/s)
	He	Stima con H	
<b>Conf. 2 @ 12,5 N·m</b>	$(1,06 \pm 1,21) \times 10^{-1}$	$(4,70 \pm 0,54) \times 10^{-2}$	$(7,58 \pm 0,87) \times 10^{-6}$
<b>Conf. 3 @ 12,5 N·m</b>	$(6,48 \pm 1,40) \times 10^{-2}$	$(2,90 \pm 0,62) \times 10^{-2}$	$(4,67 \pm 1,00) \times 10^{-6}$
<b>Conf. 3 @ 15,5 N·m</b>	$(3,00 \pm 1,53) \times 10^{-2}$	$(1,34 \pm 0,68) \times 10^{-2}$	$(2,40 \pm 1,09) \times 10^{-6}$
<b>Conf. 3 @ 16 N·m</b>	$(9,34 \pm 1,52) \times 10^{-2}$	$(4,19 \pm 0,68) \times 10^{-2}$	$(6,75 \pm 1,09) \times 10^{-6}$
<b>Conf. 3 @ 17 N·m</b>	$(5,01 \pm 1,30) \times 10^{-2}$	$(2,24 \pm 0,58) \times 10^{-2}$	$(3,61 \pm 0,93) \times 10^{-6}$
<b>Conf. 6 @ 12,5 N·m</b>	$(3,12 \pm 1,33) \times 10^{-1}$	$(1,40 \pm 0,60) \times 10^{-1}$	$(2,25 \pm 0,96) \times 10^{-5}$
<b>Conf. 7 @ 12,5 N·m</b>	$3,48 \pm 1,56$	$1,56 \pm 0,70$	$(2,51 \pm 1,12) \times 10^{-4}$



**Figura 4.18** Andamento della pressione durante il test di tenuta con membrana secca riguardante la configurazione 3 chiusa con una coppia di 15,5 N·m.

A questo punto si è selezionata la configurazione 3, chiusa con una coppia di  $15,5 \pm 0,6$  N·m, in quanto la più performante, e sono stati effettuati dei test inserendo una membrana sacrificale (Aquivion® 87-12S) per valutare possibili rotture o danneggiamenti dovuti alla pressione di chiusura o al design della cella (soprattutto per quanto riguarda la zona delle imboccature circolari di ingresso/uscita dei fluidi). In questo caso è stato pressurizzato a 30 bar esclusivamente il catodo per simulare le condizioni operative (paragrafo 3.5.1.3). La misurazione di pressione avveniva quindi tramite due sensori, uno catodico (per misurare le perdite complessive: verso l'esterno e verso l'anodo interno) e uno anodico (per misurare le perdite interne dovute al passaggio di He dal catodo all'anodo). Sono stati effettuati due test, uno a membrana secca e uno a membrana umida.

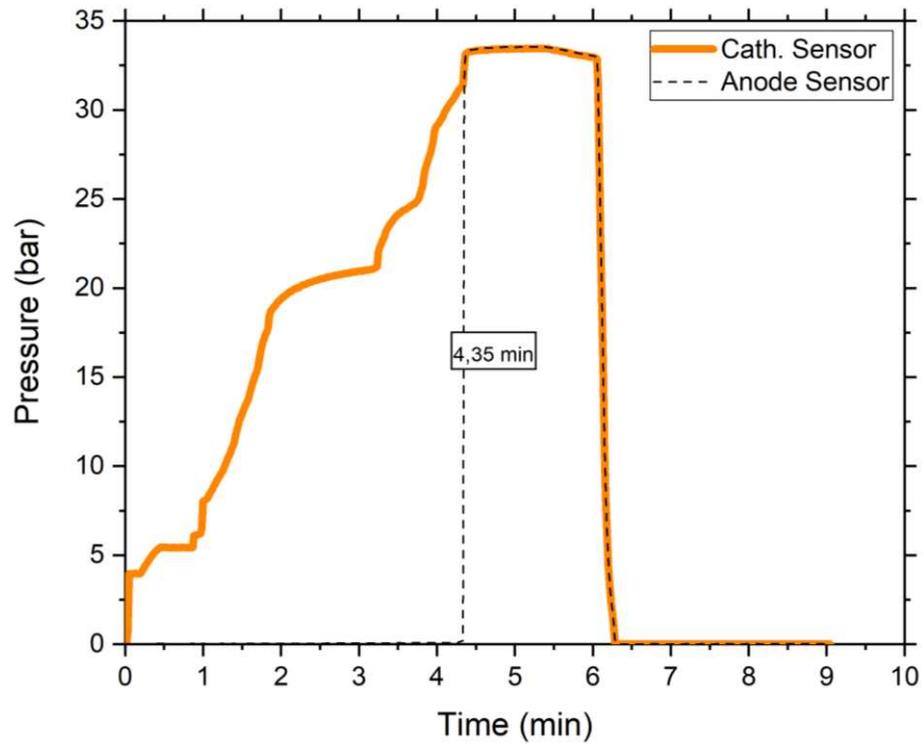
Nel grafico in Fig. 4.18 è riportato il test di pressione per la membrana secca in cui è possibile notare che la membrana è sopravvissuta alla fase di pressurizzazione e nella fase di stabilizzazione, condotta ad una pressione di circa 35 bar, non ha subito danneggiamenti. Una volta cominciato il test dopo 9,45 minuti si è misurato un improvviso aumento di pressione nella semi-cella anodica. Questo indicava la rottura della membrana. In Fig. 4.19 è riportata una fotografia della membrana in cui è possibile osservare alcune crepe nella zona centrale; inoltre, poco visibile, nel cerchio in rosso è presente un piccolissimo strappo. Lo strappo è in corrispondenza dell'imboccatura dalla quale entrava l'elio pressurizzato.



**Figura 4.19** Condizioni della membrana secca una volta ultimato il test di pressione. Nella zona centrale si notano alcune crepe mentre nel cerchio in rosso è evidenziata la zona in cui si è verificato lo strappo.

In Fig. 4.20 è riportato il test di tenuta per la membrana umida. In questo caso la membrana si è rotta ad una pressione di circa 33 bar, dopo 4,35 minuti, durante la fase di

pressurizzazione, prima di raggiungere quella di stabilizzazione. Anche in questo caso, si è verificata una rottura in corrispondenza dell'imboccatura dalla quale entrava l'elio pressurizzato. Però la zona centrale, a differenza del primo test, risultava essere intatta (Fig. 4.21).



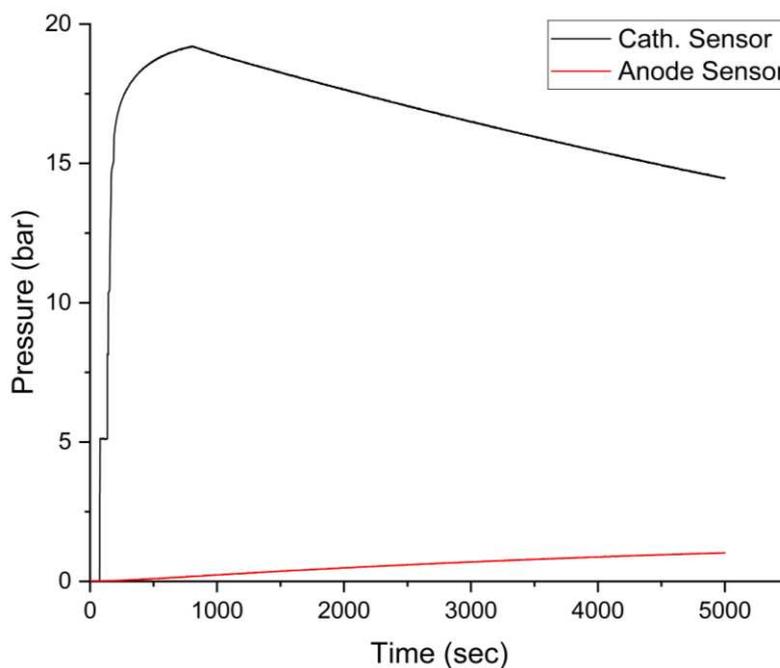
**Figura 4.20** Andamento della pressione durante il test di tenuta con membrana umida riguardante la configurazione 3 chiusa con una coppia di 15,5 N·m.



**Figura 4.21** Condizioni della membrana secca una volta ultimato il test di pressione. Nel cerchio in rosso è possibile osservare la presenza di una rottura.

Questo è dovuto al fatto che la membrana conservata in acqua presenta proprietà elastiche migliori. La rottura molto simile, suggerisce che in quella zona della membrana si forma un hot-spot in cui l'elevata pressione porta a rottura. Questo problema potrebbe essere risolto agendo sul BP. Si potrebbe lavorare sul disegno del flow field per distribuire al meglio la pressione del fluido in ingresso o si potrebbe ruotare uno dei due BP in maniera tale che sull'altro BP, presente sul lato opposto della membrana, non ci sia l'altro foro di ingresso/uscita. Questo potrebbe stabilizzare la membrana mitigando la formazione dell'hot-spot.

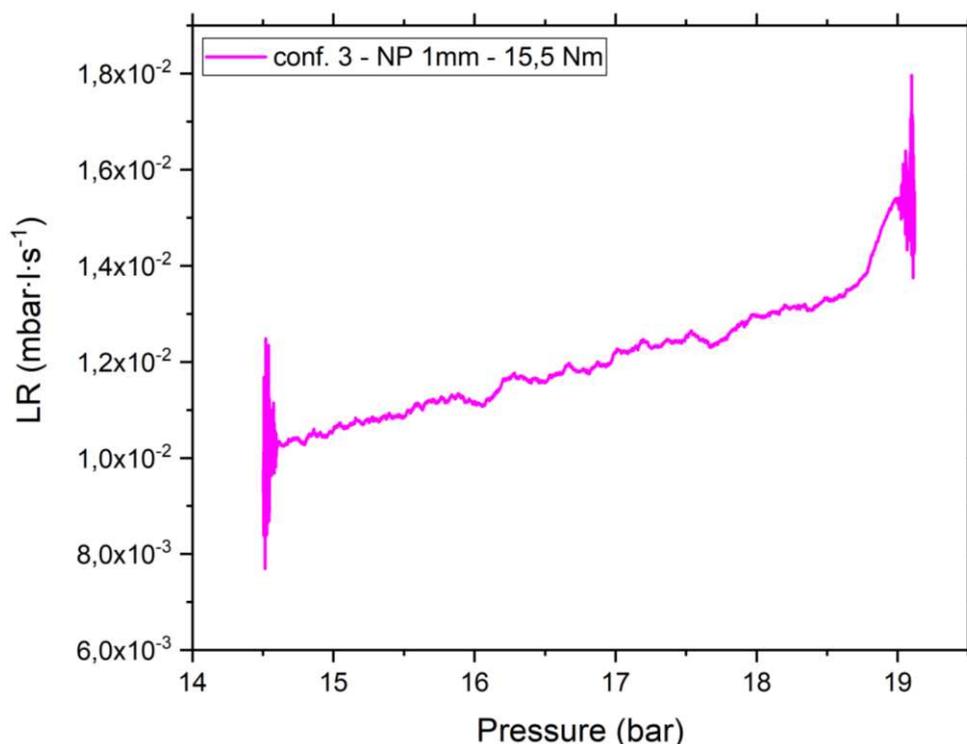
Come ultima analisi di tenuta, è stato effettuato un test con membrana umida a pressioni inferiori ai 20 bar. L'andamento della pressione nel tempo è visibile nel grafico in Fig. 4.22 in cui in nero è rappresentata la caduta di pressione catodica dovute alle perdite verso l'esterno e alle perdite interne verso l'anodo, mentre in rosso è rappresentato l'aumento di pressione anodico dovuto al cross-over interno dell'He. In questo caso non è avvenuta nessuna rottura della membrana, la quale è stata analizzata visivamente a fine test.



**Figure 4.22** Test di tenuta effettuato sulla configurazione 3 chiusa con una coppia di 15,5 N-m eseguito a pressioni inferiori a 20 bar. All'interno della cella era installata la membrana umida sacrificale. In nero è rappresentato il calo di pressione catodico dovuto alle perdite verso l'esterno e al cross-over interno. In rosso è rappresentato l'aumento di pressione anodico dovuto al cross-over.

In Fig. 4.23 è riportato l'andamento del LR durante il test. Anche in questo caso sono presenti fluttuazioni dovute al trattamento dati e ad eventuali effetti di temperatura. Il LR

misurato tra  $18,5 \pm 0,2$  bar e  $15,0 \pm 0,2$  bar risulta essere pari a  $(1,36 \pm 0,30) \times 10^{-2}$  mbar·l·s<sup>-1</sup>. Da questo valore è possibile stimare il tasso di perdita che ci sarebbe con l'idrogeno che risulta essere pari a  $(6,10 \pm 0,13) \times 10^{-3}$  mbar·l·s<sup>-1</sup>. Dunque lavorando a pressioni inferiori si ottiene un rate di perdita inferiore e soprattutto non si osservano danneggiamenti della membrana.



**Figura 4.23** Andamento del tasso di perdita al variare della pressione di cella ottenuto durante il test a pressioni inferiori a 20 bar per la conf.3 a membrana umida e con una coppia del bullone di 15,5 N·m.

Considerando che l'obiettivo era quello di ottenere un *LR* nell'ordine di  $10^{-3}$  a 30 bar è necessario lavorare di più su questo punto magari testando la cella utilizzando altre guarnizioni o valutare un cambio di design di cella.

In conclusione, dai test di tenuta si è capito che essi rappresentano il collo di bottiglia quando l'obiettivo è quello di lavorare ad una pressione differenziale di 30 bar. Le perdite verso l'esterno costituiscono un problema difficile da analizzare e gestire. Inoltre i rischi di danneggiamento o, addirittura di rottura delle membrana, sono elevati dunque è necessario agire e studiare molto bene il design di cella per evitare la formazione di hot-spot di pressione. Per completare questo lavoro di tesi, si è deciso di promuovere alla fase di test la configurazione di cella che presentava il rate di perdita minore alla pressione di 30 bar, e dunque la configurazione 3 chiusa con una coppia di 15,5 N·m.

## 4.2 Test elettrochimici

Come detto in chiusura del paragrafo precedente, si è deciso di effettuare i test elettrochimici sulla configurazione 3. Successivamente, per avere un confronto sulle prestazioni, è stata anche analizzata la configurazione 4. Si è scelto di effettuare i primi test elettrochimici a pressione ambiente poiché, in contemporanea, era necessario valutare anche il funzionamento dell'impianto di elettrolisi.

In Tabella 4.5 è riportato un riassunto dei risultati dei test precedenti effettuati sulle configurazioni in questione.

**Tabella 4.5** Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti con i precedenti test di conducibilità e di compressione sulle configurazioni 3 e 4. Il rapporto catodico  $R_a$  è definito dall'Eq. 3.3.

Conf.	Semi-cella anodica			Semi-cella catodica				$R_{\Omega, \min}$ ( $m\Omega \cdot cm^2$ )
	Conf.	PTL in Ti (mm)	Gasket (mm)	Conf.	PTL in C (mm)	Gasket (mm)	$R_a$ (%)	
3	Q	1,00	NP 1,00	D	1,7	NP 1,00	58,8	445,25 ±4,45 @12,5 N·m
4	Q	1,00	NP 1,00	G	0,23	NP 0,30	130,43	310,00 ±3,10 @12,5 N·m

0.50 0.75 1.00 1.25 1.50 1.75 2.00 2.25 2.50 MPa

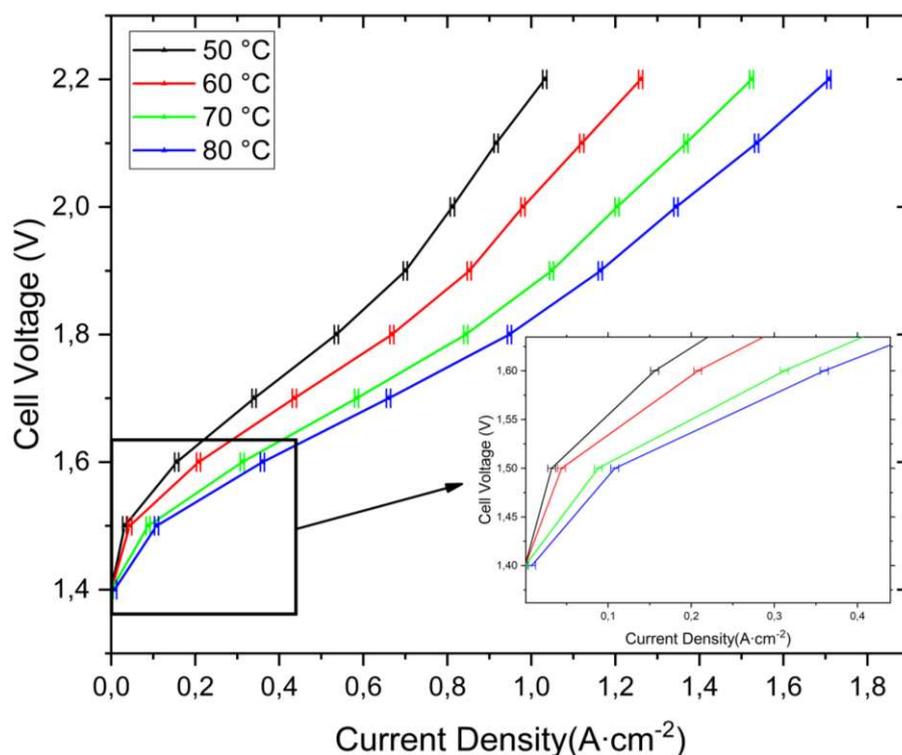
Conf. 3  
15,5 ± 0,6 N·m

Conf. 4  
12,5 ± 0,5 N·m

### 4.2.1 Configurazione 3

In Fig. 4.24 sono riportate le curve di polarizzazione misurate, per la configurazione 3 chiusa con una coppia di 15,5 N·m, a diverse temperature operative, senza effettuare alcun ciclo di attivazione. Una prima analisi qualitativa mostra la presenza di un forte effetto di

trasferimento di massa, visibile nella regione a densità di corrente più elevata. Solitamente, le limitazioni del trasporto di massa sono dovute alla formazione di film gassosi resistivi all'interfaccia tra almeno uno dei due strati catalitici e la superficie dei PTL [23]. Oppure potrebbero essere dovute alla conformazione delle scanalature dei BP in Ti le quali non permetterebbero un adeguato apporto/rimozione dei reagenti/prodotti portando ad un rallentamento della reazione di elettrolisi [44].

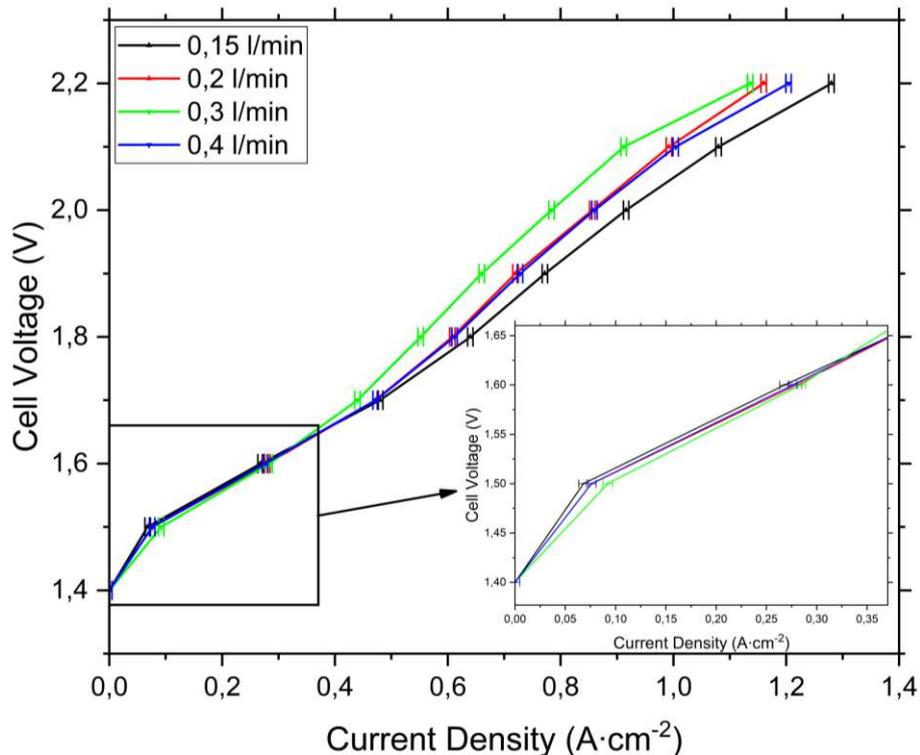


*Figura 4.24* Curve di polarizzazione misurate con una portata di acqua di 0,15 l/min al variare della temperatura di esercizio per la configurazione 3 chiusa con una coppia pari a 15,5 N·m.

Inoltre all'aumentare della temperatura dell'acqua è possibile osservare un miglioramento delle prestazioni. La corrente misurata a 2,10 V, corrispondente ad un'efficienza  $\varepsilon$  di circa il 70,4% (rispetto al thermo-neutral voltage), aumenta del  $67,7 \pm 1,4\%$  passando da 50° C a 80° C. Questo avviene perché la temperatura agisce sulla velocità di reazione e sulla conducibilità ionica della MEA. A temperature più elevate le molecole di acqua hanno un'energia cinetica maggiore e sono quindi più reattive inoltre i protoni possono muoversi più facilmente attraverso la membrana riducendo la resistenza interna [24].

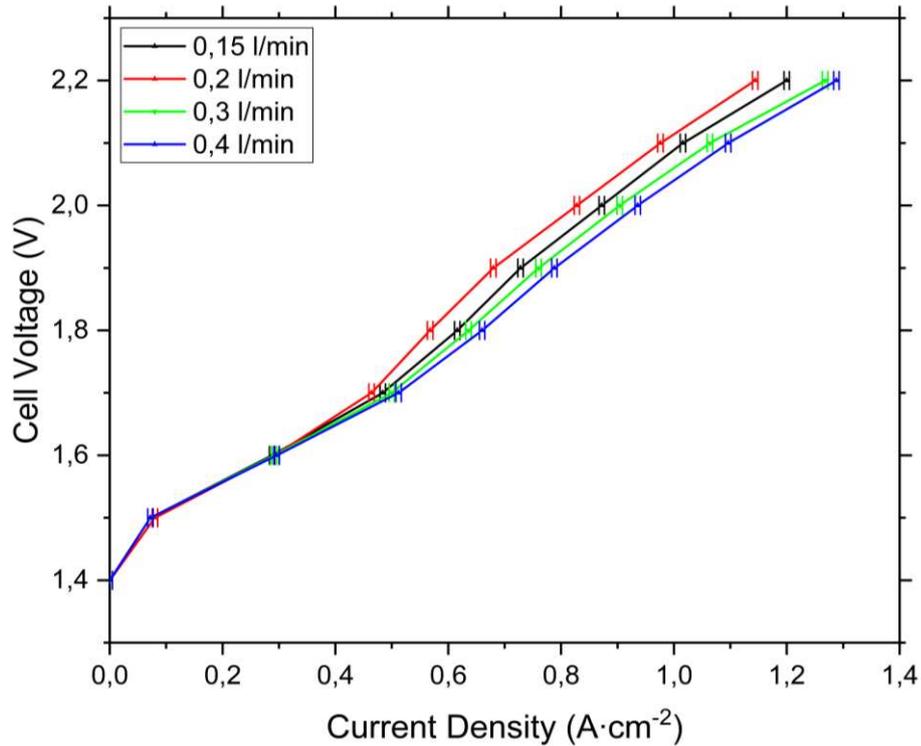
In Fig. 4.25 sono rappresentate le curve V-I misurate a 80 °C al variare della portata di acqua fornita alla cella. Questa variabile non sembra avere una grossa influenza sul problema del trasferimento di massa. Valori di portata superiori a 0,15 l/min comportano

un lieve peggioramento delle prestazioni in quanto la densità di corrente a 2,10 V (efficienza del 70,4% rispetto al thermo-neutral voltage) diminuisce fino al  $15,5 \pm 1,0 \%$  passando da una portata di 0,15 l/min a una di 0,30 l/min. Al contrario, una portata di 0,30 l/min sembra avere un effetto sull'attivazione (regione a basse densità di corrente) infatti a 1,50 V (efficienza del 98,6% rispetto al thermo-neutral voltage) la densità di corrente aumenta del  $35,2 \pm 4,8\%$  rispetto al flusso di 0,15 l/min.



**Figura 4.25** Curve di polarizzazione misurate ad una temperatura di 80°C al variare della portata di esercizio per la configurazione 3 chiusa con una coppia di 15,5 N·m.

In Fig. 4.26 sono riportate le curve V-I misurate nuovamente a variare del flusso ma dopo aver applicato alla cella una pressione di bloccaggio maggiore stringendo i bulloni con una coppia di 17 N·m. La chiusura più stretta sembra aver uniformato il comportamento delle curve nella zona di attivazione infatti non sono presenti differenze entro il limite di errore dello strumento. Mentre, in questo caso, l'aumento di prestazione, ad alte densità di corrente, si ottiene impostando portate maggiori di 0,2 l/min. Infatti l'efficienza a 2,10 V (efficienza del 70,4% rispetto al thermo-neutral voltage) la corrente misurata aumenta del  $12,3 \pm 1,0 \%$  passando da una portata di 0,2 l/min a una di 0,4 l/min.

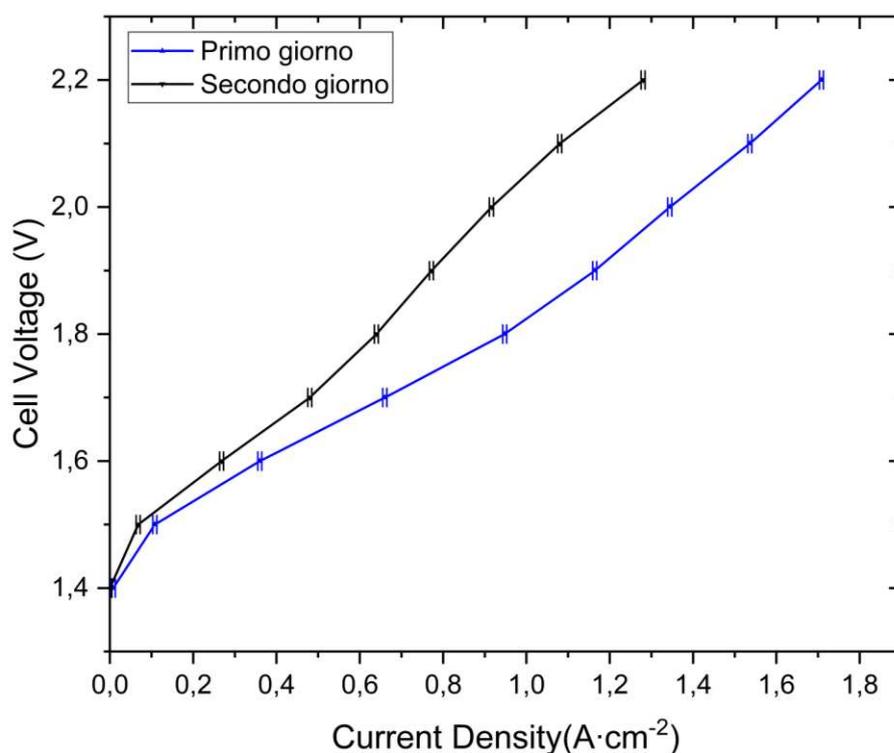


**Figura 4.26** Curve di polarizzazione misurate ad una temperatura di 80° C al variare della portata di esercizio per la configurazione 3 chiusa con una coppia pari a 17 N·m.

Questa prima analisi tramite curve V-I al variare della temperatura, della portata e della coppia applicata portano alla luce un problema dovuto al trasferimento di massa che si verifica nella zona ad alta densità di corrente. Pare che la variazione di portata o l'aumento della pressione di bloccaggio non sortiscano grossi effetti per arginare questo problema. Poiché il PTL in carbonio SIGRACET® ECM 250 e la MEA Tion 5-W sono considerati materiali di benchmark con buone prestazioni per elettrolisi PEM, è possibile ipotizzare che i responsabili dell'aumento di resistenza interna siano o i BP prodotti in FBK o il PTL in Ti. Per quanto riguarda i primi, il problema potrebbe essere dovuto alla qualità del flow field più che al materiale in se dato che è stato utilizzato un Ti ricoperto di Au il quale non dovrebbe presentare problemi di ossidazione. Per quanto riguarda i PTL in Ti, essi potrebbero provocare un aumento di resistenza dovuto, ad esempio, alla porosità, la quale potrebbe non garantire un sufficiente approvvigionamento dei reagenti o un corretto allontanamento dei prodotti di reazione.

Oltre a questo, le curve V-I segnalano un calo di prestazioni nel tempo. Infatti, i test al variare della temperatura di esercizio (Fig. 4.24) e i seguenti due test, eseguiti al variare della portata (Fig. 4.25) e della coppia applicata (Fig. 4.26), sono stati effettuati in due

giornate differenti. In Fig. 4.27 sono mostrate le curve V-I effettuate a distanza di un giorno mantenendo gli stessi parametri (coppia di 15,5 N·m, portata di 0,15 l/min e 80 °C). La presenza del calo di prestazioni è evidente infatti la densità di corrente registrata a 2,00 V il primo giorno è calata del  $31,8 \pm 5,2\%$ . Questo calo di prestazioni può essere dovuto sia ad una fonte di degrado sia ad un mancato processo di attivazione della MEA per raggiungere uno stato stazionario. Questa seconda ipotesi pare essere meno realistica poiché i produttori asseriscono che la MEA in Tion 5-W non ha bisogno di cicli di attivazione per funzionare al meglio.



*Figura 4.27* Curve di polarizzazione misurate, a distanza di un giorno, sulla configurazione 3 a 80° C, con una portata di 0,15 l/min e una coppia del bullone pari a 15,5 N·m. È evidente un calo di prestazioni.

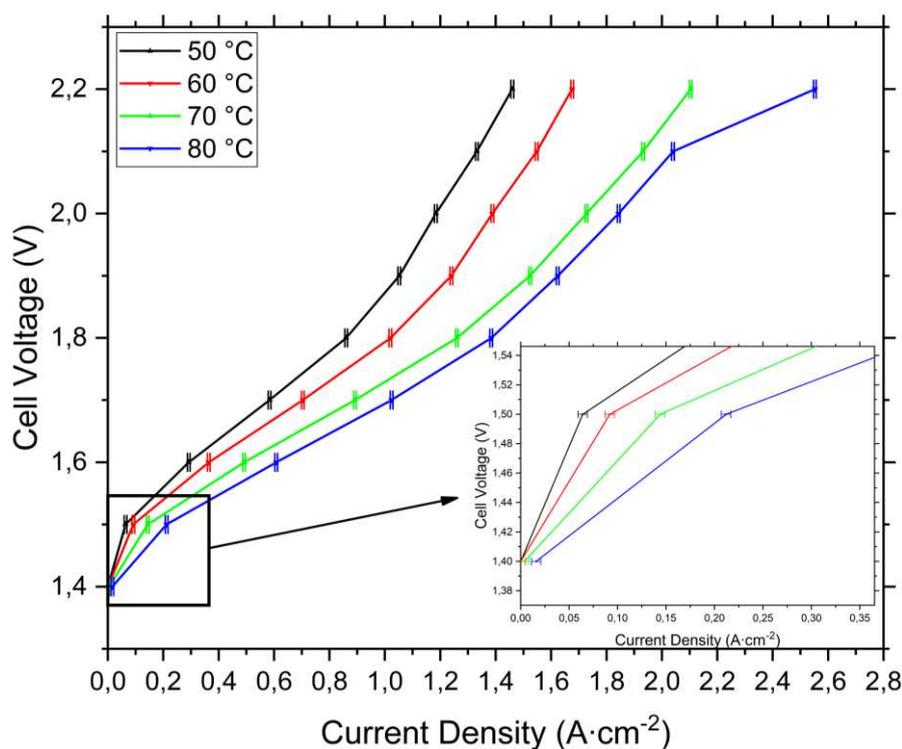
L'obiettivo iniziale era quello di realizzare un elettrolizzatore PEM in grado di lavorare ad una densità di corrente maggiore di 2 A·cm<sup>2</sup>. Al momento, con questa configurazione non è possibile raggiungere questo target a causa dei problemi evidenti di trasporto di massa e dei problemi dovuti al calo di prestazione nel tempo.

#### 4.2.2 Configurazione 4

Anche nel caso della configurazione 4, sono stati effettuati test preliminari di V-I attraverso la power unit. In Fig. 4.28 sono rappresentate le curve di polarizzazione al variare della temperatura. Anche in questo caso, come ci si aspetta, all'aumentare della

temperatura si ottiene un aumento di prestazioni dovuto ad una diminuzione della resistenza interna per gli stessi motivi citati precedentemente. È possibile osservare che l'effetto del trasferimento di massa è ancora presente. A temperature più elevate pare ammortizzarsi quando si dà alla cella una tensione di 2,20 V.

In questo caso, la corrente misurata a 2,10 V, corrispondente ad un'efficienza  $\epsilon$  di circa il 70,4% (rispetto al thermo-neutral voltage), aumenta del  $53,1 \pm 1,0\%$  passando da 50° C a 80° C.

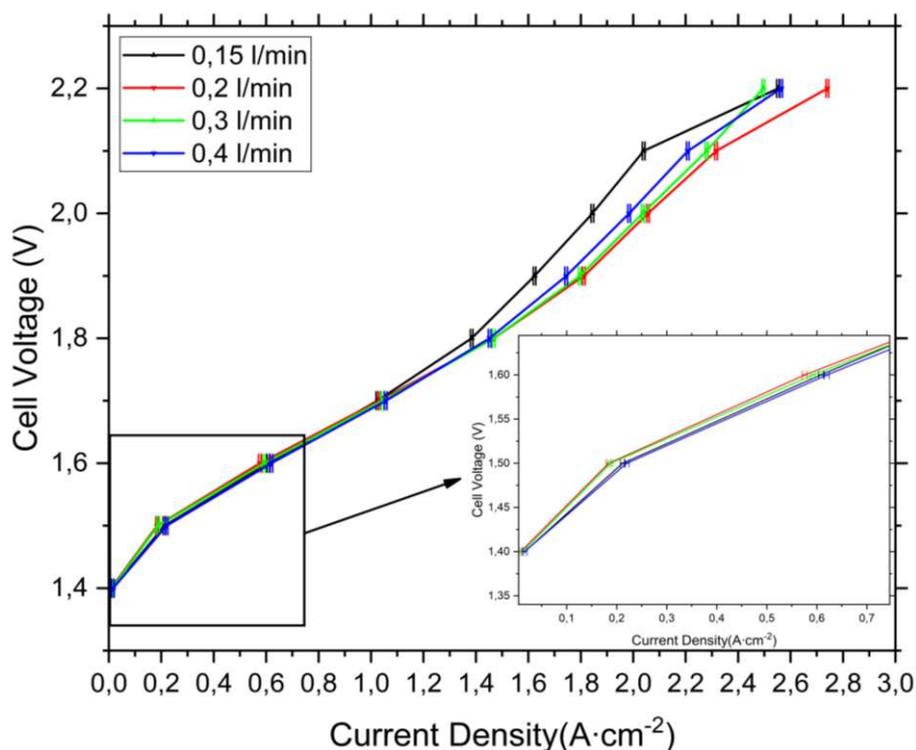


**Figura 4.28** Curve di polarizzazione misurate con una portata di acqua di 0,15 l/min al variare della temperatura di esercizio per la configurazione 4 chiusa con una coppia pari a 12,5 N·m.

In questo caso, per non incorrere nel problema dell'eventuale calo repentino di prestazioni, l'analisi di prestazione al variare del flusso è stata effettuata in un intervallo di tempo più ristretto possibile. Anche in questo caso i primi test sono stati effettuati senza nessun ciclo di attivazione.

In Fig.4.29 è possibile notare che le migliori prestazioni, ad alte densità di corrente, si ottengono per una portata di 0,20 l/min. Un ulteriore aumento di portata, inizialmente, provoca un miglioramento rispetto alla portata inferiore di 0,15 l/min. Però applicando un potenziale maggiore (2,20 V) si ha un lieve peggioramento come nel caso di 0,30 l/min o un effetto nullo entro il limite dell'errore dello strumento (0,40 l/min). Impostando un

flusso di esercizio di 0,20 l/min la corrente misurata a 2,10 V, corrispondente ad un efficienza  $\varepsilon$  di circa il 70,4% (rispetto al thermo-neutral voltage), aumenta del 13,52  $\pm$ 3,8% rispetto all'elettrolisi a 0,15 l/min. Mentre la corrente misurata a 1,60 V, corrispondente ad un efficienza  $\varepsilon$  di circa il 92,5% (rispetto al thermo-neutral voltage), nel caso della portata a 0,15 l/min, diminuisce del 5,26  $\pm$ 2,8% rispetto all'applicazione di una portata di 0,20 l/min. Un effetto, dunque, relativamente trascurabile a basse densità di corrente, ma più importante ad alte densità di corrente.

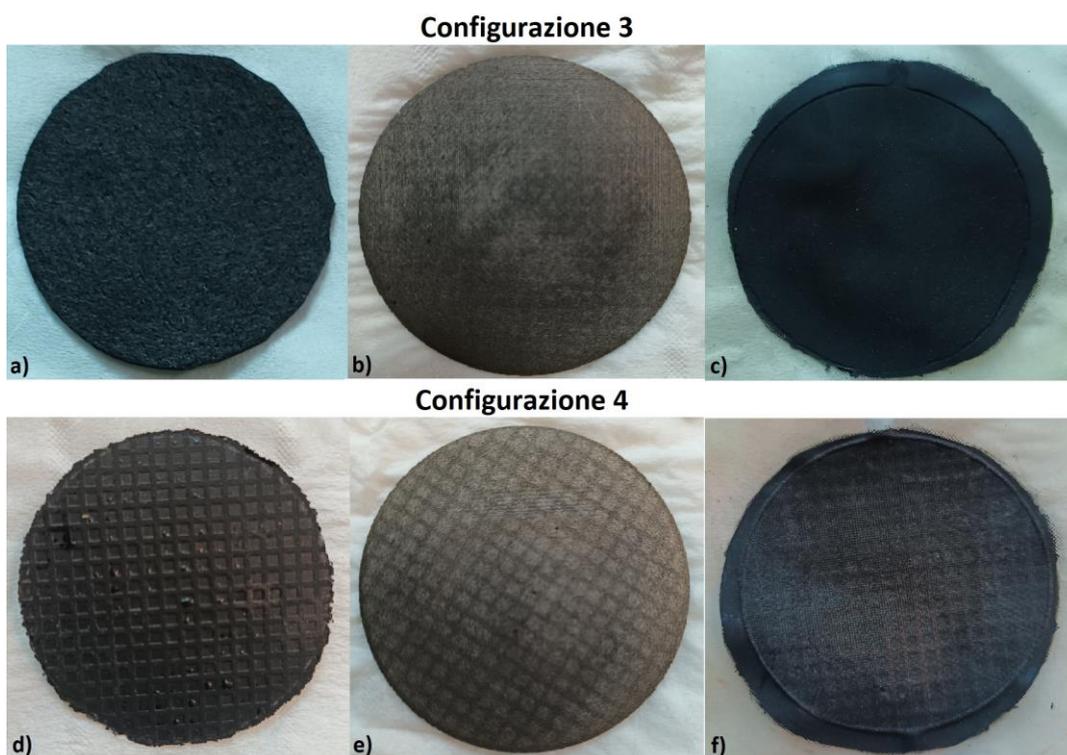


**Figura 4.29** Curve di polarizzazione misurate ad una temperatura di 80° C al variare della portata di esercizio per la configurazione 4 chiusa con una coppia di 12,5 N·m.

Un primo confronto tra queste due configurazioni testate dimostra che la configurazione 4 permette di ottenere prestazioni migliori. Infatti confrontando le curve blu in Fig. 4.24 in Fig. 4.28, corrispondenti al primo test effettuato, nel caso della configurazione 4, la corrente misurata a 2,10 V, corrispondente ad un efficienza  $\varepsilon$  di circa il 70,4% (rispetto al thermo-neutral voltage), aumenta del 66,1  $\pm$ 1,3% rispetto alla configurazione 3. Questo era da aspettarselo poiché la resistenza ohmica di contatto, misurata nei test preliminari, per la configurazione 4 è inferiore (310,00  $\pm$ 3,10 m $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>) rispetto a quella della configurazione 3 (445,25  $\pm$ 4,45 m $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>). Infine, la configurazione 4 dimostra che è

possibile raggiungere il target dei  $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^2$  dato che il valore si raggiunge una volta fornita alla cella una tensione minima di 2,00 V.

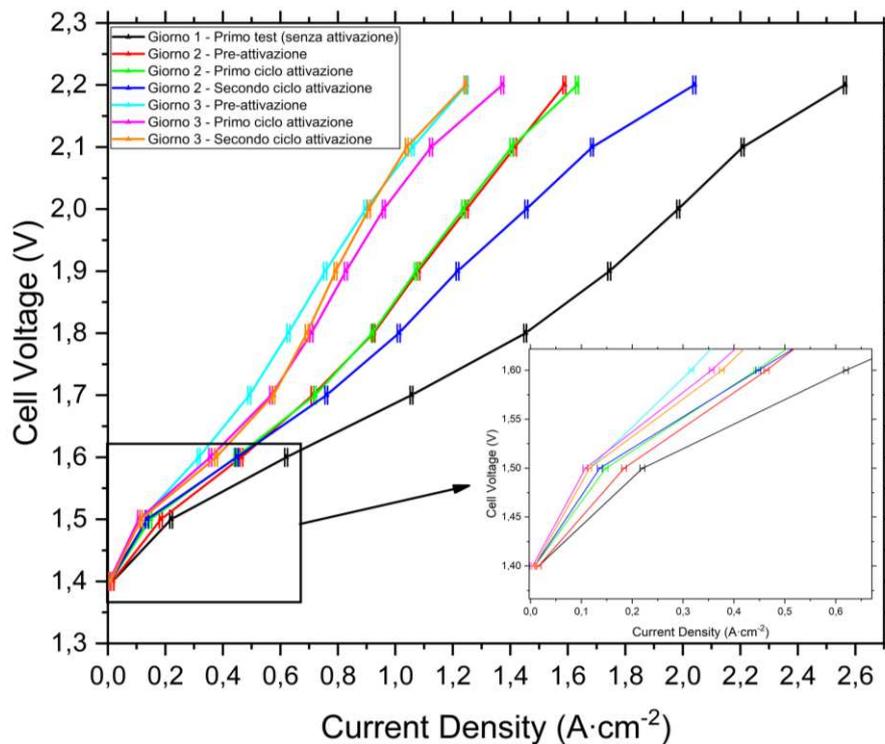
In Fig. 4.30 sono riportate le fotografie effettuate una volta aperta le due celle testate. Nel caso della configurazione 3, il PTL catodico (a) e la MEA (c) risultano intatti e senza deformazioni dovuti alle pressione di chiusura. Solo nel caso della MEA, è evidente il segno circolare dovuto alla pressione delle guarnizioni. Il PTL anodico (b) mostra lievi segni dovuti al design del BP. Tutto ciò, almeno dal punto di vista visivo, non fa pensare a compressioni eccessive. Per quanto riguarda la configurazione 4 invece tutti i componenti mostrano evidenti segni dovuti alla compressione, soprattutto il PTL catodico in carbon paper (d). Considerando che la configurazione 4 mostrava resistenze di contatto inferiori, e compressioni maggiori (Tabella 4.5) questa situazione non stupisce. In questo caso è dunque immaginabile la presenza di un'ostruzione delle scanalature del BP responsabile del problema del trasporto di massa, soprattutto osservando i segni evidenti sul PTL catodico (d).



**Figura 4.30** Condizione dei componenti di cella delle configurazioni 3 e 4 una volta terminati i test. a) e d) sono i PTL catodici, b) ed e) i PTL anodici e c) e f) le MEA.

### 4.2.3 Analisi del calo di prestazioni

Per approfondire il problema del calo di prestazioni e dunque per poter distinguere se il problema era dovuto ad una mancata attivazione della MEA oppure ad un effettivo degrado della cella, per la configurazione 4, sono state registrate curve di polarizzazione al variare del tempo, prima e dopo i cicli di attivazione. Per ciclo di attivazione si intende l'applicazione di una tensione di 2,00 V alla cella per circa un'ora. In Fig. 4.31 sono rappresentati i risultati di questo processo.

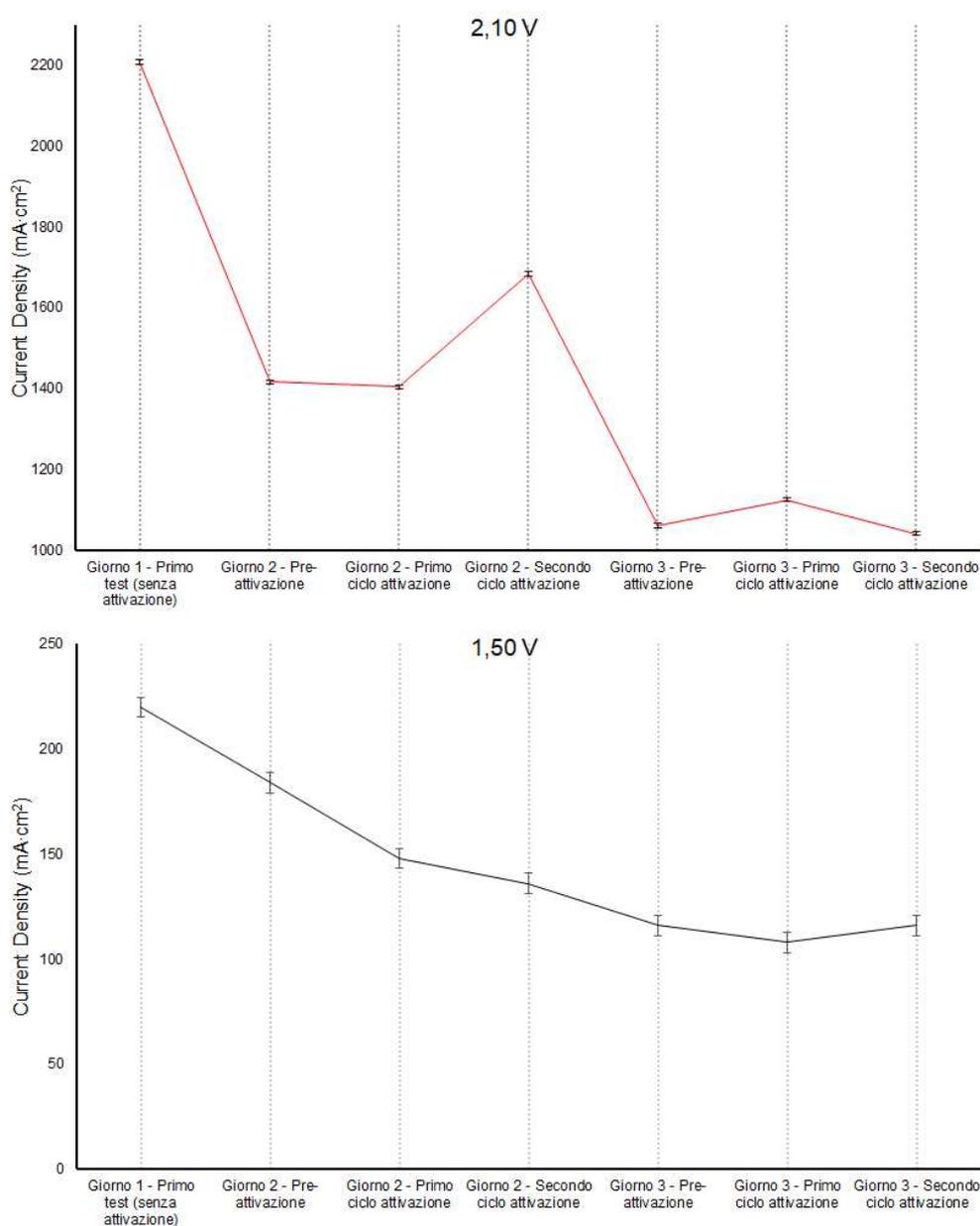


**Figura 4.31** Curve V-I registrate, durante la valutazione del calo di prestazioni per la configurazione 4, analizzando gli effetti dei cicli di attivazione eseguiti mantenendo un potenziale di 2,00 V per circa un'ora. Le misure sono state effettuate mantenendo condizioni operative costanti (80° C, 0,4 l/min e 12,5 N·m di coppia).

La curva nera rappresenta la prima curva V-I misurata subito dopo aver assemblato la cella; confrontandola con la curva rossa, misurata il giorno dopo, è possibile notare la presenza di un calo netto di prestazioni. Applicando un ciclo di attivazione si nota un lieve miglioramento (curva verde) mentre con l'applicazione del secondo ciclo si nota un grosso miglioramento delle prestazioni. Una cosa simile avviene il terzo giorno, anche se il miglioramento delle prestazioni della cella è inferiore.

In Fig. 4.32 è rappresentato l'andamento della densità di corrente nel tempo a due tensioni fisse di 2,10 V (in alto) e 1,50 V (in basso). Dal grafico in alto è possibile osservare come

l'impiego di due cicli di attivazione comporta un miglioramento delle prestazioni della cella però con il passare del tempo le prestazioni diminuiscono inesorabilmente in quanto la densità di corrente, a parità di tensione, tende a decrescere. Questo suggerisce che è importante eseguire un ciclo di attivazione per permettere alla MEA di raggiungere le massime prestazioni.



**Figura 4.32** Variazione della densità di corrente per la configurazione 4 nel tempo e in seguito ai cicli di attivazione per 2,10 V, corrispondenti ad un'efficienza entalpica del 70,4%, e per 1,50 V, corrispondenti ad un'efficienza entalpica di 98,6%.

Al contempo però sussistono dei meccanismi di degrado che potrebbero essere dovuti ad una idratazione non uniforme e costante della MEA. Conseguenza probabilmente della

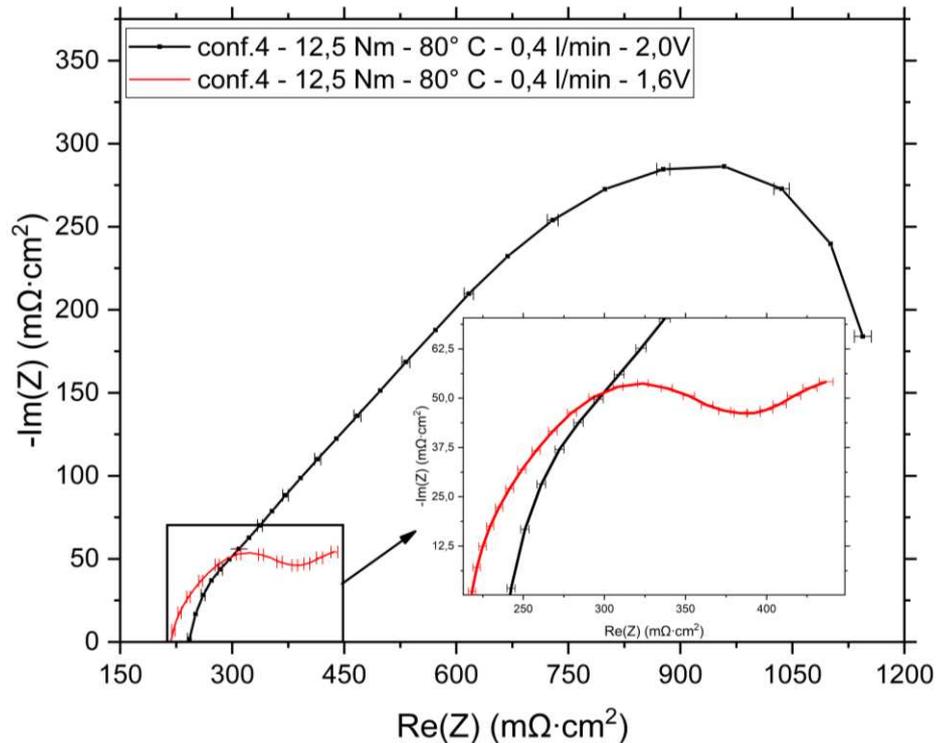
eccessiva compressione tra i componenti interni in zona attiva o ad un design scorretto delle scanalature dei BP. Questo degrado potrebbe esser dovuto anche ad una insufficiente porosità del PTL anodico in Ti, che non permetterebbe una buona distribuzione dei fluidi. Questo meccanismo è osservabile sia nella conf. 3 che nella conf. 4, le quali differiscono per rapporto  $Ra$ , per valori di coppia di chiusura e per il materiale del PTL catodico. Ciò suggerirebbe che il problema non derivi dal PTL catodico. Ipotesi rafforzata dal fatto che nel momento in cui le celle sono state aperte non è stato osservato nessun tipo danneggiamento o di usura su questi componenti.

Il grafico in basso in Fig.4.32 mostra che i cicli di attivazione non comportano alcun miglioramento nelle prestazioni bensì una continua diminuzione nella densità di corrente misurata. Dato che ci si trova nella regione di attivazione, questo suggerisce che i diversi cicli di start-and-stop dovuti all'esecuzione dei diversi test abbiano contribuito al degrado stesso dei catalizzatori della MEA. Quindi si direbbe che esistono diversi effetti sinergici che contribuiscono al calo delle prestazioni.

Per studiare a fondo le cause del calo di prestazioni, oltre all'analisi delle curve V-I, sono state effettuate misurazioni di impedenza (EIS). In Fig. 4.33 è rappresentato il plot di Nyquist delle curve relative alla configurazione 4 ottenute tramite EIS in controllo di tensione per due valori differenti: 1,60 V e 2,00 V. Dagli andamenti è possibile notare come, all'aumentare della tensione di cella, il limite di bassa frequenza si piega verso l'asse reale. Questa scansione è stata effettuata impostando un range di frequenze tra 100 kHz e 0,1 Hz seguendo le indicazioni fornite dal JRC [45]. Evidentemente, in questo caso, era necessario abbassare ulteriormente il limite di basse frequenze per ottenere uno spettro completo da cui poter estrapolare il valore dell'intercetta a basse frequenze ( $LFR$ ). Il valore di  $LFR$  corrisponde al valore dell'impedenza totale della cella, elettronica e protonica ( $LFR = R_{\Omega} = R^{el} + R_{\Omega}^c + R_{\Omega}^a$  in riferimento al circuito equivalente in Fig. 3.1). Dall'intercetta a basse frequenze ( $HFR$ ) è possibile ottenere il valore della resistenza al passaggio di elettroni della cella dovuta esclusivamente ai componenti metallici ( $HFR = R_{\Omega}^c + R_{\Omega}^a$  in riferimento al circuito equivalente in Fig. 3.1).

Solitamente a basse densità di corrente, in cui i contributi di resistenza ohmica sono piccoli, si osserva un arco che può essere descritto da due semicerchi ribassati. All'aumentare della densità di corrente, l'arco si restringe gradualmente verso l'asse reale

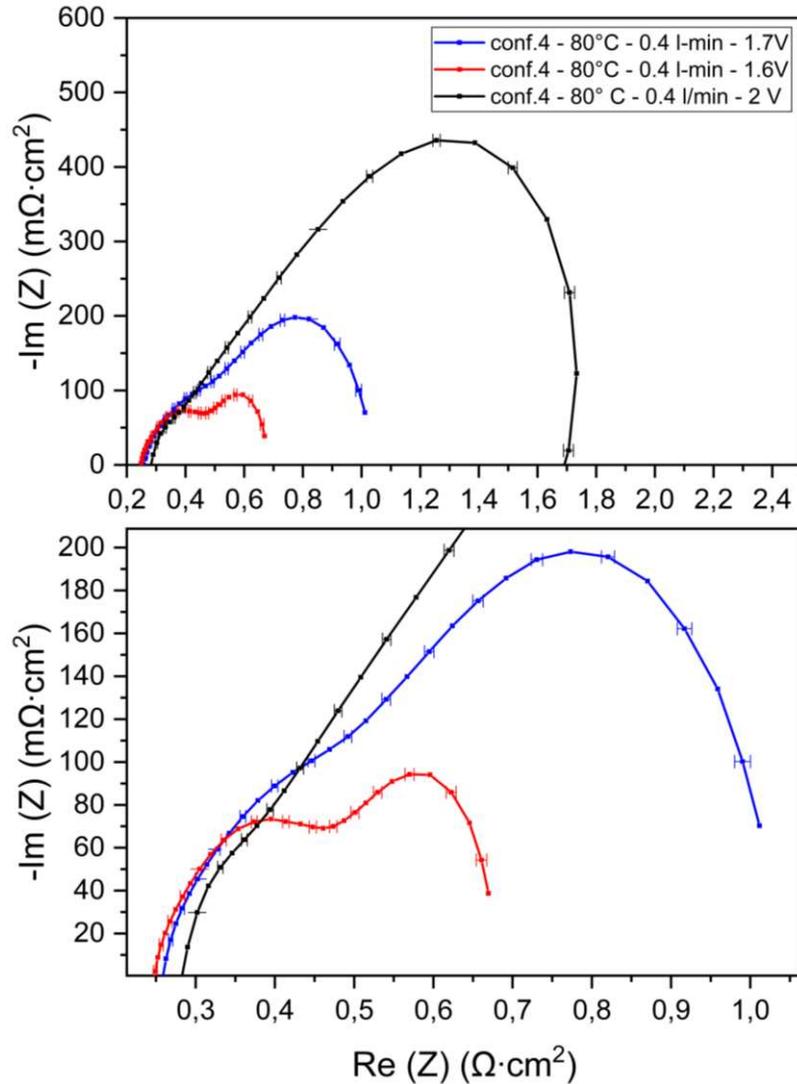
e i due semicerchi tendono a compenetrarsi formando un unico arco. Bisogna considerare che la resistenza al trasferimento di carica associata all'HER catodica è solitamente molto inferiore alla resistenza al trasferimento di carica anodica associata all'OER. Questa è un'indicazione che i due semicerchi ribassati possono essere entrambi attribuiti all'OER, che è un processo di trasferimento di carica a due elettroni [44].



**Figura 4.33** Nyquist plot ottenuto dall'analisi EIS della configurazione 4 a diverse tensioni applicate.

Osservando l'inserto in Fig. 4.33 subito salta all'occhio che il valore di *HFR*, che dovrebbe mantenersi costante, cresce all'aumentare della tensione applicata. Nello specifico è pari a  $239,82 \pm 2,40 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  quando alla cella vengono forniti 2,00 V e a  $216,40 \pm 2,16 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  quando alla cella vengono forniti 1,60 V. L'aumento della *HFR* non è causato dall'aumento della densità di corrente, ma piuttosto dall'instabilità dei materiali. Nello specifico, ciò implica che i materiali si degradano sempre più nel tempo. Questo fa capire che sussiste un degrado nei materiali responsabili del trasporto di elettroni: PTL in carbon paper (SIGRACET® GDL 39 BB) o il PTL in Ti. Confrontando questi valori con il valore di resistenza misurato nei test preliminari di conducibilità che, a 12,5 N·m, è pari a  $310,00 \pm 3,10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  si nota immediatamente che sono inferiori. Questo è dovuto al fatto che i test di conducibilità sono stati effettuati senza MEA. La MEA ha un suo spessore e dunque inserendola all'interno della cella, a parità di coppia

applicata, tende a far compattare di più i componenti nella zona attiva e dunque provoca una migliore adesione delle superfici interne che si traduce in una diminuzione della resistenza di contatto.



**Figura 4.34** Nyquist plot ottenuto dall'analisi EIS della configurazione 4 a diverse tensioni applicate. La Fig. sotto riporta un ingrandimento dei valori ad alta frequenza. Le misure sono state effettuate ad un giorno di distanza rispetto alle precedenti in Fig. 4.32 per valutare il degrado della cella PEM.

In Fig. 4.34 è rappresentato il plot di Nyquist misurato tramite EIS abbassando il limite delle basse frequenze a 0,01 Hz. Le condizioni di lavoro sono le stesse della misura precedente; l'unica differenza è che le misure sono state effettuate ad un giorno di distanza per valutare l'impatto del degrado sullo spettro. In questo caso si può notare che ad alte tensioni (2,00 V) la curva si piega verso l'asse reale intersecandola. L'intercetta *LFR* fornisce il valore dell'impedenza totale della cella che risulta essere pari a  $1,68 \pm 0,02$   $m\Omega \cdot cm^2$ . Confrontando le curve ottenute a tensioni inferiori (1,70 V e 1,60 V) con la

curva in nero, nonostante non si intersechino con l'asse di impedenza reale, evidenziano nuovamente la presenza di un problema dovuto alla diffusione. Il loro andamento suggerirebbe la presenza di una resistenza  $LFR$  inferiore a  $1,68 \pm 0,02 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Mentre salendo di tensione, quindi studiando un range di densità di corrente in cui predomina l'effetto del trasferimento del trasferimento di massa, la  $LFR$  tende ad aumentare.

**Tabella 4.6** Variazione nel tempo della  $HFR$  a differenti tensioni applicate alla cella.

Tensione di cella (V)	$HFR$ ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	
1,60	$216,40 \pm 2,16$	Giorno 1
2,00	$239,82 \pm 2,40$	
1,60	$245,10 \pm 2,45$	Giorno 2
1,70	$254,57 \pm 2,54$	
2,00	$277,38 \pm 2,80$	

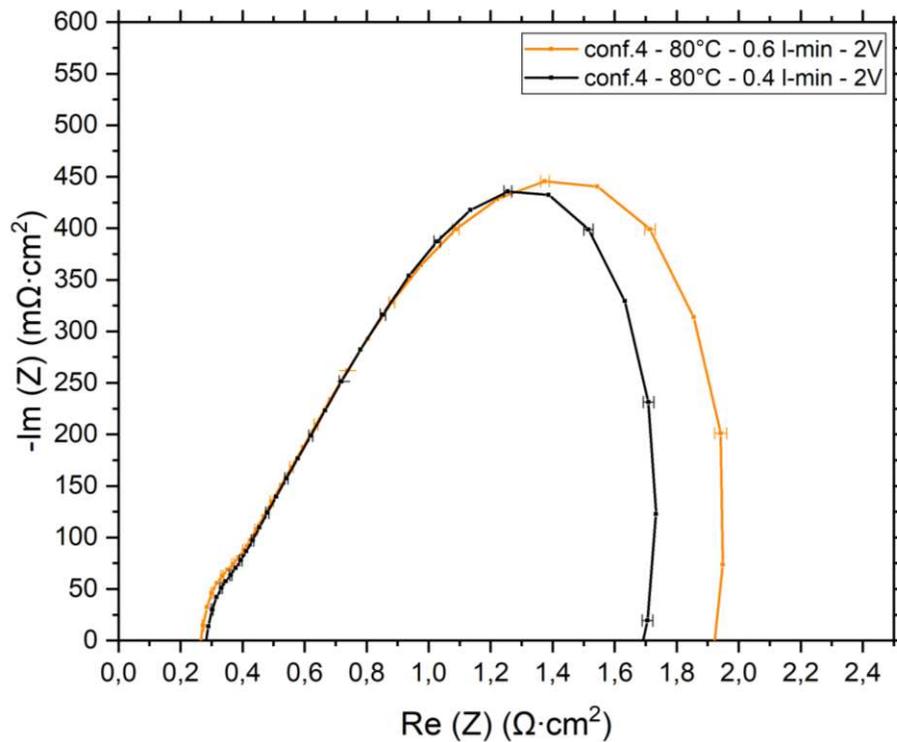
Confrontando i valori di  $HFR$  misurati nei diversi test a distanza di un giorno è possibile osservare che tendono ad aumentare a causa del degrado dei componenti responsabili del trasporto di elettroni all'interno della cella. È evidente che, nonostante le misure alle diverse tensioni siano state effettuate nel corso della stessa giornata e nel minor tempo possibile per abbattere al minimo il contributo della degradazione in corso, anche in questo caso è possibile misurare un aumento costante della  $HFR$  sintomo di usura (Tabella 4.6).

**Tabella 4.7** Valori di  $HFR$  e di  $LFR$  al variare della portata di esercizio.

Portata ( $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$HFR$ ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$LFR$ ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
0,40	$277,38 \pm 2,80$	$1,68 \pm 0,02$
0,60	$262,12 \pm 2,62$	$1,92 \pm 0,02$

In Fig. 4.35 si è studiato l'impatto dell'aumento di portata dell'acqua sull'effetto del trasporto di massa. Anche in questo caso, per abbattere il contributo del degrado, le misure sono state effettuate nel minor tempo possibile. I valori dell' $HFR$  e della  $LFR$  sono riportati in Tabella 4.7. La sensibile diminuzione dell'  $HFR$  all'aumentare della portata può essere dovuta all'aumento di pressione sui PTL e sulla MEA dovuta ad una maggiore portata dell'acqua. Questa pressione tende quindi a schiacciare i componenti tra di loro e a uniformare le superfici di contatto. Mentre, è possibile osservare un aumento della  $LFR$  all'aumentare della portata. Questa tendenza conferma il trend osservato con le misure

delle curve V-I. All'aumentare della portata, non si ottiene nessun effetto sul trasporto di massa, bensì un lieve peggioramento delle prestazioni. Evidentemente applicando portate maggiori si ha un effetto negativo sul trasporto protonico all'interno della MEA.



**Figura 4.35** Nyquist plot ottenuto dall'analisi EIS della configurazione 4 a diverse portate ma a tensione di misura fissa.

# Capitolo 5

## Conclusioni

L'obiettivo finale di questo lavoro di tesi è quello di gettare le basi per il corretto assemblaggio di un elettrolizzatore PEM, lavorando su una cella di ridotte dimensioni (area attiva di  $25 \text{ cm}^2$ ), in grado di lavorare ad una temperatura di  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e ad una densità di corrente maggiore di  $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  in una configurazione a pressione differenziale in cui solo il lato catodico può essere pressurizzato a 30 bar.

Tramite i test di conducibilità si è verificato empiricamente che all'aumentare della pressione di bloccaggio la resistenza di contatto tra i componenti di cella metallici, responsabili del trasporto elettronico, diminuisce. Inoltre, si è dimostrato che la compressibilità delle guarnizioni gioca un ruolo cruciale in quanto esse assorbono parte della forza meccanica applicata responsabile dell'adesione tra le interfacce metalliche interne alla cella. Ed è proprio l'adesione tra le interfacce che influenza direttamente la resistenza di contatto, infatti, all'aumentare della compressibilità delle guarnizioni la resistenza di contatto diminuisce poiché migliora l'adesione tra le interfacce metalliche conduttive. Queste valutazioni hanno portato all'assemblaggio di celle PEM con resistenze estremamente basse come nel caso delle configurazioni 1 e 5 con le quali si sono ottenuti valori di resistenza pari a  $65,50 \pm 0,65 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  e  $62,50 \pm 0,62 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  rispettivamente.

D'altro canto, attraverso i test di compressione si è dimostrato che la bassa resistenza di contatto derivava da una compressione molto elevata dei materiali in zona attiva. Questo provocava l'occlusione delle scanalature dei BP o, addirittura, il danneggiamento dei PTL catodici in C. Dunque, è stato necessario trovare un optimum tra la pressione di bloccaggio, la resistenza di contatto e la distribuzione di pressione in zona attiva. Per fare ciò, oltre a considerare la compressibilità delle guarnizioni era necessario considerare anche gli spessori delle guarnizioni e dei PTL. Oltre alle informazioni sulla distribuzione di pressione in zona attiva, i test di compressione sono stati in grado di fornire alcune informazioni qualitative utili a valutare la chiusura della cella e la distribuzione della

pressione sulle guarnizioni. Si è dimostrato che all'aumentare della pressione di bloccaggio, la qualità della chiusura migliora in quanto la forza applicata sulle guarnizioni aumenta. Tuttavia, si è osservato che questo è controproducente in caso di rapporti  $Ra$  troppo bassi (PTL più spessi delle guarnizioni) in quanto sussiste una maggiore pressione sui PTL i quali non permettono una perfetta adesione delle guarnizioni.

In conclusione, dai test di conducibilità e di compressione si è ottenuto che le prestazioni migliori si ottenevano con le configurazioni che montavano guarnizioni novapress® (compressibilità 18%), con rapporti  $Ra$  superiori al 44,1 % e applicando una coppia del bullone pari a  $12,5 \pm 0,5$  N·m (corrispondente ad una pressione sui BP di  $3,9 \pm 0,1$  MPa). Questo permetteva di evitare la penetrazione delle scanalature del BP, di ottenere una buona distribuzione di pressione in zona attiva e di ottenere una chiusura della cella più uniforme garantendo una pressione maggiore al di sopra delle guarnizioni. Tutto ciò, chiaramente, a scapito della resistenza di contatto la quale risultava essere maggiore di  $310,00 \pm 3,10$  m $\Omega$ ·cm<sup>2</sup> (configurazione 4).

I test di tenuta a 30 bar senza MEA si sono rivelati la vera sfida rappresentando un po' il collo di bottiglia di questo lavoro di tesi. Si è dimostrato che con le guarnizioni in novapress® si ottengono perdite inferiori rispetto alle guarnizioni in EPDM e Viton. Nel caso della configurazione 3, applicando una coppia di  $15,5 \pm 0,6$  N·m, si ottiene un  $LR$  a 30 bar pari a  $(1,34 \pm 0,68) \times 10^{-2}$  mbar·l·s<sup>-1</sup>, valore di 1 e 2 ordini di grandezza superiore rispetto alle guarnizioni in Viton e EPDM, rispettivamente. Considerando che l'obiettivo era quello di ottenere un  $LR$  nell'ordine di  $10^{-3}$  mbar·l·s<sup>-1</sup> a 30 bar, è necessario lavorare di più su questo punto magari testando guarnizioni di materiali e spessori differenti in grado di sostenere pressioni di bloccaggio superiori che garantirebbero una tenuta maggiore.

I test elettrochimici sono stati effettuati a pressione atmosferica su due diversi assemblaggi di cella PEM (configurazioni 3 e 4) i quali differivano per materiali testati, spessori e pressioni di bloccaggio. In entrambi i casi le curve di polarizzazione hanno mostrato la presenza di un forte effetto di trasferimento di massa. Questo problema potrebbe essere dovuto un'eccessiva compressione dei componenti in zona attiva (soprattutto nel caso della configurazione 4), al design delle scanalature dei BP in Ti o alla porosità insufficiente del PTL anodico in Ti (di circa il 50%). Alla luce di ciò, si

possono prevedere diverse attività future, tra cui testare BP con design di scanalature differenti e/o PTL anodici aventi differenti porosità. Oltre a questo, le due configurazioni testate, presentano anche un problema di calo delle prestazioni nel tempo. Nel caso della configurazione 3, chiusa con una coppia di  $15,5 \pm 0,6$  N·m, la densità di corrente registrata a 2,00 V, pari a  $1,344 \pm 0,005$  A·cm<sup>-2</sup>, calava del  $31,8 \pm 5,2\%$  a distanza di 24 ore. A causa di questi due problemi, con la configurazione 3 non si è raggiunto il target dei 2 A·cm<sup>-2</sup> infatti la densità di corrente massima raggiunta a 2,20 V era pari a  $1,708 \pm 0,005$  A·cm<sup>-2</sup>. Mentre con la configurazione 4, nonostante la presenza del problema del trasporto di massa e del calo di prestazioni, il target dei 2 A·cm<sup>-2</sup> è stato superato applicando una tensione di 2,10 V infatti, applicando un flusso di  $0,15$  l·min<sup>-1</sup> e una temperatura pari a 80° C, il valore registrato risultava essere  $2,040 \pm 0,005$  A·cm<sup>-2</sup>.

L'analisi del calo di prestazioni della configurazione 4, effettuato mediante EIS, mostra che il valore dell' *HFR* cresce all'aumentare della tensione applicata. Nello specifico è pari a  $239,82 \pm 2,40$  mΩ·cm<sup>2</sup> quando alla cella vengono forniti 2,00 V e a  $216,40 \pm 2,16$  mΩ·cm<sup>2</sup> quando alla cella vengono forniti 1,60 V. Inoltre, i valori di *HFR* crescono anche nel tempo, infatti dopo circa 24 ore, il valore di *HFR* misurato a 2,00 V è aumentato fino a raggiungere i  $277,38 \pm 2,80$  mΩ·cm<sup>2</sup>. Questo effetto è causato dall'instabilità dei materiali. Il sospetto ricade sui PTL catodici in carbon paper (SIGRACET® GDL 39 BB) o sui PTL anodici in Ti. Considerando che i primi, all'apertura della cella non presentavano evidenti tracce di usura, è probabile che sui PTL in Ti fosse in corso un processo di ossidazione. Per indagare più approfonditamente su questo problema, in futuro sarebbe utile implementare analisi *post-mortem*, come l'XPS, sul PTL in Ti per valutare la presenza di ossido di titanio superficiale. Qualora l'ipotesi fosse confermata, il problema potrebbe essere risolto applicando un coating sottile di Pt o Au sul PTL in Ti. Inoltre, l'analisi EIS ha dimostrato che i valori di *LFR* crescono all'aumentare della tensione di sonda: a 2,00 V il valore di *LFR* risultava essere pari a  $1,68 \pm 0,02$  mΩ·cm<sup>2</sup>. Questo andamento e l'elevata resistenza al trasporto di massa confermano la presenza dei problemi dovuti alla diffusione che diventano preponderanti nella regione ad alta densità di corrente.

Tutto ciò dimostra che per poter giungere alla realizzazione di un elettrolizzatore PEM in grado di operare a pressione differenziale di 30 bar è necessario lavorare ancora molto.

Soprattutto sulla tenuta del sistema. Un passo importante riguarda la risoluzione dei problemi di trasporto di massa e di deterioramento dei materiali responsabili del calo di prestazioni. In ogni caso, grazie all'ampio lavoro preliminare, è stato possibile comprendere affondo i meccanismi alla base dei problemi relativi alla tenuta, alla diffusione e al calo di prestazioni. Dunque, in futuro sarà possibile agire in maniera precisa e controllata sui materiali e sui parametri da ottimizzare.

In conclusione, questo lavoro di tesi ha permesso di dimostrare quanto la pressione di bloccaggio di cella, in relazione allo spessore dei materiali, sia un parametro molto importante in grado di influenzare direttamente le performance elettrochimiche e la tenuta dell'elettrolizzatore. Inoltre, si è provato quanto la messa a punto di un protocollo di test volto a valutare sin dal principio gli aspetti relativi alla tenuta dei fluidi e allo spessore dei componenti di cella sia estremamente importante.

# Appendice A

## Componenti e materiali di una cella PEM

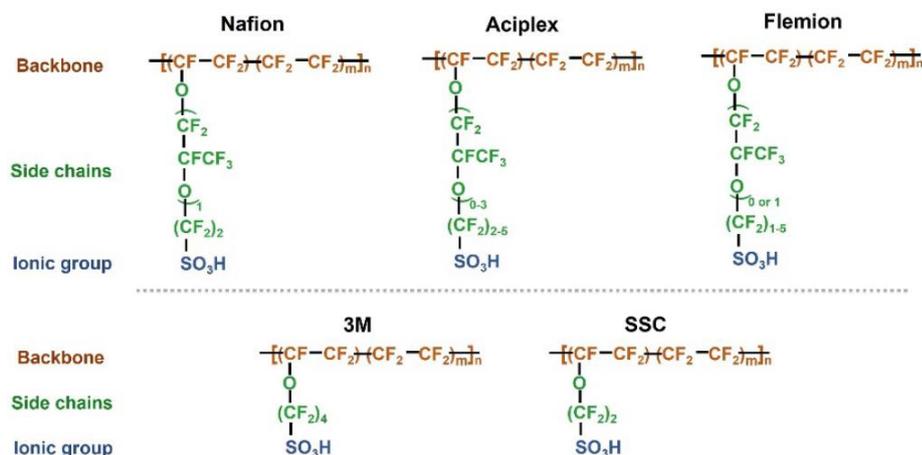
### PEM

In questa appendice vengono descritte nello specifico le caratteristiche principali dei diversi componenti della cella elettrolitica PEM introdotti nella sezione 2.6

#### A.1 Membrana elettrolitica polimerica (PEM)

Una membrana PEM ideale dovrebbe essere in grado di soddisfare una varietà di requisiti funzionali, tra cui [46]:

- Bassa permeabilità ai gas,
- Eccellente conduttività protonica,
- Buon assorbimento d'acqua,
- Basso rapporto di rigonfiamento (swelling ratio),
- Eccezionale stabilità chimica e meccanica,
- Basso costo,
- Lunga durata.



**Figura A.1** Struttura chimica di varie membrane elettrolitiche polimeriche PFSA [12].

Fino ad ora, la membrana commerciale più utilizzata e diffusa per l'elettrolisi PEM è la membrana ad acido perfluorosolfonico (PFSA) [47]. La membrana presenta una struttura portante idrofobica simile a quella del Teflon, che garantisce le proprietà meccaniche

necessarie, supportata da catene laterali idrofiliche di acido solfonico che ne conferiscono la conduttività protonica. A seconda del peso equivalente (definito come la massa in grammi del polimero che contiene una mole di carica), della chimica e della lunghezza delle catene laterali, i PFSA possono essere suddivisi in diverse membrane (Fig. A.1), come Nafion®, Aciplex®, Aquivion®, Flemion®, 3M e a catena laterale corta (SSC) [48].

Queste membrane hanno proprietà uniche come [10]:

- Elevata resistenza,
- Alta efficienza
- Elevata stabilità ossidativa,
- Stabilità dimensionale al cambiamento di temperatura,
- Buona durata,
- Elevata conduttività protonica.

Le membrane della serie Nafion® prodotte da DuPont costituiscono la categoria più rappresentativa. Nafion® 117, 115 e 112 sono le membrane più utilizzate in cui i diversi numeri rappresentano diversi pesi e spessori equivalenti, che hanno un impatto significativo sulle prestazioni complessive dell'elettrolizzatore [49]. Il vantaggio più importante delle membrane Nafion® è costituito dal funzionamento a densità di corrente più elevate ( $2 \text{ A/cm}^2$ ) [27]. D'altro canto, sebbene queste membrane siano presenti sul commercio da diversi anni, presentano gli svantaggi di un costo elevato e di una ridotta conduttività protonica in condizioni di alta temperatura ( $> 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a causa della degradazione [47].

La catena laterale corta nelle membrane 3M e SSC comporta cambiamenti di prestazioni piuttosto significativi. In particolare, questi polimeri presentano una cristallinità più alta e una più alta temperatura di transizione vetrosa che estendono l'intervallo di temperatura operativa oltre i  $100^\circ\text{C}$ . Il funzionamento a temperature più elevate ha un impatto diretto e positivo sulle prestazioni delle celle di elettrolisi dell'acqua poiché aumenta la conduttività ionica della membrana, portando a una resistenza di cella significativamente inferiore, e riduce notevolmente la resistenza al trasferimento di carica all'anodo [50].

Lo sviluppo degli elettrolizzatori PEM è inseparabile dal progresso tecnologico legato alle membrane a scambio protonico. La ricerca, nel prossimo futuro, dovrà focalizzarsi sullo sviluppo di membrane aventi una superiore stabilità chimica e meccanica riducendone contemporaneamente i costi.

## A.2 Elettrocatalizzatori

I catalizzatori commerciali di una cella PEM sono fondamentalmente catalizzatori a base di iridio per l'anodo e catalizzatori a base di platino per il catodo. Al fine di ridurre il costo dei catalizzatori, l'obiettivo della ricerca è quello di ridurre il contenuto di metalli nobili o di scoprire nuovi catalizzatori a base di metalli non preziosi mantenendo un'eccellente attività e una buona stabilità.

### A.2.1 Catalizzatori anodici per la reazione HER

La selezione degli elettrocatalizzatori per la reazione HER in mezzo acido è facilitata dall'analisi dei grafici della densità di corrente di scambio  $i_0$  in funzione dell'energia di legame tra il metallo catalizzatore e l'idrogeno (M-H) chiamati volcano plot (Fig. A.2). Questi grafici mostrano che l'energia di legame degli adsorbati intermedi (M-H) svolge un ruolo fondamentale nella cinetica di HER. La corrente  $i_0$  è una misura dell'attività del catalizzatore e più è grande, più l'attività del materiale per la reazione HER è migliore. L'energia di legame M-H è espressa come energia libera di Gibbs e questa non deve essere né troppo alta, per permettere ai prodotti di reazione di staccarsi dal sito di reazione, né troppo bassa, per permettere ai reagenti di legarsi al sito di reazione.

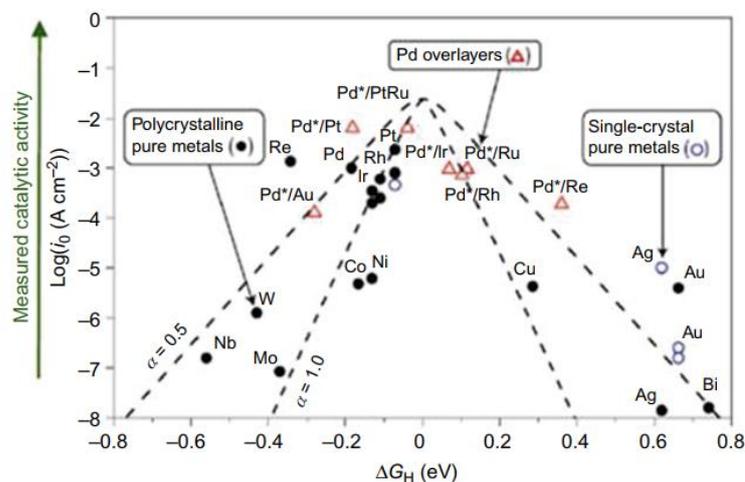
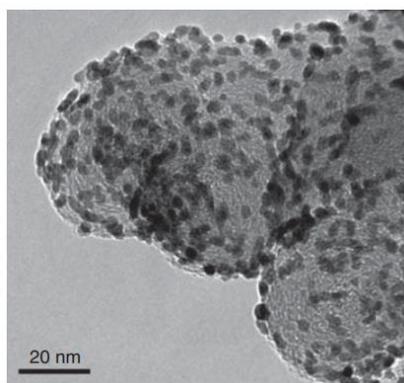


Figura A.2 Volcano plot di  $i_0$  in funzione dell'energia di legame M-H [50].

Grazie all'eccezionale attività e alla stabilità a lungo termine, il Pt è stato riconosciuto come il catalizzatore di riferimento per la reazione HER. Infatti dal volcano plot in Fig. A.2 è possibile notare che il platino presenta un'alta attività insieme al Ru e al Pd. Però gli alti costi e la scarsità del materiale limitano fortemente la commercializzazione su larga scala. Per questo motivo si è cercato di limitare il quantitativo di platino nei catalizzatori. Per mantenere un'attività elevata con un basso carico di Pt, una strategia efficace consiste nel ridurre le dimensioni del catalizzatore disperdendolo in supporti. Di solito, minore è la dimensione del catalizzatore, maggiore è il numero di siti attivi esposti, il che migliora l'utilizzo del catalizzatore [51]. I supporti più ampiamente studiati per l'HER sono i materiali a base di carbonio a causa della sua diversità strutturale, elevata stabilità, ampia superficie e basso costo [52].



**Figura A.3** Immagine SEM di un catalizzatore di benchmark Pt/C [44].

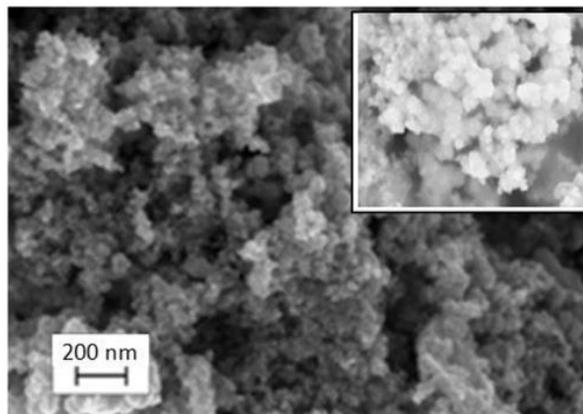
Fino ad ora, il Pt/C 40% in peso è stato selezionato come catalizzatore HER commerciale maturo per l'elettrolisi PEM (Fig. A.3) e il carico di platino è diminuito fino a 0,4–0,6  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Sebbene l'uso di Pt/C riduca ampiamente il contenuto di Pt, è ancora molto costoso quando viene assemblato in MEA per applicazioni su larga scala.

### **A.2.2 Catalizzatori catodici per la reazione OER**

È generalmente accettato che gli ostacoli reali della tecnologia di elettrolisi dell'acqua PEM siano la lenta cinetica della reazione di OER della maggior parte dei catalizzatori anodici e la loro inadeguata durata a lungo termine in condizioni operative altamente corrosive [53]. Poiché l'OER coinvolge più intermedi di reazione contenenti ossigeno (ad es. \*OH, \*O e \*OOH) [54], la base di partenza per migliorare le prestazioni dei catalizzatori consiste nell'ottimizzazione dell'adsorbimento di questi intermedi attivi.

Bisogna però considerare che la necessità di un'attività ragionevole e i fattori di stabilità (stabilità acida e catalitica) rendono l'ambito di selezione più ristretto [55].

I catalizzatori a base di iridio sono la scelta più semplice per le celle PEM grazie alla loro elevata attività e all'eccellente stabilità. L' $\text{IrO}_2$  rutilo rimane il catalizzatore più ampiamente impiegato a livello commerciale da quando è stato segnalato per la prima volta nel 1973 [14]. Tuttavia, le prestazioni OER dell' $\text{IrO}_2$  sono influenzate da molti fattori, come la dimensione delle particelle, la cristallinità, la morfologia (Fig. A.4), i quali sono generalmente controllati da diverse condizioni o metodi di sintesi [56]. Considerando che sperimentalmente le nanoparticelle catalitiche più piccole presentano un'attività superiore, il controllo preciso dei metodi di sintesi dell' $\text{IrO}_2$  è un aspetto fondamentale per l'ottimizzazione delle prestazioni degli elettrolizzatori [12].



**Figura A.4** Micrografie SEM di nanoparticelle di  $\text{IrO}_2$  non supportate utilizzate per l'OER nelle celle di elettrolisi PEM [50].

Anche in questo caso, per costruire elettrolizzatori su scala più ampia, il costo dei catalizzatori deve essere ridotto quindi è necessario selezionare materiali alternativi oppure limitare l'impiego di iridio. L'introduzione di altri componenti attivi o inerti nell' $\text{IrO}_2$  viene considerata come una delle migliori strategie per diluire l'iridio. Poiché l'ossido di rutenio ( $\text{RuO}_2$ ), nonostante la sua instabilità, ha un'attività intrinseca maggiore dell' $\text{IrO}_2$ , è stato diluito all'ossido di iridio per migliorare o mantenere l'attività dei siti di Ir e per stabilizzare i siti di Ru per consentirne il funzionamento attivo [57]. Per esempio, i catalizzatori commerciali a base di  $\text{Ir}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_2$  hanno raggiunto un'attività e una stabilità equilibrate. Per diluire ulteriormente l'iridio e migliorare la resistenza alla corrosione del catalizzatore, vengono utilizzati elementi cataliticamente più inerti ma

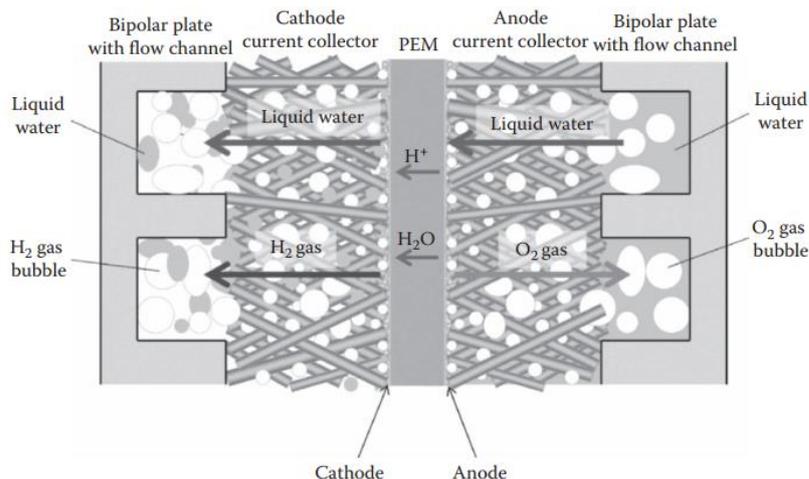
chimicamente stabili per formare soluzioni solide con ossidi di Ir. Ad esempio, Nb, Mo, Hf, Ta, Sn e così via [12].

Lo sviluppo di catalizzatori supportati è un'altra strategia efficace per ridurre il carico del catalizzatore disperdendo meglio l'IrO<sub>2</sub> e migliorando la conducibilità all'interno dello strato catalitico per migliorarne l'utilizzo. I materiali di supporto più ampiamente studiati sono ossidi metallici, i carburi e i nitruri [58]. Tuttavia, i carburi e i nitruri vengono inevitabilmente convertiti in ossidi su lunghi periodi di tempo [59], quindi gli ossidi sembrano attualmente essere i materiali di supporto più adatti. Un eccellente supporto per l'ossido di iridio risulta essere il TiO<sub>2</sub> e il catalizzatore IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> è utilizzato come prodotto commerciale in elettrolizzatori [60]. Tuttavia, la conducibilità del TiO<sub>2</sub> è estremamente scarsa, il che richiede un alto contenuto di Ir (> 40% in peso) per coprire completamente il supporto migliorando così la conducibilità [61]. Ovviamente, questo non favorisce l'ulteriore riduzione del carico di Ir. Anche altri ossidi come l'SnO<sub>2</sub> e le loro controparti droganti sono considerati potenziali candidati [62]. L'uso di un catalizzatore privo di Ir è il modo più diretto ma più difficile per ottenere un risparmio sui costi. Un catalizzatore senza iridio difficilmente può trovare un equilibrio tra attività e stabilità. Gli ossidi di metallo nobile a base di Ru mostrano un'attività eccellente, ma si degradano rapidamente ad alto potenziale di ossidazione [63]. Gli ossidi non nobili a base di Mn hanno una migliore stabilità e un costo inferiore, ma scarsa attività [64].

### **A.3 Porous Transport Layer (PTL)**

Il PTL, chiamato anche GDL, è un mezzo poroso posto tra la membrana a scambio protonico e i bipolar plate (Fig. A.5).

All'anodo, l'acqua viene trasportata, attraverso il PTL, allo strato catalitico (CL) dove si divide in elettroni, O<sub>2</sub> e protoni. L'ossigeno rifluisce attraverso il CL e il PTL verso la piastra bipolare anodica (BP) e quindi esce dalla cella. Gli elettroni si trasferiscono al catodo, attraverso il circuito esterno, passano attraverso il GDL e i BP anodici. Nel frattempo, i protoni viaggiano attraverso la membrana PEM fino al catodo, dove reagiscono con gli elettroni per formare idrogeno. L'H<sub>2</sub> passa quindi attraverso il PTL del catodo e lascia la cella [57].

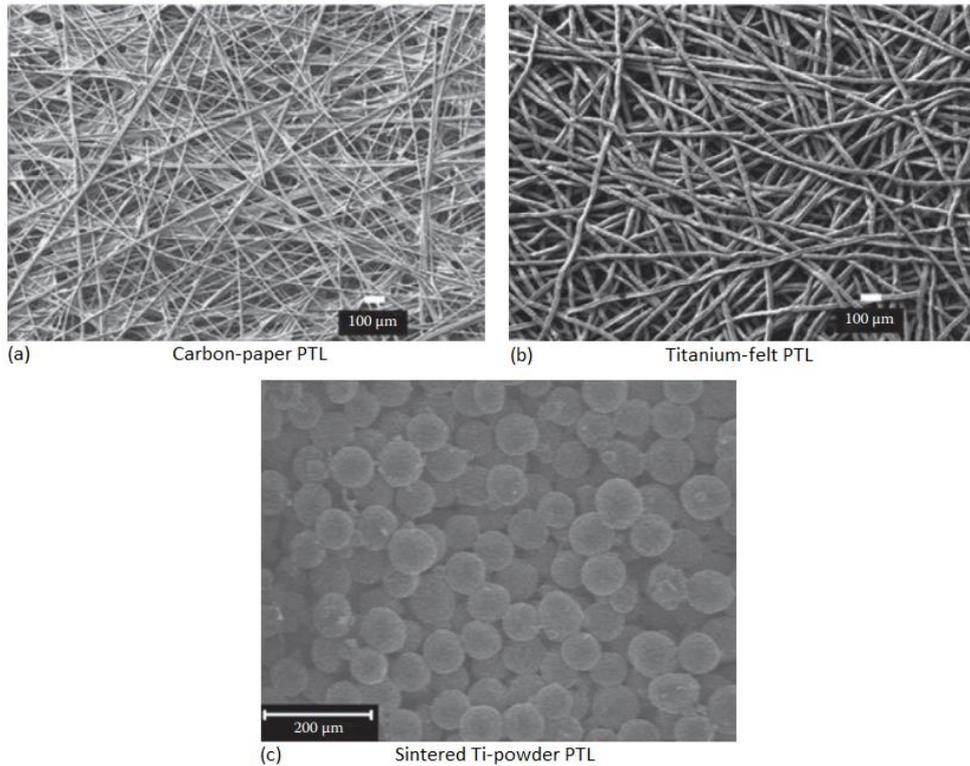


**Figura A.5** Schema del trasporto di massa in un elettrolizzatore PEM. In questo caso, i PTL vengono chiamati current collector [65].

I materiali impiegati come PTL ad alte performance devono soddisfare i seguenti requisiti [12]:

- Devono essere resistenti alla corrosione a causa dell'alta sovratensione dell'OER anodica, della presenza di ossigeno e dell'ambiente altamente acido a causa della presenza dei protoni generati durante il processo di scissione dell'acqua.
- Devono condurre elettroni, quindi devono anche avere una buona conducibilità elettrica e una resistività bassa.
- Devono fornire un supporto meccanico per la membrana.

Il GDL è solitamente realizzato in carbonio (ad esempio, carbon paper e carbon cloth) o in materiali metallici (ad esempio, titanio e acciaio inossidabile). Il carbonio, però, può essere utilizzato solo come PTL catodico a causa dell'elevato potenziale di ossidazione dell'anodo, nonché della sua bassa resistenza meccanica, che ne rende difficile il funzionamento per lunghi periodi. I PTL in acciaio inossidabile risultano essere più affascinanti a causa della loro elevata conducibilità, produzione rapida e basso costo. Il titanio è in grado di resistere all'ambiente acido e alle condizioni di alto potenziale anodico poiché è il materiale meno corrosivo ed è relativamente facile da impiegare nella realizzazione di strutture porose. Pertanto, reti, feltri, schiume e polveri sinterizzate in titanio vengono utilizzate come PTL anodici [12]. In Fig. A.6 sono riportate alcune immagini SEM che mostrano alcuni esempi.



**Figura A.6** Immagini SEM di PTL fatti di (a) carbon paper (Toray 090), (b) titanium felt (Bekinit) e (c) polvere di titanio sinterizzata. Il feltro in Ti (b) ha un diametro di fibra di  $20\ \mu\text{m}$  e una porosità di  $0,75$ . La dimensione media dei pori del materiale (c) è di  $75\text{-}100\ \mu\text{m}$  [66].

Attualmente, la ricerca sui PTL si concentra principalmente sull'ottimizzazione della porosità e sulla struttura [67]. Infatti la dimensione dei pori e la struttura influenzano notevolmente il trasporto di fluidi. Pori più grandi promuovono la rimozione del gas ma riducono l'efficienza del trasporto elettronico e riducono la quantità di acqua nello strato catalitico. Al contrario, pori piccoli ostacolano la rimozione del gas e aumentano la resistenza al trasferimento di massa. La porosità dovrebbe essere compresa tra il 30% e il 50% [12]. I PTL convenzionali in titanio, inclusi feltro, rete tessuta o schiuma, presentano una morfologia avente una dimensione e una distribuzione dei pori casuali. Questa struttura casuale e disomogenea rende impossibile per il GDL in titanio convenzionale controllare accuratamente la distribuzione di liquido, di gas, di elettroni e termica. Pertanto, la ricerca punta a cercare nuove tecniche per poter ottenere PTL con morfologia e porosità controllate.

Allo stesso tempo, sono importanti anche la durabilità e la mitigazione del degrado del PTL [68]. In generale, il degrado può essere classificato in degrado chimico e degrado meccanico. Il degrado chimico è principalmente causato dalla corrosione, mentre il

degrado meccanico è principalmente causato dalla forza di compressione, dalla dissoluzione e dall'erosione per effetto idrotermico. La degradazione del titanio è causata principalmente dalla passivazione superficiale e dall'infragilimento da idrogeno. In ambienti ossidativi ad alto potenziale e ad alta umidità, come quello della cella PEM, sul titanio si genera uno strato sottile di ossido che aumenta notevolmente le resistenze di contatto. Pertanto, per evitare questo problema, le piastre in titanio sono spesso rivestite con metalli preziosi, come oro o platino. Tuttavia, ciò aumenta il costo dell'elettrolizzatore e dunque, la ricerca si sta indirizzando verso lo studio di materiali di rivestimento a basso costo, ad alta conduttività, con elevata resistenza alla corrosione e resistenza all'infragilimento da idrogeno [12].

I PTL, i BP e la membrana PEM sono tenuti insieme con un'elevata forza di compressione per evitare perdite di acqua e/o di gas. Questa forza di compressione influenza fortemente le prestazioni dell'interfaccia PTL/CL, dell'interfaccia PTL/BP e le prestazioni complessive della cella elettrolitica [69]. Sotto questa pressione, il PTL si deforma in una certa misura e la superficie non liscia porta a un aumento locale della densità di corrente che influisce sull'efficienza del trasferimento di massa del dispositivo riducendone la durabilità. Dunque una superficie liscia è essenziale per ridurre la resistenza al contatto e prevenire il degrado.

#### **A.4 Bipolar Plate (BP)**

I bipolar plate sono componenti multifunzionali in una cella elettrolitica PEM infatti presentano due funzioni di base: una è quella di collegare elettricamente celle adiacenti in uno stack e l'altra è quella di fornire e rimuovere reagenti (cioè acqua) e prodotti gassosi (cioè  $H_2$  e  $O_2$ ). Altre funzioni includono il trasporto di massa e le funzioni di trasferimento di calore [70]. Queste funzioni devono essere mantenute in condizioni ossidative (anodo) e riduttive (catodo) e in condizione di alta pressione nell'ambiente operativo della cella elettrolitica. Queste caratteristiche richiedono che i BP siano [71]:

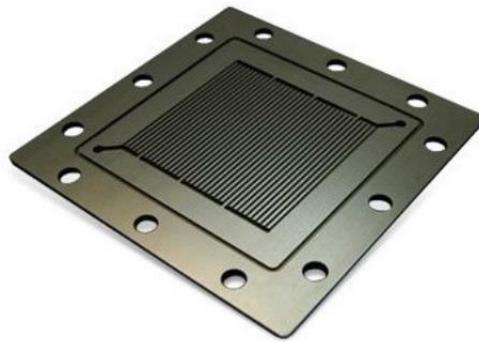
- Altamente conduttivi,
- Resistenti alla corrosione,
- Impermeabili,
- A basso costo,
- Meccanicamente resistenti.

Attualmente i materiali utilizzabili come BP sono la grafite, il titanio, l'acciaio inossidabile, ecc. Nessuno di questi materiali ha il vantaggio del basso costo e tutti presentano diversi difetti di funzionamento. Lo sviluppo di BP a basso costo e ad alte prestazioni è cruciale per il successo commerciale della PEMWE [57]. La grafite è stata precedentemente utilizzata nelle celle a combustibile a causa della sua elevata conduttività elettrica. Solo in un secondo momento è stata impiegata negli elettrolizzatori PEM presentando, tuttavia, alcuni problemi come scarsa resistenza meccanica, costi elevati, difficoltà di produzione e alto tasso di corrosione [70]. All'anodo, l'alta corrosione del carbonio diminuisce lo spessore dei BP, il che si traduce in un aumento della resistenza di contatto elettrico tra la MEA e il PTL. Inoltre, a causa dell'ossidazione della superficie del carbonio, l'idrofobicità delle BP diminuisce. Questi effetti causano un rapido degrado delle prestazioni dei BP, con conseguente scarsa durata. Le lastre di grafite sono adatte solo per il catodo [12].

Per risolvere questi problemi sono state recentemente studiate lastre a base metallica come il titanio e l'acciaio inossidabile rivestito. Rispetto alla grafite, il titanio ha un'eccellente resistenza alla corrosione, bassa resistività iniziale, buona resistenza meccanica e leggerezza, che lo rendono attualmente il miglior materiale per BP per elettrolisi PEM. Tuttavia anche i BP in titanio, come per i PTL, subiscono fenomeni di passivazione e di corrosione in un ambiente ossidativo ad alto potenziale e ad alta umidità. Il film di ossido da passivazione, con la sua bassa conduttività elettrica, aumenta notevolmente la resistenza di contatto tra i BP e i collettori di corrente. Anche in questo caso, per risolvere il problema, i BP in titanio sono generalmente rivestite con metalli preziosi o metalli del gruppo del platino per soddisfare i requisiti di durabilità in ambienti ad alta tensione con alta ossidazione. Tuttavia, questi rivestimenti sono piuttosto costosi, specialmente se applicati in celle elettrolitiche su larga scala, il che non ne favorisce l'uso commerciale. Pertanto, il modo più efficace per ridurre il costo dei BP è ridurre la quantità di metalli nobili nel materiale di rivestimento migliorandone la composizione o il processo di preparazione [12].

Oltre al rivestimento, anche la progettazione dell'unità integrata è al centro della ricerca. Infatti, solitamente, sui BP sono incisi dei canali di flusso (scanalature) che permettono di distribuire uniformemente, sull'elettrodo catalitico, l'acqua introdotta nella cella (Fig. A.7). La distribuzione irregolare del flusso sulla superficie della piastra può portare all'uso

sbilanciato di preziosi materiali catalitici con conseguente abbattimento dell'efficienza complessiva del dispositivo [72]. Pertanto, queste scanalature devono essere progettate correttamente non solo per permettere la distribuzione uniforme dei reagenti (acqua) sulla superficie di reazione catalitica ma anche per permettere la raccolta efficiente dei prodotti di reazione (idrogeno e ossigeno). Per gli elettrolizzatori di grandi dimensioni, la funzione dei canali di flusso è molto importante infatti, spesso, un design poco efficace comporta un calo di prestazioni dell'elettrolizzatore [12].



*Figura A.7 Esempio della struttura di un BP. È possibile notare le scanalature necessarie per la distribuzione uniforme dell'acqua sul letto catalitico [73].*

## **A.5 Guarnizioni (gaskets)**

La funzione delle guarnizioni è quella di sigillare le celle per evitare fuoriuscite di reagenti e prodotti. Queste circondano la MEA e i PLT, fornendo lo spessore necessario per la sigillatura e chiudendo lo spazio tra due BP adiacenti. La tenuta è poi garantita dalla pressione di serraggio fornita dai bulloni e dalle molle che collegano le piastre terminali. Pertanto, le guarnizioni dovrebbero essere fabbricate con materiali altamente comprimibili e resistenti, per resistere all'elevata pressione attorno allo stack [74]. I principali materiali utilizzati sono polimeri a base di fluorocarburi, come FKM (es. Viton), PTFE (es. Teflon), ma anche EPDM.

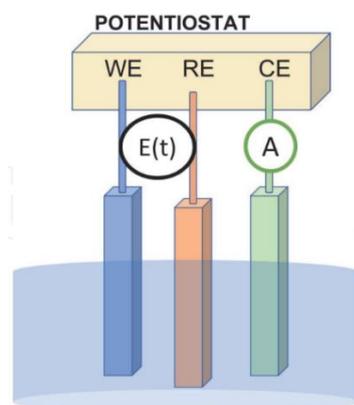
# Appendice B

## Tecniche elettrochimiche

Solitamente è altamente desiderabile misurare separatamente le resistenze al trasferimento di carica e le capacità di double-layer di ciascun processo di trasferimento di carica. Ciò richiede un elettrodo di riferimento. Per questo motivo, le tecniche di analisi elettrochimiche vengono solitamente applicate in test di semi-cella elettrochimica con una configurazione a tre elettrodi in cui ci sono [75]:

- L'elettrodo di lavoro (WE) sul quale si verifica la reazione oggetto di studio;
- Il contro elettrodo (CE) dove avviene la reazione opposta al WE (se si verifica un processo di riduzione sul WE, si verifica un processo di ossidazione sul CE e viceversa).
- L'elettrodo di riferimento (RE) a potenziale noto e stabile utile per monitorare il potenziale applicato al WE;

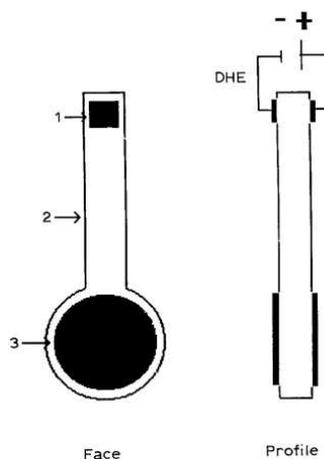
Questo setup è collegato ad un potenziostato tramite il quale l'operatore può controllare i parametri delle tecniche e misurare i risultati (Fig. B.1).



**Figura B.1** Sistema elettrochimico con un elettrodo di lavoro (WE), un contro elettrodo (CE) e un elettrodo di riferimento (RE). Il potenziale  $E(t)$  viene applicato tra l'elettrodo di lavoro e quello di riferimento e la corrente risultante viene misurata nella posizione (A) [75].

Però in una cella di elettrolisi PEM non è sempre possibile introdurre un elettrodo di riferimento convenzionale (anche miniaturizzato) nell'area interpolare, da qualche parte tra gli strati catalitici anodico e catodico. Questo perché la distanza anodo-catodo è solitamente piccola ( $<200 \mu\text{m}$ ) e l'elettrolita è un foglio di polimero solido. Tuttavia,

esistono alcune opzioni alternative per eseguire le misure elettrochimiche. Quando non è assolutamente possibile utilizzare elettrodi di riferimento interni per studiare separatamente il comportamento degli anodi e dei catodi nelle celle PEM è comunque possibile eseguire esperimenti elettrochimici. Ad esempio, quando si utilizza un potenziostato a tre elettrodi, si può cortocircuitare l'ingresso dell'elettrodo di riferimento con il contro elettrodo (catodo) e applicare una differenza di potenziale tra questi e l'elettrodo di lavoro (anodo). Questa modalità viene chiamata Driven Mode. Quindi il catodo in Pt/C viene utilizzato sia come elettrodo di riferimento sia come contro elettrodo mentre l'anodo in Ir o Ru come elettrodo di lavoro. In questo caso, il catodo viene alimentato con idrogeno umidificato e l'anodo viene alimentato con acqua disaerata [76] oppure viene mantenuto in atmosfera inerte con acqua depurata con N<sub>2</sub> o con acqua saturata con Ar [77]. Con la tecnica Driven Mode è quindi possibile studiare solo la cinetica anodica.

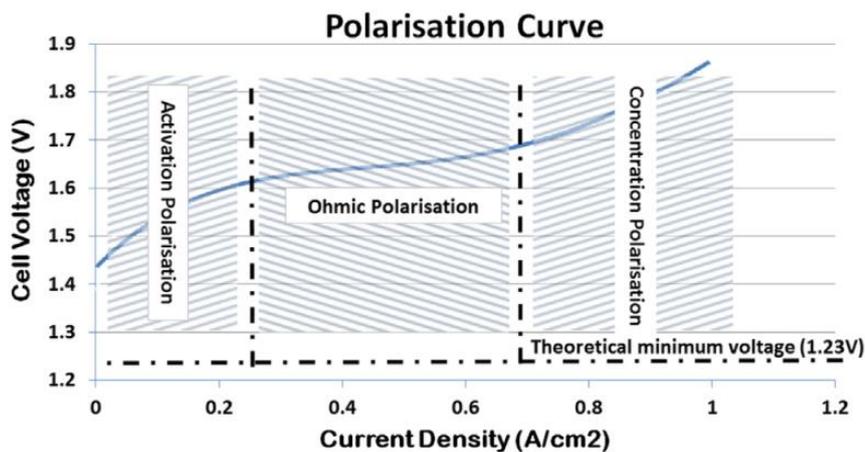


**Figura B.2** Schema di un Dynamic Hydrogen Electrode (DHE). 1-Elettrodo di riferimento, 2-Striscia di membrana, 3-MEA [78].

In alcuni casi è invece possibile impiegare alcune soluzioni alternative per implementare un elettrodo di riferimento al fine di effettuare le misure tra cui l'uso del Dynamic Hydrogen Electrode (DHE). In Fig. B.2 è rappresentato lo schema di un DHE in cui due piccoli pezzi di elettrodi in Pt/C e IrO<sub>2</sub> entrano in contatto con la membrana. Questi piccoli elettrodi non sono in contatto elettrico con gli elettrodi principali ma sono esposti agli stessi flussi di gas o di acqua di questi ultimi. I due piccoli pezzi di elettrodi vengono polarizzati con una corrente molto piccola, ad es. pochi mA/cm<sup>2</sup>, per avere un basso sviluppo di idrogeno sull'elettrodo negativo che funge da elettrodo di riferimento DHE [76].

## B.1 Curve di Polarizzazione (I-V curves)

Un modo comune per valutare le prestazioni di un elettrolizzatore PEM è quello di misurarne la curva di polarizzazione introdotta nel paragrafo 2.4. Si tratta di un grafico che mostra la tensione della cella (espressa in V) rispetto alla densità di corrente (espressa in  $A \cdot cm^{-2}$ ). In linea di massima, una curva di polarizzazione fornisce informazioni sulla cinetica di reazione, sulla resistenza ohmica e sulla resistenza al trasporto di massa della cella elettrolitica [36]. Un elettrolizzatore con buone prestazioni dovrebbe avere una curva di polarizzazione con bassa tensione e densità di corrente elevate. Dunque le curve di polarizzazione sono utili per valutare le prestazioni di un componente o l'effetto delle condizioni operative sulle prestazioni della cella.



*Figura B.3* Esempio di una curva di polarizzazione in cui sono evidenziate le tre regioni principali [37].

Come mostrato in Fig. B.3, la curva di polarizzazione per un elettrolizzatore PEM è costituita da tre regioni principali [37]:

1. Regione di attivazione (activation polarisation region) a basse densità di corrente in cui dominano le perdite dovute alla velocità di reazione. Queste perdite dipendono principalmente dalla composizione dell'elettrodo, in particolare da quella del catalizzatore ma anche dalle concentrazioni dei reagenti, dalla temperatura e dalla pressione di esercizio. Per diminuire queste perdite è necessario selezionare un catalizzatore di qualità migliore. In questa regione la relazione I-V è di forma logaritmica.
2. Regione ohmica (ohmic polarisation region) a densità di corrente intermedie in cui dominano le perdite dovute alla resistenza ionica ed elettrica. La prima si

riferisce alla resistenza alla diffusione ionica attraverso la membrana e lo strato catalitico mentre la seconda si riferisce alla resistenza al trasferimento di elettroni attraverso gli elettrodi e i collettori di corrente. Per ridurre queste perdite è necessario migliorare la qualità della membrana per favorire il passaggio di ioni, migliorare la qualità dei contatti elettrici e agire sulla morfologia del catalizzatore. In questa regione la relazione I-V è di forma lineare poiché segue la legge di Ohm.

3. Regione di concentrazione (concentration polarisation region) a densità di corrente elevate in cui dominano le perdite dovute al trasporto di gas. Queste perdite sono dovute al gradiente di concentrazione causato dal consumo dei reagenti durante le reazioni elettrochimiche; a densità di corrente elevata si ha una velocità di reazione più alta e per sostenere la reazione serve un'elevata velocità di diffusione dei reagenti e dei prodotti. Per ridurre queste perdite è possibile agire sulla geometria dei piatti per garantire una migliore evacuazione dei prodotti e un apporto omogeneo dei reagenti.

A partire dalle considerazioni fatte nella sezione 2.4, le curve I-V sperimentali possono essere interpolate utilizzando un semplice modello in cui la tensione di elettrolisi (V) alla temperatura e alla pressione di esercizio ( $E_{cell}(T, p)$ ) sarà data dalla somma dei diversi contributi di tensione di cella [34]:

$$E_{cell}(T, p) = \frac{\Delta G(T, p)}{nF} + \frac{RT}{n\beta F} \ln\left(\frac{i}{i_0^a}\right) + \frac{RT}{n\beta F} \ln\left(\frac{i}{i_0^c}\right) + i \sum_{k=1}^n R_{\Omega, k} \quad (B.1)$$

In questo modello sono presenti diversi termini:

- Il primo termine è il reversible cell voltage ( $E$ ) alla temperatura e alla pressione di esercizio (Eq. 2.11 ed Eq. 2.13);
- Il secondo e il terzo termine sono le sovratensioni delle reazioni OER e HER, rispettivamente, calcolate dall'equazione di Butler-Volmer (Eq. 2.17) in cui  $n$  è il numero di elettroni scambiati,  $\beta \approx 0,5$  è il coefficiente di trasferimento elettronico,  $i$  ( $A \cdot cm^{-2}$ ) è la densità di corrente della cella e  $i_0^a$  e  $i_0^c$  sono, rispettivamente, le densità di corrente di scambio delle reazioni OER e HER;

- Il quarto termine è la sovratensione ohmica (Eq. 2.22) in cui  $i$  ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) è la densità di corrente della cella e i valori  $R_{\Omega,k}$  sono le diverse resistenze di cella, ioniche ed elettriche in  $\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ :  $R_{\Omega} = R^{el} + R_{\Omega}^c + R_{\Omega}^a$  (prendendo come riferimento la Fig. 3.1).

L'Eq. B.1 è indipendente dal design della cella, semplice e facile da usare. Tuttavia, si basa su una serie di presupposti semplificativi [79]:

1. Si presume che ciascun componente della cella abbia proprietà fisiche omogenee e isotrope, che temperatura e pressione siano omogenee in tutta la cella e che la densità di corrente sia costante ovunque nella cella, su qualsiasi scala (macroscopica e microscopica); tali condizioni sono solitamente soddisfatte quando la distribuzione delle forze di compressione della cella è omogenea.
2. Le eventuali limitazioni al trasporto di massa vengono trascurate.
3. I CL sono monostrati omogenei (il loro spessore è pari a zero) di catalizzatori posti su ciascun lato della membrana e tutti i siti elettroattivi al loro interno sono attivi a qualsiasi densità di corrente.

Quindi, tramite un fit lineare utilizzando l'Eq. B.1 è possibile calcolare  $E$ ,  $i_0^a$ ,  $i_0^c$  e  $R_{\Omega}$ .

## B.2 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è ampiamente utilizzata in una varietà di studi che includono batterie, celle a combustibile ed elettrolizzatori [37]. La tecnica prevede l'applicazione di un piccolo segnale di perturbazione, come una forma d'onda di corrente alternata (AC), all'elettrolizzatore. Questo piccolo segnale sinusoidale è sovrapposto alla normale corrente continua di funzionamento. La risposta dell'elettrolizzatore allo stimolo viene misurata come tensione AC attraverso la cella. Tuttavia, nelle procedure sperimentali più comuni, viene applicato un segnale di tensione AC all'elettrodo di lavoro e viene registrata la risposta in corrente. Supponendo di applicare una tensione di eccitazione sinusoidale, la risposta misurata sarà una corrente alternata. Il segnale di eccitazione, espresso in funzione del tempo, sarà [80]:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t)$$

(B.2)

dove  $E_t$  è il potenziale al tempo  $t$ ,  $E_0$  è l'ampiezza del segnale e  $\omega$  è la frequenza radiale. La relazione tra la frequenza radiale, espressa in  $rad \cdot s^{-1}$ , e la frequenza  $f$ , espressa in  $Hz$ , è [80]:

$$\omega = 2\pi f \tag{B.3}$$

In un sistema lineare, il segnale di risposta,  $I_t$ , è shiftato in fase ( $\phi$ ) e ha un'ampiezza diversa pari a  $I_0$  [80]:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \tag{B.4}$$

Un'espressione analoga alla legge di Ohm ci permette di calcolare l'impedenza ( $Z$ ) del sistema come il rapporto tra la tensione AC e la corrente AC [80]:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \tag{B.5}$$

L'impedenza è quindi espressa in termini di modulo  $Z_0$  e sfasamento  $\phi$ . Grazie alla relazione di Eulero ( $\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi$ ), è possibile esprimere l'impedenza come una funzione complessa. Il potenziale è descritto come [80]:

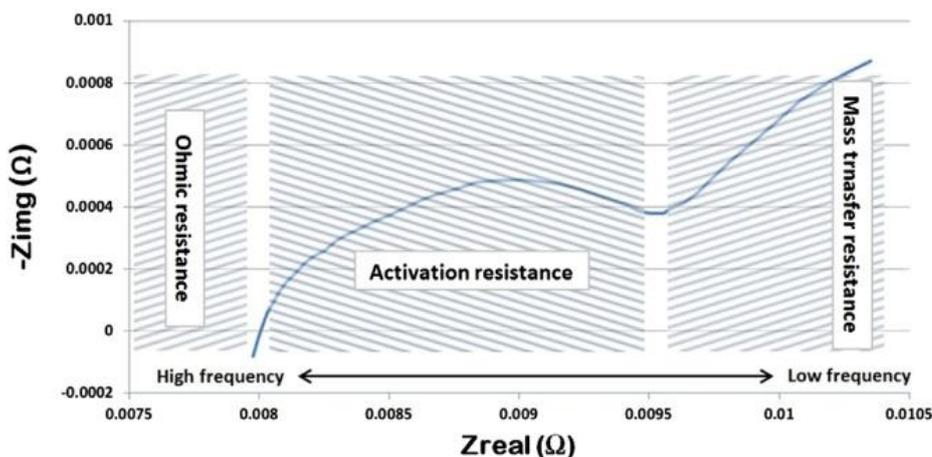
$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \tag{B.6}$$

e la risposta in corrente come [80]:

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \tag{B.7}$$

L'impedenza è quindi rappresentata come un numero complesso [80]:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos \phi + j \sin \phi) \tag{B.8}$$



**Figura B.4** Tipico grafico EIS dell'impedenza (Nyquist plot) per un elettrolizzatore PEM [37].

$Z(\omega)$  è composta da una parte reale e da una immaginaria. Riportando in grafico la componente immaginaria in funzione della componente reale si ottiene il Nyquist plot. Si può notare che l'asse delle ordinate è negativa e che ogni punto del plot di Nyquist corrisponde all'impedenza ad una determinata frequenza.

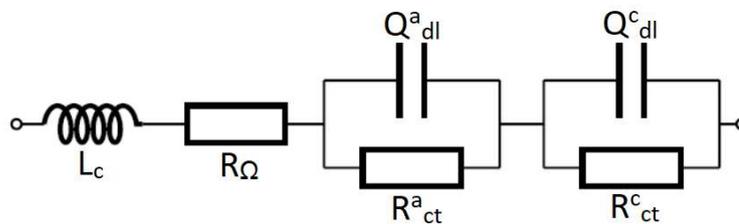
Un tipico plot di Nyquist è mostrato in Fig. B.4 in cui possono essere identificate tre regioni di perdita [37]:

1. La regione di resistenza ohmica. In un elettrolizzatore PEM, questa si riferisce alla resistenza interna. La resistenza ohmica comprende la resistenza di contatto elettrico dovuta al flusso di elettroni attraverso gli elettrodi e i componenti della cella e la resistenza della MEA dovuta al flusso di protoni. Quest'ultima contribuisce maggiormente alla resistenza ohmica totale. La EIS può identificare la resistenza ohmica di un elettrolizzatore PEM perché alle alte frequenze le capacità nel sistema agiscono come un cortocircuito. La resistenza ohmica ( $R_{\Omega}$ ) è determinata all'intercetta ad alta frequenza sull'asse x che riporta il contributo reale dell'impedenza ( $Z_{real}$ ).
2. La regione di resistenza di attivazione. Questa è dovuta principalmente alla cinetica di trasferimento di carica, ovvero alle velocità della reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER) e della reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) sulle superfici dell'elettrodo. Nel plot di Nyquist è possibile identificare le perdite dovute all'attivazione in un range intermedio di frequenze in cui si forma un semicerchio. La resistenza di attivazione  $R_p$  è ottenuta dalla differenza tra

l'intercetta ad alta frequenza e l'intercetta a bassa frequenza con l'asse x reale. Più piccolo è il semicerchio, più veloce è la cinetica di reazione.

3. La regione di resistenza dovuta al trasferimento di massa. Le reazioni elettrochimiche che si verificano sulla superficie dell'elettrodo coinvolgono l'acqua che deve raggiungere l'elettrocatalizzatore, dove viene scissa in idrogeno e ossigeno. Il trasferimento di massa si verifica quando il reagente che raggiunge la superficie dell'elettrodo viene consumato immediatamente con conseguente insufficienza di reagente sulla superficie dell'elettrodo oppure quando i prodotti di reazione non diffondono abbastanza velocemente. L'effetto del trasporto di massa solitamente, all'interno del plot di Nyquist, risulta nella presenza di un secondo semicerchio o di una linea a 45° dopo il primo semicerchio. Un secondo semicerchio è associato ad una diffusione finita mentre la linea 45° è associata ad una diffusione infinita.

La spettroscopia EIS è uno strumento molto potente in cui gli spettri di impedenza vengono analizzati utilizzando circuiti elettrici equivalenti (EEC), costituiti da componenti quali resistori (R), capacità (C), induttanze (L), combinati tra loro in modo da riprodurre l'impedenza misurata.



**Figura B.5** Esempio di un modello EEC per un elettrolizzatore PEM (immagine modificata da [45]).

In Fig. B.5 è rappresentato in maniera schematica il più semplice modello di EEC per un elettrolizzatore PEM in cui [45]:

- $R_{\Omega}$ , rappresentato come un resistore ideale, rappresenta la resistenza ionica della MEA e la resistenza elettrica dei vari conduttori presenti all'interno della cella ( $R_{\Omega} = R^{el} + R_{\Omega}^c + R_{\Omega}^a$ ).
- $L_c$  è un fattore che tiene conto dell'induttanza dei cavi utilizzati.
- Le due connessioni rappresentate da una resistenza di trasferimento di carica ( $R_{ct}$ ) in parallelo ad una capacità a doppio strato ( $Q_{dl}$ ) rappresentano le interfacce

elettrochimiche metallo-elettrolita anodiche e catodiche ovvero il doppio strato elettrico che si forma in corrispondenza delle superfici elettrodiche; questi due elementi costituiscono la resistenza di attivazione  $R_p$  a basse frequenze.

Modelli più elaborati possono, ad esempio, utilizzare un elemento a fase costante (CPE) invece di un condensatore per simulare la natura frattale e porosa degli elettrodi, inclusa la rugosità [81], aggiungere un'impedenza di diffusione  $Z_D$  (come nel circuito equivalente in Fig. 3.1) per tenere conto del trasporto delle specie (acqua, ossigeno e idrogeno) e aggiungere, in parallelo, un'altra combinazione in serie di un resistore ideale,  $R_{ad}$ , e un induttore ideale,  $L_{ad}$ , per tener conto della dinamica di adsorbimento/desorbimento delle specie sui siti attivi dell'elettrodo sulle superfici del catalizzatore [45]. Dunque tramite l'EIS è possibile risalire, mediante la modellizzazione della cella in circuiti equivalenti, ai valori di  $R_\Omega$ ,  $R_{ct}^a$ ,  $R_{ct}^c$  e  $Q_{dl}^a$  e  $Q_{dl}^c$ .

# Appendice C

## Test preliminari sulla cella

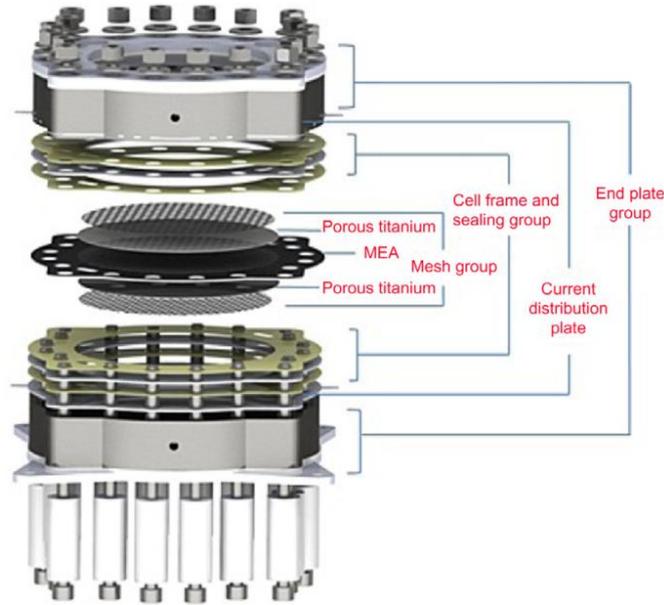
### C.1 Test di conducibilità elettrica e di compressione

La resistenza di contatto elettrico in corrispondenza di un'interfaccia tra due componenti è una combinazione della resistenza di costrizione e della resistenza del film delle due superfici. La resistenza del film ha origine dall'ossido che si forma spontaneamente sulla maggior parte delle superfici in seguito all'esposizione all'aria e alla contaminazione. Quest'ultima deriva dalla produzione del componente e dalla manipolazione. Inoltre, poiché nessuna superficie è perfettamente piana, l'area di contatto di un'interfaccia non è uniforme ma piuttosto costituita da un determinato numero di punti di contatto. Quando viene applicata una corrente all'interfaccia essa fluisce principalmente attraverso questi punti di contatto determinando così una resistenza di costrizione. Applicando una forza meccanica sull'interfaccia, il punto di contatto si deformerà e crescerà sia elasticamente che plasticamente, e lo strato di contaminazione e lo strato di ossido potranno essere penetrati. Pertanto, la resistenza di contatto è un parametro che dipende dalla forza applicata: all'aumentare della compressione la resistenza di contatto elettrico diminuisce [82].

In letteratura, sono presenti pochi studi riguardo l'influenza della coppia di serraggio dei bulloni, dei materiali delle guarnizioni, della pressione di bloccaggio e delle condizioni operative sulle prestazioni degli elettrolizzatori PEM. La valutazione della distribuzione della pressione e la misurazione della resistenza di contatto possono essere eseguite con due metodi principali: applicando la pressione di bloccaggio mediante una pressa e applicando la pressione di bloccaggio tramite vari carichi di bloccaggio [15]. Nel secondo caso, i carichi di bloccaggio vanno impostati manualmente, tramite una chiave dinamometrica, applicando diverse coppie di serraggio ai bulloni che generalmente chiudono la cella.

In Fig. C.1 è mostrato un esempio di cella da laboratorio utilizzata per esperimenti pressurizzati in cui è possibile notare la presenza delle viti e dei bulloni di bloccaggio.

Per effettuare il test di resistenza di contatto, la MEA viene sostituita con un foglio di metallo avente una resistenza elettrica talmente bassa da essere trascurata.



**Figura C.1** Disegno 3D di una cella di elettrolisi PEM da laboratorio per esperimenti di pressione [79].

Il valore teorico della pressione di bloccaggio ( $P_C$ ) applicata sull'area della cella può essere calcolato in base a [15]:

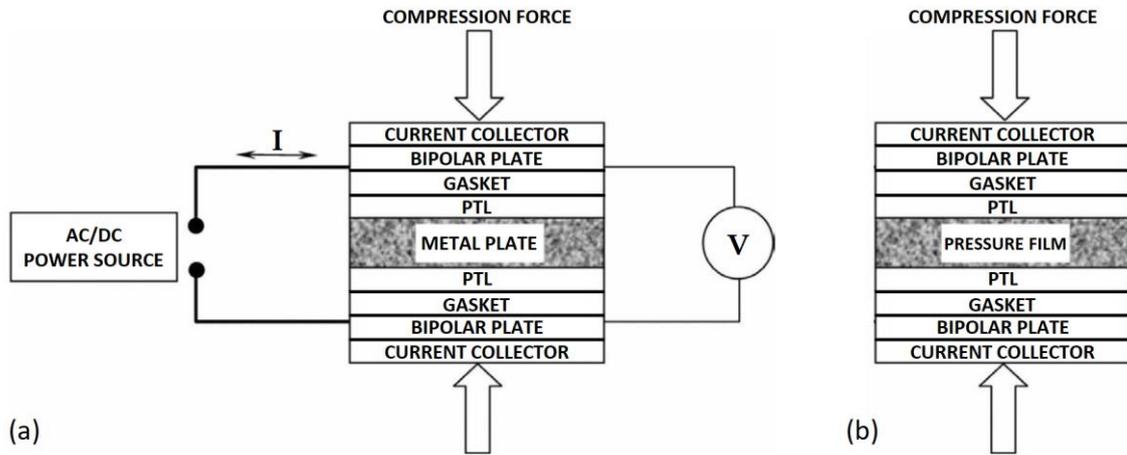
$$P_C [Pa] = \frac{F_C [N]}{A_C [m^2]} \quad (C.1)$$

dove  $F_C$  è la forza di compressione (clamping force) applicata sull'area di contatto  $A_C$  la quale non è univocamente definita in letteratura. Questa può essere definita come l'area attiva della membrana, o come l'area del PTL sommata a quella del gasket o come l'area di contatto totale tra il BP e la piastra terminale (end plate) [ [15].

La forza applicata  $F_C$  è data da [15]:

$$F_C [N] = \frac{T [N \cdot m] \cdot N_p [-]}{f [-] \cdot D_p [m]} \quad (C.2)$$

dove  $N_p$  è il numero di bulloni distribuiti simmetricamente intorno alla cella,  $T$  è la coppia applicata su ciascun bullone,  $f$  è il coefficiente di attrito dei bulloni e  $D_p$  è il diametro dei bulloni.



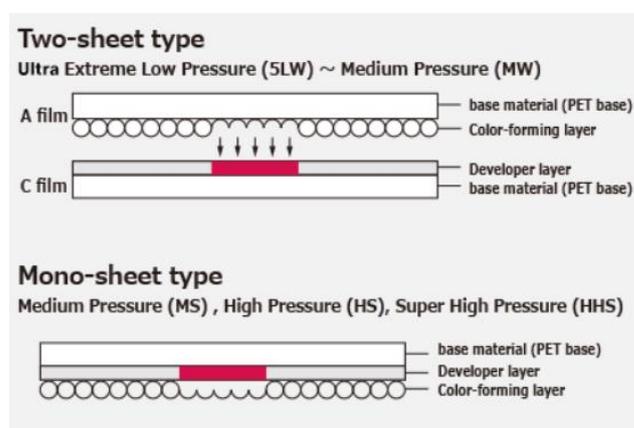
**Figura C.2** (a) Setup sperimentale impiegato per effettuare test di resistenza elettrica di contatto (CER) a diverse pressioni di bloccaggio. (b) Setup sperimentale impiegato per effettuare misurazioni della pressione di bloccaggio.

Ci sono diversi metodi per misurare la resistenza di contatto. In Fig. C.2a è mostrato un esempio di setup sperimentale generalmente impiegato per effettuare test di resistenza elettrica di contatto (CER) a diverse pressioni di bloccaggio. In questo caso, tramite un potenziostato, è possibile applicare uno sweep di corrente lineare alla cella variando la densità di corrente ad un definito scan rate e registrare simultaneamente il voltaggio. Tramite la legge di Ohm, lo strumento è in grado di calcolare la resistenza di contatto. Questa tipologia di misura può essere effettuata applicando diverse forze di compressione alla cella. Per effettuare questa misura, la MEA viene sostituita con un foglio di metallo a bassa resistenza elettrica.

Per quanto riguarda le misure di compressione, utili a valutare la distribuzione della pressione all'interno della cella a diverse forze di compressione, si può utilizzare un setup sperimentale come quello riportato in Fig. C.2b. In questo caso il foglio in metallo viene sostituito con un film sensibile alla variazione di pressione. Il funzionamento di questo film è molto semplice. Nel caso del film Prescale della Fujifilm, esistono due tipi di film (Fig. C.3): il tipo a due fogli e il tipo a foglio singolo. Il tipo a due fogli è composto da due pellicole, le quali sono rivestite rispettivamente con materiale di formazione del colore (A film) e materiale di sviluppo del colore (C film). Questo tipo viene utilizzato posizionando i lati rivestiti con gli agenti chimici l'uno sull'altro. Il tipo a foglio singolo

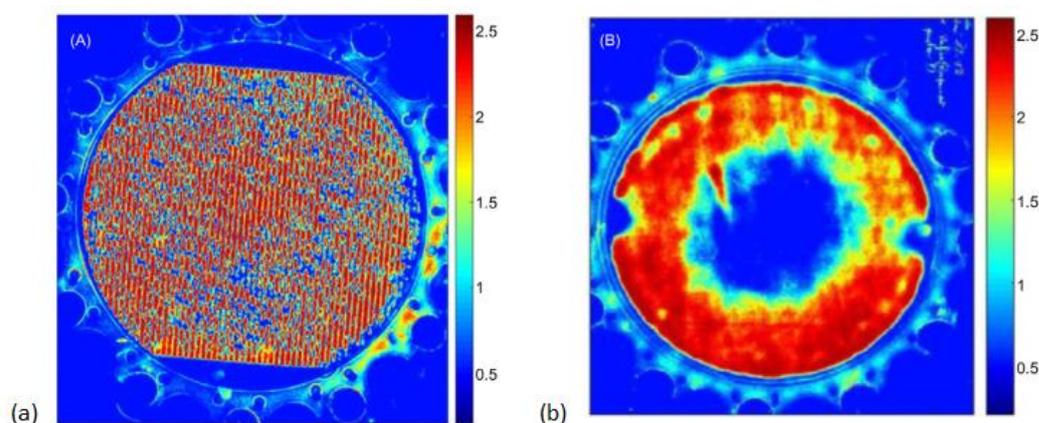
è una pellicola con una singola pellicola di base rivestita con il materiale di formazione del colore e il materiale sviluppatore [42].

Nel momento in cui si procede con il test, le microcapsule nello strato di formazione del colore vengono rotte dalla pressione e il colorante incolore viene assorbito dallo strato sviluppatore causando una reazione chimica che produce un colore rosso. Le microcapsule contenenti il materiale di formazione del colore vengono regolate secondo dimensioni e resistenza variabili e vengono rivestite uniformemente, producendo una densità di colore che corrisponde alla quantità di pressione [42].



**Figura C.3** Tipologie di film Prescale della Fujifilm [42].

Successivamente, le pellicole vengono analizzate attraverso uno scanner e un software apposito per ottenere una mappatura della pressione in scala colore. In Fig. C.4 è presente un esempio di tale mappatura. In Fig. C.4a la distribuzione di pressione è omogenea su tutta la superficie. Il pattern è dovuto alla forma del PTL.



**Figura C.4** Esempi di distribuzione di pressioni in una cella PEM ottenuti mediante test di compressione con film. (a) Distribuzione omogenea delle forze di compressione sull'area attiva. (b) Distribuzione eterogenea delle forze di compressione sull'area attiva [79].

Nella Fig. C.4b, c'è una forte (e inappropriata) distribuzione radiale delle forze di compressione, con una sezione centrale che subisce una pressione da quattro a cinque volte inferiore rispetto alla periferia. Questa distribuzione di pressione non uniforme porta ad un peggioramento delle performance della cella e ad una durabilità inferiore [79].

## C.2 Test di tenuta (Leakage Test)

La fuoriuscita dei gas ( $H_2$  e  $O_2$ ) e/o del liquido (acqua) dalla cella elettrolitica verso l'esterno può compromettere il funzionamento del dispositivo costituendo un rischio per l'integrità del dispositivo e per la sicurezza. Per questo motivo è necessario eseguire test di tenuta prima della messa in funzione della cella.

I test di tenuta sono delle procedure non distruttive (NDT test) ampiamente utilizzate in diversi settori tra cui l'automobilistico, beni di consumo, dispositivi medici, packaging, elettronica sigillata. In generale, i test di tenuta vengono eseguiti su oggetti utilizzati per immagazzinare o spostare liquidi o gas [83]. Questi test vengono effettuati per determinare se un oggetto o un sistema funziona entro un limite di perdita specifico. Questo perché dispositivi a perdita zero non esistono, ma è possibile mantenere la perdita sufficientemente bassa da considerare trascurabile l'effetto [84].

Le perdite si verificano quando in un dispositivo è presente un difetto (un buco, una crepa, sigilli deboli o altri difetti e imperfezioni) che permette a qualsiasi liquido o gas trattenuto di fuoriuscire. Il test di perdita è importante per determinare l'entità e il luogo della perdita. Questo perché la posizione di quest'ultima può aiutare l'identificazione di difetti dovuti a problemi di progettazione, alla struttura dei materiali o a un montaggio errato.

In un test di tenuta si utilizza una differenza di pressione per identificare la presenza di difetti in grado di causare perdite all'interno del dispositivo investigato. Generalmente, è necessario non solo individuare la perdita ma anche quantificarla mediante il tasso di perdita (leakage rate). Il tasso di perdita ( $LR$ ), in  $mbar \cdot l \cdot s^{-1}$ , è definito come [84]:

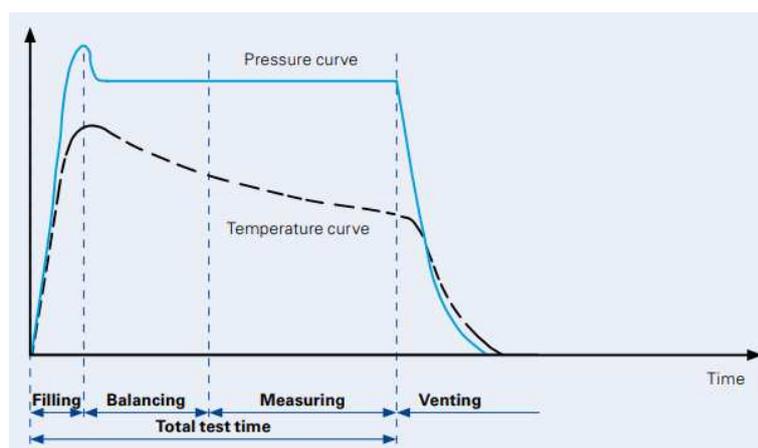
$$LR = \frac{\Delta p}{\Delta t} V$$

(C.3)

in cui  $\Delta p$  è la differenza di pressione, in mbar, tra la pressione misurata all'inizio del test e la pressione misurata alla fine del test,  $\Delta t$  è la durata del test in s e  $V$  è il volume del dispositivo testato in litri.

Ci sono diversi tipi di test di tenuta per i dispositivi che funzionano a pressione positiva (pressione interna maggiore rispetto a quella ambiente) tra cui la saponatura o il test di caduta di pressione.

Nel test di saponatura (soaping o foam-spry test), dopo aver pressurizzato il dispositivo in esame, le perdite vengono individuate spruzzando una soluzione tensioattiva sulla superficie del dispositivo. Se sono presenti perdite, il gas che fuoriesce formerà delle bolle di sapone localizzate nei punti di perdita. Questo è un modo affidabile per localizzare velocemente perdite di grandi dimensioni però si tratta di un metodo poco sensibile e con bassa ripetibilità. Inoltre non permette la quantificazione delle perdite [83].



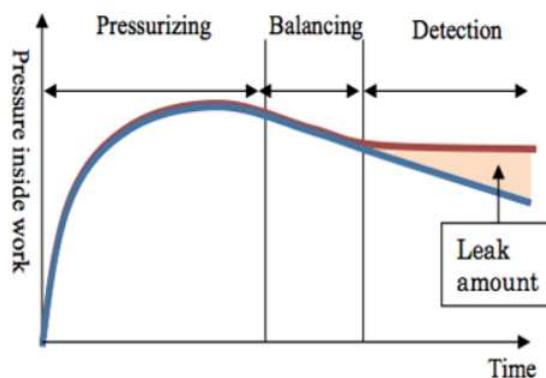
*Figura C.5 Test di caduta di pressione in cui sono indicate tutte le fasi del processo [43].*

Il test di caduta di pressione (pressure drop test o pressure decay test) consiste nel pressurizzare il dispositivo con un gas secco (il più delle volte aria secca). Il dispositivo viene quindi scollegato dalla fonte di gas pressurizzato e la pressione all'interno di esso viene monitorata. Se dovesse verificarsi una caduta di pressione, indicherebbe la presenza di una perdita. Questo metodo è molto comune e ha molti usi in quanto permette di quantificare la perdita totale tramite il tasso di perdita, però non permette di individuare la perdita. Inoltre alcuni dispositivi sono meno adatti per i test di caduta di pressione perché presentano grandi volumi interni, comprendono al suo interno materiali flessibili, presentano parti calde, fredde o che variano facilmente di temperatura. Questo può essere un problema poiché una variazione di temperatura è in grado di influenzare direttamente

la pressione e dunque questo fenomeno può essere interpretato erroneamente come una perdita [83].

Il processo completo di prova di tenuta automatica consiste in quattro fasi (Fig. C.4) [43]: riempimento, bilanciamento, misurazione e sfiato. Durante la fase di riempimento, la parte da testare viene pressurizzata. Durante la fase di bilanciamento il sistema testato deve raggiungere uno stato stabile poiché il processo di riempimento genera una turbolenza che provoca una variazione di temperatura che deve stabilizzarsi. Il gas pressurizzante si espande in corrispondenza della valvola di riempimento e si raffredda, mentre il gas all'interno del dispositivo testato si comprime e, di conseguenza, si riscalda. Quest'ultimo effetto predomina. Al variare della temperatura, la pressione nel dispositivo cambia di conseguenza quindi per poter procedere con il test è necessario raggiungere uno stato isotermico. Raggiunto lo stato isotermico, il gas che fuoriesce genera un calo di pressione il quale viene misurato durante la fase di misurazione. Terminata la misura, si procede con la fase di sfiato in cui il dispositivo viene depressurizzato facendo uscire il gas.

Durante la fase di misura, se la pressione resta costante significa che nel dispositivo testato non ci sono perdite mentre nel caso in cui siano presenti delle perdite la pressione calerà con un ritmo costante (Fig. C. 5). Nella fase di misurazione vengono calcolati il  $\Delta p$  e il  $\Delta t$  per ottenere il valore di  $LR$ .



**Figura C.6** Test di caduta di pressione. In rosso è rappresentata la curva di pressione teorica nel caso in cui il dispositivo testato non presentasse perdite. In blu è rappresentata l'andamento della curva di caduta di pressione dovuta alle perdite nel dispositivo testato [85].

Il gas più semplice per il rilevamento delle perdite è l'aria. L'aria compressa viene utilizzata per pressurizzare i campioni e misurare la caduta di pressione con un semplice manometro. Tuttavia per aumentare il tasso minimo di perdita rilevabile è necessario

aumentare la sensibilità della misura e per fare ciò viene utilizzato un gas tracciante come l'elio. Utilizzando l'elio, gas leggero con tempi di diffusione e permeazione rapidi, il tasso di perdita minimo rilevabile nel test di decadimento di pressione e di saponatura è di  $10^{-4}$  mbar·l·s [84]. Inoltre, essendo l'He un gas nobile e inerte, non è necessario alcun post-trattamento del campione, come l'essiccazione, e non provoca danni ai dispositivi da testare. Oltre questo è un gas sicuro e senza nessun impatto ambientale [83].

Utilizzando l'He come gas tracciante si ottiene il  $LR$  relativo al gas in questione. A partire dalle viscosità dell'elio e del gas per il quale l'applicazione è destinata, è possibile stimare il tasso di perdita che ci sarebbe durante il funzionamento del dispositivo. Ciò è fattibile mediante [84]:

$$\frac{LR_{gas A}}{\eta_{gas A}} = \frac{LR_{gas B}}{\eta_{gas B}} \quad (C.4)$$

in cui  $LR_{gas A}$  e  $LR_{gas B}$  (in mbar·l·s<sup>-1</sup>) sono i tassi di perdita per il gas di test e per il gas di applicazione e  $\eta_{gas A}$  e  $\eta_{gas B}$  (in mbar·s) sono le viscosità del gas di test e del gas di applicazione, rispettivamente.

Inoltre dal tasso di perdita, utilizzando l'equazione di stato per i gas ideali, è possibile risalire al flusso di massa (g·s<sup>-1</sup>) [84]:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{LR \cdot M}{RT} \quad (C.5)$$

in cui  $M$  è la massa molare (g·mol<sup>-1</sup>),  $R$  è la costante universale dei gas e  $T$  è la temperatura del gas.

# Bibliografia

- [1] R. Lindsey e L. Dahlman, «National Oceanic and Atmospheric Administration,» 28 Giugno 2022. [Online]. Available: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-global-temperature>.
- [2] M. Collins, R. Knutti, J. Arblaster, J.-L. Dufresne, T. Fichefet, P. Friedlingstein, X. Gao, W. Gutowski, T. Johns, G. Krinner, M. Shongwe, C. Tebaldi, A. Weaver e M. Wehner, «Long-term Climate Change: Projections, Commitments and Irreversibility,» in *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, Cambridge University Press, 2013, pp. 1029-1136.
- [3] H. M. Heshmati, «Chapter 12 - Impact of Climate Change on Life,» in *Environmental Issues and Sustainable Development*, S. Sarvajayakesavalu and P. Charoensudjai, Chapter 12, 2021, pp. 1-20.
- [4] P. Shukla, J. Skea, R. Slade, A. A. Khourdajie, R. v. Diemen, D. McCollum, M. Pathak, S. Some, P. Vyas, R. Fradera, M. Belkacemi, A. Hasija, G. Lisboa, S. Luz, J. Malley e (eds.), «Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,» in *IPCC, 2022: Summary for Policymakers*, Cambridge, UK and New York, NY, USA, Cambridge University Press, 2022.
- [5] International Renewable Energy Agency (IRENA), «Capitolo 01, The 2050 Challenge,» in *World Energy Transitions Outlook 2022: 1.5°C Pathway*, Abu Dhabi, International Renewable Energy Agency, 2022, pp. 30-35.
- [6] J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja e O. M. Popoola, «Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 15072-15086, 2019.
- [7] Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking, *Hydrogen roadmap Europe : a sustainable pathway for the European energy transition*, Publications Office, 2019.
- [8] International Renewable Energy Agency (IRENA), «International Renewable Energy Agency,» 2022. [Online]. Available: <https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Hydrogen>.
- [9] C. Acar e I. Dincer, «Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n. 1, pp. 1-12, 2014.
- [10] S. S. Kumar e V. Himabindu, «Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review,» *Materials Science for Energy Technologies*, vol. 2, n. 3, pp. 442-454, 2019.

- [11] K. Zeng e D. K. Zhang, «Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications,» *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, pp. 307-326, 2010.
- [12] K. Zhang, X. Liang, L. Wang, K. Sun, Y. Wang, Z. Xie, Q. Wu, X. Bai, M. S. Hamdy, H. Chen e X. Zou, «Status and perspectives of key materials for PEM electrolyzer,» *Nano Research Energy*, vol. 1, n. 3, 2022.
- [13] Departement of Energy, «Hydrogen Storage,» [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
- [14] R. Hancke, T. Holm e Ø. Ulleberg, «The case for high-pressure PEM water electrolysis,» *Energy Conversion and Management*, vol. 261, p. 115642, 2022.
- [15] R. M. Soriano, N. Rojas, E. Nieto, R. G. González-Huerta e J. M. Sandoval-Pineda, «Influence of the gasket materials on the clamping pressure distribution in a PEM water electrolyzer: Bolt torques and operation mode in pre-conditioning,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 25944-25953, 2021.
- [16] R. d. Levie, «The electrolysis of water,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 476, n. 1, pp. 92-93, 1999.
- [17] H. Berg, «Johann Wilhelm Ritter - The Founder of Scientific Electrochemistry,» *Review of Polarography*, vol. 54, n. 2, pp. 99-103, 2008.
- [18] J. Zhang, L. Zhang, H. Liu, A. Sun e R. Liu, *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*, New York: Wiley, 2012.
- [19] W. Kreuter e H. Hofmann, «Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, n. 8, pp. 661-666, 1998.
- [20] W. T. Grubb, «Batteries with solid ion-exchange electrolytes,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 106, n. 4, p. 275–281, 1959.
- [21] K. A. Mauritz e R. B. Moore, «State of Understanding of Nafion,» *Chemical Review*, vol. 104, n. 10, p. 4535–4586, 2004.
- [22] J. H. Russell, P. J. Chludzinski, D. K. Gupta, G. A. Smarz e J. M. Sedlak, «Solid polymer electrolyte water electrolysis technology development for large-scale hydrogen production,» US Department of Energy, United States, Final report March 1979-December 1980.
- [23] P. Millet, «Fundamentals of Water Electrolysis,» in *Hydrogen production by water electrolysis*, Agata Godula-Jopek, 2015, pp. 33-62.
- [24] D. Bessarabov e P. Millet, «Chapter 3 - Fundamentals of Water Electrolysis,» in *PEM Water Electrolysis Volume 1*, Academic Press, 2018, pp. 43-73.

- [25] M. Mori, T. Mržljak, B. Drobnič e M. Sekavčnik, «Integral Characteristics of Hydrogen Production in Alkaline Electrolysers,» *Strojniški vestnik - Journal of Mechanical Engineering*, vol. 59, n. 10, pp. 585-594, 2013.
- [26] T. Smolinka, E. T. Ojong e T. Lickert, «Fundamentals of PEM Water Electrolysis,» in *PEM Electrolysis for Hydrogen Production - Principles and Application*, London-New York, Dmitri Bessarabov, Haijiang Wang, Hui Li e Nana Zhao, 2016, pp. 11-33.
- [27] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel e D. Stolten, «A comprehensive review on PEM water electrolysis,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, n. 1, pp. 4901-4934, 2013.
- [28] P. Choi, N. H. Jalani e R. Datta, «Thermodynamics and proton transport in Nafion II. Proton diffusion mechanism and conductivity,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, pp. 123-130, 2005.
- [29] G. Tsotridis e A. Pilenga, EU harmonised protocols for testing of low temperature water electrolysers, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2021.
- [30] C. Rozain e P. Millet, «Electrochemical characterization of Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis Cells,» *Electrochimica Acta*, vol. 131, n. 1, pp. 160-167, 2014.
- [31] N. Briguglio e V. Antonucci, «Overview of PEM Electrolysis for Hydrogen Production,» in *PEM Electrolysis for Hydrogen Production*, London-New York, D. Bessarabov; H. Wang; H. Li; N. Zhao, 2016, pp. 1-10.
- [32] Ö. F. Selamet, F. Becerikli, M. D. Mat e Y. Kaplan, «Development and testing of a highly efficient proton exchange membrane (PEM) electrolyzer stack,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 11480-11487, 2011.
- [33] D. Bessarabov e P. Millet, «Chapter 1 - The PEM Water Electrolysis Plant,» in *PEM Water Electrolysis - Volume 2*, Academic press, 2018, pp. 1-31.
- [34] P. Millet, «Characterization Tools for Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Water Electrolyzers,» in *PEM Electrolysis for Hydrogen Production - Principles and Application*, London-New York, D. Bessarabov, H. Wang, H. Li and N. Zao, 2016, pp. 179-218.
- [35] N. Liu, R. Chen e Q. Wan, «Recent Advances in Electric-Double-Layer Transistors for Bio-Chemical Sensing Applications,» *Sensors*, vol. 19, p. 3425, 2019.
- [36] T. Malkow, A. Pilenga, G. Tsotridis e G. DeMarco, EU harmonised polarisation curve test method for low-temperature water electrolysis, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2018.
- [37] J. v. d. Merwe, K. Uren, G. v. Schoor e D. Bessarabov, «Characterisation tools development for PEM electrolysers,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n. 26, pp. 14212-14221, 2014.

- [38] A. Bazarah, E. H. Majlan e e. al, «Factors influencing the performance and durability of polymer electrolyte membrane water electrolyzer: A review,» *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 35976-35989, 2022.
- [39] O. F. Selamet e M. S. Ergoktas, «Effects of bolt torque and contact resistance on the performance of the polymer electrolyte membrane electrolyzers,» *Journal of Power Sources*, vol. 281, pp. 103-113, 2015.
- [40] sgl carbon, «SIGRACET® Fuel Cell Components,» 2023. [Online]. Available: <https://www.sgllcarbon.com/en/markets-solutions/material/sigracet-fuel-cell-components/>.
- [41] International Organization for Standardization (ISO), *Hydrogen generators using water electrolysis - Industrial, commercial, and residential applications*, London (UK): BSI Standards Limited 2020, 2019.
- [42] Fujifilm, «Pellicola di misurazione della pressione Prescale,» [Online]. Available: <https://www.fujifilm.com/it/it/business/inspection/measurement-film/prescale/feature>.
- [43] Leak Test Handbook - Measuring, Testing, Practical Use, JW Froehlich.
- [44] P. Millet, «PEM Water Electrolysis,» in *Hydrogen production by electrolysis*, Agata Godula-Jopek, 2015, pp. 63-116.
- [45] T. Malkow, A. Pilenga e G. Tsotridis, EU harmonised test procedure: electrochemical impedance spectroscopy for water electrolysis cells, Luxembourg: Publications Office or the European Union, 2018.
- [46] A. Z. A. Munsur, B. H. Goo, Y. Kim, O. J. Kwon, S. Y. Paek, S. Y. Lee, H. J. Kim e T. Kim, «Nafion-based proton-exchange membranes built on cross-linked semi-interpenetrating polymer networks between Poly(acrylic acid) and Poly(vinyl alcohol).,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, p. 28188–28200, 2021.
- [47] C. Klose, T. Saatkamp, A. Münchinger, L. Bohn, G. Titvinidze, M. Breitwieser, K. D. Kreuer e S. Vierrath, «All-hydrocarbon MEA for PEM water electrolysis combining low hydrogen crossover and high efficiency,» *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, p. 1903995, 2020.
- [48] A. Kusoglu e A. Z. Weber, «New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers,» *Chem. Rev.*, vol. 117, p. 987–1104, 2017.
- [49] K. A. Mauritz e R. B. Moore, «State of understanding of Nafion,» *Chem. Rev.*, vol. 104, p. 4535–4586, 2004.
- [50] D. Bessaravob e P. Millet, «Chapter 4 - The Individual Proton-Exchange Membrane Cell and Proton-Exchange Membrane Stack,» in *PEM Water Electrolysis Volume 1*, Academic Press, 2018, pp. 75-115.

- [51] L. Zhang, K. Doyle-Davis e X. L. Sun, «Pt-Based electrocatalysts with high atom utilization efficiency: From nanostructures to single atoms,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, p. 492–517, 2019.
- [52] D. B. Liu, X. Y. Li, S. M. Chen, H. Yang, C. D. Wang, C. Q. Wu, Y. A. Haleem, S. Duan, J. L. Lu e B. H. G. e. al., «Atomically dispersed platinum supported on curved carbon supports for efficient electrocatalytic hydrogen evolution,» *Nat. Energy*, vol. 4, p. 512–518, 2019.
- [53] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel e D. Stolten, «A comprehensive review on PEM water electrolysis,» *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, p. 4901–4934, 2013.
- [54] X. Chen, M. Yu, Z. H. Yan, W. Y. Guo, G. L. Fan, Y. X. Ni, J. D. Liu, W. Zhang, W. Xie e F. Y. e. a. Cheng, «Boosting electrocatalytic oxygen evolution by cation defect modulation via electrochemical etching,» *CCS Chem.*, vol. 3, p. 675–685, 2021.
- [55] L. An, C. Wei, M. Lu, H. W. Liu, Y. B. Chen, G. G. Scherer, A. C. Fisher, P. X. Xi, Z. J. Xu e C. H. Yan, «Recent development of oxygen evolution electrocatalysts in acidic environment,» *Adv. Mater.*, vol. 33, p. 2006328, 2021.
- [56] R. Sharma, M. A. Karlsen, P. Morgen, J. Chamier, D. B. Ravnsbæk e S. M. Andersen, «Crystalline disorder, surface chemistry, and their effects on the oxygen evolution reaction (OER) activity of mass-produced nanostructured iridium oxides,» *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, p. 2552–2562, 2021.
- [57] R. Kötz e S. Stucki, «Stabilization of RuO<sub>2</sub> by IrO<sub>2</sub> for anodic oxygen evolution in acid media,» *Electrochim. Acta*, vol. 31, p. 1311–1316, 1986.
- [58] Y. Shao, J. Liu, Y. Wang e Y. H. Lin, «Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: Current status and future prospects,» *J. Mater. Chem.*, vol. 19, p. 46–59, 2009.
- [59] Y. C. Kimmel, X. G. Xu, W. T. Yu, X. D. Yang e J. G. Chen, «Trends in electrochemical stability of transition metal carbides and their potential use as supports for low-cost electrocatalysts,» *ACS Catal.*, vol. 4, p. 1558–1562, 2014.
- [60] C. Van Pham, M. Bühler, J. Knöppel, M. Bierling, D. Seeberger, D. Escalera-López, K. J. Mayrhofer, S. Cherevko e S. Thiele, «IrO<sub>2</sub> coated TiO<sub>2</sub> core-shell microparticles advance performance of low loading proton exchange membrane water electrolyzers,» *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 269, p. 118762, 2020.
- [61] E. Oakton, D. Lebedev, M. Povia, D. F. Abbott, E. Fabbri, A. Fedorov, M. Nachttegaal, C. Copéret e T. J. Schmidt, «IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>: A high-surface-area, active, and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction,» *ACS Catal.*, vol. 7, p. 2346–2352, 2017.
- [62] H. Ohno, S. Nohara, K. Kakinuma, M. Uchida e H. Uchida, «Effect of electronic conductivities of iridium oxide/doped SnO<sub>2</sub> oxygen-evolving catalysts on the

- polarization properties in proton exchange membrane water electrolysis,» *Catalysts*, vol. 9, p. 74, 2019.
- [63] B. J. Kim, D. F. Abbott, X. Cheng, E. Fabbri, M. Nachttegaal, F. Bozza, I. E. Castelli, D. Lebedev, R. Schäublin e C. Copéret, «Unraveling thermodynamics, stability, and oxygen evolution activity of strontium ruthenium perovskite oxide,» *ACS Catal.*, vol. 7, p. 3245–3256, 2017.
- [64] A. L. Li, H. Ooka, N. Bonnet, T. Hayashi, Y. M. Sun, Q. K. Jiang, C. Li, H. X. Han e R. Nakamura, «Stable potential windows for long-term electrocatalysis by manganese oxides under acidic conditions,» *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 58, p. 5054–5058, 2019.
- [65] H. Ito e T. e. a. Maeda, «Influence of pore structural properties of current collectors on the performance of proton exchange membrane electrolyzer,» *Electrochimica Acta*, vol. 100, p. 242–248, 2013.
- [66] H. Ito, «Current Collectors (GDLs) and Materials,» in *PEM Electrolysis fo Hydrogen Production - Principles and Applications*, London-New York, D. Bessarabov; H. Wang; H. Li; N. Zhao, 2016, pp. 147-156.
- [67] H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, A. Kato e T. Yoshida, «Influence of pore structural properties of current collectors on the performance of proton exchange membrane electrolyzer,» *Electrochim. Acta*, vol. 100, p. 242–248, 2013.
- [68] J. Park, H. Oh, T. Ha, Y. I. Lee e K. Min, «A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Durability and degradation,» *Appl. Energy*, vol. 155, p. 866–880, 2015.
- [69] F. Lapique, M. Belhadj, C. Bonnet, J. Pauchet e Y. Thomas, «A critical review on gas diffusion micro and macroporous layers degradations for improved membrane fuel cell durability,» *J. Power Sources*, vol. 336, p. 40–53, 2016.
- [70] H. Y. Jung, S. Y. Huang, P. Ganesan e B. N. Popov, «Performance of gold-coated titanium bipolar plates in unitized regenerative fuel cell operation,» *J. Power Sources*, vol. 194, p. 972–975, 2009.
- [71] J. F. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. J. Wang, J. J. Zhang, J. Shen, S. H. Wu e W. Merida, «A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies,» *J. Power Sources*, vol. 184, p. 104–119, 2008.
- [72] H. W. Wu, «A review of recent development: Transport and performance modeling of PEM fuel cells,» *Appl. Energy*, vol. 165, p. 81–106, 2016.
- [73] D. C. Spiegel, «Fuel Cell Store,» 22 8 2017. [Online]. Available: <https://www.fuelcellstore.com/blog-section/low-temperature-bipolar-plates>.
- [74] H. Teuku, I. Alshami, J. Goh, M. S. Masdar e K. S. Loh, «Review on bipolar plates for low-temperature polymer electrolyte membrane water electrolyzer,» *International Journal of energy research*, vol. 45, n. 15, pp. 20583-20600, 2021.

- [75] C. P. Canales, «Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications,» in *21st Century Nanostructured Materials - Physics, Chemistry, Classification, and Emerging Applications in Industry, Biomedicine, and Agriculture*, IntechOpen, 2022.
- [76] T. Malkow, G. Tsotridis e G. D. Marco, EU harmonised cyclic voltammetry test method for low-temperature water electrolysis single cells, Luxembourg: Publication Office of the European Union, 2018.
- [77] M. Chatenet, B. G. Pollet, D. R. Dekel, F. Dionigi, J. Deseure, P. Millet, R. D. Braaz, M. Z. Bazant, M. Eikerling, I. Staffell, P. Balcombe, Y. Shao-Horn e H. Schafer, «Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments,» *Chemistry Society Review*, vol. 51, p. 4583, 2022.
- [78] P. Millet, T. Alleau e R. Durand, «Characterization of membrane-electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis,» *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 23, pp. 322-331, 1993.
- [79] D. Bessarabov e P. Millet, «Chapter 3 - Performance Degradation,» in *PEM Water Electrolysis Volume 2*, Academic press, 2018, pp. 61-94.
- [80] «Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy,» Gamry Instruments, 17 Aprile 2017. [Online]. Available: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>.
- [81] S. Siracurano, S. Trocino, N. Briguglio, V. Baglio e A. S. Aricò, «Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Diagnostic Tool in Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis,» *Materials*, vol. 11, p. 1368, 2018.
- [82] L. Mølmen, L. Fast, A. Lundblad, P. Eriksson e P. Leisner, «Contact resistance measurement methods for PEM fuel cell bipolar plates and power terminals,» *Journal of Power Sources*, vol. 555, p. 232341, 2023.
- [83] Pfeiffer Vacuum - Team of authors, Leak Detection Compendium, Asslar/Germany: Pfeiffer Vacuum GmbH, 2013.
- [84] H. Rottländer, W. Umrath e G. Voss, Fundamentals of Leak Detection, Leybold GmbH, 2016.
- [85] Fukuda, «Principle of Air Leak Test,» 2015. [Online]. Available: <https://www.fukuda-jp.com/en/leak/f02/>.

# Ringraziamenti

Non posso esimermi dal ringraziare l'azienda presso la quale ho svolto il mio tirocinio formativo, la Fondazione Bruno Kessler, per avermi dato questa opportunità. Un ringraziamento speciale va al mio tutor, il dott. Matteo Testi, per la grande disponibilità e professionalità dimostratami in questi mesi. Grazie anche a tutti i colleghi del centro Sustainable Energy per avermi accolto, messo a mio agio e, soprattutto, per avermi insegnato tanto. Un sentito ringraziamento alla mia relattrice, la prof. Laura Calvillo, che mi ha seguito nella realizzazione dell'elaborato con grande disponibilità e tempestività.

