

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BERGAMO
Dipartimento di Ingegneria
DOTTORATO DI RICERCA
IN
TECNOLOGIE PER L'ENERGIA E L'AMBIENTE
XXVI CICLO
ANNO 2013



**Sviluppo di sistemi di produzione
elettrolitica di idrogeno senza ricorso a
catalizzatori del gruppo del platino**

Dottoranda:

Rachele Pesenti

Relatore:

Prof. Marco Villa

© 2014

Dipartimento di Ingegneria Industriale. Università degli studi di Bergamo

ISBN 978-88-97413-11-0

Open access copy available at: <http://hdl.handle.net/10446/30627>

Terms of use: <http://aisberg.unibg.it/doc/disclaimer.html>

Alla mia famiglia

Sommario

| | |
|---|----|
| Ringraziamenti..... | 9 |
| Abstract..... | 11 |
| Introduzione..... | 13 |
| Introduction..... | 19 |
| CAPITOLO 1 Il processo di combustione dell'idrogeno nei motori..... | 25 |
| 1.1 PERCHÈ L'USO DELL'IDROGENO? | 25 |
| Caratteristiche fisiche e chimiche | 27 |
| 1.2 PRODUZIONE DI IDROGENO | 28 |
| Elettrolisi dell'acqua | 29 |
| Steam reforming del gas metano (SMR) | 30 |
| Ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi | 32 |
| Gassificazione del carbone | 33 |
| Gassificazione e pirolisi delle biomasse | 35 |
| 1.3 LA COMBUSTIONE DELL'IDROGENO | 38 |

| | |
|--|----|
| Combustione interna | 39 |
| 1.4 IL MOTORE A COMBUSTIONE INTERNA..... | 45 |
| 1.5 SCELTA DELLA MISCELA | 49 |
| Sistemi blended..... | 50 |
| Sistema a bi-combustibile..... | 51 |
| Idrometano | 53 |
| 1.6 LA SICUREZZA..... | 54 |
| L'idrogeno su autovetture..... | 56 |
| CAPITOLO 2 Elettrolisi ed elettrodi: stato dell'arte..... | 59 |
| 2.1 ELETTROLISI AVANZATA DELL'ACQUA IN AMBIENTE ALCALINO..... | 59 |
| 2.2 ELETTRODI STABILI E POCO COSTOSI PER LA REAZIONE DI EVOLUZIONE DI IDROGENO | 62 |
| 2.3 EVOLUZIONE DI OSSIGENO IN ALCALI CON ELETTRODI A DIFFUSIONE GASSOSA | 66 |
| Bibliografia del Capitolo 2..... | 72 |
| CAPITOLO 3 Tecnica di produzione degli elettrodi e ottimizzazione della loro formulazione | 81 |
| 3.1 LA REALIZZAZIONE DI ELETTRODI..... | 81 |
| Composti utilizzati negli impasti | 84 |
| Additivi | 86 |
| 3.2 LA PROVA DI TAFEL SU CELLE ELETTROCHIMICHE | 92 |
| 3.3 RICETTE E TEST BASE | 94 |
| Ricetta 1 – Aggiunta del gas diffusion layer..... | 96 |
| Ricetta 2 - L-Co10 J-Co10..... | 98 |

| | |
|---|-----|
| Ricetta 3 – L-Mo10 J-Mo10 | 100 |
| Ricetta 4 - L-Ti10 J-Ti 5 | 102 |
| Ricetta 5- Aggiunta Pore Former..... | 104 |
| Ricetta 6 L-Co11..... | 108 |
| Ricetta 7 J-Cr | 109 |
| Ricetta 8 JPd-Ni5 JPd-Ni20 LPd-Ni10..... | 111 |
| Ricetta 9 JMo80 LFeCo80..... | 113 |
| Ricetta 10 LCo50/35 LCo60/25 LCo70/15 LNiCo70/15..... | 116 |
| Ricetta 11 LCrCo60/20 LCrCo70/15..... | 119 |
| Ricetta 12 SCo50 SCo70 | 120 |
| Ricetta 13 L80 L90 | 122 |
| Ricetta 14 JNiCr90 JNiMo90 JNiPd90..... | 124 |
| 3.4 LA SCELTA DEGLI ELETTRODI | 126 |
| Confronto tra gli anodi con Cobalto | 126 |
| Confronto tra i Catodi..... | 128 |
| CAPITOLO 4 Messa a punto di strumenti e banchi di misura per la caratterizzazione di elettrodi | 131 |
| 4.1 CARATTERIZZAZIONE E UTILIZZO DI ALIMENTATORI PROGRAMMABILI AGILENT | 131 |
| Galvanostato e potenziostato | 132 |
| Comportamento dinamico del modulo N6762A..... | 138 |
| Current interrupt con il modulo N6762A | 142 |
| Accensione in controllo di corrente con il modulo N6762A | 144 |
| Current interrupt con il modulo N6784 | 145 |

| | |
|--|-----|
| Current interrupt con potenziostato Autolab..... | 147 |
| Voltammetria ciclica con il modulo N6784..... | 148 |
| EIS con il modulo N6784 | 151 |
| 4.2 I BANCHI DI MISURA | 156 |
| Il banco multicanale..... | 156 |
| Banco di prova a pressione con polmoni | 157 |
| Banco di prova a ricircolo di elettrolita | 158 |
| Banco di prova per celle con ricircolo elettrolita regolato in pressione | 159 |
| CAPITOLO 5 Celle elettrolitiche progettate e realizzate | 161 |
| 5.1 LA CELLA A DIFFUSIONE DI GAS | 161 |
| 5.2 LA CELLA A IMMERSIONE | 166 |
| 5.3 LA CELLA CON ELETTRODI AD ARIA IN PLEXIGLASS | 170 |
| 5.4 LA CELLA CON ELETTRODI AD ARIA IN RESINA..... | 173 |
| 5.5 LA CELLE CON ELETTRODI AD ARIA IN NICHEL | 180 |
| 5.6 LA CELLA A IMMERSIONE EVO 1 ed EVO 2 | 188 |
| Valutazioni sulla tenuta meccanica in pressione della cella | 192 |
| Prove sulla cella Evo1 | 197 |
| Prove sulla cella Evo2..... | 209 |
| Confronto Evo1 e Evo2 | 212 |
| Conclusioni e Sviluppi futuri..... | 215 |
| Sviluppi futuri..... | 216 |
| Conclusion and Future Developments | 219 |
| Future developments | 220 |
| Bibliografia | 223 |

| | |
|--|-----|
| Pubblicazioni e conferenze relative al lavoro di tesi..... | 223 |
| Letteratura di riferimento | 225 |

Ringraziamenti

Questo lavoro di tesi si innesta su un filone di ricerca sviluppato nel corso degli anni da un gruppo di assegnisti, ricercatori e professori dell'Università di Bergamo in collaborazione con altre università italiane e straniere. In particolare ringrazio il prof. Marco Villa, il dott. Paolo Nelli e il dott. Paolo Salvi con i quali ho collaborato in questi ultimi anni per la realizzazione del lavoro presentato in questa tesi. Un ringraziamento va inoltre al personale tecnico del laboratorio e dell'officina meccanica per l'assistenza alla realizzazione dei vari componenti.

Abstract

Questo lavoro prende in considerazione le questioni fondamentali e tecnologicamente rilevanti per la realizzazione dell'elettrolisi alcalina dell'acqua senza l'utilizzo di dispositivi con membrana a scambio protonico (Proton Exchange Membrane, PEM). A causa del costo elevato e della disponibilità limitata di metalli del gruppo del platino (Platinum Group Metals, PGM), utilizzati come catalizzatori negli elettrolizzatori PEM, questi dispositivi hanno scarse possibilità di essere impiegati nella produzione di idrogeno su larga scala. Grazie ai recenti sviluppi di catalizzatori non PGM, questa limitazione può essere superata ricorrendo a sistemi di elettrolisi alcalina non PEM.

I risultati sperimentali raccolti in questa tesi dimostrano come un elettrolizzatore alcalino avanzato, con prestazioni comparabili con quelle di elettrolizzatori PEM, può essere realizzato senza ricorrere a PGM e con catalizzatori di elevata stabilità e durata. Gli studi sui vantaggi e i limiti di tali elettrolizzatori con diverse architetture mostrano come una giudiziosa applicazione di differenziali di pressione in un sistema di ricircolo di elettrolita aiutino a ridurre i limiti di trasporto di massa e aumentino l'efficienza e la densità di potenza del sistema.

The work presented herein takes into account the fundamental and technological issues associated to the realization of water electrolysis in an alkaline environment, without the use of devices with proton exchange membrane (PEM). Due to the high cost and limited availability of platinum group metals (PGM), used as catalysts in PEM electrolyzers, these devices have little chance of being employed in the production of hydrogen on a large scale. Owing to recent advances in the development of non-PGM catalysts, this limitation can be overcome by using non-PEM alkaline electrolysis systems.

The experimental results collected in this thesis demonstrate how an alkaline electrolyser, with performances comparable with those of PEM electrolyzers, can be achieved without resorting to PGM and high stability and durability catalysts. The studies on the advantages and limitations of such electrolyzers, with different architectures, show how a judicious application of differential pressure in a system with electrolyte recirculation helps to reduce the limits of mass transport and increases the system efficiency and power density.

Introduzione

In questa introduzione viene presentato l'argomento principale della tesi "produzione elettrolitica di idrogeno" come risposta all'aumento progressivo di inquinamento atmosferico registrato nel corso degli anni.

L'inquinamento atmosferico è l'alterazione delle condizioni naturali dell'aria, a seguito delle attività antropiche, dovuta soprattutto alle emissioni dei gas di scarico di autoveicoli, caldaie, centrali elettriche, fabbriche, impianti di incenerimento. Le sostanze inquinanti più diffuse in atmosfera sono il biossido di zolfo (SO₂), gli ossidi di azoto (NO_x), il monossido di carbonio (CO), l'ozono, il benzene, gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), le polveri (soprattutto il particolato di diametro inferiore a 10 milionesimi di metro, il PM10) e il piombo.

Il problema dell'inquinamento atmosferico si concentra soprattutto nelle aree metropolitane, dove il traffico, gli impianti industriali e il riscaldamento degli edifici hanno effetti dannosi sulla qualità dell'aria e sulla salute degli abitanti. Uno degli inquinanti più pericolosi per l'uomo e più diffusi nelle città è sicuramente il PM10. Uno studio realizzato dall'Organizzazione Mondiale della Sanità ha stimato che nei grandi centri italiani, a causa delle concentrazioni di particolato sottile superiori ai 20µg/m³, muoiono oltre 8 mila persone ogni anno. Uno dei principali responsabili dell'inquinamento da PM10 è il traffico urbano: i trasporti stradali, infatti, producono più di un quarto del totale delle emissioni e la metà circa degli ossidi di azoto, del

monossido di carbonio e del benzene presenti nell'aria delle città. Per gli ossidi di zolfo, invece, la fonte primaria è il settore industriale, e in particolare quello che riguarda la produzione di energia a cui si devono i 3/4 del totale delle emissioni.

Si riportano alcuni dati raccolti da Legambiente nel 2010:

- › 388000 tonnellate medie di ossidi di zolfo (SOx) emesse ogni anno in Italia (dall'anno 2006)
- › La quota di ossidi di zolfo (SOx) emessa da fonti industriali e centrali è del 78% , mentre quella emessa da trasporti non stradali, in particolar modo marittimi, è del 15% ,
- › 173000 tonnellate di micro polveri (PM10) emesse ogni anno in Italia
- › La quota di PM10 prodotta da trasporto su strada è pari al 27%
- › 1000000 tonnellate di ossidi di azoto (NOx) emesse ogni anno in Italia
- › La quota di NOx derivante dal traffico stradale è pari al 44%, mentre quella dovuta all'industria è pari al 25%
- › 3587719 tonnellate di monossido di carbonio (CO) emesse ogni anno in Italia
- › La quota di CO prodotta dal trasporto su strada è pari al 52%, mentre quella prodotta dal riscaldamento e dalla produzione di calore è il 15%
- › 9630 tonnellate di benzene emesse ogni anno in Italia
- › La quota di benzene di cui è responsabile il trasporto su strada è pari al 53%, mentre la quota derivante da altre forme di trasporto è del 18%

Viene inoltre riportata di seguito la lista delle prime 20 città italiane, tra le 95 monitorate da Legambiente nell'ambito della classifica “*PM10 ti tengo d'occhio*”, che hanno superato il bonus di 35 giorni di superamento del valore medio giornaliero di 50 microgrammi/metro cubo stabilito dalla legge.

| <i>Posizione</i> | <i>Capoluogo di Provincia (centralina peggiore)</i> | <i>Giorni di superamento 2012</i> |
|------------------|---|---|
| 1 | Alessandria (D'Annunzio) | 123 |
| 2 | Frosinone (Frosinone scalo) | 120 |
| 3 | Cremona (Via Fatebenefratelli) | 118 |

| | | |
|----|-------------------------------|-----|
| 3 | Torino (Consolata) | 118 |
| 4 | Parma (Via Montebello) | 115 |
| 5 | Vicenza (VI Quartiere Italia) | 114 |
| 6 | Brescia (Villaggio Sereno) | 106 |
| 6 | Milano (Pascal Città studi) | 106 |
| 7 | Verona (Borgo Milano) | 103 |
| 8 | Bergamo (via Garibaldi) | 99 |
| 9 | Asti (Baussano) | 97 |
| 10 | Monza (via Machiavelli) | 96 |
| 11 | Reggio Emilia (V.le Timavo) | 93 |
| 12 | Mantova (S. Agnese) | 90 |
| 13 | Padova (Mandria) | 91 |
| 13 | Benevento (Via Floria) | 91 |
| 13 | Rovigo (Centro) | 91 |
| 14 | Rimini (Flaminia) | 88 |
| 14 | Treviso (via Lancieri) | 88 |
| 15 | Napoli (Ente Ferrovie) | 85 |
| 15 | Modena (Giardini) | 85 |
| 16 | Novara (Roma) | 84 |
| 17 | Pavia (P.zza Minerva) | 83 |
| 18 | Vercelli (Gastaldi) | 79 |
| 19 | Ferrara (C.so Isonzo) | 77 |
| 20 | Venezia (Parco Bissuola) | 76 |

Alessandria, Frosinone, Cremona e Torino sono le prime classificate, rispettivamente con 123, 120 e 118 giorni di superamento. Tra le prime dieci città vi è anche Milano, con 106 giorni di superamento.

Non bisogna dimenticare inoltre il pericoloso PM2.5 (frazione delle polveri, con diametro inferiore ai 2,5 micron); nonostante il monitoraggio sia obbligatorio già dal 2011 e sia fissato il valore obiettivo di 25 microgrammi/metro cubo come media annuale, ancora oggi sono disponibili i dati di poche città. Per le città monitorate da Legambiente i valori del PM2.5 sono fuori norma nel 50% dei casi. Al primo posto ancora una volta vi sono le aree urbane dell'area padana: Torino, Padova e Milano con un valore medio annuo compreso tra 35 e 33 microgrammi/metro cubo.

Tra gli altri inquinanti troviamo gli ossidi di azoto, che in 24 delle 83 città monitorate hanno superato la concentrazione media annua di 40 microgrammi/metro cubo stabilita dalla legge. Infine, a caratterizzare particolarmente i mesi estivi, si trova l'ozono che risulta elevato in 44 delle 78 città monitorate da Legambiente nel rapporto *Ecosistema Urbano*. Anche in questo caso ai primi posti troviamo le città del nord Italia. Questi dati non possono che destare preoccupazione. Appare evidente la necessità di ricorrere a fonti di energia alternative ai combustibili fossili che garantiscono livelli di produzione di inquinanti molto limitati o nulli.

Con questo lavoro di ricerca, seguendo un filone di ricerca iniziato negli anni precedenti in collaborazione con i prof. Yohannes Kiros della KTH (Royal Institute of Technology in Stoccolma) e Giovanni Zangari della University of Virginia (USA) sulla realizzazione di elettrodi per celle alcaline, si è voluto approfondire un sistema di produzione di idrogeno, gas che ossidandosi genera H₂O rilasciando energia. L'idrogeno ha molte possibilità di applicazione sia per la produzione di energia elettrica in fuel cell sia come combustibile in motori termici e caldaie; utilizzato da solo o combinato con altri tipi di combustibile, l'idrogeno può contribuire a ridurre i livelli di inquinanti prodotti, come illustrato nel *Capitolo 1* di questo lavoro.

I sistemi per produrre idrogeno sono di vario tipo. In questa ricerca si è studiato il processo elettrolitico, oggi considerato economicamente meno conveniente rispetto allo steam reforming o alla pirolisi delle biomasse, che consente di ottenere H₂ senza produzione di gas serra quando l'energia del processo è da fonte rinnovabile.

Il problema che impedisce ancora oggi la diffusione di questo “*vettore energetico*” sono i costi elevati di produzione. Molti elettrolizzatori commerciali di piccola taglia vengono realizzati con membrane polimeriche contenenti metalli nobili quali platino e palladio, e non sono adatte per la produzione su larga scala.

Obiettivo del lavoro è realizzare un sistema elettrolitico che consenta un notevole abbattimento dei costi attuali della produzione di idrogeno con elettrolisi alcalina, limite che rende ancora oggi questa tecnologia poco diffusa e considerata per la produzione di idrogeno su larga scala.

L’obiettivo di questo lavoro è realizzare un sistema che consenta di abbattere i costi di produzione di idrogeno con celle elettrolitiche alcaline. Per realizzare ciò il problema è stato analizzato sotto due aspetti: lo sviluppo di elettrodi più efficienti e la progettazione di una cella adeguata.

Il **Capitolo 3** illustra la valutazione dell’efficienza di nuovi elettrodi, sviluppati a partire da ricette testate in precedenza dal gruppo, con l’obiettivo di migliorare le performance degli stessi.

Un problema riscontrato è la necessità di disporre di un’adeguata cella elettrolitica che non infici l’efficienza stessa del sistema elettrolitico. Si sono perciò opportunamente realizzati banchi di misura con software di controllo realizzato in Labview, come illustrato nel **Capitolo 4**, oltre ad effettuare la realizzazione di varie celle e a testarne il funzionamento sui banchi prodotti, come illustrato nel **Capitolo 5**.

Introduction

This introduction presents the main topic of the thesis: “electrolytic production of hydrogen” as a response to the gradual increase of air pollution recorded over the years.

Air pollution is the alteration of the natural conditions of the air, as a result of human activities, mainly due to emissions from the exhaust of motor vehicles, boilers, power plants, factories, incineration plants. The most widespread pollutants in the atmosphere are sulfur dioxide (SO₂), nitrogen oxides (NO_x), carbon monoxide (CO), ozone, benzene, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), dust (especially particulate diameter of less than 10 millionths of a meter, (PM10) and lead.

Air pollution is mainly concentrated in metropolitan areas, where traffic, industrial plants and buildings heating have harmful effects on the air quality and the health of citizens. One of the most popular and dangerous pollutant in urban areas is PM10. A study conducted by the World Health Organization has estimated that in the major Italian cities more than 8000 people die every year, due to the concentrations of fine particulate in excess of 20µg/m³. One of the main sources of PM10 pollution is urban traffic: transport, in fact, produces more than a quarter of total emissions, and about half of the nitrogen oxides, carbon monoxide and benzene in the air of urban areas. However, sulfur oxides are primary produced by industries, and in particular in the energy production sector, which produces 3/4 of the total emissions.

Below are some data collected by Legambiente in 2010:

- › 388000 tons of sulfur oxides (SOx) emitted each year in Italy (since 2006);
- › The proportion of sulfur oxides (SOx) emitted from industrial sources and power plants is 78%, while that emitted by non-road transport, especially maritime, is 15%;
- › 173000 tons of micro dust (PM10) emitted each year in Italy
- › The proportion of PM10 produced by road transport is 27%
- › 1000000 tons of nitrogen oxides (NOx) emitted each year in Italy
- › The proportion of NOx from road traffic is equal to 44%, while that due to industry is 25%
- › 3587719 tons of carbon monoxide (CO) emitted each year in Italy
- › The amount of CO produced by road transport is 52%, while that produced by heating and heat production is 15%
- › 9630 tons of benzene emitted every year in Italy
- › The proportion of benzene from road transport is 53%, while the share resulting from other forms of transport is 18%

The following table contains the list of the top 20 Italian cities, including the 95 monitored by Legambiente under the program “*PM10 ti tengo d’occhio*”, which overpassed the 35 days bonus of exceeding the daily average of 50 mg/m³ enforced by law.

| <i>Ranking</i> | <i>City (recording station)</i> | <i>Days of exceedance 2012</i> |
|----------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 1 | Alessandria (D’Annunzio) | 123 |
| 2 | Frosinone (Frosinone scalo) | 120 |
| 3 | Cremona (Via Fatebenefratelli) | 118 |
| 3 | Torino (Consolata) | 118 |
| 4 | Parma (Via Montebello) | 115 |
| 5 | Vicenza (VI Quartiere Italia) | 114 |
| 6 | Brescia (Villaggio Sereno) | 106 |
| 6 | Milano (Pascal Città studi) | 106 |

| | | |
|----|-----------------------------|-----|
| 7 | Verona (Borgo Milano) | 103 |
| 8 | Bergamo (via Garibaldi) | 99 |
| 9 | Asti (Baussano) | 97 |
| 10 | Monza (via Machiavelli) | 96 |
| 11 | Reggio Emilia (V.le Timavo) | 93 |
| 12 | Mantova (S. Agnese) | 90 |
| 13 | Padova (Mandria) | 91 |
| 13 | Benevento (Via Floria) | 91 |
| 13 | Rovigo (Centro) | 91 |
| 14 | Rimini (Flaminia) | 88 |
| 14 | Treviso (via Lancieri) | 88 |
| 15 | Napoli (Ente Ferrovie) | 85 |
| 15 | Modena (Giardini) | 85 |
| 16 | Novara (Roma) | 84 |
| 17 | Pavia (P.zza Minerva) | 83 |
| 18 | Vercelli (Gastaldi) | 79 |
| 19 | Ferrara (C.so Isonzo) | 77 |
| 20 | Venezia (Parco Bissuola) | 76 |

Alexandria, Frosinone, Cremona and Turin are the first classified, respectively, with 123, 120 and 118 days of exceedance. Among the top ten cities there is also Milan, with 106 days in exceedance.

Another dangerous pollutant is PM_{2.5} (fraction of powders with diameter less than 2.5 microns), although few data are available regarding limit exceedance (25 mg/m³ as an annual average) being the monitoring mandatory since 2011. For cities monitored by Legambiente the values of PM_{2.5} are out of the norm in 50% of the cases. Once again the most polluted urban areas are in the Pianura Padana: Turin, Padua and Milan, with an average annual value between 33 and 35 mg/m³.

Other pollutants are nitrogen oxides, which in 24 out of the 83 cities monitored exceeded the annual average concentration limit of 40 mg/m^3 . Finally, especially in summer, the ozone has high concentrations in 44 out of the 78 cities monitored by Legambiente; once again the cities of Northern Italy occupy the first places.

These data cause concern: there is a clear need for energy sources alternative to fossil fuels that ensure limited level of pollutants production.

Following a research topic (creation of electrodes for alkaline cells) previously started in collaboration with prof. Yohannes Kiros of *KTH* (Royal Institute of Technology in Stockholm) and prof. Giovanni Zangari of *University of Virginia* (USA), this thesis investigates a system for hydrogen production, from which energy can be released by oxidation and H_2O generation. Hydrogen has many applications as, for instance, the production of electricity in fuel cells and as fuel in combustion engines and boilers (used alone or combined with other types of fuel). Hydrogen can contribute to reduce the levels of pollutants, as it will be explained in *Chapter 1* of this work.

There are various types of systems for hydrogen production. This research is focused on the electrolytic process, which is now considered less affordable compared to steam reforming or biomass pyrolysis, but allows H_2 production without greenhouse gas emissions when renewable energy sources are adopted.

The high production cost still prevents the spread of this "*energy carrier*". Many small size commercial electrolyzers are made with polymeric membranes containing noble metals such as platinum and palladium, and are not suitable for large scale production.

The goal of this work is the creation of a system that allows a considerable reduction of hydrogen cost production by alkaline electrolysis. To accomplish this, the problem is tackled under two aspects: efficient electrodes development and electrolytic system design.

Chapter 3 illustrates the development and efficiency evaluation of new electrodes, starting from recipes previously investigated by the research team, in order to improve their performance.

Measuring benches have been designed and developed, with control software implemented in Labview, in order to quantify the electrodes performances and to better control the experiments, as illustrated in *Chapter 4*.

A problem typically encountered in electrolysis is associated to the electrolytic cell, which could negatively affect the efficiency of the electrodes. Therefore different types of systems have been designed and tested, as shown in *Chapter 5*.

CAPITOLO 1

Il processo di combustione dell'idrogeno nei motori

1.1 PERCHÈ L'USO DELL'IDROGENO?

Attualmente circa il 76% del fabbisogno energetico mondiale è coperto dai combustibili fossili, le fonte rinnovabili coprono circa il 17% (10% biomasse, 7% idrico e altre fonti rinnovabili) e il nucleare il restante 7%.

Sostituire i combustibili fossili è necessario, ma difficile per i seguenti motivi:

- 1) gran parte delle tecnologie odierne è basata su macchine termiche che convertono energia chimica in energia meccanica;
- 2) gli aerei volano e le auto si muovono grazie a combustibili con elevato potere calorifico ($\sim 40\text{MJ/kg}$);
- 3) combustibili fossili solidi, liquidi e gassosi sono oggi portati, con efficienza e sicurezza, dai luoghi di produzione a quelli di consumo con una complessa e capillare rete di distribuzione;

4) i comparti nucleare e idroelettrico oggi producono energia elettrica ma non combustibile per i motori termici, essi non sarebbero in grado di provvedere energia per i trasporti e per buona parte dell'industria;

Un combustibile fossile ha il vantaggio di essere allo stesso tempo fonte primaria e vettore di energia, con una rete di distribuzione paragonabile per capillarità a quella dell'energia elettrica.

Occorre quindi affrontare separatamente la questione di un vettore d'energia equipollente ai combustibili fossili e quella di una fonte primaria d'energia con cui produrre il vettore.

Tale vettore dovrà soddisfare le seguenti caratteristiche:

- a) sostituire senza eccessive difficoltà i combustibili fossili nel trasporto;
- b) poter essere convertito in modi efficienti nelle forme di energia desiderate;
- c) poter essere prodotto e consumato con processi eco-compatibili; essere sicuro.

Il candidato preso in considerazione per questo scopo è l'idrogeno, il quale è caratterizzato dalle seguenti proprietà:

- a) è un combustibile con potere calorifico paragonabile a quello dei fossili, quindi potenzialmente capace di rispondere all'esigenza;
- b) gode della proprietà di poter essere consumato sia in un dispositivo (la cella a combustibile) che produce energia elettrica direttamente e con buona efficienza, sia in un motore termico;
- c) può essere prodotto e consumato con rilascio trascurabile di inquinanti;
- d) è ragionevolmente sicuro.

L'idrogeno sembra possa risolvere almeno una parte del problema della sostituzione dei combustibili fossili; purtroppo le problematiche relative alla produzione e allo stoccaggio di H₂ non sono state ancora risolte in modo adeguato.

Caratteristiche fisiche e chimiche

L'idrogeno (H_2) è un gas incolore, inodore e insapore, del tutto atossico. Il suo peso specifico in condizioni normali (pressione atmosferica e $0^\circ C$) è $0,0899 \text{ g/l}$, mentre l'idrogeno liquido ha un peso specifico di $70,99 \text{ g/l}$. Il punto di ebollizione è $-252,77^\circ C$. L'ossidazione dell'idrogeno rilascia energia, come si può vedere dalla Figura 1.1 .

Tra i combustibili l'idrogeno possiede la maggiore densità energetica per unità di massa (1kg di idrogeno contiene la stessa energia di 2.1kg di gas naturale o di 2.8kg di benzina) e la minore densità per unità di volume. In rapporto al volume, la densità energetica di idrogeno liquido è circa 1/4 di quella della benzina e circa 1/3 di quella del gas naturale.

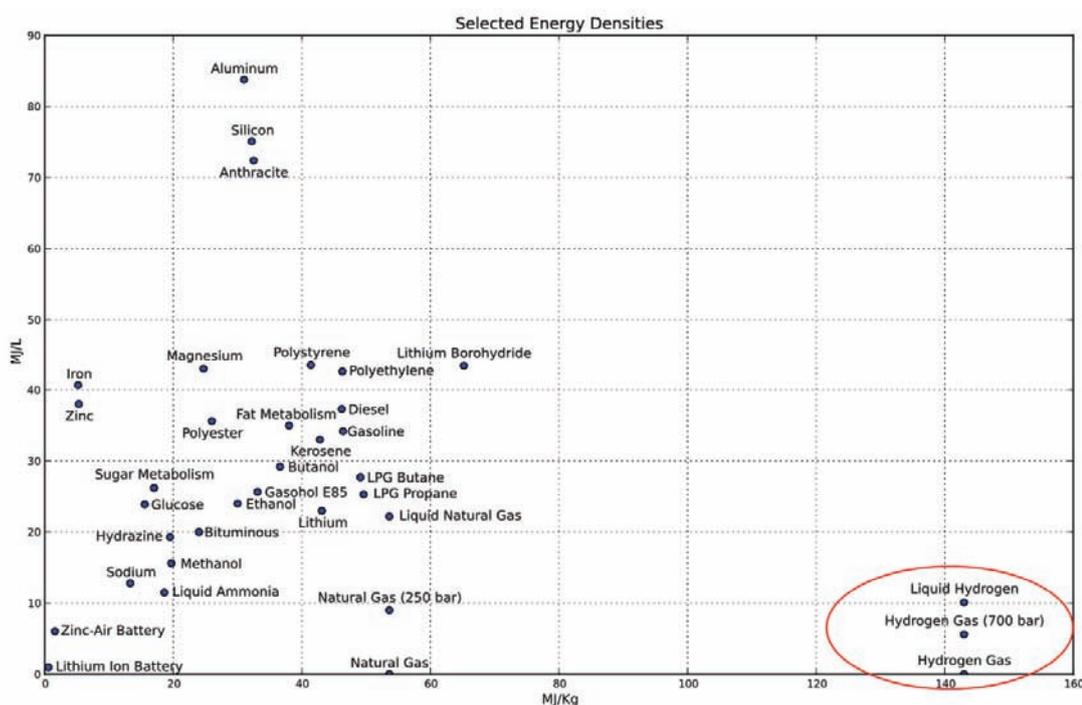


Figura 1.1 Densità di energia

(http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Energy_Density.PNG)

Un problema è dato dal fatto che l'idrogeno gassoso non si trova nella superficie terrestre. Va quindi prodotto, e non può essere considerato fonte energetica

ma vettore di energia, in quanto l'energia proveniente da altra fonte viene impiegata per produrre l'idrogeno, che poi viene trasportato e "bruciato" per rilasciare l'energia immagazzinata.

L'idrogeno è un combustibile "pulito" in quanto come prodotto della sua reazione con l'ossigeno abbiamo soltanto acqua; i suoi effetti inquinanti dipendono dal processo di produzione che può essere di varia natura. Per esempio la produzione tramite reforming (con l'utilizzo di gas metano di origine fossile) viene considerato "pulito" se nell'impianto di produzione c'è un sistema di recupero o cattura della CO₂ prodotta.

1.2 PRODUZIONE DI IDROGENO

Attualmente, la maggior parte di idrogeno viene prodotto a partire da fonti fossili, in particolare nell'industria chimica viene ottenuto come "co-prodotto" nei processi di produzione del polivinile di cloruro (PVC), che forniscono il 38% dell'idrogeno mondiale.

Per il futuro, dato il continuo aumento dello sviluppo energetico, è previsto un aumento della domanda di idrogeno. Ad incentivare l'uso di idrogeno sono anche i continui vincoli posti dalla legislazione ambientale che spingono verso la ricerca di fonti di energia "pulita".

I problemi però che incontra la produzione di idrogeno riguardano soprattutto i costi.

Ad oggi le principali tecnologie di produzione dell'idrogeno sono:

- Elettrolisi dell'acqua.
- Steam reforming del gas metano.
- Ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi.
- Gassificazione del carbone.
- Gassificazione e pirolisi delle biomasse.

Oltre ai problemi di produzione, si devono poi risolvere problemi relativi allo stoccaggio e al trasporto.

Elettrolisi dell'acqua

L'idrogeno può essere ottenuto tramite l'elettrolisi dell'acqua, ovvero un processo in cui attraverso il passaggio di corrente elettrica tra due elettrodi immersi in acqua (o soluzione acquosa) vengono scissi gli atomi di ossigeno e di idrogeno. La produzione di idrogeno per elettrolisi richiede l'impiego di energia elettrica in misura decrescente al crescere della temperatura del processo.

La produzione di grandi quantità è economicamente conveniente solo dove e quando è disponibile un surplus di energia elettrica (es. idroelettrico norvegese e canadese o energia nucleare nelle ore di "off peak").

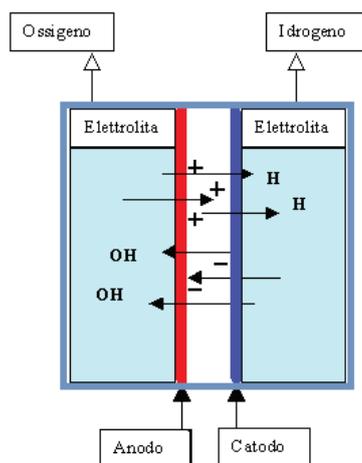


Figura 1.2 Schema di una cella elettrolitica

La decomposizione elettrolitica di acqua (H₂O) in idrogeno e ossigeno viene realizzata in celle elettrolitiche (elettrolizzatori) che come illustrato in figura 1.2 sono recipienti contenenti l'elettrolita, solitamente una soluzione acquosa alcalina (KOH) o acida (H₂SO₄), e divisi in due compartimenti da un diaframma microporoso in grado di far passare ioni e acqua ma non i gas prodotti.

Nell'elettrolita sono immersi due elettrodi, ovvero conduttori realizzati con metalli catalizzatori come zinco, ferro, cromo e nichel, collegati ad un generatore di

corrente elettrica continua. L'elettrodo collegato al polo positivo si chiama anodo, quello collegato al polo negativo si chiama catodo. Sotto l'azione del campo elettrico generato dagli elettrodi, gli ioni presenti nell'elettrolita migrano: quelli di carica positiva (cationi) verso il catodo, quelli di carica negativa (anioni) verso l'anodo. Giunti a contatto con il catodo, i cationi acquistano elettroni e formano specie neutre. Gli anioni, giunti a contatto con l'anodo, cedono elettroni (cioè si ossidano) formando analogamente specie neutre. L'idrogeno (H_2) si accumula quindi dalla parte del catodo e l'ossigeno (O_2) da quella dell'anodo.

L'elettrolisi è il metodo più comune per la produzione di idrogeno anche se incontra notevoli ostacoli per la quantità limitata di idrogeno prodotta e per i costi, ancora troppo elevati. Attualmente solo il 4% della produzione mondiale di idrogeno avviene per elettrolisi dell'acqua e solo per soddisfare le limitate richieste di idrogeno estremamente puro.

Molti progetti di ricerca mirano a migliorare le prestazioni degli elettrolizzatori aumentando efficienza e densità di corrente e riducendo i costi di manifattura ed esercizio.

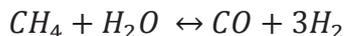
Anche se apparentemente l'idrogeno da elettrolisi non è competitivo con quello prodotto da reforming, tuttavia gode del vantaggio di prestarsi a produzioni diffuse in impianti piccoli/medi collocati in prossimità dei luoghi di consumo dove si ha disponibilità di energia elettrica da fonti rinnovabili.

Steam reforming del gas metano (SMR)

Lo steam reforming del metano è un processo ben sviluppato ed altamente commercializzato attraverso il quale si produce circa il 48% dell'idrogeno mondiale. Tale metodo può essere inoltre applicato anche ad altri idrocarburi come l'etano. Non vanno utilizzati idrocarburi più pesanti perché potrebbero contenere impurità.

Lo Steam Reforming implica la reazione di metano e vapore in presenza di catalizzatori (principalmente nickel). Tale processo, su scala industriale, richiede una temperatura operativa di circa 800 °C ed una pressione di 2.5 MPa.

La prima fase consiste nella decomposizione di metano e H₂O in idrogeno e monossido di carbonio.



Nella seconda fase, chiamata "shift reaction", il monossido di carbonio e l'acqua si trasformano in biossido di carbonio e idrogeno.



La prima reazione è fortemente endotermica (consuma calore), la seconda reazione è leggermente esotermica (produce calore).

Il contenuto energetico dell'idrogeno prodotto è più elevato di quello del metano utilizzato ma la quantità d'energia richiesta per il funzionamento degli impianti fa scendere il rendimento del processo industriale a circa il 70%.

Il costo del gas naturale incide fortemente sul prezzo finale dell'idrogeno e secondo alcune analisi costituisce il 52%-68% del costo totale per impianti di grosse dimensioni, e circa del 40% per impianti di dimensioni minori.

I costi dello SMR sono notevolmente inferiori a quelli dell'elettrolisi e competitivi con quelli delle altre tecnologie. Alcuni ricercatori sostengono che la tecnologia SMR può essere conveniente, se combinata con l'alimentazione di autoveicoli, per l'applicazione su celle a combustibile prodotte su scala ridotta.

L'Italia produce 9 milioni di tonnellate di idrogeno all'anno, per lo più con steam reforming di gas naturale. La produzione di ammoniaca a livello mondiale, che utilizzano l'idrogeno derivato da steam reforming, è stato 109 milioni di tonnellate nel 2004.

Lo schema di un tipico impianto SMR è presentato in figura 1.3 dove sono evidenti gli scambiatori per recupero di calore e moduli di purificazione dei gas.

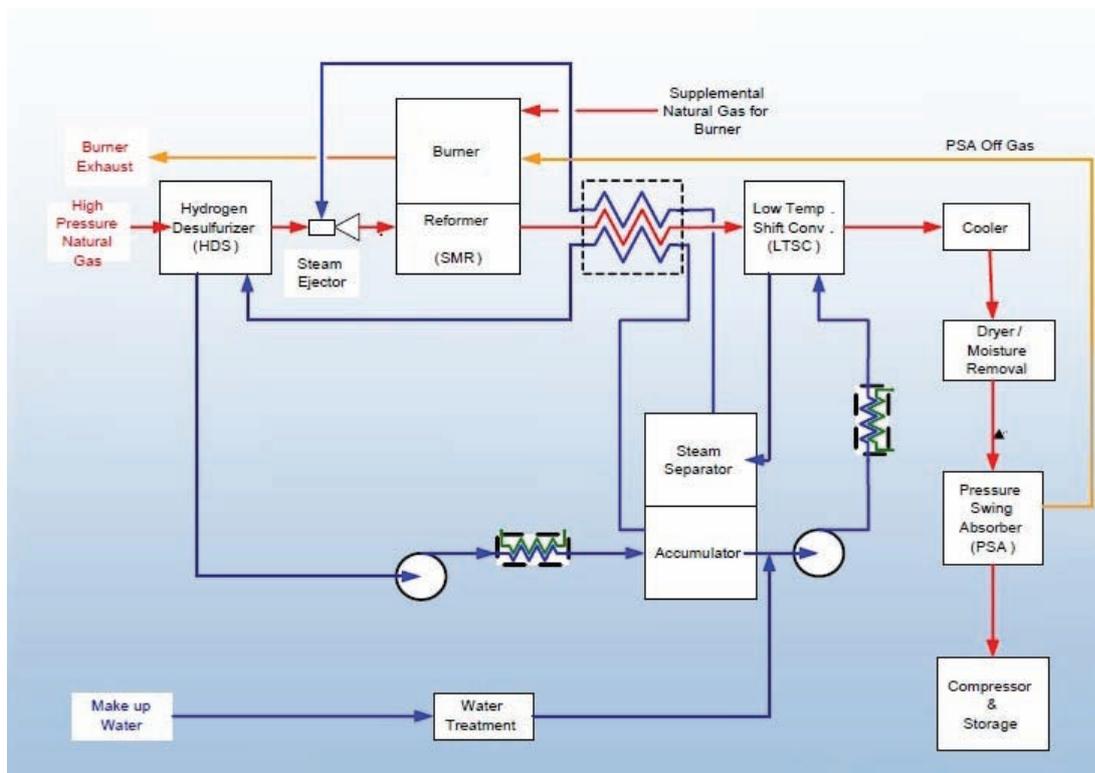


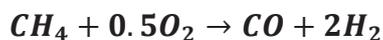
Figura 1.3 Schema del processo di produzione di idrogeno per reforming del gas naturale. <http://www.nrel.gov/docs/fy07osti/41541.pdf>

La ricerca mira a migliorare il tradizionale impianto SMR aumentandone l'efficienza e riducendone le emissioni. Il Sorbtion Enhanced Reforming (SER) comporta la produzione di idrogeno a temperatura minore di 800°C. Abbinata alla rimozione selettiva dell'anidride carbonica rilasciata dalla shift reaction. Il vantaggio principale del SER, consiste nell'ottenere direttamente flussi separati, di idrogeno e di CO₂ senza ricorrere a costosi sistemi di purificazione.

Ossidazione parziale non catalitica di idrocarburi

Alcuni idrocarburi pesanti (per esempio residui di oli pesanti dell'industria petrolchimica) vengono parzialmente ossidati a 1300-1500°C in presenza di acqua con rilascio di CO e H₂. Con idonee quantità di ossigeno e di vapore acqueo, la gassificazione potrebbe avvenire senza energia fornita dall'esterno.

Un esempio di reazione di ossidazione parziale è la seguente:



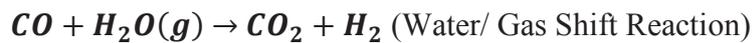
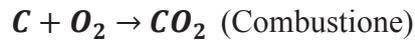
L'efficienza complessiva del processo (50%) è minore di quella ottenuta dalla tecnologia SMR (65%-75%) ed è necessario ossigeno puro. Il metodo dell'ossidazione parziale funziona anche con il carbone. Oggi il carbone finemente tritato viene miscelato con acqua per ottenere una sospensione con un contenuto solido del 50-70%. Tramite una reazione controllata tra combustibile e ossigeno, si ottiene CO, H₂, CO₂ e molto calore. La produzione tramite reforming convenzionale, o ossidazione parziale di gas naturale, petrolio o carbone, è quindi poco consigliabile dal punto di vista ambientale, perché non riduce le emissioni di CO₂. I reformer per l'ossidazione parziale utilizzano in genere solo combustibili liquidi. Inoltre i costi per la produzione di idrogeno tramite combustibili pesanti sono sensibilmente più alti, a parità di materia impiegata, di quelli relativi all'utilizzo di gas di cokeria. Questo è dovuto alla necessità di sostenere il trattamento e la rimozione delle impurità derivanti dal processo. Nel caso dell'utilizzo di gas di cokeria è perciò possibile realizzare economie di scala che si riflettono in una notevole riduzione del prezzo finale dell'idrogeno.

Gassificazione del carbone

La gassificazione può essere definita come la conversione termochimica di un combustibile solido o liquido in un gas, realizzata mediante la presenza di un agente gassificante e altri reagenti (aria/ossigeno e/o acqua/vapore) e conducendolo ad una sua parziale combustione. Il processo nel complesso è formato essenzialmente da tre fasi: una prima esotermica di combustione, una seconda di pirolisi ed infine la conversione del carbonio in gas (CO, H₂, CH₄; gassificazione propriamente detta).

La produzione di idrogeno mediante gassificazione del carbone è una tecnologia che trova numerose applicazioni commerciali, ma è competitiva con la tecnologia SMR solo dove il costo del gas naturale è molto elevato.

Le principali reazioni che avvengono durante la gassificazione sono:



La gassificazione si differenzia dalla combustione diretta per il minor rapporto aria/combustibile (sotto il valore stechiometrico) che impedisce una ossidazione completa del combustibile.

Il prodotto che si ottiene da questo processo è il cosiddetto *syngas*, composto principalmente da idrogeno e monossido di carbonio utilizzabile in centrali termoelettriche.

L'efficienza di queste centrali può essere molto elevata e raggiungere il 50%. Ciò che rende questa tecnologia appetibile è che si presta alla cattura della CO₂ nelle cosiddette centrali a carbone a "emissioni zero".

I gassificatori producono altre sostanze inquinanti (principalmente ceneri, ossidi di zolfo e ossidi di azoto) che devono essere eliminate dal gas prodotto. La gassificazione offre però anche dei vantaggi: (i) si ha un minor impatto ambientale rispetto alla combustione diretta del combustibile; (ii) la depurazione degli effluenti risulta essere più semplice; (iii) il gas di sintesi, con eventuale opportuna purificazione, può essere impiegato in modo più efficiente e flessibile rispetto ad un combustibile solido. Esistono due tipi di sistemi per la separazione delle impurità: sistemi a caldo e sistemi a freddo. La tecnologia di separazione a freddo è sfruttata commercialmente e sperimentata da diversi anni mentre i sistemi a caldo sono ancora in fase di sviluppo.

La ripulitura dei gassificatori comporta anche una serie di operazioni in base alla diversa natura dei residui con una perdita di efficienza, affidabilità e un aumento

rilevante dei costi, (costi finanziari e di gestione, manutenzione e smaltimento dei rifiuti solidi) Rispetto allo SMR i costi sono leggermente più elevati allo stato attuale e non è stato ancora possibile realizzare grandi economie di scala.

La presenza di numerose riserve in diverse parti del mondo fa del carbone il possibile sostituto di gas naturale ed oli come materia prima per la produzione di idrogeno. È quindi possibile trasformare anche il carbone in un combustibile pulito e quasi ad "emissioni zero". Ed è proprio questa sua caratteristica che rende questa tecnologia molto appetibile in quanto promettente in termini di impatto ambientale, ne è un esempio il progetto statunitense *FutureGen*¹.

Gassificazione e pirolisi delle biomasse

La **gassificazione** è un processo chimico-fisico complesso mediante il quale si trasforma un combustibile solido (legno, scarti agricoli, rifiuti) in un combustibile gassoso. Il processo si realizza in 3 fasi:

1. Una prima fase di essiccazione in cui si ottiene la disidratazione del materiale, il tasso di umidità del materiale organico deve infatti essere portato ai limiti consentiti dai gassificatori (solitamente il 20%) ;
2. Una seconda fase di pirolisi in cui si ottiene una parziale “distillazione” del legno;
3. Una terza fase di gassificazione in cui i prodotti della pirolisi reagiscono con l’agente gassificante dando origine a vari prodotti di cui alcuni compatibili.

Il processo consiste nell'ossidazione incompleta (a causa dell'assenza o della carenza di ossigeno), di una sostanza in ambiente ad elevata temperatura (900÷1000°C). Il prodotto risultante è un gas combustibile (detto syngas)

¹ *FutureGen* è un progetto per la realizzazione di una centrale elettrica alimentata a carbone. In collaborazione con il Dipartimento Americano dell’Energia (DOE) ha l’obiettivo di “recuperare” una centrale elettrica in Meredosia (Illinois) utilizzando la tecnologia di ossi-combustione e con cattura di circa 1,3 milioni di tonnellate di CO₂ in 100 anni. Con una rete di tubazione la CO₂ verrà trasportata e immagazzinata nel sottosuolo in un sito di stoccaggio situato vicino all’impianto, che comprenderà anche un centro per visitatori, di ricerca e di formazione.

caratterizzato da un potere calorifico inferiore variabile (valori attorno a 10.000 kJ/Nm³).

I vantaggi della gassificazione rispetto alla più tradizionale combustione possono essere così riassunti:

- elevato rendimento di generazione elettrica, anche su piccola scala;
- buone prospettive di utilizzo in impianti di teleriscaldamento;
- emissioni contenute.

I costituenti principali delle biomasse sono idrogeno, ossigeno, carbonio e azoto. Quest'ultimo, insieme a quello eventualmente presente nel gassificatore, può dare origine a ossidi di azoto (NO_x). Vi sono poi anche composti inorganici quali HCN e NH₃. Le ceneri a fine processo, a differenza dei combustibili fossili tradizionali, presentano solo tracce di composti solforati ma maggiore contenuto di ossidi metallici (Si, Ca, Mg, Zn). Una parte dei composti che formano le ceneri è vaporizzata durante la combustione e parzialmente ricondensata; nel gas restano le ceneri volatili che devono essere intercettate e abbattute. Il problema principale è rappresentato dagli idrocarburi pesanti derivati dalla fase di pirolisi della biomassa (benzene e derivati, idrocarburi poliaromatici,...). Se questi composti organici condensano sulle pareti di raffreddamento possono creare problemi di occlusione di valvole e filtri. Per evitare ciò si sottopone a cracking la corrente di gas, facendole lambire un letto di catalisi composto da elementi quali la dolomite o la calcite. Questo processo avviene a temperature comprese tra i 460°C e 480°C e a pressione atmosferica.

I gassificatori possono essere a letto fisso o a letto fluido (bollente o circolante). In particolare si distinguono in:

- a letto fisso controcorrente (LFCC);
- a letto fisso equicorrente (LFEC);
- a letto fluido (LF);
- a letto fluido ricircolatorio (LFR).

Un sistema di gassificazione completo quindi comprende: gassificatore, ciclone di abbattimento delle polveri, sistema di raffreddamento del gas, sistema di lavaggio (cleaning) del gas, sistema di separazione delle condense e un sistema di depolverazione finale.

Un'altra applicazione della gassificazione è rappresentata dagli impianti IGCC (Integrated gasification and combined cycle), massima espressione del concetto biomass-to-electricity. I cicli IGCC, a fronte di una maggiore complessità impiantistica, consentono di raggiungere rendimenti di generazione elettrica dell'ordine del 30 - 35%, anche nel caso delle biomasse. Inoltre, tecnologie innovative in grado di abbinare i cicli combinati con le celle a combustibile, consentono di raggiungere valori di rendimento superiori al 50% anche su piccola scala (5 -10 MW elettrici).

Si denomina **pirolisi** la decomposizione per via termica di materiali organici in assenza di ossigeno (tranne quello eventualmente già presente nel combustibile), con la finalità di produrre idrocarburi solidi (char), liquidi (tar) o gassosi. A seconda della rapidità del processo è possibile spostare il risultato della reazione verso le frazioni più leggere (liquidi e gas: pirolisi veloce) o pesanti (char e liquidi: pirolisi lenta). In particolare per alte temperature (sopra i 650°C) e alti tempi di residenza si produrrà maggiormente gas, mentre per basse temperature (intorno a 500 °C con un massimo di 650°C) e velocità elevate (tempi di permanenza inferiori ad 1 secondo) saranno maggiormente presenti frazioni liquide e solide. Uno dei maggiori problemi legati alla produzione di energia basata sui prodotti della pirolisi è la qualità dei medesimi. Spesso, infatti, tale qualità non risulta essere adeguata per le applicazioni con turbine a gas e motori diesel. È inoltre difficile prevedere la composizione dei prodotti ottenuti da biomasse ligno-cellulosiche poiché la frazione di carbonio solido contiene materiali inorganici (ceneri), solidi organici non convertiti e carbonio residuo; la frazione liquida contiene sostanze organiche aventi più basso peso molecolare medio; per biomasse contenenti molta cellulosa si ritrovano tra i prodotti composti acidi, alcoli, chetoni e composti fenolici, mentre per quanto riguarda la

composizione del gas solitamente si trova CO₂, CO, CH₄, H₂, etano, etilene e vapore acqueo. Inoltre la frazione acquosa del bio-olio ottenuto in questo modo può essere convertita cataliticamente in uno steam reformer.

1.3 LA COMBUSTIONE DELL'IDROGENO

L'idrogeno può essere utilizzato tramite combustione interna oppure tramite l'uso in fuel cell. Per quanto riguarda la valutazione dell'utilizzo "più efficiente" vanno considerati vari fattori tra cui l'uso di energia necessario per la produzione, le emissioni di sostanze inquinanti, il costo, la praticità e la accettabilità del sistema da parte del consumatore.

Da uno studio condotto da Shelef e Kukkonen² emerge che, rispetto ad una macchina a gas, un veicolo che utilizza l'idrogeno con fuel cell diminuisce l'energia primaria sfruttata ma ha praticamente emissioni inquinanti nulle, mentre un veicolo che utilizza idrogeno con combustione interna aumenta di molto l'energia primaria utilizzata ma anche le emissioni inquinanti. Da uno studio condotto dall'Argonne National Laboratory³ è stato previsto che entro il 2045 le macchine a combustione interna dell'idrogeno consumeranno solo il 9% in più di idrogeno rispetto a quelle a fuel cell. Sicuramente i vantaggi di un motore a combustione interna sono il minor costo di realizzazione e la possibilità di avere un combustibile meno puro rispetto a una fuel cell.

Un'altra soluzione possibile è utilizzare auto ibride idrogeno-metano o anche a idrometano. Tale soluzione risolverebbe il problema dell'autonomia del carburante, in quanto il problema dello stoccaggio di H₂ non è risolto.

² Shelef M.Kukkonen CA. Prospects of hydrogen-fueled vehicles. Prog Energy Combust Sci 1994;20:139-48

³ A. Delorme, A. Rousseau, P. Sharer, S. Pagerit, T. Wallner. Evolution of hydrogen fueled vehicles compared to conventional vehicles from 2010 to 2045. SAE Paper No. 2009-01-1008 (2009)

Combustione interna

Proprietà chimico-fisiche

Nella *Tabella 1.1* vengono riportati i valori delle proprietà fisico-chimiche dell'idrogeno comparate a quelle di metano e benzina. Si può notare che l'idrogeno ha un'alta diffusività, in quanto è composto da una molecola molto leggera, e un ampio intervallo di infiammabilità rispetto a metano e benzina. Questo secondo aspetto lo rende adatto ad essere utilizzato con differenti proporzioni di combustibile/comburente (O_2/H_2). Si deve considerare che il limite inferiore di tali proporzioni si alza con l'aumentare della pressione.

Tabella 1.1 Confronto proprietà idrogeno, metano e benzina
(dati raccolti a 300K e 1 atm)

| Proprietà | Idrogeno H₂ | Metano CH₄ | Benzina C₈H₁₈ |
|---|-------------------------------|------------------------------|--|
| Peso molecolare (g/mol) | 2.016 | 16.043 | 114.236 |
| Densità (kg/mol) | 0.08 | 0.65 | 692 |
| Diffusività massica in aria (cm ² /s) | 0.61 | 0.16 | 0.07 |
| Energia minima di accensione (mJ) | 0.02 | 0.28 | 0.28 |
| Minima distanza di spegnimento (mm) | 0.64 | 2.03 | 3.5 |
| Limiti di infiammabilità in aria (vol%) | 4 – 75 | 5 – 15 | 1.1 – 6 |
| Limite di infiammabilità (λ) ⁴ | 10 – 0.14 | 2 – 0.6 | 1.51 – 0.26 |
| Potere calorifico inferiore (MJ/kg) | 120 | 50 | 44.3 |
| Potere calorifico superiore (MJ/Kg) | 142 | 55.5 | 47.8 |
| Rapporto stechiometrico aria/combustibile (kg/kg) | 34.2 | 17.1 | 15.0 |
| Rapporto stechiometrico aria/combustibile (kmol/kmol) | 2.387 | 9.547 | 59.666 |

⁴ Limite di infiammabilità λ = concentrazioni massima e minima liquido infiammabile rispetto alla quantità di aria presente

In particolare il limite inferiore di infiammabilità riportato è di 10λ , con il 4% di H_2 e il 96% di O_2 . In questa proporzione il gas brucia ma non in modo “completo”; per questo motivo questo valore di miscela non andrebbe bene per un motore a combustione interna e va quindi “aggiustato” alzando la quantità di idrogeno in modo da favorire la combustione completa del gas.

Il potere calorifico inferiore e superiore dell'idrogeno sono molto più alti rispetto a quelli degli altri combustibili e l'unico prodotto della combustione di una miscela idrogeno-ossigeno è acqua (H_2O)

Nella Tabella 1.2 vengono riportate le proprietà delle miscele aria/combustibile; in particolare si riporta la miscela idrogeno/aria al valore stechiometrico e a quello di miscela magra, e le miscele aria/metano e aria/benzina ai valori stechiometrici.

La grande frazione di volume occupato dall'idrogeno ha conseguenze sulla densità di potenza del motore ottenibile; combinato poi con l'ampio intervallo del limite di infiammabilità ha effetti importanti anche sulla composizione della miscela come ad esempio la viscosità cinematica e la conduttività termica. Un rapporto maggiore di calore specifico comporta un lavoro maggiore di compressione. Tuttavia nei motori attuali il lavoro di compressione, in particolare per i motori a iniezione diretta, dipende molto dalla strategia di iniezione utilizzata. Il tempo di iniezione e la durata sono i fattori dominanti, si è visto infatti che con una strategia ottimizzata di questi parametri può apportare un miglioramento anche del 4% sull'efficienza del motore stesso. L'efficienza di accensione è quindi influenzata dal rapporto di compressione e dal tempo di accensione, ma non meno importante è anche la temperatura di auto-accensione del gas, che deve essere tenuta costantemente sotto controllo al fine di evitare ritorni di fiamma. Come si vede in Tabella 1.2 la velocità di fiamma laminare è molto più alta per la miscela idrogeno/aria rispetto agli altri combustibili; questa velocità può essere ridotta con l'uso di miscele più magre ($\lambda = 4$, $\phi = 0.25$). Miscele stechiometriche di idrogeno/aria oltre ad avere alte velocità di combustione sono caratterizzate anche da temperature adiabatiche di fiamma elevate,

il che favorisce la formazione di NO_x e per questo motivo devono essere tenute più basse possibile.

Tabella 1.2 Proprietà miscele aria/combustibile

(dati raccolti a 300K e 1 atm)

| Proprietà | H ₂ - aria | H ₂ - aria | CH ₄ - aria | C ₈ H ₁₈ - aria |
|---|-----------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------------------|
| | $\lambda = 1$ | $\lambda = 1$ | $\lambda = 1$ | $\lambda = 1$ |
| Frazione in volume di carburante (%) | 29.5 | 9.5 | 9.5 | 1.65 |
| Densità della miscela (kg/m ³) | 0.850 | 1.068 | 1.123 | 1.229 |
| Viscosità cinematica (mm ² /s) | 21.6 | 17.4 | 16 | 15.2 |
| Temperatura di autoaccensione (K) | 858 | >858 | 813 | 690 |
| Temperatura di fiamma adiabatica (K) | 2390 | 1061 | 2226 | 2276 |
| Conduktività termica (10 ⁻² W/mK) | 4.97 | 3.17 | 2.42 | 2.36 |
| Diffusività termica (mm ² /s) | 42.1 | 26.8 | 20.1 | 18.3 |
| Rapporto del calore specifico | 1.401 | 1.400 | 1.354 | 1.389 |
| Velocità del suono (m/s) | 408.6 | 364.3 | 353.9 | 334.0 |
| Rapporto aria-carburante (kg/kg) | 34.2 | 136.6 | 17.1 | 15.1 |
| Rapporto molare tra prima e dopo la combustione | 0.86 | 0.95 | 1.01 | 1.07 |
| Velocità di combustione laminare a ~360K (cm/s) | 290 | 12 | 48 | 45 |
| Contenuto di energia gravimetrica (kJ/kg) | 3758 | 959 | 3028 | 3013 |
| Contenuto volumetrico di energia (kJ/m ³) | 3189 | 1024 | 3041 | 3704 |

Velocità di combustione laminare

La velocità laminare di combustione dipende da proprietà chimico fisiche quali: pressione, temperatura, rapporto della miscela e concentrazione del diluente.

Molto spesso si presenta una discontinuità del fronte di fiamma. Questa ha implicazioni molto importanti nel processo di combustione dell'idrogeno. Le cause di queste instabilità possono essere:

- discontinuità di densità del gas (chiamata anche Darrieus-Landau instability)
- effetti gravitazionali (chiamata anche Rayleigh-Taylor instability) che si verifica quando un flusso meno denso si presenta sotto un flusso più denso
- diversa diffusività dei gas presenti, in particolare ci possono essere tre tipi di diffusività:
 - Diffusività termica dell'incombusto D_T
 - Diffusività massica del reagente mancante ($D_{M,lim}$)
 - Diffusività massica del reagente in eccesso ($D_{M,exc}$)

Il numero di Lewis (Le) del reagente mancante è definito come il rapporto tra la diffusività termica dell'incombusto e la diffusività massica del reagente mancante.

$$Le = \frac{D_T}{D_{M,lim}}$$

Se $Le > 1$ si genera inizialmente una fiamma rugosa, le sporgenze diminuiscono e aumentano le depressioni. I gas incombusti perdono calore più velocemente di quanto i reagenti possano compensarlo. Le parti che recedono in gas combusti al contrario aumentano la loro temperatura più velocemente e prima di esaurire i reagenti. Questo causa un rallentamento della velocità delle "creste" della fiamma, aumenta quella delle "depressioni" e contrasta così la rugosità della fiamma promuovendo una fiamma liscia. Questa miscela viene quindi chiamata termo-diffusivamente stabile. Quando invece $Le < 1$ la perturbazione è molto più amplificata e la fiamma presenta un comportamento instabile. Entrambi i meccanismi (sia $Le > 1$ che $Le < 1$) implicano una diffusività disomogenea che viene chiamata diffusività differenziale instabile.

In realtà entrambi questi meccanismi sono presenti simultaneamente, in quanto i disturbi di un fronte di fiamma lo portano a deviare da uno stato all'altro. Questo comportamento può essere descritto con il parametro di allungamento di fiamma α che è definito come la velocità di cambio normalizzato su un'area infinitesimale della superficie di fiamma.

$$\alpha = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt}$$

L'effetto combinato del meccanismo di instabilità dipende dalla velocità di allungamento. In condizioni normali (temperatura circa di 300K e pressione di 1atm) a causa dell'alta diffusività massica dell'idrogeno una miscela magra o stechiometrica sarà diffusivamente instabile per entrambi i numeri di Lewis. La fiamma inizialmente è liscia ma molto rapidamente evolve in una fiamma frammentata.

In condizioni macchina (temperature sopra i 550K e pressione sopra le 25atm) gli effetti di allungamento e instabilità si rafforzano e lo spessore di fiamma diminuisce. La velocità di fiamma cresce più velocemente e proporzionalmente alla velocità di allungamento di fiamma.

Sono stati fatti dei modelli basati su miscele stechiometriche, ma mancano i dati sperimentali sulla combustione laminare della miscela aria-idrogeno, soprattutto in condizioni macchina (alte temperature e pressioni), di conseguenza i modelli non sono stati ancora validati.

Velocità di combustione turbolenta

La velocità di combustione turbolenta è un parametro utile per calcolare la velocità di combustione massica in un motore a idrogeno. A differenza della velocità laminare, questa non dipende soltanto dalle proprietà della miscela ma anche dal flusso, dalla geometria e dall'evoluzione della fiamma.

Le misure e le simulazioni mostrano che la fiamma a velocità turbolenta presenta effetti di instabilità. Gli effetti degli allungamenti locali però possono

diminuire con l'aumento della pressione, una fiamma ad alta pressione mostra anche un aumento di instabilità.

A causa dell'alta diffusività dell'idrogeno, anche la miscela aria-idrogeno presenta effetti molto pronunciati di diffusività. Per questo nel processo di combustione queste miscele mostrano un incremento delle velocità di combustione turbolenta che causano effetti di instabilità.

Modello di combustione regolare

La combustione regolare in un motore inizia con una scintilla di accensione dopo di cui si sviluppa una fiamma turbolenta che si propaga nella camera di combustione. Se si ipotizza un'efficienza teorica, senza perdite nel motore, le uniche perdite sono dovute a una combustione incompleta, e possono essere misurate nei fumi di scarto.

I dati di molti lavori scientifici recenti sono stati raccolti in condizioni "standard" per un motore che lavora alla velocità di 2000RPM, a una pressione media effettiva di 6 bar, con la pressione di iniezione dell'idrogeno di 150bar. Dalle misure effettuate su un motore a gas e uno a idrogeno risulta che l'efficienza effettiva del motore a gas, dove i gas incombusti sono stati misurati pari a circa poco più dell'1%, è più bassa di quello a idrogeno, in cui i gas incombusti sono meno dello 0.5%. Questo è dovuto al fatto che per il motore a idrogeno si utilizza una miscela magra.

La combustione avviene in modo più completo per l'idrogeno poiché la velocità di fiamma è alta e la distanza di spegnimento è più bassa. Questo unito alla velocità di fiamma è anche il motivo dell'aumento delle perdite di calore alle pareti rispetto a un motore a gas. Le perdite durante gli scambi di gas di idrogeno inoltre sono significativamente minori rispetto al motore a gas.

1.4 IL MOTORE A COMBUSTIONE INTERNA

Un motore progettato per la combustione dell'idrogeno deve rispettare alcune caratteristiche specifiche per prevenire anomalie di funzionamento. Nello specifico vengono di seguito analizzati tutti i principali componenti del motore

Candele. Si devono utilizzare candele a freddo per evitare di superare la temperatura di autoaccensione dell'idrogeno che causerebbe ritorni di fiamma.

Sistema di accensione. Per evitare accensioni non controllate dovute a energia residua il sistema di accensione deve avere una buona messa a terra. Un'altra soluzione è quella di usare una bobina di accensione con la quale generare la scarica elettrica sulla candela tramite l'innalzamento della tensione.

Sistema di iniezione. Un buon sistema di iniezione sincronizzato è fondamentale. Si deve stabilire la portata e programmare di conseguenza il tempo di iniezione così come il tempo di raffreddamento ad aria nella fase iniziale della corsa del pistone in modo da non lasciare residui di idrogeno quando le valvole vengono chiuse. Una buona sincronizzazione permette anche di diminuire le perdite di carburante incombusto.

Punti caldi. Si deve evitare o per lo meno minimizzare la formazione di punti caldi in quanto pericolosi per la formazione di ritorni di fiamma o accensioni di carburante sulla superficie della camera di combustione. È possibile fare ciò tramite l'uso di valvole di lavaggio che abbassano la temperatura dei gas residui.

Fasce e volume della camera di combustione. La superficie di apertura dei pistoni va ridotta per evitare propagazioni di fiamma sulla superficie del pistone, anche se ciò fa aumentare un po' la temperatura della testa del pistone.

Sede delle valvole e iniettori. Devono essere realizzati con materiali scelti accuratamente in quanto l'idrogeno è un gas poco lubrificato e quindi poco "scorrevole", e di questo bisogna tenerne sicuramente conto anche nella progettazione strutturale sia delle valvole che degli iniettori.

Lubrificazione. Si deve scegliere un sistema di lubrificazione compatibile con l'aumento della concentrazione di acqua nel carter. I report delle certificazioni

TÜV⁵ riportano due possibili opzioni: l'uso di un olio demulsificante⁶ oppure l'uso di un olio sintetico che va in soluzione con l'acqua. Deve essere un olio senza ceneri per evitare depositi che causerebbero punti caldi nella camera di combustione. La soluzione migliore sarebbe quella di sviluppare un olio sintetico specifico per l'idrogeno, non ancora disponibile in commercio.

Sistema di ventilazione del carter. Per ragioni di sicurezza si deve montare sul motore un sistema di ventilazione forzata del carter in modo da rendere la concentrazione di H₂ inferiore a quella di infiammabilità. La differenza di pressione tra il carter e il collettore di aspirazione è assente, e per questo non può essere usata come forzante (o forza trainante) per la ventilazione del carter. Si può risolvere questo sistema inserendo un venturi nella presa d'aria. Con questo sistema si può ridurre la concentrazione di idrogeno residuo a meno dell'1%.

Rapporto di compressione. Il rapporto di compressione ottimo va scelto il più alto possibile per incrementare l'efficienza tenendo conto dei limiti dati da perdite di calore o combustioni anomale (come ad esempio accensioni sulla superficie). Per l'idrogeno il rapporto di compressione usato va da 7.5:1⁷ a 14.5:1⁸

Turbolenza nel cilindro. A causa dell'alta velocità di fiamma si crea turbolenza nella camera di combustione che può essere sfruttata per incrementare l'efficienza cercando di evitare innalzamenti del rapporto di compressione a combustione stechiometrica.

Elettrovalvole. Un motore a idrogeno dovrebbe lavorare con le valvole aperte per il maggior tempo possibile a carico basso in modo da mantenere la combustione più stabile e limitare le perdite di incombusto. Con un carico medio-alto è necessaria

⁵ Project Coordinator Motor Vehicles and Road Transport. TÜV Rheinland e.V. for the Federal Ministry for Research and Technology, Alternative energy sources for road transport – hydrogen drive test. Tech. rep., TÜV Rheinland(1990)

⁶ La demulsività è la capacità di un fluido di ridurre od eliminare le emulsioni con acqua separandola rapidamente. Le emulsioni possono aumentare la viscosità, causare cavitazione delle pompe per la maggior tensione di vapore dell'acqua, ridurre il potere lubrificante e la resistenza alla corrosione.

⁷ Prumm W., Hydrogen engines for city buses. Proceedings 1st international symposium on hydrogen internal combustion engines, pp 1-11 (Graz, Austria, 2006)

⁸ Tang X, Stockhausen WF, Kabat DM, Natkin RJ, Heffel JW. Ford P2000 hydrogen engine dynamometer development, SAE Paper No. 2002-01-0242 (2002)

un'elettrovalvola per il controllo del carico al fine di evitare la formazione di NO_x. Questo può essere realizzato solo tramite un controllo elettronico della valvola.

Materiale. Gli effetti dell'idrogeno sulle proprietà meccaniche di acciaio e ferro sono conosciute: l'effetto dominante è una perdita di duttilità e la frattura da sollecitazione. Questo infragilimento può essere classificato in tre diverse tipologie⁹:

1. *Infragilimento da reazione con idrogeno*: in quanto sulla superficie si generano reazioni chimiche che portano alla formazione di idruri;
2. *Infragilimento ambientale*: avvengono in atmosfera contenente idrogeno tramite l'assorbimento di idrogeno molecolare sulla superficie e in seguito alla dissociazione in forma atomica e la sua diffusione all'interno del reticolo del metallo;
3. *Infragilimento intrinseco da idrogeno*: è causato dall'idrogeno che è penetrato nel reticolo del metallo durante la fase di lavorazione o di produzione.

L'infragilimento di tipo ambientale è il fattore chiave di limitazione per la scelta del materiale con cui realizzare sia il sistema di stoccaggio sia quello delle parti del motore in cui avviene la combustione. Molti studi sulla sensitività degli acciai comuni e inossidabili hanno mostrato una degradazione del materiale a causa della presenza di idrogeno¹⁰. Materiali che invece possono essere usati per applicazioni con presenza di idrogeno sono: ottone, rame in lega, alluminio puro o in leghe e leghe di rame e berillio. Invece Nichel e leghe con presenza di molto nichel, così come titanio o leghe con lo stesso sono conosciuti come molto sensibili a infragilimento per la presenza di idrogeno. Per quanto riguarda gli acciai, molto dipende dalla composizione chimica, dal trattamento termico e/o meccanico, dalle impurità presenti e dalla resistenza meccanica¹¹. Effetti negativi dovuti a

⁹ Tiwari GP, Bose A, Chakravartty JK, Wadekar SL, Totlani MK, Arya RN. A study of internal hydrogen embrittlement of steels. Mater Sci Eng 2000;A286:269-81.

¹⁰ E. Herms, JM. Olive, M. Puiggali. Hydrogen embrittlement of 316L type stainless steel. Mater Sci Eng 1999; A272:279-83.

V. Madina, I. Azkarate. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: hydrogen embrittlement of titanium alloys. Int J Hydrogen Energy 2009; doi:1.1016/j.ijhydene.2009.01.058

¹¹ H. Barthélémy. Compatibility of metallic materials with hydrogen, International Conference on Hydrogen Safety. Review of the present knowledge paper nr. 1.4.66 (San Sebastian, Spain, 2007)

infragilimento da idrogeno sono stati anche riscontrati sui materiali piezoelettrici che vengono usati negli iniettori¹².

Da un'analisi sul comportamento di tubi in acciaio con vari gradi di resistenza è stata evidenziata una perdita di duttilità che però è recuperabile quando il metallo caricato di idrogeno viene lasciato per almeno sette giorni a temperatura ambiente. Si è osservato che il sistema di protezione catodica che riduce la corrosione ma porta all'evoluzione di H₂ è più difficoltoso su tubazioni in acciaio ad alta resistenza¹³.

Il problema principale per lo sviluppo di un motore in cui si utilizzi l'idrogeno è la combustione prematura, dovuto al basso livello di energia di accensione e all'ampio intervallo di infiammabilità. Una combustione prematura si verifica quando la miscela si accende prima della scintilla della candela. Oppure si potrebbe verificare anche un ritorno di fiamma se l'accensione prematura si verifica vicino alla valvola di aspirazione e la fiamma ritorna verso il sistema di iniezione. Una delle cause principali di queste accensioni premature sono i punti caldi all'interno della camera di combustione.

Un sistema di alimentazione opportuno può ridurre o eliminare il problema della pre-combustione. Il sistema di alimentazione può essere realizzato in tre modi: iniezione centrale, iniezione a porta e iniezione diretta.

Iniezione centrale

È il metodo più semplice per immettere il combustibile in un motore a idrogeno e non richiede di portare l'idrogeno a una pressione elevata. Dato che nei motori a gas viene utilizzata l'iniezione centrale, questo rende più semplice il passaggio da un motore a gas a uno a gas-idrogeno come l'idrometano.

L'iniezione centrale risulta tuttavia essere molto più soggetta a combustioni irregolari che possono causare pre-combustioni o ritorni di fiamma.

¹² A. Welch, D. Mumford, S. Munshi, J. Holbery, B. Boyer, M. Younkins, et al. Challenges in developing hydrogen direct injection technology for internal combustion engines. SAE Paper No. 2008-01-2379 (2008)

¹³ D. Hardie, EA Charles, AH. Lopez. Hydrogen embittlment of high strength pipeline steels. Corrosion Sci 2006; 48:4378-85.

Iniezione a porta

In questo sistema il combustibile viene immesso direttamente nel collettore di aspirazione invece di essere portato al centro della camera di combustione. Solitamente l'idrogeno viene iniettato nel collettore dopo che è iniziata la corsa di aspirazione. In questo modo le condizioni sono meno rigide e la probabilità di una pre-accensione del combustibile è molto ridotta. In questo sistema l'aria è iniettata separatamente all'inizio della corsa di aspirazione. La pressione dei gas in ingresso tende ad essere leggermente più alta rispetto a un sistema ad iniezione centrale, ma più bassa rispetto a un sistema ad iniezione diretta.

Iniezione diretta

I motori a idrogeno più sofisticati utilizzano l'iniezione diretta nel cilindro di combustione durante la corsa di compressione. In questo sistema la leva di iniezione è chiusa mentre il carburante viene immesso, evitando così combustioni premature del carburante o ritorni di fiamma nel collettore di aspirazione. Questo però non può sempre impedire accensioni precoci nella camera di combustione. La potenza in uscita di un sistema ad iniezione diretta è del 20% superiore rispetto a un motore a iniezione centrale. A causa del tempo ridotto di miscelazione tra aria e combustibile in un motore a iniezione diretta, la miscela potrebbe risultare non omogenea, e ciò potrebbe portare ad una produzione maggiore di NO_x .

1.5 SCELTA DELLA MISCELA

L'idrogeno può essere utilizzato in motori a combustione interna come additivo di altri idrocarburi. Solitamente viene miscelato con gas naturale e in questo caso può essere stoccato nello stesso serbatoio. Con altri combustibili invece viene

stoccato separatamente e miscelato allo stato gassoso direttamente nella camera di combustione.

Le proprietà dell'idrogeno, in particolare l'ampio intervallo di infiammabilità, lo rendono un combustibile ideale da combinare con altri combustibili per migliorare le loro proprietà di combustione. Si può inoltre distinguere tra sistemi blended (a miscelazione) e sistemi a bi-combustibile. Un sistema blended si riferisce alla combinazione dell'idrogeno con un qualsiasi altro combustibile gassoso. Tipicamente l'idrogeno in questo caso è già stoccato sul veicolo in forma di miscela con il combustibile principale e usato con un sistema a iniezione. In questa modalità l'idrogeno serve a migliorare la combustione del gas naturale (metano). Invece il sistema a bi-combustibile si riferisce alla combinazione dell'idrogeno con un combustibile liquido. In questo caso ci possono essere vari tipi di combustibile e l'idrogeno può essere sia stoccato in un serbatoio separato o in alcuni casi prodotto direttamente a bordo del veicolo.

Sistemi blended

La motivazione principale che spinge a unire l'idrogeno al gas naturale è per ampliare l'intervallo di infiammabilità del combustibile. La bassa densità gravimetrica di stoccaggio di un serbatoio di H₂ gassoso aumenta grandemente per miscele CH₄/H₂.

Miscela con predominanza di gas naturale

L'idrogeno ha una velocità di combustione molto più alta rispetto a quella del metano. Complessivamente quindi si verifica una migliore combustione del gas naturale quando si aggiunge idrogeno; si evidenzia anche una maggiore efficienza e una produzione più bassa di CO₂ e delle altre emissioni. Aggiungendo idrogeno al gas naturale si amplia il limite inferiore di accensione della miscela magra ottenendo livelli minori di emissioni.

L'Hythane è una miscela CH₄/H₂ 80:20, il cui nome è proprietà della Eden Innovations Ltd. Il Denver Hythane Project nel 1991 mostra che utilizzando hythane al posto di metano si consegue una riduzione del 75% delle emissioni di CO₂ e NO_x.

Miscele con predominanza di idrogeno

Aggiungendo metano all'idrogeno si incrementa significativamente la densità di stoccaggio del serbatoio a gas compresso e pertanto la quantità di combustibile che si può stoccare in questo modo sui veicoli. Miscelando all'idrogeno una quantità pari al 5% di metano si aumenta l'energia stoccata dell'11%, mentre per una miscela al 20% di CH₄ l'energia stoccata sale al 46% in confronto al solo idrogeno. Test su un motore a quattro tempi e utilizzando queste due miscele (5% e 20%) mostrano una piccola riduzione di NO_x, ma al crescere di CH₄ l'efficienza del motore diminuisce, specialmente nei motori a basso carico.

Miscele a più gas

Una miscela a più gas può essere prodotta direttamente mediante pirolisi, la carbonizzazione delle biomasse, o processi chimici con emissioni ricche di idrogeno. I gas contenenti idrogeno aiutano a diminuire il limite inferiore di miscela magra invece di aumentare la quantità di aria in eccesso con il solo gas naturale. Questo causa un crollo della temperatura media nella camera di combustione in modo che l'emissione di NO_x è ridotta a un livello molto basso. In base alla quantità di idrogeno e degli alti gas contenuti nel gas miscelato si può arrivare anche a ridurre gli NO_x sotto i 5ppm. Questi gas ricchi di idrogeno hanno elevata efficienza anche con miscele molto magre.

Sistema a bi-combustibile

Le applicazioni a bi-combustibile vengono realizzate con idrogeno unito a diesel, biodiesel, benzina o combustibili alcolici con l'obiettivo di migliorare le proprietà di combustione, ridurre le emissioni e aumentare l'efficienza di conversione dei combustibili.

Diesel e biodiesel

Le prove fatte su motori con una miscela di diesel (composta per il 20% da bio-derivati e l'80% da diesel derivato da petrolio) con il 10% di idrogeno aggiunto mostrano una piccola diminuzione di NO_x nelle emissioni mentre aumentano lievemente anche le temperature dei gas esausti; l'efficienza del motore non cambia.¹⁴

Usando il biodiesel e gli oli vegetali è stata riscontrata una diminuzione della efficienza termica e un aumento dei fumi rispetto al gasolio. Tramite l'iniezione di idrogeno direttamente nella camera di combustione si riduce considerevolmente la quantità di fumi prodotti e le emissioni di CO e HC. Aumentando inoltre la quantità massica di idrogeno al 5% risulta ridotta l'efficienza termica del 2%. La velocità maggiore di combustione che si ottiene aggiungendo il 10% di massa di idrogeno porta a un incremento del 10% delle emissioni di NO a pieno carico¹⁵.

Altri esperimenti sono stati condotti producendo l'idrogeno direttamente sul veicolo e pre-miscelandolo con il combustibile (diesel a basso contenuto di solfuri - ULSD). Tali prove hanno evidenziato un miglioramento delle performance del motore e una riduzione delle emissioni¹⁶.

Combustibili a alcol e benzina

La strategia utilizzata con combustibili alcolici è quella di sostituire una parte di carburante con idrogeno in un range molto vicino al 100% quando si ha carico statico e molto leggero e vicino allo 0% quando si ha pieno carico per evitare perdite di potenza. La sostituzione media è del 40%-50%; un veicolo a bi-combustibile con

¹⁴ Shirk MG, McGuire TP, Neal GL, Haworth DC. Investigation of hydrogen assisted combustion system for a light-duty diesel vehicle. Int J Hydrogen Energy 2008;33:7237-44

¹⁵ Kumar MS, Ramesh A, Nagalingam B. Use of hydrogen to enhance the performance of vegetable oil fuelled compression ignition engine, Int J Hydrogen Energy 2003;28:1143-54

¹⁶ Tsolakis A, Megaritis A. Partially premixed charge compression ignition engine with on-board H₂ production by exhaust gas fuel reforming of diesel and biodiesel. Int J Hydrogen Energy 2005;30:731-45

un serbatoio di 150 litri di idrogeno a 350 bar ha un'autonomia di 110÷189km. In questo caso la riduzione di inquinanti è di circa il 20-28%¹⁷.

Idrometano

La miscela ottimale ottenuta miscelando gas naturale e idrogeno, chiamata idrometano o hythane, si è ottenuta con una percentuale di idrogeno pari al 20%.

Nella Tabella 1.3 sono riportati i risultati ottenuti da test utilizzando differenti miscele di idrogeno e gas naturale in un motore a pieno carico che gira a una velocità di 1600r/min. Le miscele sono state fatte incrementando di volta in volta la percentuale di idrogeno di un 10% sul totale, fino ad arrivare al 50%. Dalla *Tabella 1.3* si nota come quando la frazione di idrogeno è minore del 30% i valori delle emissioni di NO_x, CO e CH₄ sono ridotte e il consumo incrementato, mentre sopra il 30% i valori di NO_x tornano a salire e al 50% di miscela addirittura sono pari a quelle del solo gas naturale. Dalla tabella si vede che la percentuale di idrogeno nella miscela che dà le prestazioni migliori in termini di riduzioni di emissioni è pari al 20%.

Tabella 1.3 Performance di differenti miscele con gas naturale contenenti una percentuale differente di idrogeno (motore a pieno carico e velocità di 1600rpm)

| Hydrogen fraction (%) | NO _x (%) | CH ₄ (%) | CO (%) | Economy (%) | Power (%) |
|-----------------------|---------------------|---------------------|-------------|-------------|------------|
| 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 10 | 67.2 | 84.3 | 90.4 | 97 | 100 |
| 20 | 50.4 | 71.1 | 82.7 | 92 | 100 |
| 30 | 64.3 | 65.3 | 76.5 | 93 | 100 |
| 40 | 88.6 | 60.1 | 71.3 | 94 | 100 |
| 50 | 100 | 57.3 | 67.3 | 94 | 100 |

¹⁷ Sulatisky M, Hill S, Lung B. Dual-fuel hydrogen pickup trucks. 16th World, Hydrogen Energy Conference (Lyon, France, 2006).

La Tabella 1.4 mostra come nella miscela contenente il 20% di idrogeno le emissioni di NO_x, CO e CH₄ diminuiscono rispettivamente del 51%, 60% e 47%, mentre il picco di potenza rimane pressoché identico.

Tabella 1.4 Confronto tra gas naturale puro e miscelato con il 20% di idrogeno

| Combustibile | NO_x (g/kWh) | CH₄ (g/kWh) | CO (g/kWh) | Peak power (kW) |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Gas naturale puro | 4.76 | 4 | 2.45 | 154 |
| Miscela di gas naturale con il 20% di idrogeno | 2.31 | 2.1 | 1.54 | 154 |

1.6 LA SICUREZZA

L'idrogeno non è tossico, ma estremamente infiammabile rispetto agli altri combustibili. La sua temperatura di fiamma in un ambiente in presenza di ossigeno è pressoché simile a quella degli altri combustibili.

Il rischio dell'idrogeno andrebbe perciò calcolato in riferimento al rischio di altri combustibili come il gas naturale, il propano o la benzina. Le caratteristiche fisiche specifiche dell'idrogeno, come mostrato all'inizio di questo capitolo, sono differenti da quelle degli altri combustibili. È facile avere una perdita di idrogeno da piccole fessure o dalle giunzioni; si è stimato che la perdita di idrogeno è 2.8 volte più veloce rispetto a una perdita di gas naturale che avviene dalla stessa fessura. Per perdite molto grandi in volumi di stoccaggio ad alta pressione, la perdita viene regolata dalla velocità sonica; l'idrogeno, avendo una velocità sonica di 1308m/s rispetto ai 499m/s del gas naturale, tende a fuoriuscire molto più rapidamente, ma poiché il gas naturale ha una densità energetica tre volte maggiore a quella dell'idrogeno, la perdita di gas naturale risulta contenere un livello maggiore di energia. In presenza di una perdita l'idrogeno nel serbatoio si riduce più velocemente di qualunque altro combustibile.

L'idrogeno può bruciare entro un intervallo di miscelazione con l'aria più ampio, compreso tra il 4% e il 75%, rispetto ad altri combustibili: il gas naturale tra il 5.3% e 15%, il propano tra 2.1% e 10%, la benzina tra 1 e 7%. Nel caso di perdita quindi si valuta il rischio di infiammabilità in base al rapporto più basso dell'intervallo: l'idrogeno ha un valore minimo che è 4 volte più grande della benzina, 1.9 volte più grande del propano e appena più piccolo del gas naturale (quindi comparabile).

L'energia di ignizione dell'idrogeno è molto bassa (0.02mJ), corrispondente a circa un ordine di grandezza in meno rispetto agli altri combustibili. Questa grandezza si calcola in funzione del rapporto aria/combustibile; per l'idrogeno è richiesto almeno una quantità pari al 25%-30% di idrogeno miscelato con aria. Al valore più basso dell'intervallo di infiammabilità l'idrogeno è però comparabile con il gas naturale.

La velocità di fiamma dell'idrogeno è sette volte più alto rispetto al gas naturale o ad altri combustibili, perciò risulterebbe più soggetto a deflagrazioni o detonazioni; ma poiché una detonazione di un particolare rapporto aria/combustibile dipende anche da altri fattori quali temperatura di infiammabilità (vedi Tabella 1.5) e la geometria dello spazio in cui è contenuto il combustibile, una detonazione di idrogeno risulta molto improbabile. Una esplosione causata da idrogeno risulta essere possibile in una situazione molto particolare in cui si sia accumulato idrogeno a una concentrazione almeno pari al 13% del volume chiuso senza fonti di accensione e solo a tale concentrazione si presenti una fonte di accensione del combustibile. Se tuttavia si verificasse una esplosione di idrogeno, poiché l'energia per unità stoccata è bassa, si avrebbe una energia di esplosione 22 volte meno potente di una esplosione per un pari volume di gas naturale.

Tabella 1.5 Temperature di autocombustione dei combustibili

| Carburante | Temperatura di autocombustione [°C] |
|------------|---------------------------------------|
| IDROGENO | 585 |
| METANO | 540 |
| PROPANO | 490 |
| BUTANO | 405 |
| METANOLO | 358 |
| BENZINA | 246 – 280 |
| DIESEL | 210 |

La fiamma dell'idrogeno è invisibile all'occhio umano; poiché questo può essere molto pericoloso è opportuno aggiungere alla miscela gas inerti che in caso di fiamma le conferiscano una colorazione. I fumi prodotti da una combustione di gas naturale sono pericolosi in caso di inalazione mentre il residuo della combustione di idrogeno è solo vapore d'acqua che non rappresenta rischio in caso di inalazione.

L'idrogeno liquido presenta un'altra caratteristica di sicurezza: in caso di perdita si disperde molto più velocemente in ambienti aperti di qualsiasi altro combustibile riducendo il rischio di esplosioni.

L'idrogeno su autovetture

Per valutare la sicurezza di un veicolo con idrogeno bisogna tenere in considerazione tre scenari principali: quando il veicolo è inutilizzato, quando sta funzionando normalmente e quando si verificano collisioni.

I pericoli principali sono la generazione di fiamma, un'esplosione e la tossicità. Per quanto riguarda quest'ultimo punto, come già accennato nel paragrafo precedente, i residui della combustione di idrogeno sono solo vapore acqueo per cui non vi è rischio di tossicità.

L'idrogeno può essere fonte di esplosioni o fiamme solo nel caso di bombole di stoccaggio presenti sul veicolo. Se invece si utilizza un dispositivo che produce

idrogeno on-board (come il modello presentato in questo lavoro di tesi) questo rischio non sussiste. Nel caso di una fuel cell presente sul veicolo, se dovesse verificarsi la rottura di una membrana di separazione tra O₂ e H₂, la temperatura di funzionamento della cella (da 60°C a 90°C) è troppo bassa per essere una fonte di accensione. Nel caso si accumulasse combustibile all'interno della cella e si arrivasse a una condizione di autocombustione risulterebbe un danno limitato data la quantità comunque ridotta di idrogeno che potrebbe essere presente all'interno della cella. La maggiore quantità di idrogeno invece è contenuta nella bombola, va tenuto quindi in considerazione la possibilità di perdite nella bombola dovute a guasti o a collisioni. Possono quindi verificarsi rotture catastrofiche causate da difetti nel serbatoio, rotture causate da urti o collisioni e rotture causate da stress sulla bombola dovuti alla pressione e all'usura del materiale di cui è composto.

Uno studio condotto dalla Ford Motor Company¹⁸ ha evidenziato come una rottura catastrofica è un evento altamente improbabile (i serbatoi devono però essere prodotti appositamente), mentre le rotture da collisione e da stress sono paragonabili a quelle di altri combustibili.

Molte di queste rotture possono essere evitate o comunque avere effetti limitati se sono seguite delle semplici regole:

- › Prevenzione sulle perdite con una progettazione adeguata del sistema, con selezione dei componenti (testati e certificati), adatti per resistere a urti e vibrazioni, installando anche valvole di sicurezza che si chiudono in caso di rotture.
- › Monitoraggio delle perdite con appositi sensori montati sul veicolo in grado di rilevare la presenza di fuoriuscite di idrogeno.
- › Prevenzione di accensione delle perdite di gas inserendo un sistema di disconnessione della batteria in caso di collisioni.

¹⁸ Natkin RJ, Tang X, Whipple KM, Kabat DM, Stockhausen WF. Ford hydrogen engine laboratory testing facility. SAE Paper No. 2002-01-0241 (2002).

Il rischio tipicamente è considerato come prodotto delle probabilità delle cause e delle conseguenze. Lo studio Ford citato prende in considerazione i più probabili e i più rischiosi scenari di incidenti tra cui:

- Incendio del serbatoio o esplosione in un ambiente aperto.
- Incendio del serbatoio o esplosione in un tunnel.
- Perdita nel serbatoio in un ambiente aperto.
- Perdita nel serbatoio in un garage.
- Incidente alla stazione di rifornimento.

La conclusione a cui tale studio arriva è che in caso di collisioni in ambiente aperto un'autovettura ben progettata ha un potenziale di pericolo inferiore rispetto a un veicolo alimentato a benzina o gas naturale. In una collisione all'interno di un tunnel la sicurezza di un veicolo a idrogeno è praticamente simile a quella di un veicolo a gas naturale e potenzialmente meno pericoloso di un veicolo a benzina. Il pericolo maggiore invece si ha in caso di perdita del serbatoio in un garage chiuso in cui si ha accumulo di idrogeno e quindi si ha un alto rischio di esplosione se l'idrogeno non trova una via di fuga.

L'idrogeno quindi sembra avere circa le stesse probabilità di rischio degli altri combustibili, addirittura in alcuni casi è più sicuro. A comprova di questo si può tenere in considerazione il "gas di città" principalmente composto da idrogeno che veniva utilizzato in Europa nel XIX secolo e inizi del XX secolo. Anche in quegli anni furono registrati incidenti ma nulla di particolarmente diverso o più grave rispetto agli incidenti che si verificano con gas naturale.

CAPITOLO 2

Elettrolisi ed elettrodi: stato dell'arte

In questo capitolo si fornisce principalmente una sintesi dello stato dell'arte relativo all'elettrolisi in ambiente alcalino e alla caratterizzazione di catalizzatori per elettrodi. Tale sintesi è contenuta in tre articoli pubblicati dal gruppo di ricerca durante lo svolgimento di questo lavoro di tesi. Nei capitoli successivi si descrive in modo sistematico il lavoro di caratterizzazione e di ottimizzazione degli elettrodi e dei dispositivi che ha portato ai risultati pubblicati.

2.1 ELETTROLISI AVANZATA DELL'ACQUA IN AMBIENTE ALCALINO¹⁹

Questo primo lavoro fornisce una sintetica rassegna delle problematiche connesse alla produzione elettrolitica di idrogeno con dispositivi alcalini e con dispositivi basati su membrane a scambio ionico (PEM). A causa del costo e della limitatissima disponibilità dei metalli del gruppo del platino (PGM) impiegati nelle

¹⁹ S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, M. Berrettoni, G. Zangari, Y. Kiros, *Advanced alkaline water electrolysis*, *Electrochimica Acta* 82 (2012) 384-391, DOI 10.1016/j.electa.2012.05.011

PEM, questi dispositivi non hanno alcuna possibilità di impieghi su larga scala nella produzione di idrogeno da fonti rinnovabili. I numerosi e recentissimi progressi nello sviluppo dei catalizzatori non PGM favoriscono invece i dispositivi alcalini. Si mostra che è possibile costruire elettrolizzatori alcalini con efficienze e densità di corrente comparabili con gli elettrolizzatori PEM senza impiego di metalli nobili; gli elettrolizzatori prodotti dal gruppo di ricerca hanno inoltre lunga durata e comportamento stabile nel tempo.

L'articolo discute le diverse architetture di elettrolizzatori alcalini basati sia su elettrodi a diffusione di gas sia su elettrodi a immersione. La parte più critica di un elettrolizzatore alcalino è il sistema di ricircolo-rabbocco dell'elettrolita liquido. L'architettura tuttavia si semplifica con l'uso di elettrodi a diffusione di gas. Si mostra che l'applicazione di modesti differenziali di pressione tra comparto elettrolitico e comparti a gas contribuisce a ridurre in modo importante i voltaggi di cella a una data corrente e permette di ottenere densità di corrente elevate riducendo gli effetti resistivi della formazione di bolle e le limitazioni del trasporto diffusivo.

La Figura 2.1 mostra le architetture di elettrolizzatori con elettrodi a immersione (a), con separazione minima tra elettrodi – zero gap (b), e con elettrodi a diffusione di gas (c). La configurazione (a) è la più semplice ma la meno efficiente a causa dell'elevata resistenza dell'elettrolita. La configurazione (b) raggiunge la massima efficienza ma richiede circuiti diversi per catolita e anolita e non si presta alla formazione di stack di celle in serie. La configurazione (c) con elettrodi a diffusione di gas permette di realizzare sistemi compatti e a efficienza elevata.

Occorre però evitare la formazione di bolle di idrogeno o ossigeno nel comparto elettrolitico. Per questo si possono applicare differenziali di pressione sino al limite di lacrimazione di elettrolita attraverso lo strato a diffusione di gas. Lo schema semplificato del sistema di ricircolo-recupero dell'elettrolita è mostrato in Figura 2.2.

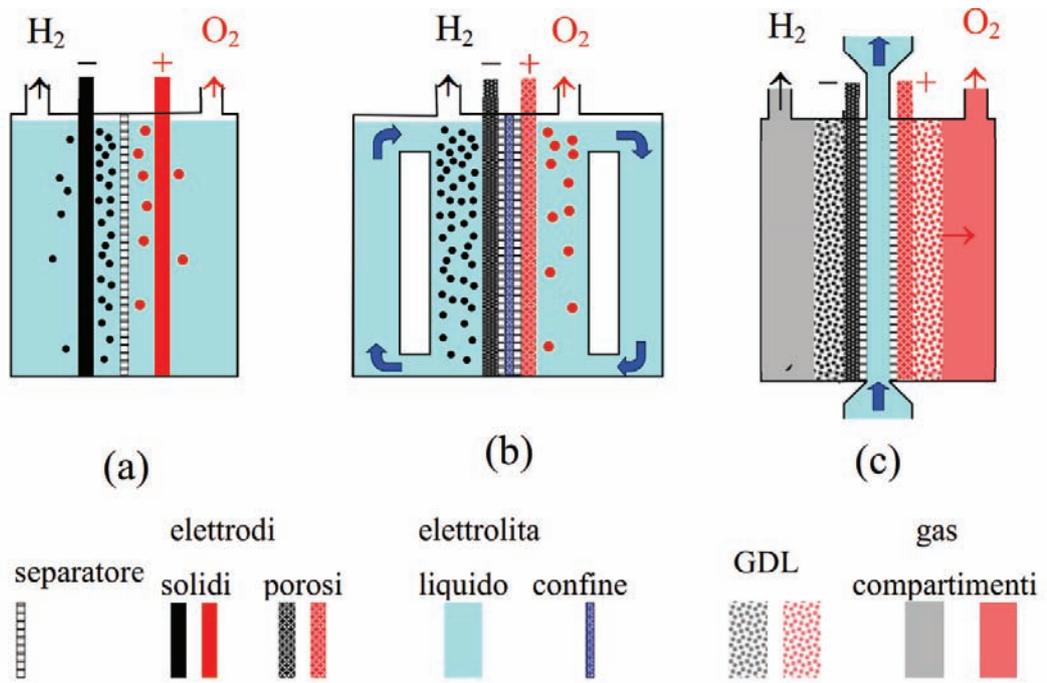


Figura 2.1 Architetture di diversi elettrolizzatori

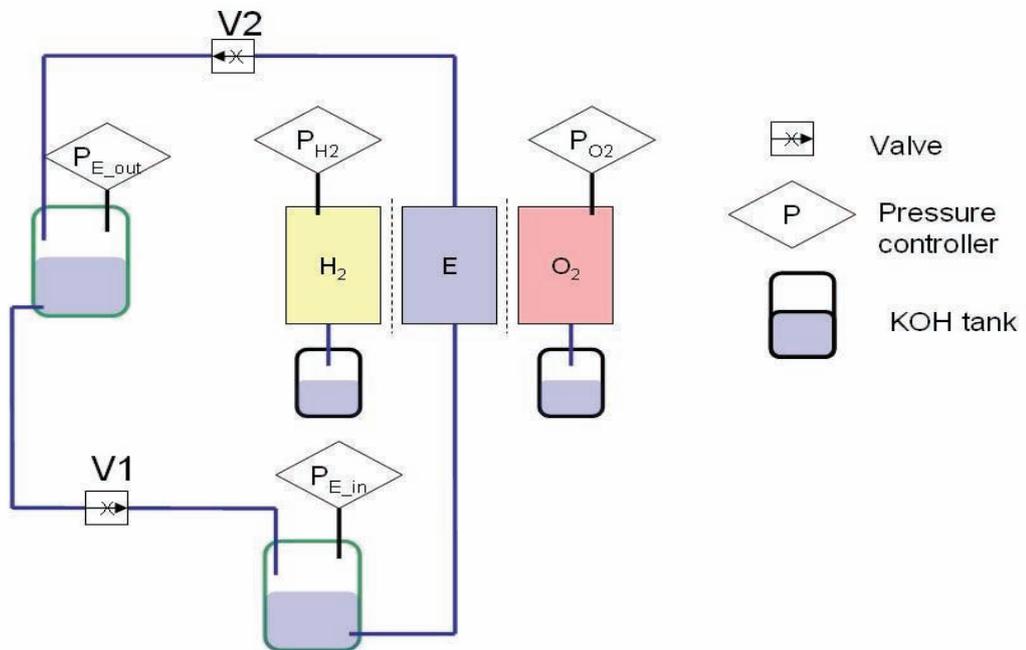


Figura 2.2 Schema semplificato di ricircolo, recupero dell'elettrolita e di controllo delle pressioni.

Un sistema di ricircolo con pompa peristaltica è stato inizialmente utilizzato per elettrolizzatori operanti a temperature inferiori a 50°C. Molto più flessibile ma complesso è il sistema basato su due serbatoi, uno sorgente e uno di raccolta, tenuti a pressioni differenti in modo da regolare il flusso di KOH attraverso la cella e la sovra-pressione media sul comparto elettrolitico. Sensori di livello permettono di avviare in modo automatico un ciclo di rabbocco-recupero del serbatoio sorgente quando questo è quasi esaurito: il ricircolo si interrompe, i serbatoi di lacrimazione si svuotano nel serbatoio di raccolta e un impulso di pressione su questo permette il trasferimento del KOH al serbatoio sorgente.

2.2 Elettrodi stabili e poco costosi per la reazione di evoluzione di idrogeno²⁰

Questo lavoro descrive il processo di caratterizzazione e ottimizzazione dei catodi per elettrodi a immersione e a diffusione di gas mostrando come si possano raggiungere prestazioni in termini di efficienza, densità di corrente e stabilità nel tempo paragonabili o migliori agli elettrodi PEM. Il lavoro contiene anche un'ampia introduzione che passa in rassegna i recentissimi progressi teorici e pratici della ricerca di elettrocatalizzatori per l'evoluzione dell'idrogeno. Di seguito si riporta questa introduzione e, alla fine del capitolo, la sua bibliografia.

Le emissioni di combustibili fossili di origine antropica sono le principali responsabili dell'aumento di CO₂ atmosferica e dei cambiamenti ambientali ad essa associati [1]. Si cercano pertanto dei combustibili “ambientalmente buoni”, che possano facilmente sostituire i combustibili fossili per la produzione di energia

²⁰ S Marini, P Salvi, P Nelli, R Pesenti, M Villa, Y Kiros, Stable and inexpensive electrodes for the hydrogen evolution reaction International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013), pp. 11484-11495, DOI 10.1016/j.ijhydene.2013.04.159.

corrente. Uno di questi combustibili è l'idrogeno, che molti credono essere il vettore energetico del futuro, e il miglior mezzo con cui mitigare i gas serra e altri fattori di problemi ambientali [2,3]. L'idrogeno è oggi utilizzato come il principale sostituto e reagente in molti importanti processi chimici così come nei motori a combustione interna e nella produzione di calore. L'idrogeno è un combustibile molto versatile: può essere utilizzato come un additivo per carburanti tradizionali migliorando le prestazioni dei motori termici o come combustibile principale per il trasporto, o direttamente nelle celle a combustibile per una più efficiente generazione di potenza.

Tuttavia, l'introduzione di idrogeno comporterebbe una modifica sostanziale nell'accoppiamento tra la produzione di energia e il miglioramento ambientale globale solo se l'idrogeno (H_2) venisse prodotto da fonti di energia rinnovabili [3] producendo come emissione solo scie e vapori senza CO, CO_2 , idrocarburi e con riduzione di NOx. Tra le tecnologie di produzione di H_2 in modo rinnovabile, l'elettrolisi convenzionale, associata a una fonte di energia che offra una sufficiente potenza, è tecnologicamente più matura rispetto alla scissione fotoelettrochimica dell'acqua o la produzione di bio-idrogeno [4]. Tuttavia è necessario ancora molto lavoro per passare dall'energia solare all'idrogeno e a una autovettura competitiva mossa da celle a combustibile alimentate con H_2 . [5 e 7].

La scissione elettrochimica dell'acqua è una tecnologia vecchia, flessibile e apparentemente matura per la produzione di idrogeno. Le reazioni catodica e anodica di evoluzione di idrogeno (HER) e l'evoluzione di ossigeno (OER) sono le più studiate in letteratura ma le indagini elettrochimiche fondamentali dei nuovi catalizzatori HER/OER sono portate avanti oggi con rinnovata intensità sia sperimentalmente [8e13] che teorica [14]. Anche lo sviluppo tecnologico è attivamente perseguito, con molti suggerimenti presentati relativamente alle ricette per la produzione, in modo pratico, di elettrodi con elevata attività specifica e elevata area superficiale, i quali sono risultati essere resistenti nel tempo e in grado di sostenere elevate densità di corrente.

I principali problemi incontrati riguardo alla produzione elettrochimica su grande scala di idrogeno sono i costi di sistema, che sono proibitivi quando si

impiegano metalli del gruppo del platino (PGM) come catalizzatori nella membrana a scambio protonico (PEM) degli elettrolizzatori [15], e l'uso relativamente inefficiente della energia elettrica [16e18]. Oggi, la produzione industriale su larga scala di idrogeno elettrolitico si basa per lo più su elettrolizzatori di tipo alcalino che impiegano massiccio acciaio dolce o elettrodi di nichel con l'efficienza del sistema a partire da 60% e con costi di investimento/manutenzione che sono di gran lunga maggiori del costo complessivo di energia, nonostante la lunga vita operativa (circa 20 anni) [19]. Una caratteristica interessante degli elettrolizzatori alcalini è che possono essere realizzati con materiali economici e consentire, in linea di principio, le combinazioni ottimali di elettrocatalizzatori a basso costo e durevoli, rispetto a elettrolizzatori PEM che dipendono fortemente dai catalizzatori PGM. Per questo motivo, molte delle attuali ricerche su OER/HER riguardano catalizzatori non-PGM.

Le prestazioni di un elettrodo dipendono dalla sua morfologia così come dai catalizzatori impiegati. Imporre la nanostruttura desiderata ai catalizzatori, talvolta utilizzando modelli organici, è un mezzo per aumentare la rugosità di un elettrodo, cioè il rapporto tra la sua area attiva elettrochimicamente e la sua area nominale [20.,22]. Elettrodi compositi combinano materiali con proprietà complementari per migliorare l'elettrocatalisi, la conducibilità, la stabilità meccanica e chimica, e la limitazione delle corrente.

Tra i materiali candidati per elettrolisi alcalina è stato utilizzato il Raney-Ni, ottenuto da leghe Ni e Al con piccole concentrazioni di altri metalli di transizione, sia per OER e HER così come nella reazione di ossidazione dell'idrogeno (HOR) per celle a combustibile alcaline [23,24]. Gli elettrodi HER con un composito a base di Raney-Ni contenenti combinazioni di vari elementi (Fe, Cr, Mo, Sn, Co, V, Cu) e composti (terre rare, nitruri, solfuri) [24 e 34] hanno dimostrato un aumento in termini di prestazioni, con una sostanziale soppressione delle sovratensioni ad una elevata densità di corrente, o con maggiori correnti e densità di potenza a un dato potenziale. I motivi principali della migliore attività catalitica nei riferimenti sopra menzionati si ritiene siano associati alla configurazione elettronica di leghe di Ni, alle proprietà di superficie, fase e/o modifiche morfologiche, all'assorbimento di

idrogeno e alla capacità di desorbimento (legami deboli e forti), alle proprietà di trasporto di massa e al comportamento cinetico. Inoltre, il diverso scambio a varie densità di corrente rispetto alle varie forze di legame M-H (M=metallo) nella curva di vulcano [35] può anche essere influenzato dalla ricombinazione, legami e inter-diffusione degli elementi nelle fessure e cavità della struttura altamente porosa di Raney-Ni mediante la stabilizzazione e la valorizzazione delle attività catalitiche complessive.

Questo studio caratterizza una gamma di catalizzatori commerciali a base di Raney-Ni (originariamente contenenti Al, Fe con Cr, o Mo, o Pd) in varie miscele con un legante (PTFE) e (opzionalmente) additivi a grana grossa per controllare/modificare l'attività catalitica, la stabilità chimica e meccanica, la distribuzione della dimensione dei pori, il trasporto di gas, la bagnabilità e la conducibilità elettrica. Particolare attenzione ricade sul comportamento a lungo termine (invecchiamento) degli elettrodi e sui fenomeni di attivazione/disattivazione che si verificano nella gestione delle celle elettrochimiche in maniera continua o intermittente, cioè in condizioni di avvicinamento ad un utilizzo reale di vita. Tale informazione è raramente data in letteratura, ma è di fondamentale importanza in vista dello sfruttamento tecnologico degli elettrodi. Per lo stesso motivo, gli elettrodi sono stati testati a correnti relativamente elevate (500 mA/cm^2) e alte temperature (80°C), dove l'efficienza e la densità di potenza delle migliori celle si avvicina a quelle di elettrolizzatori PEM.

La polvere di Raney-Ni e gli additivi (carbonile Fe, MoO_3 , Cu in polvere, Ni carbonile o Ni-255) sono stati legati con PTFE e integrato nello strato attivo dell'elettrodo a diffusione di gas (GDE), che ha portato alla realizzazione di elettrolizzatori con architettura di sistema di una cella a combustibile alcalina semplice [16]. Il Raney-Ni è disponibile in commercio senza trattamenti e con gli additivi che sono stati utilizzati per questo studio. La preparazione tecnica non richiede costose attrezzature, consente una grande flessibilità ed è realizzabile in varie scale. Inoltre, esso permette di unire diversi strati funzionali per raggiungere un

compatto design e una configurazione robusta della cella, che è il punto di forza dei gruppi di elettrodi a membrana (MEA) utilizzati in dispositivi PEM.

2.3 EVOLUZIONE DI OSSIGENO IN ALCALI CON ELETTRODI A DIFFUSIONE GASSOSA²¹

Di questo lavoro si riporta, con la bibliografia relativa, l'ampia introduzione sullo stato della ricerca di elettrocatalizzatori per l'evoluzione di ossigeno.

La reazione di evoluzione di ossigeno (OER) è molto complessa, multistep, con molteplici fenomeni sugli elettroni di fondamentale importanza per i sistemi biologici (ad esempio la fotosintesi) e applicati alla elettrochimica. Una migliore comprensione di OER viene perseguita da studi teorici e sperimentali contemporanei, e dallo sviluppo di elettrodi specificamente concepiti per rispondere a questioni fondamentali. L'OER di solito dà il maggior contributo alla perdita di potenza nei processi ad alta intensità energetica, come ad esempio la scissione elettrica o solare dell'acqua o la ricarica di batterie metallo-aria, dovuta alla natura lenta della cinetica dell'elettrodo. Questo è il motivo per cui una ricerca empirica per il "migliore" elettrocatalizzatore OER in soluzione basica e/o acida è stata vigorosamente condotta per decenni. Mentre il platino è di solito considerato il punto di riferimento per l'evoluzione di idrogeno in ambiente acido, la situazione è meno definita per l'OER. Nel tentativo di stabilire un riferimento relativamente a un elettrodo OER, Lee et al. [1] hanno comparato le attività di OER in acido e in base di nanoparticelle di rutilo IrO_2 e RuO_2 con morfologie simili. A una sovratensione di 30 mV entrambi i componenti ossidano in 0,1 moli di HClO_4 , con una densità di corrente di ~ 20 mA/cm^2 , e in 0,1 moli di KOH , con una densità di corrente di ~ 10 mA/cm^2 . Per sovratensioni inferiori le prestazioni di RuO_2 sono migliori.

²¹ S Marini, P Salvi, P Nelli, R Pesenti, M Villa, Y Kirov, Oxygen evolution in alkali with gas diffusion electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013), pp. 11496-11506, DOI 10.1016/j.ijhydene.2013.04.160.

Minguzzi et al. [2] esplorano la dipendenza dal pH delle curve di polarizzazione di alcuni dei migliori catalizzatori noti di OER; i diagrammi di potenziale-pH dinamici indagati rappresentano le attività in funzione del pH e del potenziale, e forniscono un confronto completo dei diversi catalizzatori OER e delle regioni di pH e potenziale dove la loro attività è stata registrata. Abbastanza sorprendentemente, il catalizzatore reputato “migliore” per l’OER in acido, IrO₂, in realtà raggiunge la sua più alta attività a pH=14 (100 mA/cm² con E vs Hg-HgO~835 mV o $\eta \sim 531$ mV). Risultati ancora più elevati si sono registrati per il Co₃O₄ [2]. Il risultato non è in contrasto con quanto riportato da Lee et al. [1], che hanno esplorato solamente le curve di polarizzazione a basse correnti, inoltre è fortemente supportato dal lavoro di Suntivich et al. [3], che hanno introdotto un metodo razionale per la progettazione di ossidi metallici utilizzati come catalizzatori OER. Il metodo si basa sull’individuazione di un “descrittore” legato alle proprietà intrinseche di un materiale che controlla la catalisi. Il descrittore classico per l’evoluzione di idrogeno su una superficie metallica (M) è la forza di legame H-M introdotto da Trasatti 40 anni fa [4], che ha un ottimo valore quando la corrente di scambio raggiunge un massimo (vulcano plot). Trovare un buon descrittore per OER è molto più complesso per la difficoltà di una reazione chimica che coinvolge diverse sotto-reazioni e molti stadi intermedi. Da una sistematica analisi di dieci ossidi di metalli di transizione a base di lantanio con la struttura delle perovskite, Suntivich [3] dedusse che il descrittore appropriato è il numero degli stati occupati dell’orbitale d con simmetria eg., sostenendo questa conclusione con calcoli DFT che dimostrano che questo descrittore è in relazione all’energia di adsorbimento dell’ossigeno. Inoltre il documento individua, tra i principali, un ossido misto, Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3- δ} , che sta sulla cima della curva vulcano confermando sperimentalmente che questo composto ha una attività specifica superiore di un ordine di grandezza rispetto a IrO₂.

La conclusione di Minguzzi [2] concorda anche con i risultati di Yeo e Bell [5] i quali hanno trovato che la frequenza di ricambio negli OER di un monostrato di Co₃O₄ depositato su una superficie d’oro supera quella di IrO₂. In situ la spettroscopia di Raman rivela che una tale attività elevata è correlata con la frazione

di cationi Co^{IV} all'interno del monostrato, e che questa frazione aumenta con l'elettronegatività del supporto (superiori per Au e progressivamente più bassa per Pt, Pd, Cu, Co). Gli stessi autori danno anche un importante contributo alla comprensione del ruolo delle diverse fasi degli ossi-idrossidi di Ni nella attività di OER degli elettrodi in Ni, che hanno una grande importanza pratica [6]. È noto che sulla superficie di un elettrodo in Ni, a potenziali dove inizia la OER, si formano strati di NiOOH. Yeo e al. [5] hanno mostrato con una prova Raman che ciclando elettrochimicamente in un intervallo di potenziale $0 \div 0.8 \text{ V vs Hg-HgO}$ (in 0.1 M KOH) si trasforma la fase originaria γ NiOOH nella fase tre volte più attiva β NiOOH che contiene l'ossido $\text{Ni}^{\text{III}+\delta}$ che è stabile sopra i 0.52 V vs Hg-HgO e favorisce la OER. La rilevanza di questo risultato è rafforzata dalla conclusione di Subbaraman et al. [7] che hanno confrontato l'attività OER di 3d-M-idro(ossi)-ossidi ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) e hanno scoperto che la loro attività OER è inversamente correlata con la resistenza della forza di legame OH-M_x ($2 < x < 2.6$), che è più alto per Mn e più basso per Ni. L'approccio computazionale alla selezione degli elettrocatalizzatori sta guadagnando terreno di giorno in giorno. Man et al. [8] identificano SrCoO_3 come il miglior catalizzatore tra i semplici perovskiti e hanno suggerito che un descrittore adatto per la OER è la differenza tra l'energia libera di reazione calcolata, ΔG_0 , del secondo e del primo elettrone nel processo di estrazione ($\Delta G_{0\text{O}^*} - \Delta G_{0\text{HO}^*}$), una quantità che descrive correttamente le tendenze sperimentali in letteratura. Questi calcoli DFT suggeriscono anche che l'ossido di cobalto è più reattivo di RuO_2 , il che è sostenuto dai risultati sopra menzionati [5,6], ma non per i dati meno recenti delle attività di Co_3O_4 , in cui essendoci un eccesso di ossigeno si ha una possibile discrepanza. Rossmeisl et al. [9,10] migliorarono gli studi DFT eseguiti sugli ossidi di rutilo (TiO_2 , RuO_2 , IrO_2) e del gruppo Mn nel fotosistema II e assunsero che la reazione inizia in acido con formazione di un legame O-O tra una superficie di transizione metallica gruppo-ossido ($\text{TM} = \text{O}$) ed una molecola di acqua. Comparando le reazioni di scissione dell'acqua in un sistema biologico e uno elettrochimico, tali ricercatori hanno mostrato che l'ossido di rutenio è il materiale migliore tra i composti inorganici indagati, e che gli ammassi Mn del

fotosistema II sono più efficienti di RuO₂ per l'OER. Infine gli stessi autori ipotizzarono l'esistenza di sistemi migliori.

Tra le più recenti e rilevanti opere che contribuiscono sperimentalmente alla ricerca del miglior catalizzatore OER possiamo citare un lavoro di Chou et al. [11] in cui sono state confrontate simili nanoparticelle di differenti ossidi di cobalto ed è stato dimostrato che sono in grado di raggiungere, a pH = 14 e carico di catalizzatore di 1 mg per cm², una densità di corrente di 100 mA/cm² ed E vs Ag-AgCl ~ 575 mV o η ~ 370 mV. Un'altra opera di Yin [12] colma il divario tra catalisi omogenea ed eterogenea (e tra fotosintesi naturale e artificiale) segnalando la formazione mediante autoassemblaggio in acqua di un complesso stabile ([Co₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻) comprendendo un nucleo Co₄O₄ che funge da catalizzatore di ossidazione dell'acqua stabilizzata da una lega di politungsteno con frequenza di cambiamento di catalizzatore per produzione di O₂ per più di 5 volte al secondo a pH=8. Infine, Liang et al. [13] trovano un inaspettato effetto di accoppiamento sinergico tra azoto drogato con grafene e nanocristalli di Co₃O₄ depositati su di essa. Questo sistema risulta essere un catalizzatore di riduzione dell'ossigeno efficace come il Pt in ambiente alcalino (ma molto più stabile), inoltre la sua attività di OER è sostanziale, raggiungendo 10 mA/cm² a temperatura ambiente in 1 M KOH con una sovratensione di 310 mV. Per la nostra conoscenza, questo è il migliore elettrodo bifunzionale ORR-OER senza catalizzatori metallici del gruppo del platino (PGM).

La ricerca effettuata sintetizzata sopra ha molto aumentato la nostra comprensione generale dell'OER attraverso una combinazione di sofisticati strumenti (teorici e sperimentali) e sintesi di nuovi materiali esotici. Tuttavia molti progressi sono stati compiuti anche nello sviluppo di materiali tradizionali e principalmente conosciuti sulla base di ossidi di Co e/o Ni, che sono attualmente percepiti come molto vicini allo sfruttamento tecnologico. Chien et al. [14] hanno preparato l'aerogel NiCo₂O₄ che ha raggiunto, a 25°C e in 1 M KOH, una densità di corrente di 100 mA/cm² ad una sovratensione di soli 184 mV. Questo composto è stato preparato in precedenza in altri laboratori a seguito di diverse ricette, il che ha portato sostanzialmente ad utilizzare meno catalizzatori performanti. La questione,

non affrontata da questi autori, è quella della stabilità/durata di funzionamento di questi aerogel in una superficie specifica molto elevata, ma con area superficiale elettrochimicamente attiva sconosciuta.

Alcuni dei più interessanti progressi nello sviluppo di OER in vista delle applicazioni reali provengono da gruppi di ricerca coinvolti nello sviluppo di elettrolizzatori ad arte. Il gruppo di Derek Pletcher ha preparato una elevata superficie Ni-Fe ossido anodico che resiste ad alte correnti di 1 A/cm^2 per diversi giorni. A 80°C in 4 M NaOH e 0.5 A/cm^2 il suo sovrapotenziale era solo 220 mV [19]. Keith Scott et al. [20] hanno fatto uno scambio anionico a membrana in un elettrolizzatore ad acqua con un elettrodo a base di ossido di cobalto drogato con Cu ($\text{Cu}_{0.7}\text{Co}_{2.3}\text{O}_4$), questo ha dimostrato avere buona stabilità e ha raggiunto una densità di corrente di 1 A/cm^2 con una tensione totale di cella di $1,8 \text{ V}$ a 25°C .

Come si può notare da quanto riportato, la letteratura sull'argomento è molto vasta. Il lavoro di tesi, in continuità con quanto svolto dal gruppo di ricerca, pone l'attenzione sul caratterizzare catalizzatori OER che offrano una buona attività ed una stabilità superiore. Le caratteristiche ottimali richieste al catalizzatore sono:

i) deve essere abbondante, economico e costituito da materiali di partenza disponibili in commercio;

ii) i suoi metodi di preparazione devono essere semplici, flessibili e facilmente trasferibili con scale-up industriale senza grandi costi di investimento;

iii) deve poter essere utilizzato in una varietà di dispositivi elettrochimici, da convenzionali celle elettrochimiche a batterie ricaricabili metallo-aria.

A tal riguardo, il metodo di preparazione di elettrodi a diffusione gas (GDE) in impasto di polvere di catalizzatore con PTFE e vincolati con una rete metallica offre molti vantaggi: flessibilità, basso costo delle attrezzature, facilità di scale-up, possibilità di adattare le funzionalità del gruppo di elettrodi integrando nello strato attivo uno strato per diffusione dei gas e/o uno strato separatore, che sono necessari in diversi schemi di elettrolizzatori [21]. Inoltre è stata posta l'attenzione su elettrodi a base di Ni e Co, dato che si sa molto riguardo le proprietà elettrochimiche di questi

metalli e dei loro ossidi [22-25] che rientrano nella maggior parte dei migliori elettrocatalizzatori OER e HER [7,26] senza PGM.

È stato scelto di utilizzare la polvere commerciale Raney-Ni altamente porosa come ingrediente principale degli elettrodi a diffusione di gas [21]. Gli studi preliminari con elettrodi di Ni in soluzione al 28%KOH confermano il modello noto di attivazione/disattivazione di questo materiale nella regione OER [6,25,27,28]. Sono stati fatti tentativi di attivare Raney-Ni impastato con PTFE da potenziale/corrente ciclici ma spesso si è ottenuto un elettrodo fragile. Il fenomeno è probabilmente causato dalla degradazione della copertura in PTFE sulla superficie a grani di Raney-Ni che subisce profonde modificazioni durante i vari cicli. Anche se le prestazioni OER dei Raney-GDE sviluppati migliorano dopo un solo ciclo in corrente catodica, queste prove sono state abbandonate poiché la stabilità meccanica dei GDE ne era spesso compromessa. D'altra parte un elettrolizzatore richiede che i suoi elettrodi abbiano tempi di vita lunghi, mentre la letteratura suggerisce che Ni puro non è stabile in una prolungata polarizzazione anodica, specialmente in condizioni di elettrolisi intermittente. Per questo motivo, l'attenzione è stata posta quasi esclusivamente su GDE con Raney-Ni drogato con Fe poiché gli effetti benefici degli ossidi di Fe nel migliorare e stabilizzare le prestazioni OER di Ni sono ben noti [29].

Bibliografia del Capitolo 2

Elettrodi stabili e poco costosi per la reazione di evoluzione di idrogeno

- [1] Friedlingstein P, Houghton RA, Marland G, Hackler J, Boden TA, Conway TJ, Canadell JC, Raupach MR, Ciais P, Le Quéré C. Update on CO₂ emissions. *Nature Geoscience* 2010;3;811-12.
- [2] Dunn S. Hydrogen futures: towards a sustainable energy system. *Int. J. Hydrogen Energy* 2002;27;235-64.
- [3] Muradov NZ, Veziroğlu TN. Green path from fossil-based to hydrogen economy: an overview of carbon neutral technologies. *Int. J. Hydrogen Energy* 2008;33;6804-39.
- [4] Koroneos C, Rovas D. A review on exergy comparison of hydrogen production methods from renewable energy source. *Energy Environ. Sci.* 2012;5;6640-51.
- [5] Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progr. Energy Combust. Sci.* 2010;36;307-26.
- [6] Kelly NA, Gibson TL, Cai M, Spearot JA, Ouwerkerk DB. Development of a renewable hydrogen economy: optimization of existing technologies. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010;35;892-9.
- [7] Kelly NA, Gibson TL, Ouwerkerk DB. Generation of high-pressure hydrogen for fuel cell electric vehicles using photovoltaic-powered water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36;15803-25.
- [8] Subbaraman R, Tripkovic D, Strmcnik D, Chang K-C, Uchimura M, Paulikas AP, Stamenkovic V, Markovic NM. Enhancing Hydrogen Evolution Activity in Water Splitting by Tailoring Li⁺-Ni(OH)₂-Pt Interfaces. *Science* 2011;334;1256-60.
- [9] Sheng W, Gasteiger HA, Shao-Horn Y. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs. Alkaline Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 2010;157; B1529-36.

- [10] Chen WF, Sasaki K, Ma C, Frenkel AI, Marinkovic N, Muckerman JT, Zhu Y, Adzic RR . Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel-Molybdenum Nitride Nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012;51;6131-35.
- [11] Vrubel H, Merki D, Hu X. Hydrogen evolution catalyzed by MoS₃ and MoS₂ particles. *Energy Environ. Sci.* 2012;5;6136-44.
- [12] Baranova EA, Cally A, Allagui A, Ntais S, Wüthrich R. Nickel particles with increased catalytic activity towards hydrogen evolution reaction. *C. R. Rendus Chimie* 2012, DOI 10.1016/j.crci.2012.02.003–article in press.
- [13] Ursúa A, Gandía LM, Sanchis P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proc. IEEE* 2012;100;410-26.
- [14] Greeley J, Jaramillo TF, Bonde J, Chorkendorff IB, Nørskov JK. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. *Nature Materials* 2006;5;909-13.
- [15] Nguyen MTD, Ranjbari A, Catala L, Brisset F, Millet P, Aukauloo A. Implementing molecular catalysts for hydrogen production in proton exchange membrane water electrolyzers. *Coord. Chem. Rev.* 2012;256;2435-44.
- [16] Marini S, Salvi P, Nelli P, Pesenti R, Villa M, Berrettoni M, Zangari G, Kirov Y. Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta* 2012;82;384-91.
- [17] Mazloomi SK, Sulaiman N. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. *Renew. Sust. Energy Rev.* 2012;16;4257-63.
- [18] Wang M, Chen L, Sun L. Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts. *Energy Environ. Sci.* 2012;5;6763-78.
- [19] Ivy J. Summary of Electrolytic Hydrogen Production. NREL/MP-560-36734, Colorado, U.S.A., 2004.
- [20] Menzel N, Ortel E, Kraehnert R, Strasser P. Electrocatalysis Using Porous Nanostructured Materials. *ChemPhysChem.* 2012;6;1385-94.

- [21] Mirkhalaf F, Graves JE. Nanostructured electrocatalysts immobilised on electrode surfaces and organic film templates. *Chem. Pap.* 2012;66;472-83.
- [22] Dalla Corte DA, Torres C, dos Santos Correa P, Schmidt Rieder E, de Fraga Malfatti C. The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012;37;3025-32.
- [23] Kiros Y, Schwartz S. Long-term Hydrogen Oxidation catalysts in Alkaline Fuel Cells. *J. Power Sources* 2000;87;101-8.
- [24] Kiros Y, Majari M, Nissinen TA. Effect and Characterization of Dopants to Raney Nickel for Hydrogen Oxidation. *J. Alloys and Compounds* 2003;360;279-85.
- [25] Divisek J, Schmitz H, Steffen B. Electrocatalyst materials for hydrogen evolution. *Electrochimica Acta* 1994;39;1723-31.
- [26] Lasia A. Hydrogen evolution reaction in “Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications”. Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA. Eds. 2003;vol.2, part. 4; 416-40.
- [27] Salvi P, Nelli P, Villa M, Kiros Y, Zangari G, Bruni G, Marini A, Milanese C. Hydrogen evolution reaction in PTFE bonded Raney–Ni electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36;7816-21.
- [28] Dong H, Lei T, He Y, Xu N, Huang B, Liu CT. Electrochemical performance of porous Ni₃Al electrodes for hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36;12112-20.
- [29] Solmaz R, Kardaş G. Fabrication and characterization of NiCoZn–M (M: Ag, Pd and Pt) electrocatalysts as cathode materials for electrochemical hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36;12079-87.
- [30] Tanaka S-I, Hirose N, Tanaki T, Ogata YH. The effect of tin ingredients on electrocatalytic activity of Raney–Ni prepared by mechanical alloying. *Int. J. Hydrogen Energy* 2001;26;47-53.

- [31] Crnkovic FC, Machado SAS, Avaca LA. Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni–Fe–Mo–Zn alloys tailored for water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 2004;29;249-54.
- [32] Birry L, Lasia A. Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel-molybdenum electrodes. *J. Appl. Electrochem.* 2004;34;735-49.
- [33] Mauer AE, Kirk DW, Thorpe SJ. The role of iron in the prevention of nickel electrode deactivation in alkaline electrolysis. *Electrochimica Acta* 2007;52;3505-9.
- [34] Han Q, Li X, Chen J, Liu K, Dong X, Wei X. Study of amorphous Ni–S(La) alloy used as HER cathode in alkaline medium. *Journal of Alloys and Compounds* 2005;400;265-9.
- [35] Trasatti S. Work function, electronegativity and electrochemical behaviour of metals. III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *J. Electroanal. Chem.* 1972;39;163-84.
- [36] Gilliam RJ, Graydon JW, Kirk DW, Thorpe SJ. A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy* 2007;32;359-64.
- [37] Krstajić N, Popović M, Grgur B, Vojnović M, Šepa D. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel alkaline solution. Part II. Effect of temperature. *J. Electroanal. Chem.* 2001;512;27-35.
- [38] Kawashima A, Sakaki T, Habazaki H, Hashimoto K. Ni–Mo–O alloy cathodes for hydrogen evolution in hot concentrated NaOH solution. *Materials Science and Engineering* 1999;A267;246-53.
- [39] Krstajić NV, Gajić-Krstajić LJ, Lačnjevac U, Jović BM, Mora S, Jović VD. Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. Part I: The Ni–MoO_x coatings electrodeposited from Watt's type bath containing MoO₃ powder particles. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36;6441-9.
- [40] Mai L, Yang F, Zhao Y, Xu X, Xu L, Hu B, Luo Y, Liu H. Molybdenum oxides nanowires: synthesis & properties. *Materials Today* 2011;14;346-53.

- [41] Conway BE, Angerstein-Kozłowska H, Sattar MA, Tilak BV. Study of a Decomposing Hydride Phase at Nickel cathodes by Measurement of Open-Circuit Potential Decay. *J. Electrochem. Soc.* 1983;130;1825-36
- [42] Gebert A, Khorkounov B, Wolff U, C Mickel, Uhlemann M, Schultz L. Stability of rapidly quenched and hydrogenated Mg–Ni–Y and Mg–Cu–Y alloys in extreme alkaline medium. *J. Alloys & Compounds* 2006;419;319-27.
- [43] Juškėnas R, Selskis A and Kadziauskienė V. In situ X-ray diffraction investigation of nickel hydride formation during cathodic charging of Ni. *Electrochimica Acta* 1998;43;1903-11.

Evoluzione di ossigeno in alcali con elettrodi a diffusione gassosa

- [1] Lee Y, Suntivich J, May KJ, Perry EE, Shao-Horn Y. Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012;3;399–404.
- [2] Minguzzi A, Fan F-RF, Vertova A, Rondinini S, Bard AJ. Dynamic potential–pH diagrams application to electrocatalysts for water, oxidation. *Chem. Sci.* 2012;3;217–29.
- [3] Suntivich J, May KJ, Gasteiger HA, Goodenough JB, Shao-Horn Y. A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles., *Science*, 2011;334;1383-5.
- [4] Trasatti S. Work function, electronegativity, and electrochemical behavior of metals. III Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *J. Electroanal. Chem.* 1972; 39;163-84.
- [5] Yeo BS, Bell AT. Enhanced Activity of Gold-Supported Cobalt Oxide for the Electrochemical Evolution of Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* 2011; 133;5587–93.
- [6] S YeoB, Bell AT. In Situ Raman Study of Nickel Oxide and Gold-Supported Nickel Oxide Catalysts for the Electrochemical Evolution of Oxygen. *J. Phys. Chem. C* 2012; 116;8394–400.

- [7] Subbaraman R, Tripkovic D, Chang K-C, Strmcnik D, Paulikas AP, Hirunsit P, Chan M, Greeley J, Stamenkovic V, Markovic NM. Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. *Nature Materials* 2012;11;550-7.
- [8] Man IC, Su H-Y, Calle-Vallejo F, Hansen HA, Martínez JI, Inoglu NJ, Kitchin J, Jaramillo TF, Nørskov JK, Rossmeisl J. Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces. *ChemCatChem*, 2011;3;1159-65.
- [9] Rossmeisl J, Qu Z-W, Zhu H, Kroes G-J, Nørskov JK. Electrolysis of water on oxide surfaces. *J. Electroanal. Chem.* 2007;607;83-9.
- [10] Rossmeisl J, Dimitrievski K, Siegbahn P, Nørskov JK. Comparing Electrochemical and Biological Water Splitting. *J. Phys. Chem. C.* 2007;111;18821-3.
- [11] Chou NH, Ross PN, Bell AT, Tilley TD. Comparison of Cobalt-based Nanoparticles as Electrocatalysts for Water Oxidation. *ChemSusChem*, 2011;4;1566–9.
- [12] Yin Q, Tan JM, Besson C, Geletii YV, Musaev DG, Kuznetsov AE, Luo Z, Hardcastle KI, Hill CL. A Fast Soluble Carbon-Free Molecular Water Oxidation Catalyst Based on Abundant Metals. *Science* 2010;328;342-5.
- [13] Liang Y, Y Li, Wang H, Zhou J, Wang J, Regier T, Dai H. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nature Materials* 2011; 10;780-6.
- [14] Chien H-C, Cheng W-Y, Wang Y-H, Wei T-Y, Lu S-Y. Ultralow overpotentials for oxygen evolution reactions achieved by nickel cobaltite aerogels. *J. Mater. Chem.* 2011;21;18180–2.
- [15] Singh RN, Mishra D, Anindita, Sinha ASK, Singh A. Novel electrocatalysts for generating oxygen from alkaline water electrolysis. *Electrochemistry Communications* 2007;9;1369–73.

- [16] Kumar M, Awasthi R, Sinha ASK, Singh RN. New ternary Fe, Co, and Mo mixed oxide electrocatalysts for oxygen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36;8831-8.
- [17] Kumar M, Awasthi R, Pramanick AK, Singh RN. New ternary mixed oxides of Fe, Ni and Mo for enhanced oxygen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36;12698-705.
- [18] Garcia E, Tarôco HA, Matencio T, Domingues RZ, dos Santos JAF. Electrochemical study of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ during oxygen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012;37;6400-6.
- [19] Li X, Walsh FC, Pletcher D. Nickel based electrocatalysts for oxygen evolution in high current density, alkaline water electrolyzers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011;13;1162-7.
- [20] Wu X, Scott K. $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x < 1$) nanoparticles for oxygen evolution in high performance alkaline exchange membrane water electrolyzers. *J. Mater. Chem.* 2011;21;12344-51.
- [21] Marini S, Salvi P, Nelli P, Pesenti R, Villa M, Berrettoni M, Zangari G, Kirov Y. Advanced alkaline water electrolysis, *Electrochimica Acta* 2012;82;384-91.
- [22] Lyons MEG, Brandon MP. The Oxygen Evolution Reaction on Passive Oxide Covered Transition Metal Electrodes in Aqueous in Alkaline Solution. Part 1- Nickel. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008;3;1386-424.
- [23] Lyons MEG, Brandon MP. The Oxygen Evolution Reaction on Passive Oxide Covered Transition Metal Electrodes in Alkaline Solution. Part II – Cobalt, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008;3;1425-62.
- [24] Lyons MEG, Brandon MP. The significance of electrochemical impedance spectra recorded during active oxygen evolution for oxide covered Ni, Co and Fe electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 2009;631;62-70.
- [25] Lyons MEG, Russell L, O'Brien M, Doyle RL, Godwin I, Brandon MP. Redox Switching and Oxygen Evolution at Hydrous Oxyhydroxide Modified

- Nickel Electrodes in Aqueous Alkaline Solution: Effect of Hydrous Oxide Thickness and Base Concentration. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012;7; 2710–63.
- [26] Salvi P, Nelli P, Villa M, Kiros Y, Zangari G, Bruni G, Marini A, Milanese C. Hydrogen evolution reaction in PTFE bonded Raney-Ni electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy* 2011; 36;7816-21.
- [27] Osaka T, Yatsuda Y. A study on time-dependence of the oxygen evolution reaction on nickel by FFT impedance measurement. *Electrochimica Acta* 1984;29;677-81.
- [28] Lu PWT, Srinivasan S. Electrochemical-Ellipsometric Studies of Oxide Film Formed on Nickel during Oxygen Evolution, *J. Electrochem. Soc.* 1978;125;1416-22.
- [29] Guerrini E, Piozzini M, Castelli A, Colombo A, Trasatti S. Effect of FeO_x on the electrocatalytic properties of NiCo_2O_4 for O_2 evolution from alkaline solutions. *J Solid State Electrochem.* 2008;12;363–73.
- [30] Marini S, Salvi P, Nelli P, Pesenti R, Villa M, Kiros Y Stable and inexpensive electrodes for the hydrogen evolution reaction. Submitted to this issue of *Int. J. Hydrogen Energy*.
- [31] Shao M. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions, *J Power Sources* 2011;196;2433-44.
- [32] Krastajić NV, Burojević S, Vračar LjM. The determination of kinetics parameters of the hydrogen evolution on Pd-Ni alloys by ac impedance. *Int J. Hydrogen Energy* 2000;25;635-41.
- [33] Ndzebet E, Savadogo O. Study of the hydrogen evolution reaction in a basic medium on palladium highly dispersed in graphite electrodes. *Int J Hydrogen Energy* 1995;20;635-40.
- [34] Guilminot E, Corcella A, Charlot F, Maillard F, Chatenet M. Detection of Pt^{2+} ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEMFC. *J Electrochem Soc*, 2007;154;B96-105.

- [35] Shrestha BR, Yadav AP, Nishikata A, Tsuru T. Application of channel flow double electrode to the study on platinum dissolution during potential cycling in sulfuric acid solution. *Electrochim Acta* 2011;56,9714-20.
- [36] Seo MH, Lim EJ, SM Choi, Nam SH, Kim HJ, Kim WB. Synthesis, characterization and electrocatalytic properties of a polypyrrole-composited Pd/C catalyst. *Int J. Hydrogen Energy* 2011;196;11545-53.
- [37] Shrestha BR, Nishikata A, Tsuru T. Channel flow double electrode study on palladium dissolution during potential cycling in sulfuric acid solution. *Electrochim Acta* 2012;70;42-49.
- [38] Grdeń M, Łukaszewski M, Jerkiewicz G, Czerwiński A. Electrochemical behaviour of palladium electrode: oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. *Electrochim Acta* 2008;53;7583-98.
- [39] Liu B, Zheng S, Wang S, Zhang Y, Ortega A, Kim NS, Han K, Du H. The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method. *Electrochim Acta* 2012;26;262-69.
- [40] Merrill MD, Dougherty RC. Metal oxides for the evolution of oxygen from H₂O. *J. Phys. Chem. C* 2000;112;3655-66.
- [41] Hu CC, Wu YR. Bipolar performance of the electroplated iron-nickel deposits for water electrolysis. *Mat. Chem. Phys.* 2003;82;588-96.
- [42] Villa M, Lorenzi M, Nelli P, Kohnke H-J, Zangari G. Effects of pressure modulation on porous gas electrodes, *ECS Transactions* 2008;6(25);351-9.

CAPITOLO 3

Tecnica di produzione degli elettrodi e ottimizzazione della loro formulazione

3.1 LA REALIZZAZIONE DI ELETTRODI

Lo studio, la progettazione e la realizzazione degli elettrodi utilizzati in questa tesi hanno consentito di ottenere prestazioni in termini di efficienza energetica e densità di corrente simili ai migliori elettrodi da laboratorio descritti in letteratura. Il processo di produzione è molto importante in quanto determina, assieme alla scelta dei catalizzatori, il comportamento dell'elettrodo. Tutto il processo di lavorazione è stato eseguito in laboratorio seguendo i passaggi qui riportati.

› Miscelazione dei componenti

Una volta definita la ricetta dell'elettrodo i vari componenti vengono pesati in base alle proporzioni stabilite e mescolati, in un miscelatore elettrico, con acqua per garantire una buona omogeneità della miscela.

› **Eliminazione dell'acqua residua**

Una volta ottenuta una pasta omogenea viene eliminata l'acqua residua al fine di evitare ossidazioni dei composti. L'impasto viene pertanto immerso in un solvente idrocarburico inerte (D70) altobollente (temperatura di ebollizione intorno al 200°C) e portato a una temperatura di circa 100°C in modo da far evaporare la frazione residua di acqua.

› **Stesura a spessore predefinito**

L'impasto così lavorato viene steso con un particolare “mattarello” (Figura 3.1) di diametro 26cm e del peso di 180Kg su di un piano di grafite rettificato (in questo modo il banco di stesura non interagisce con i composti chimici presenti nell'impasto). Nell'ultimo passaggio di stesura viene anche applicato un retino di nickel microperforato (grazie a questa perforazione si ottiene una maggiore aderenza del substrato) che serve sia da collettore di corrente sia da sostegno meccanico (Figura 3.2).



Figura 3.1 Piano per la stesura degli elettrodi

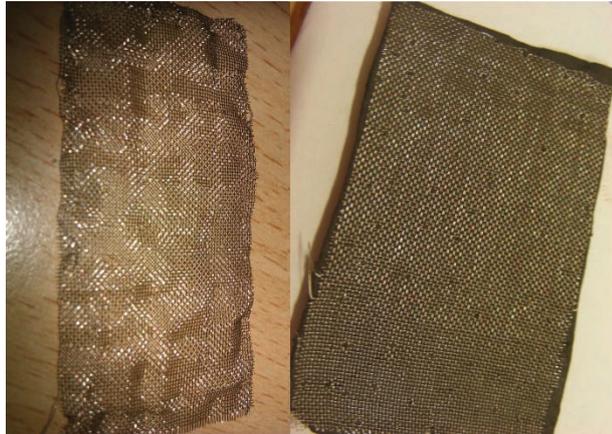


Figura 3.2 Retino perforato prima e dopo l'applicazione sull'elettrodo

› **Pressatura e Asciugatura**

Gli elettrodi così ottenuti vanno poi pressati a circa 27 kN/cm^2 . In questo modo anche la frazione di liquido D70 assorbita durante il processo viene quasi completamente eliminata e l'elettrodo rimane ben fissato sul retino di substrato.

› **Cottura**

Come ultimo passaggio, dopo aver lasciato gli elettrodi ad asciugare a temperatura ambiente per una notte intera, questi vengono sinterizzati in una camera di cottura in cui viene fatto fluire azoto, in modo da evitare reazioni ossidative sulla superficie degli elettrodi, a una temperatura di 300°C per un'ora. Dopo questo tempo il forno di cottura viene spento, la camera viene chiusa in modo che non ci sia scambio di aria con l'esterno e il tutto viene lasciato raffreddare lentamente. Quando la camera raggiunge la temperatura ambiente si procede all'estrazione degli elettrodi.

Poiché questo procedimento è lungo e richiede diverse lavorazioni, il processo è ottimizzato producendo più elettrodi contemporaneamente; gli elettrodi non utilizzati sono posti in busta sottovuoto in frigorifero per rallentare i processi ossidativi che ridurrebbero le proprietà catodiche dell'elettrodo e/o ne aumenterebbero la resistenza elettrica. (Figura 3.3)



Figura 3.3 Elettrodi conservati in appositi sacchetti sigillati e sottovuoto

Composti utilizzati negli impasti

I principali composti chimici utilizzati nelle ricette per la realizzazione degli impasti sono stati i seguenti:

- › **Raney Nichel.** È il catalizzatore base utilizzato negli impasti. È costituito da una lega di nichel e alluminio in grani finissimi (Figura 3.4). Fu sviluppato nel 1940 dall'ingegnere Murray Raney per condurre reazioni di idrogenazione. Viene prodotto tramite il trattamento, detto "attivazione", di un blocco di lega nichel-alluminio con idrossido di sodio concentrato, che scioglie l'alluminio lasciando una specie di spugna metallica con nanopori (1-20 nm di diametro) che conferisce al prodotto un'elevata superficie specifica. Prodotti realizzati tramite questo procedimento vengono appunto chiamati catalizzatori "a spugna metallica". Un catalizzatore tipico contiene un residuo di Al (dal 3% al 15%) e altri metalli di transizione (Fe, Cr, Mo) in percentuali da 0.1% a 10%, che sono aggiunti per conferire al catalizzatore una maggiore stabilità.

Il Raney-Ni si presenta come una polverina grigia conservata in acqua, data la propensione del composto all'autocombustione per esposizione all'ossigeno dell'aria.

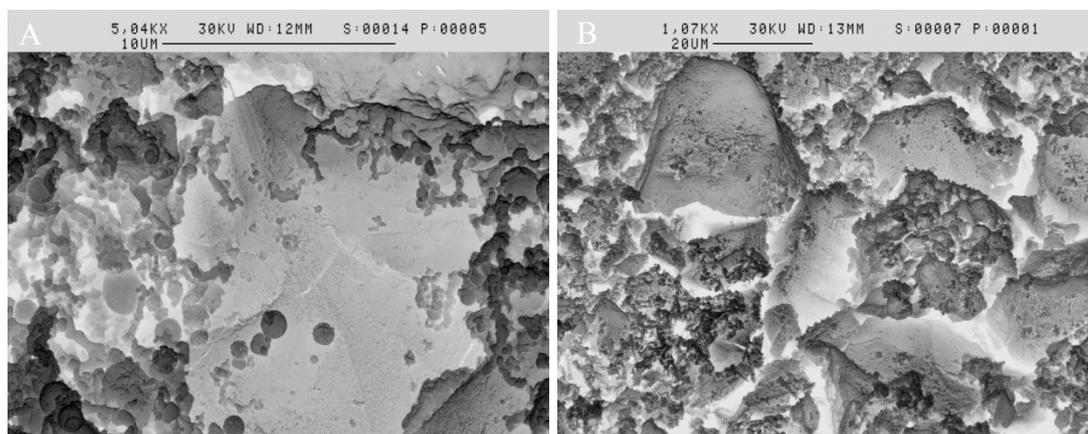


Figura 3.4 Immagine SEM della polvere di Raney Nichel contenenti Ferro (A) e Molibdeno (B)

La polvere è costituita da grani micrometrici ($\sim 30\mu\text{m}$) con fratture superficiali (i nanopori non sono visibili nelle immagini SEM). I catalizzatori di Raney da noi utilizzati sono prodotti della Johnson & Matthew e sono elencati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 Catalizzatori di Raney utilizzati.

| | Ni (%) | Al (%) | Fe (%) | Cr (%) | Mo (%) | Pd (%) | V (%) | PH |
|------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|-----------|
| Raney-Ni A-2000 | 77.0 | 7.05 | 15.95 | - | - | - | - | 1.4 |
| Raney-Ni A-4000 | 85.1 | 9.2 | 2.78 | 2.92 | - | - | - | 2.1 |
| Raney-Ni A-5000 | 94.5 | 5.35 | 0.15 | - | - | - | - | 1.3 |
| Raney-Ni A-7000 | 92.5 | 5.75 | 0.15 | - | 1.6 | - | - | 1.7 |
| Raney-Ni A-7063 | 92.12 | 6.63 | 0.08 | - | 1.17 | - | - | 1.5 |
| Raney-Ni A-6EB9 | 94.8 | 4.67 | 0.15 | - | - | 0.19 | 0.19 | 1 |

Additivi

- › **Cu.** Viene utilizzata una polvere di Rame puro (Figura 3.5), per conferire all'impasto una migliore conducibilità elettrica²². Durante il processo di produzione degli elettrodi si cerca di evitare l'ossidazione superficiale del rame che forma facilmente idrossidi con l'acqua residua presente nella polvere di Raney-Ni. La formazione di ossidi/idrossidi di Cu (segnalata da colorazione azzurra/verde) riduce sia la conducibilità sia le proprietà elettrocatalitiche.

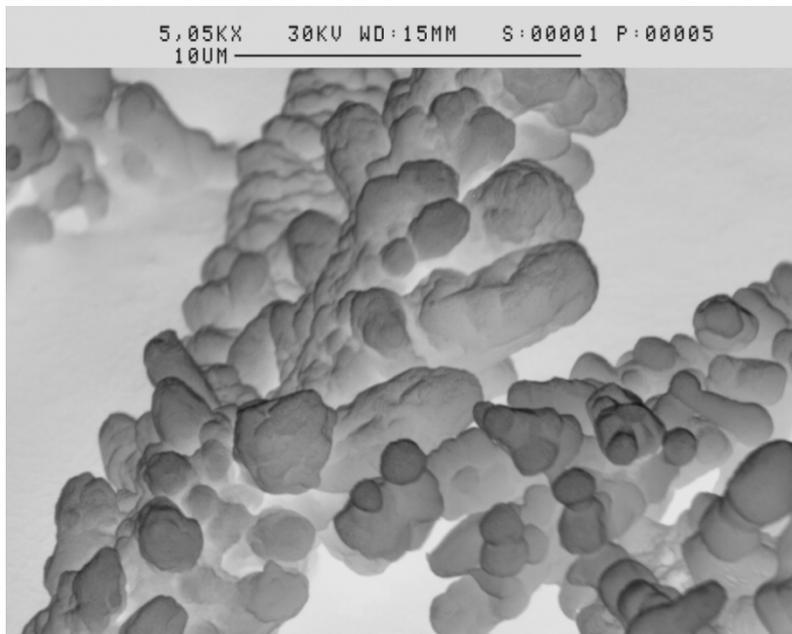


Figura 3.5 Immagine SEM della polvere di Rame

- › **Fe – C.** Polvere di ferro-carbonile (Figura 3.6): è una forma di ferro elementare finemente macinato, con elevato contenuto di C, utilizzato come catalizzatore delle reazioni chimiche. Si presenta come una polverina grigio scuro.

²² La conducibilità elettrica del rame è infatti molto elevata: $59,6 \times 10^6$ Siemens/metro

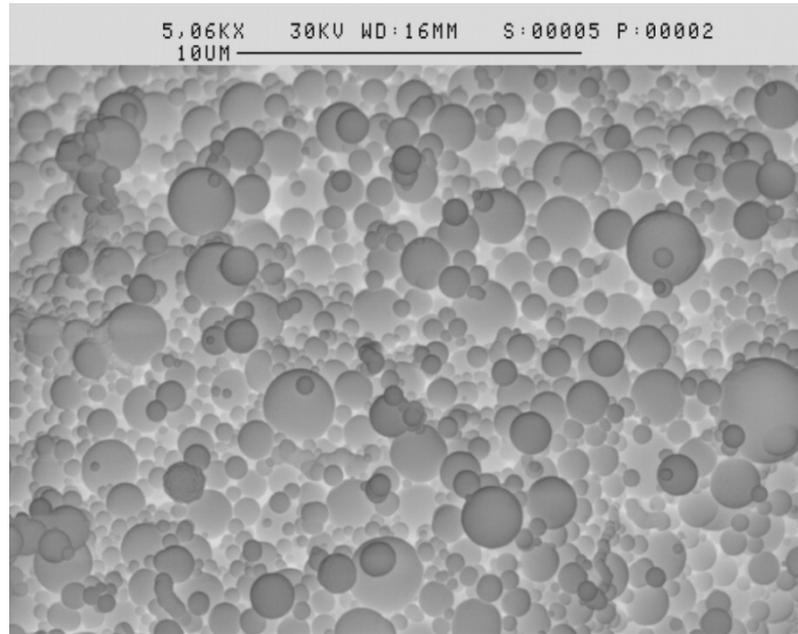


Figura 3.6 Immagine SEM della polvere di ferro-carbonile

- › **NiFe**. Polvere di nichel in lega di ferro (circa Ni 70% e Fe 30%); ha elevata resistenza all'ossidazione anche a temperatura elevata (Figura 3.7).

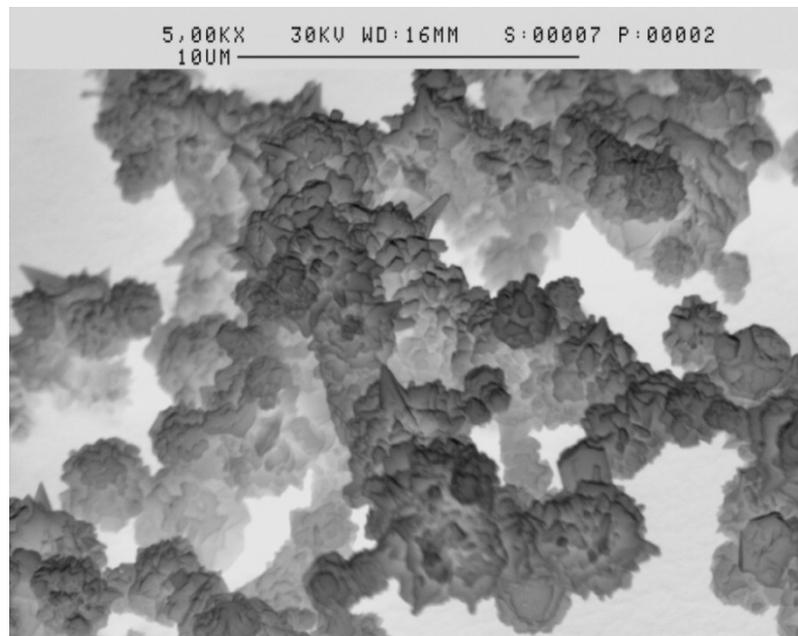


Figura 3.7 Immagine SEM della polvere di Nichel-carbonile

- › **Ni-255.** Polvere di nichel ad elevata purezza (>99%), a elevata superficie specifica con struttura filamentosa: migliora le proprietà elettriche e meccaniche dell'impasto sinterizzato.
- › **Co₃O₄.** Questo ossido di Cobalto si presenta come una polvere di colorazione grigio-nera con grani micrometrici (1÷30µm) (Figura 3.8). Le sue proprietà elettrocatalitiche nella reazione di evoluzione di O₂ sono ottime.

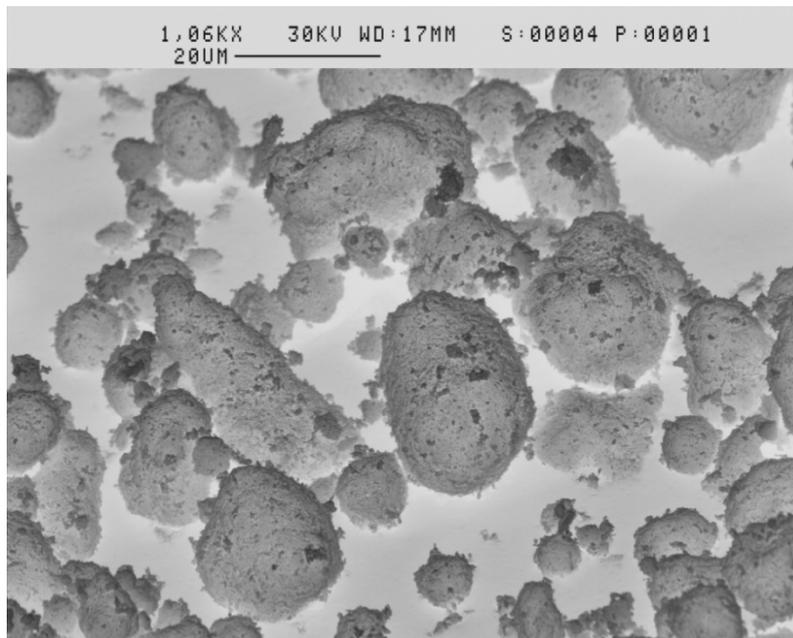


Figura 3.8 Immagine SEM della polvere di Ossido di Cobalto

- › **MoO₃.** Il triossido di molibdeno in polvere (Figura 3.9) è un componente usato come catalizzatore nella produzione industriale di acrilonitrile per ossidazione di propene e ammoniaca. La polvere ha morfologia lamellare. Il Molibdeno passa facilmente da valenza 5 a valenza 6, per questo i suoi ossidi, e soprattutto i suoi solfuri, sono tra i migliori catalizzatori per la reazione di evoluzione di idrogeno.

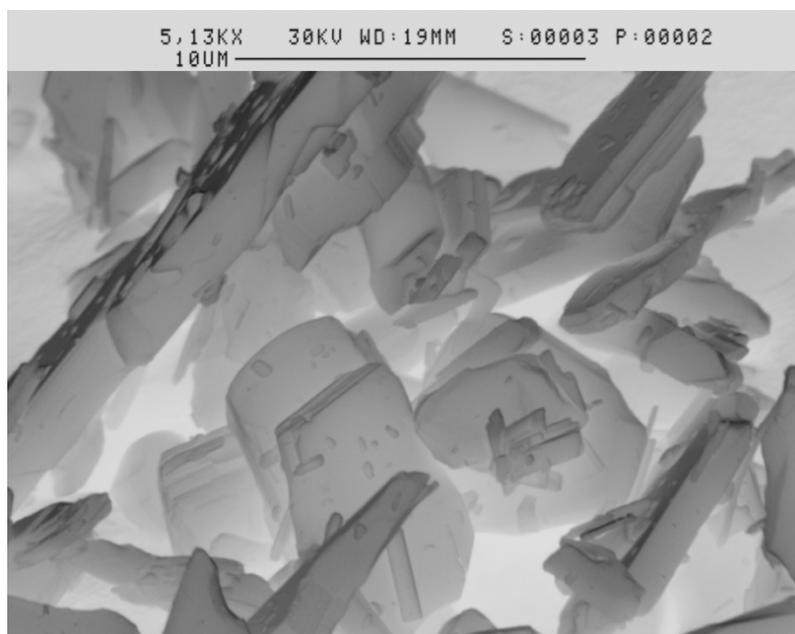


Figura 3.9 Immagine SEM della polvere di Triossido di Molibdeno

- › **PTFE.** Il politetrafluoroetilene (Figura 3.10) è il polimero del tetrafluoroetilene, meglio conosciuto con il nome commerciale “Teflon”. È un materiale plastico a elevata inerzia chimica ed elettrica. Costituisce il legante degli impasti. La cottura e successiva sinterizzazione hanno lo scopo di eliminare l’acqua dell’emulsione contenente particelle filamentose micrometriche di PTFE e gli permette di spandersi con velo sottilissimo sui grani dei catalizzatori. La percentuale di PTFE è stata ottimizzata per ottenere il miglior compromesso possibile tra conducibilità (ridotta dal PTFE) e resistenza meccanica (aumentata dal PTFE). Negli elettrodi a diffusione di gas, sullo strato “attivo” con circa il 10% in peso di PTFE si deposita uno strato di PTFE+Ni (50%-50%) altamente idrofobo che funge da barriera all’elettrolita mentre permette il passaggio dei gas prodotti.

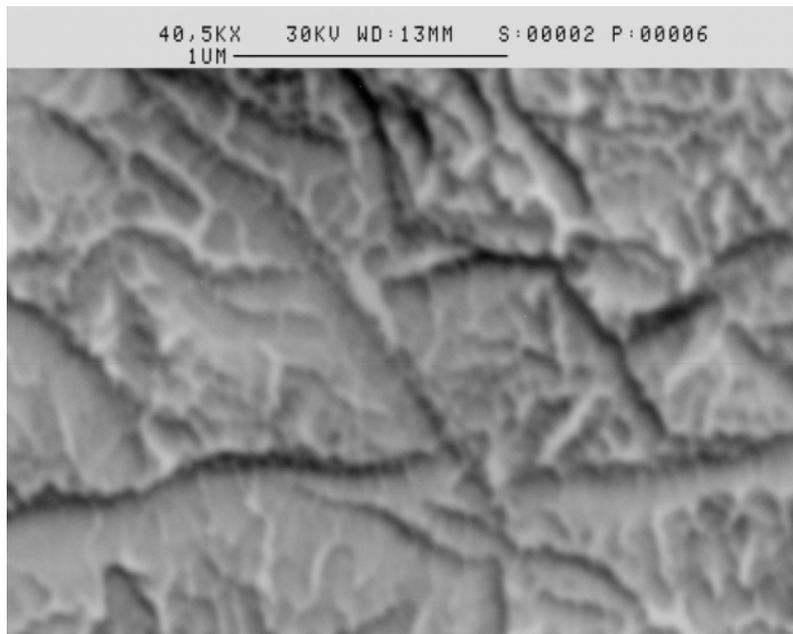


Figura 3.10 Immagine SEM della polvere di uno strato di PTFE

- › **KOH.** Idrossido di potassio. È un composto inorganico con la formulazione KOH, comunemente chiamato potassa caustica. Nel nostro caso è stato utilizzato idrossido di potassio acquoso (soluzione al 28%) e impiegato come elettrolita nelle celle elettrolitiche. L'idrossido di potassio è stato preferito rispetto all'idrossido di sodio perché le sue soluzioni sono maggiormente conduttive.

- › **Naftalene.** Commercialmente noto come Naftalina, il Naftalene è un idrocarburo aromatico polinucleato. La sua struttura è quella di due anelli benzenici fusi, ovvero che condividono due atomi di carbonio. A temperatura ambiente si presenta come un solido cristallino di colore bianco e dall'odore caratteristico e intenso. Il naftalene viene qui macinato sino a essere ridotto in grani micrometrici. È poco solubile in acqua e può facilmente sublimare. Proprio per quest'ultima sua caratteristica è stato impiegato nella preparazione di alcuni elettrodi, con lo scopo di creare una struttura con grani

micrometrici che facilitino il passaggio dei gas. Il Naftalene sublima completamente durante la sinterizzazione a 300°C.

- › **TiO₂**. Il biossido di titanio è una polvere cristallina incolore, tendente al bianco, ed è usato principalmente come pigmento bianco nelle vernici, nelle materie plastiche e nel cemento da costruzione e come opacizzante per le vernici colorate; per tale ragione, viene anche comunemente chiamato "bianco di titanio". È noto anche come catalizzatore in grado di degradare per ossidazione numerosi composti organici. Una polvere micrometrica di TiO₂ è stata usata come additivo nell'impasto dello strato attivo di alcuni catodi per migliorarne la durata. Su alcuni elettrodi è stato depositato uno strato di TiO₂ nanocristallino con tecnica di sol-gel per ottenere un "separatore di gas" e realizzare un compatto "elettrodo a diffusione di gas". Infatti, dal lato del separatore può passare solo la soluzione elettrolitica che "bagna" il TiO₂ ma non il gas per effetti di tensione superficiale. Purtroppo il TiO₂ si stacca quando la cella opera a T>60°C e non è rivelato dalle successive analisi SEM.

- › **ZrO₂**. L'ossido di zirconio in emulsione nanometrica è stato impastato con 10% di PTFE e steso a formare uno strato di ~0.2mm, che è stato aggiunto allo strato attivo e sinterizzato assieme a questo. Ne è risultato un elettrodo dotato di un separatore di gas dalle ottime prestazioni meccaniche e molto stabile.

- › **Acetato d'ammonio**[NH₂(COOH)₂]. È un solido bianco e può essere derivato dalla reazione di ammoniaca con acido acetico. È un insolito esempio di sale che fonde a basse temperature. Può essere utilizzato con acqua distillata per ottenere un reagente precipitante delle proteine. È spesso usato come un tampone acquoso per la spettrometria di massa (ESI) delle proteine e di altre molecole. L'Ammonio acetato è volatile a basse pressioni

ed è per questa sua caratteristica che le sue polveri micrometriche sono state occasionalmente aggiunte agli impasti con funzione di “pore former”.

Come si può notare i composti riportati e utilizzati negli impasti sono prodotti senza metalli “nobili” per lo più comuni. Questa scelta permette di abbattere i costi di produzione degli elettrodi.

3.2 LA PROVA DI TAFEL SU CELLE ELETTROCHIMICHE

Le prove di funzionamento degli elettrodi e delle celle elettrolitiche complete, sono state eseguite secondo protocolli che prevedono funzionamenti continui e/o intermittenti a corrente costante per giorni o mesi (per determinare la durata degli elettrodi e studiare eventuali fenomeni di invecchiamento) con periodiche determinazioni delle curve di Tafel, ossia delle funzioni corrente/voltaggio.

La circolazione di corrente nei sistemi elettrochimici è determinata da un campo elettrico imposto ed è associata a cadute di potenziale alle quali contribuiscono le perdite di polarizzazione (intrinseche al processo), le perdite chimiche (dovute alla resistività dell'elettrodo) e, alle alte correnti, le perdite di “trasporto” dovute alla riduzione della concentrazione di reagenti in prossimità dei centri di reazione. A basse densità di corrente dominano le perdite di polarizzazione che sono descritte dalla legge di Tafel, formulata dal tedesco Julius Tafel nel 1905. Data η la sovratensione di elettrodo (ossia la differenza tra il suo potenziale e il potenziale termodinamico di equilibrio della reazione), e i la densità di corrente, per $|\eta| > 0.1V$ si ha:

$$\eta = \pm \frac{RT}{\alpha n F} * \ln \left(\frac{i}{i_o} \right)$$

L'espressione ha valore positivo se si considera una reazione anodica (pendenza positiva della curva di Tafel) e segno negativo se invece si considera la

reazione catodica (pendenza negativa della curva di Tafel). R è la costante dei gas perfetti ($8,314 \text{ J/ mol K}$), T è la temperatura espressa in Kelvin, α è il coefficiente di trasferimento di carica²³ che ha valore compreso tra 0 e 1, n è il numero di elettroni coinvolti nella reazione di redox, F è la costante di Faraday e rappresenta la carica associata a una mole di elettroni (96500 C), i_o è la corrente di scambio che rappresenta per una particolare reazione il flusso spontaneo di corrente associato alla reazione elettrodica in condizioni di equilibrio, ovvero quando non c'è un flusso netto di corrente circolante nella cella.

Nella Figura 3.11 viene riportato l'andamento tipico delle curve di Tafel associate a un'ossidazione anodica e a una riduzione catodica.

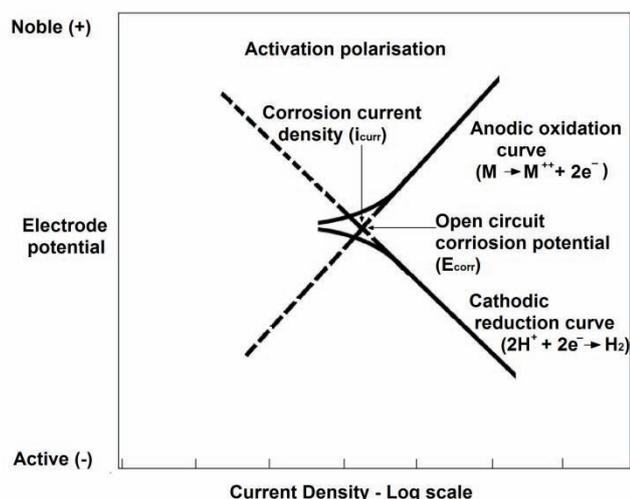


Figura 3.11 Esempio di polarizzazione in cui si mostra l'intersezione tra una Tafel anodica e una catodica

La rappresentazione logaritmica di Tafel non è adatta a descrivere la corrente in prossimità del potenziale di equilibrio dove si ha corrente anodica per sovratensioni positive e catodiche per sovratensioni negative con andamento descritto dalla legge lineare: $Z = \frac{\eta}{i}$.

²³ Il **coefficiente di trasferimento di carica** è una misura della velocità con cui avviene il trasferimento degli elettroni attraverso l'interfase elettrodo-elettrolita

3.3 RICETTE E TEST BASE

Sono state eseguite prove preliminari sui catodi e anodi, realizzati con impasti diversi, per identificare gli elettrodi più attivi e stabili. Ogni impasto è stato contrassegnato con una lettera dell'alfabeto secondo una scansione temporale (il primo impasto A, il secondo B...). Ogni elettrodo è stato provato in una semicella con contro elettrodo costituito da un retino di Nichel di grandi dimensioni. I risultati migliori si sono ottenuti con l'impasto **J** per i catodi e l'impasto **L** per gli anodi.

Tabella 3.2 Migliore composizione anodico e catodica trovata.

| | Raney-Ni A-7000 (%) | Raney-Ni A-2000 (%) | Fe-Carb (%) | MoO₃ (%) | Cu (%) | Ni 255 (%) | PTFE (%) |
|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|
| Catodo J | 70 | - | - | 10 | 5 | 5 | 10 |
| Anodo L | - | 70 | 10 | - | - | 10 | 10 |

Il potenziale dell'elettrodo studiato (elettrodo di lavoro) è letto relativamente a un elettrodo di riferimento attraverso il quale passa una corrente trascurabile e di cui si conosce il potenziale rispetto all'elettrodo standard.

Abbiamo utilizzato elettrodi Hg/HgO da noi prodotti in KHO (stesso elettrolita della cella). Questo consente di collegare riferimento e cella con un semplice tubicino (detto Lugging Capillary) pieno di elettrolita. I dati ottenuti dalle semicelle sono riportati nei Grafici 3.1 e 3.2.

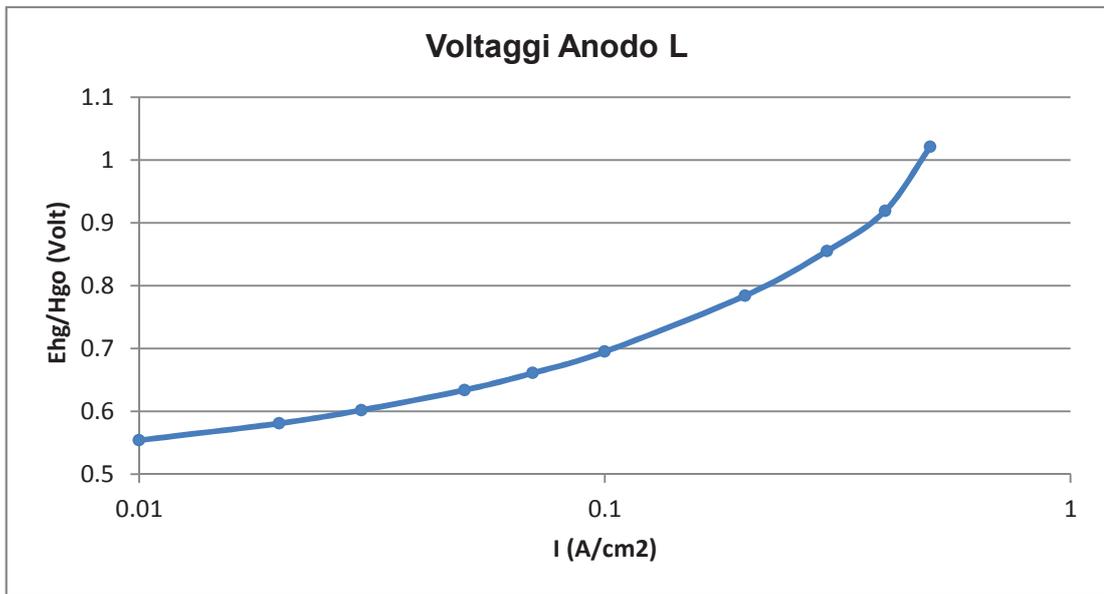


Grafico 3.1 Andamento di Tafel dell'anodo L

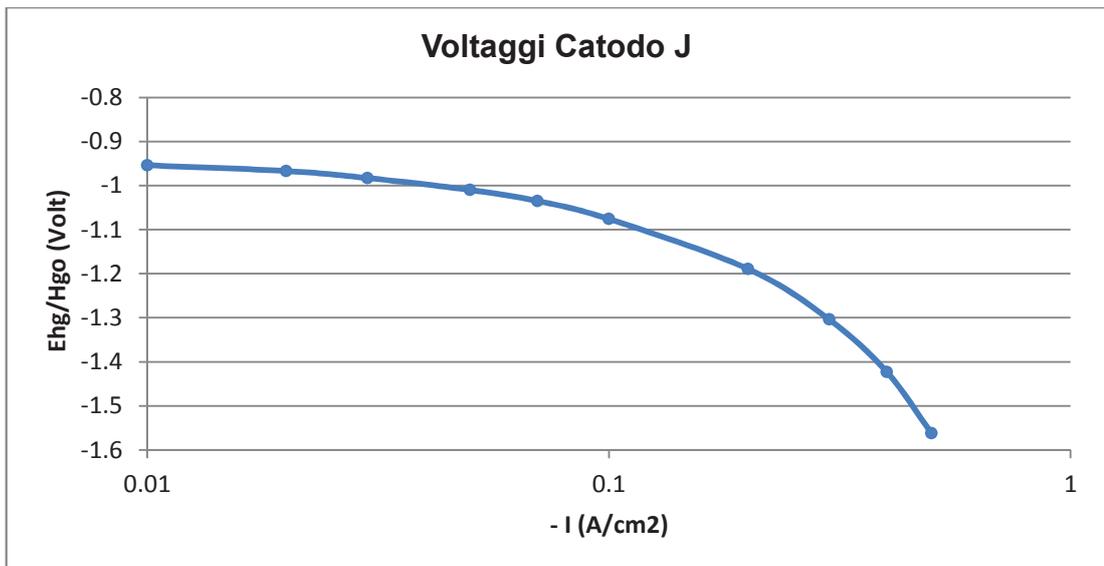


Grafico 3.2 Andamento di Tafel del catodo J

Sommando i risultati delle due semicelle si ottiene il seguente grafico (Grafico 3.3) che riporta il valore che avrebbe una cella intera realizzata con questi elettrodi ma senza perdite dovute alla resistenza dell'elettrolita. Per realizzare celle complete ottimizzate si sono seguite strategie diverse.

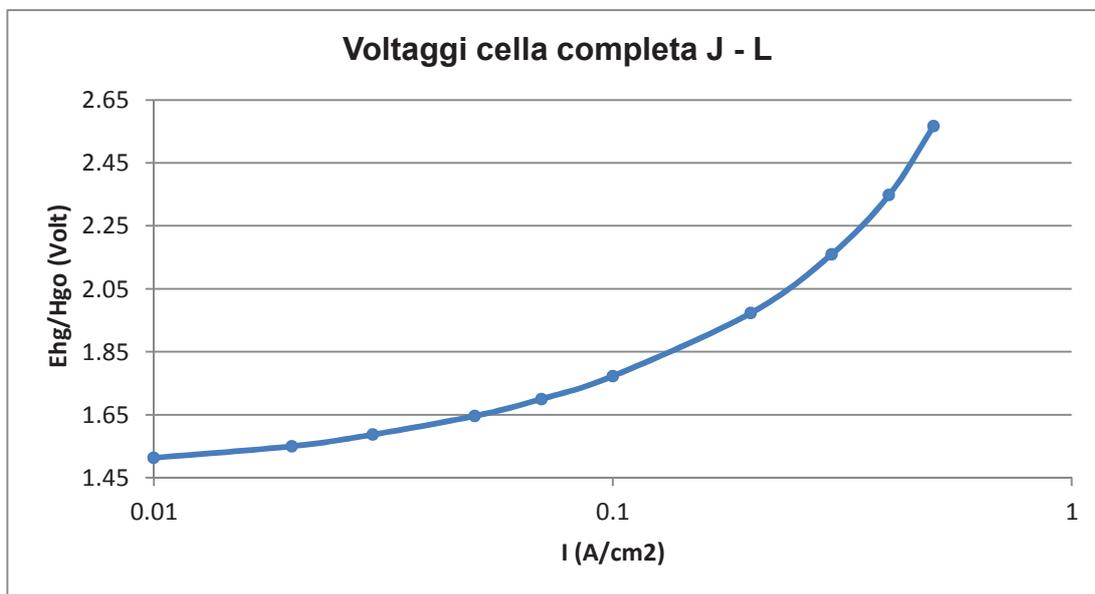


Grafico 3.3 Andamento di Tafel di una cella completa

Ricetta 1 – Aggiunta del gas diffusion layer

La prima modifica effettuata è stata quella di aggiungere allo strato superficiale dell'elettrodo uno strato di diffusione di gas per fare in modo che O_2 o H_2 escano verso un comparto gas senza produrre bolle nell'elettrolita. Questo secondo strato è stato realizzato miscelando polvere di Ni 255 (circa 40%) con PTFE (60%). Lo strato di diffusione (~0.5mm) è stato pressato sullo strato attivo prima della sinterizzazione.

Gli elettrodi sono stati immersi quindi nella soluzione di KOH al 28% e sottoposti a catodizzazione (elettrodo J) e anodizzazione (elettrodo L) a una corrente costante di 100mA/cm^2 per 24ore. Dopodiché sono state effettuati le misure di Tafel sulle semicelle.

I risultati ottenuto sono riportati nei Grafici 3.4 e 3.5 seguenti:

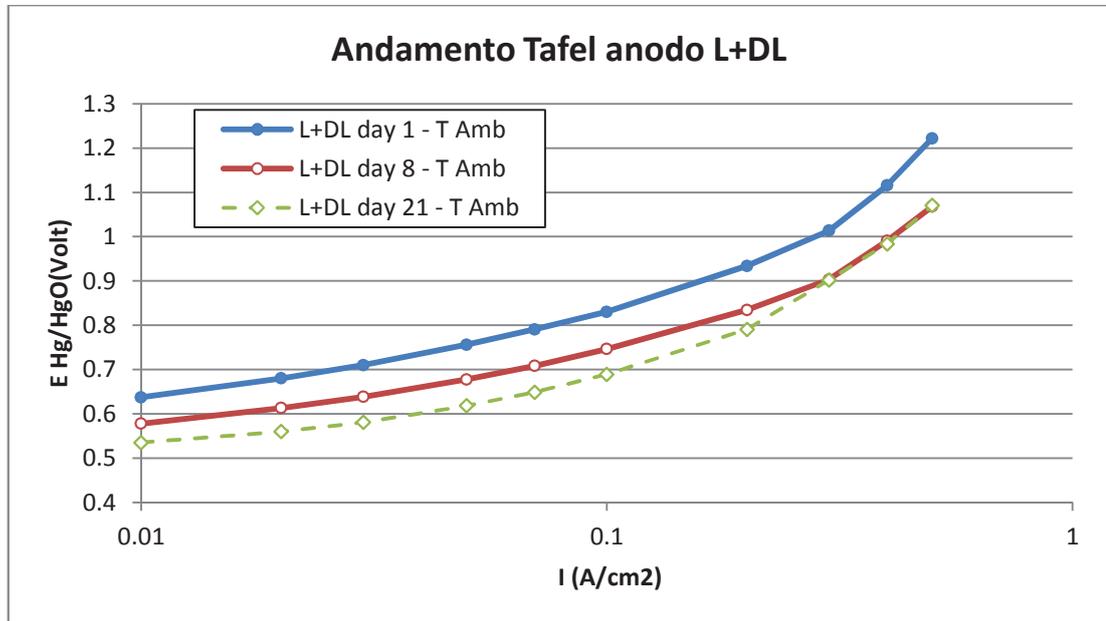


Grafico 3.4 Andamento di Tafel dell'anodo L+DL

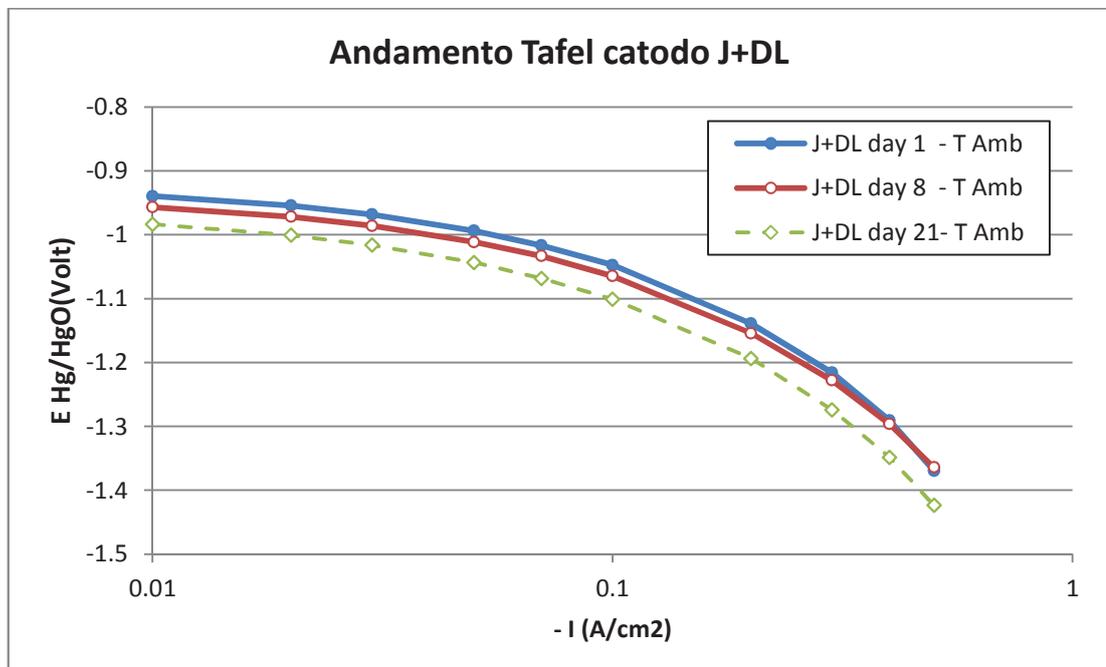


Grafico 3.5 Andamento di Tafel del catodo J+DL

Dai grafici si nota che per l'anodo i valori di voltaggio sono peggiorati in quanto si registra un aumento, mentre per il catodo si ha un piccolo miglioramento segnalato dall'abbassamento dei valori di voltaggio. Questo ha portato successivamente ad utilizzare lo strato di Diffusion Layer solamente sui catodi. Sono state riportate nei Grafici 3.4 e 3.5 varie misure effettuate a distanza di vari giorni di lavoro delle celle, l'anodo con il passare dei giorni di lavoro tende a migliorare il suo voltaggio mentre il catodo tende a peggiorarlo. Questo processo si può notare solamente nelle prove su semicella, mentre i due processi tendono a bilanciarsi nella cella intera e quindi si vede solamente l'effetto predominante di uno dei due elettrodi.

Ricetta 2 - L-Co10 J-Co10

In questa ricetta si è voluto vedere l'effetto dell'ossido di cobalto sia sugli elettrodi J che sugli L. In particolare nei catodi si è sostituito il contenuto di ossido di molibdeno (MoO_3) con l'ossido di cobalto (Co_3O_4) mentre nell'anodo è stata dimezzata la quantità di ferro-carbonile e nichel 255 e è stato aggiunto l'ossido di cobalto. Le ricette utilizzate sono riportate in Tabella 3.3.

Tabella 3.3 Composizione anodica e catodica Ricetta 2.

| | Raney-Ni A-7000 (%) | Raney-Ni A-2000 (%) | Fe- Carb (%) | Co_3O_4 (%) | Cu (%) | Ni 255 (%) | PTFE (%) |
|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|---|-------------------|-----------------------|---------------------|
| Catodo J-Co10 | 70 | - | - | 10 | 5 | 5 | 10 |
| Anodo L-Co10 | - | 70 | 5 | 10 | - | 5 | 10 |

Questi due elettrodi sono stati testati sempre nelle semicelle e i risultati ottenuti sono riportati nei grafici 3.6 e 3.7.

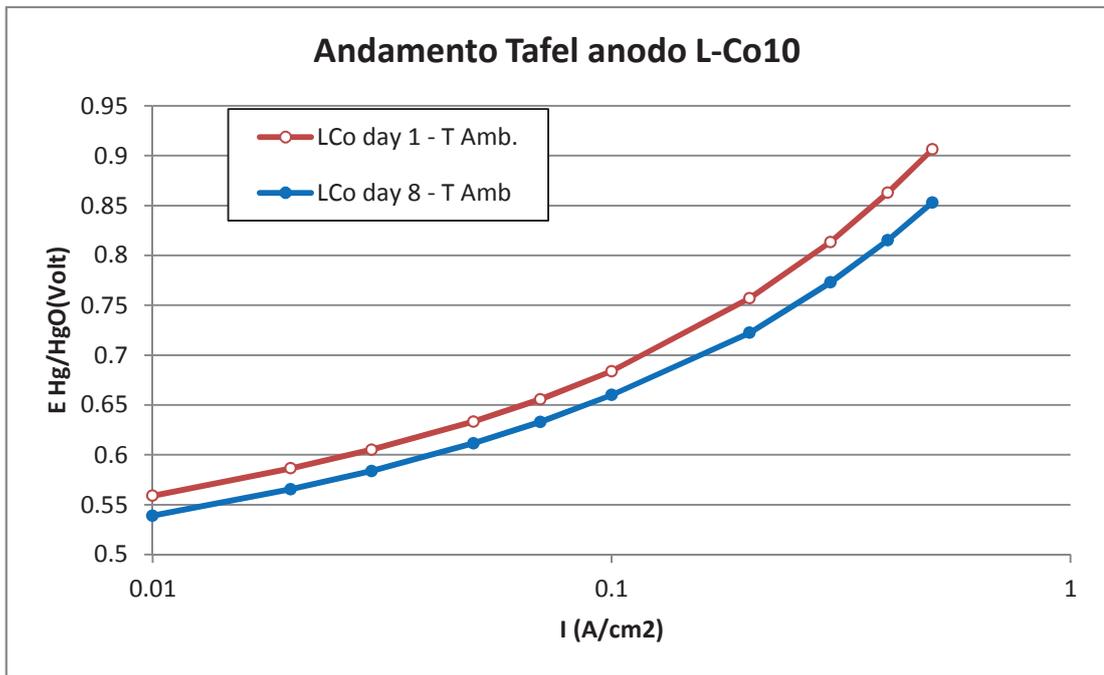


Grafico 3.6 Andamento di Tafel dell'anodo L-Co10

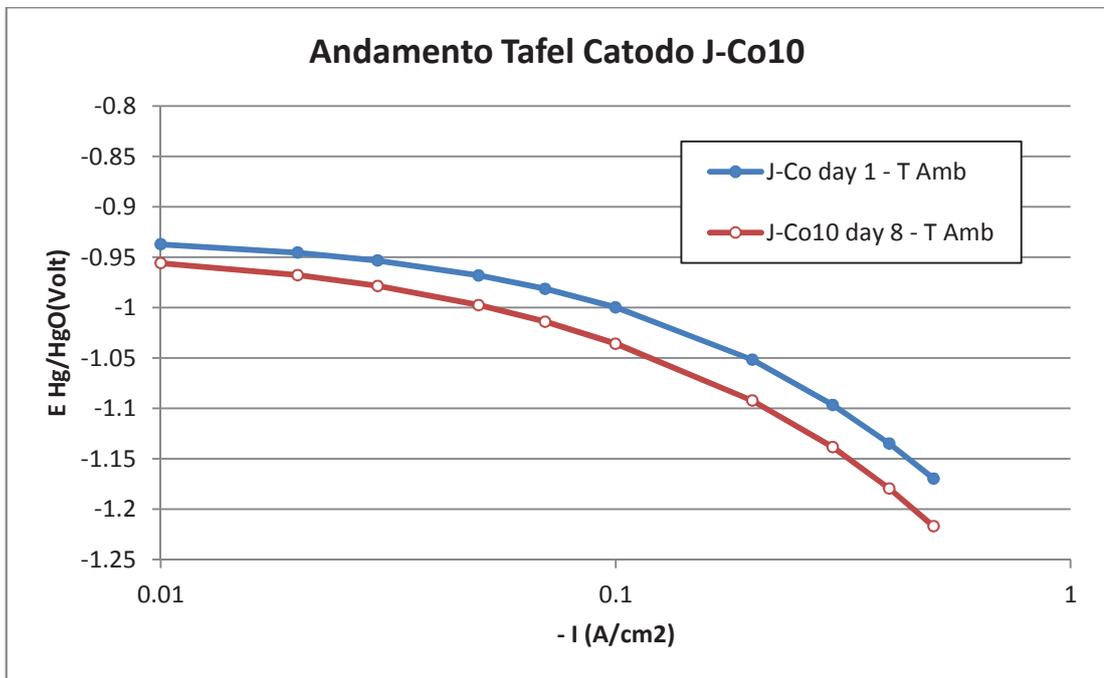


Grafico 3.7 Andamento di Tafel del catodo J-Co10

Come si può vedere dai grafici entrambi gli elettrodi hanno avuto un netto miglioramento del voltaggio rispetto agli elettrodi base. Per quanto riguarda l'anodo si ha un miglioramento medio di circa 20mV mentre per il catodo si ha un miglioramento maggiore pari a circa 50mV. Nelle prove effettuate dopo vari giorni di funzionamento si nota come nel caso precedente un miglioramento dell'anodo e un lieve peggioramento del catodo.

Ricetta 3 – L-Mo10 J-Mo10

In questa ricetta si è voluto vedere l'effetto dell'aumento dell'ossido di molibdeno sia sugli elettrodi J che sugli elettrodi L. In particolare nei catodi si è aumentato il contenuto di ossido di molibdeno (MoO_3), mentre nell'anodo è stata dimezzata la quantità di ferro-carbonile e nichel 255 ed è stato aggiunto l'ossido di molibdeno (Tabella 3.4).

Tabella 3.4 Composizione anodico e catodica Ricetta 3.

| | Raney-Ni A-7000 (%) | Raney-Ni A-2000 (%) | Fe- Carb (%) | MoO₃ (%) | Cu (%) | Ni 255 (%) | PTFE (%) |
|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|
| Catodo J-Mo10 | 70 | - | - | 12 | 4 | 4 | 10 |
| Anodo L-Mo10 | - | 70 | 5 | 10 | - | 5 | 10 |

Questi due elettrodi sono stati testati sempre nelle semicelle e i risultati ottenuti sono riportati nei Grafici 3.8 e 3.9.

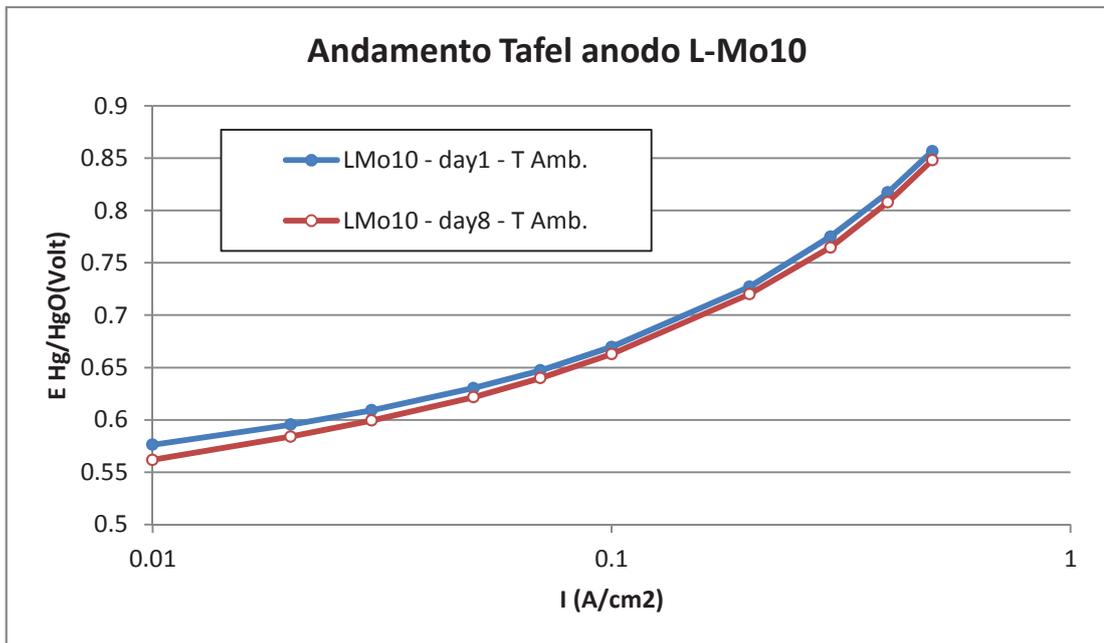


Grafico 3.8 Andamento di Tafel dell'anodo L-Mo10

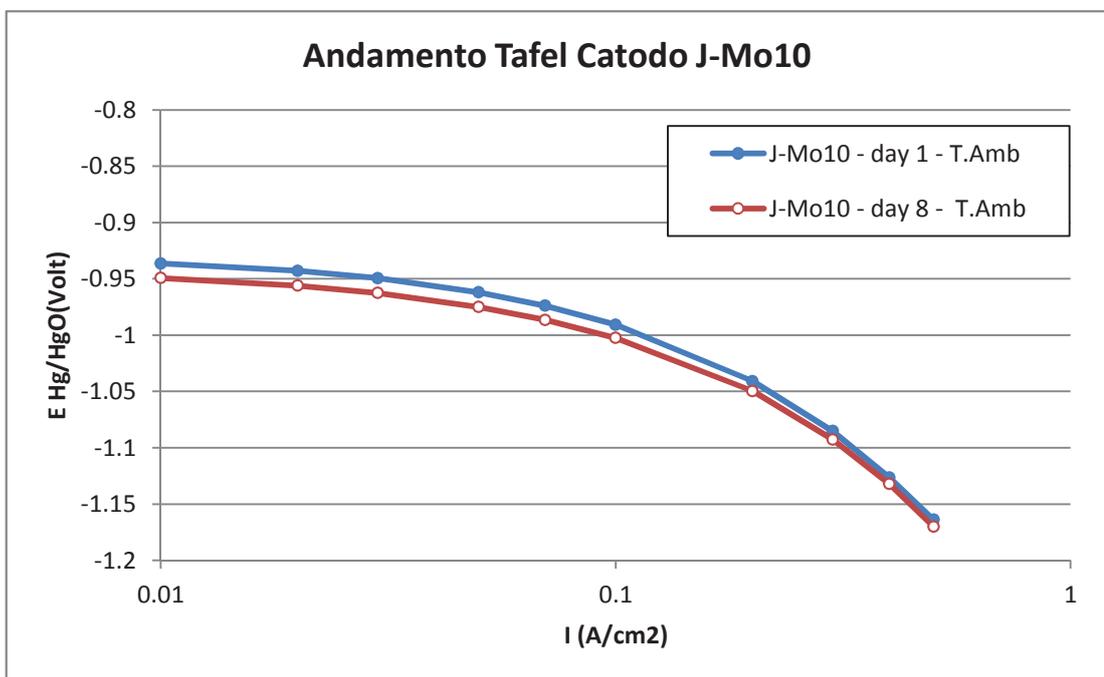


Grafico 3.9 Andamento di Tafel del catodo J-Mo10

Come si può vedere dai grafici anche in questo caso entrambi gli elettrodi hanno avuto un netto miglioramento del voltaggio rispetto agli elettrodi base. Per quanto riguarda l'anodo si ha un miglioramento di circa 17mV mentre per il catodo si ha un miglioramento maggiore pari a circa 40mV. Nelle prove effettuate dopo vari giorni di funzionamento entrambi gli elettrodi sembrano mantenere lo stesso andamento di voltaggio e quindi risultano più stabili.

Ricetta 4 - L-Ti10 J-Ti 5

In questa ricetta si è voluto vedere l'effetto dell'ossido di titanio sia sugli elettrodi J che sugli L. In particolare nei catodi si è dimezzato il contenuto di ossido di molibdeno (MoO_3) e aggiunto l'ossido di titanio (TiO_2), mentre nell'anodo è stata dimezzata la quantità di ferro-carbonile e nichel 255 e è stato aggiunto l'ossido di titanio (Tabella 3.5).

Tabella 3.5 Composizione anodico e catodica Ricetta 4.

| | Raney-Ni A-7000 (%) | Raney-Ni A-2000 (%) | TiO₂ (%) | Fe- Carb (%) | MoO₃ (%) | Cu (%) | Ni 255 (%) | PTFE (%) |
|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|
| Catodo J-Ti5 | 70 | - | 5 | - | 5 | 5 | 5 | 10 |
| Anodo L-Ti10 | - | 70 | 10 | (10)5 | - | - | (10)5 | 10 |

Questi due elettrodi sono stati testati sempre nelle semicelle e i risultati ottenuti sono riportati nei Grafici 3.10 e 3.11.

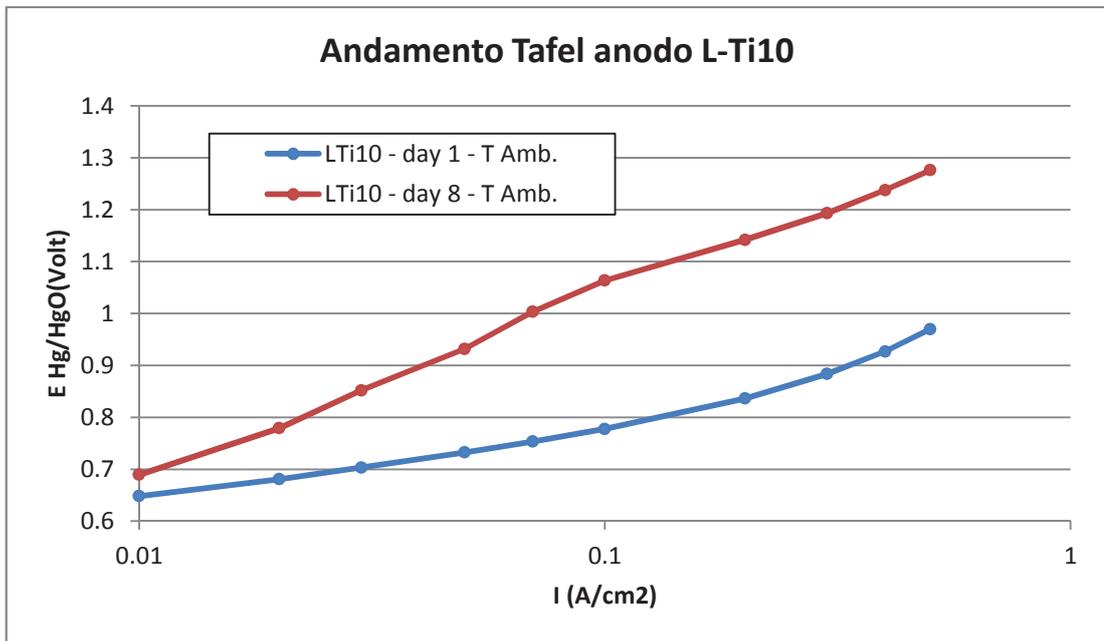


Grafico 3.10 Andamento di Tafel dell'anodo L-Ti10

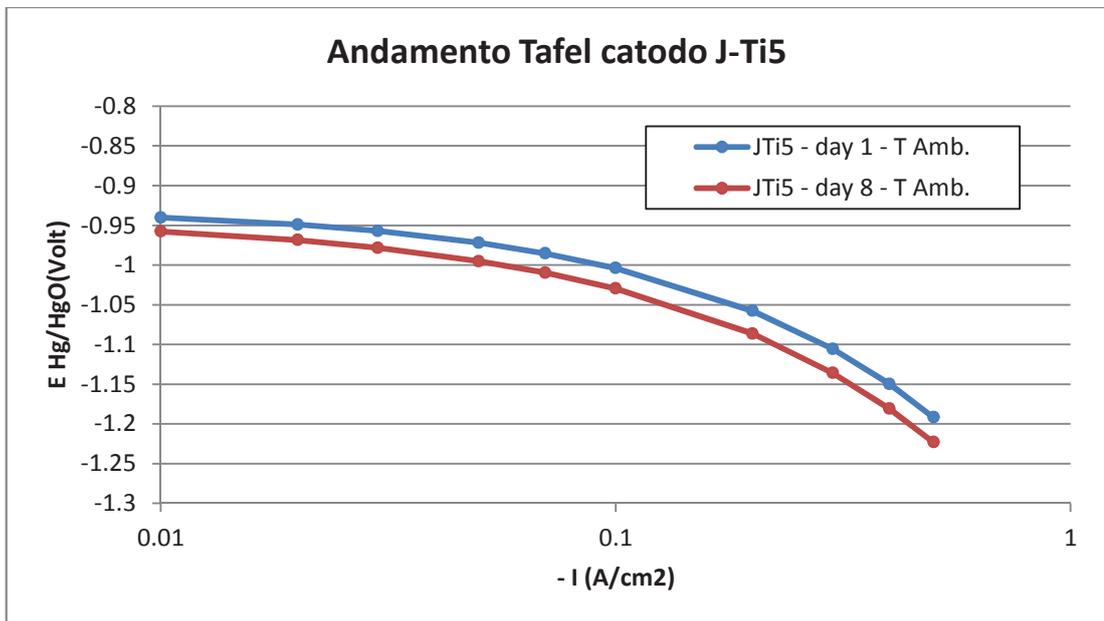


Grafico 3.11 Andamento di Tafel del catodo J-Ti5

In questo caso l'anodo, dopo dei valori iniziali nella norma, mostra nei giorni a seguire un andamento instabile per cui non è stato tenuto in considerazione come

possibile variante della ricetta. Il catodo invece ha mostrato un miglioramento del voltaggio rispetto all'elettrodo J base, pari a circa 65mV.

Ricetta 5- Aggiunta Pore Former

In questa ricetta si è voluto aggiungere (in percentuale di peso) un componente nuovo denominato “pore former” sia negli elettrodi J che L con lo scopo di formare dei pori di dimensioni micrometriche per facilitare il deflusso di gas e aumentare l'interfaccia attiva solido-liquido-gas. Questo componente è l'acetato d'ammonio, il quale risulta volatile a basse pressioni. Il composto solido (Figura 3.12), evaporando durante la sinterizzazione, lascia liberi gli spazi occupati migliorando la porosità dell'elettrodo.



Figura 3.12 Polvere di acetato d'ammonio

Questi buchi rendono l'elettrodo più poroso, facilitando la permeazione da parte dell'elettrolita e del gas. Durante la preparazione si è osservato che il catodo mostrava una colorazione tendente al blu, indizio della formazione di idrossido di Rame. Abbiamo messo della polvere di rame in soluzione acquosa e abbiamo notato che in questo modo non si riscontrava formazione di idrossido (Figura 3.13a), mentre se nella soluzione si aggiunge acetato di ammonio questa forma subito idrossido di rame (Figura 3.13b).

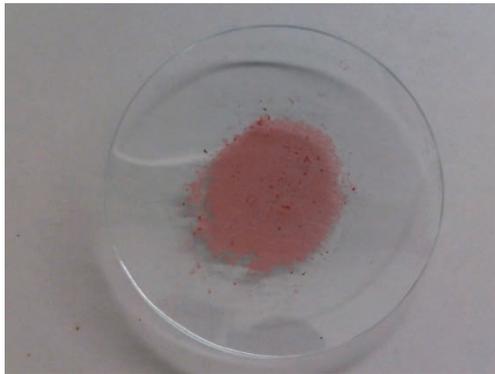


Figura 3.13a Polvere di rame in soluzione acquosa

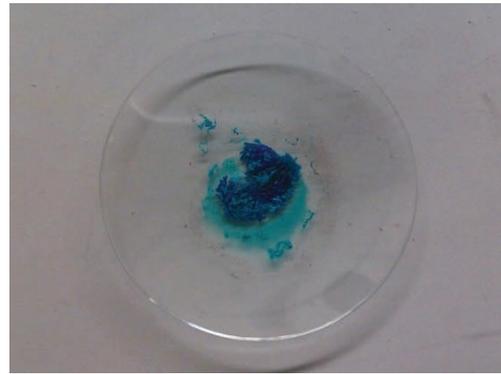


Figura 3.13b Polvere di rame in soluzione acquosa con aggiunta di acetato d'ammonio

Al posto dell'acetato di ammonio abbiamo utilizzato una miscela commerciale composta al 77.8% da naftalene ($C_{10}H_8$), 22.1% da canfora ($C_{10}H_{16}O$) e 0.1% da solfato di magnesio ($MgSO_4$), tutte sostanze eliminate della sinterizzazione (Tabella 3.6 e 3.7).

Tabella 3.6 Composizione catodica Ricetta 5.

| | Raney-Ni A-7000 (%) | MoO₃ (%) | Cu (%) | Ni 255 (%) | PTFE (%) | Pore former (%) |
|-----------|----------------------------|----------------------------|---------------|-------------------|-----------------|------------------------|
| J2 | 70 | 10 | 5 | 5 | 10 | |
| J3 | 70 | 10 | 5 | 5 | 10 | + 10 (miscela) |

Tabella 3.7 Composizione anodica Ricetta 5.

| | Raney-Ni A-2000 (%) | Fe-Carb (%) | Cu (%) | Ni 255 (%) | PTFE (%) | Pore former (%) |
|-----------|----------------------------|--------------------|---------------|-------------------|-----------------|--------------------------|
| L2 | 70 | 10 | - | 10 | 10 | |
| L3 | 70 | 10 | 5 | 5 | 10 | + 10 (acetato d'ammonio) |
| L4 | 70 | 10 | - | 10 | 10 | +10 (naftalene) |

I campioni in questo caso sono stati provati sia in semicella che in cella completa a temperatura ambiente e a 80°C. I risultati ottenuti sono stati riportati nei Grafici 3.12, 3.13 e 3.14.

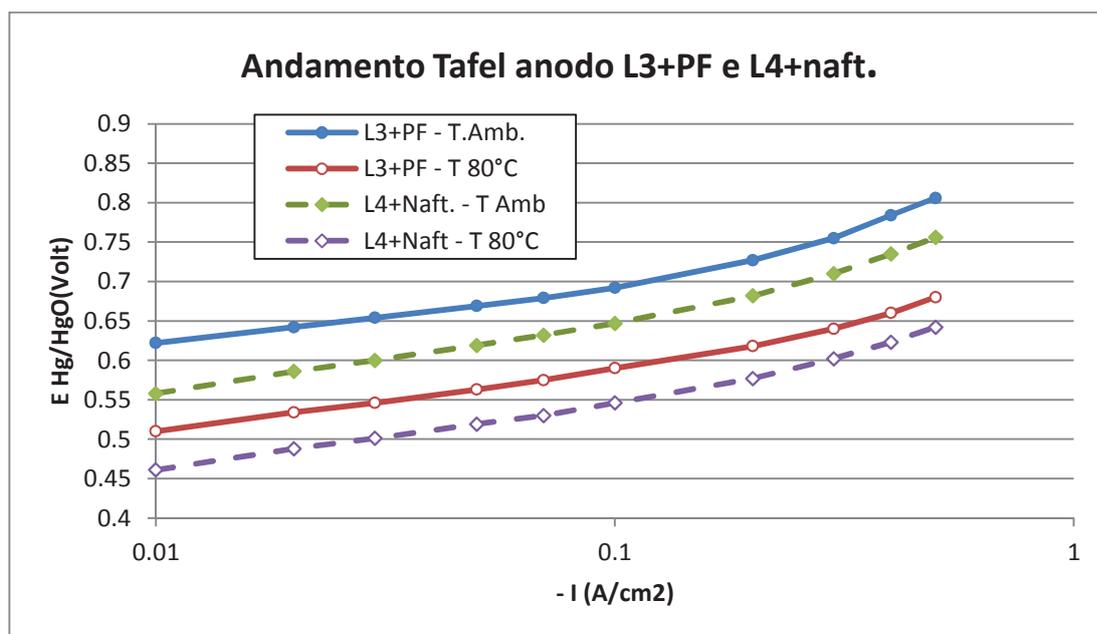


Grafico 3.12 Andamento di Tafel per anodo L3+PF a T_{amb} e 80°C e anodo L4+Naft a T_{amb} e 80°C

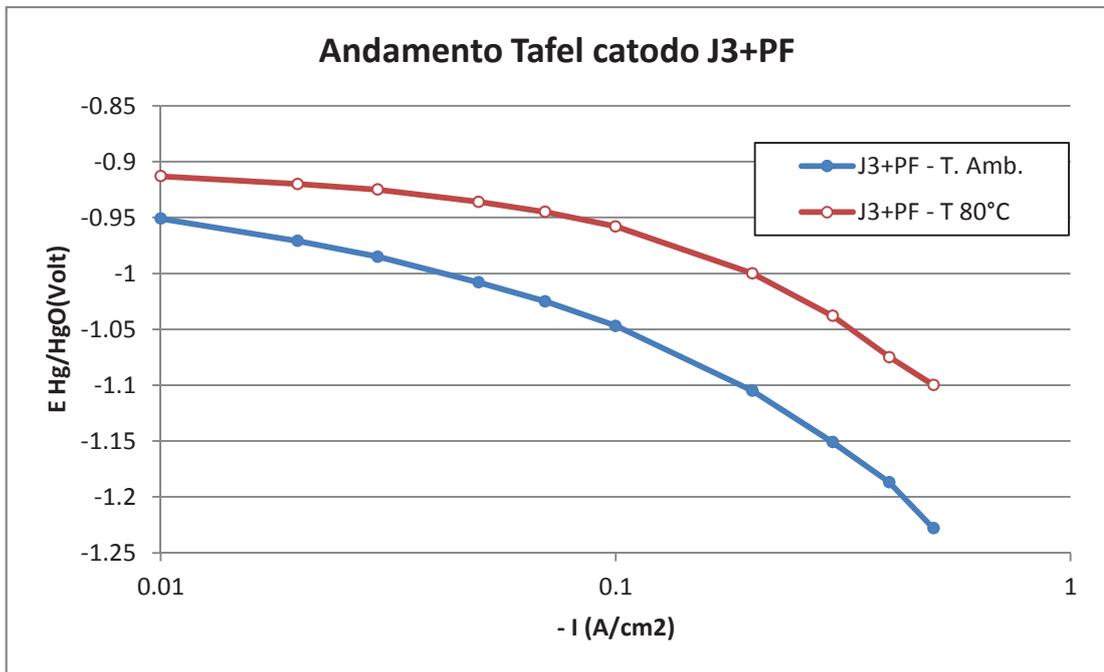


Grafico 3.13 Andamento di Tafel del catodo J3+PF a T_{amb} e 80°C

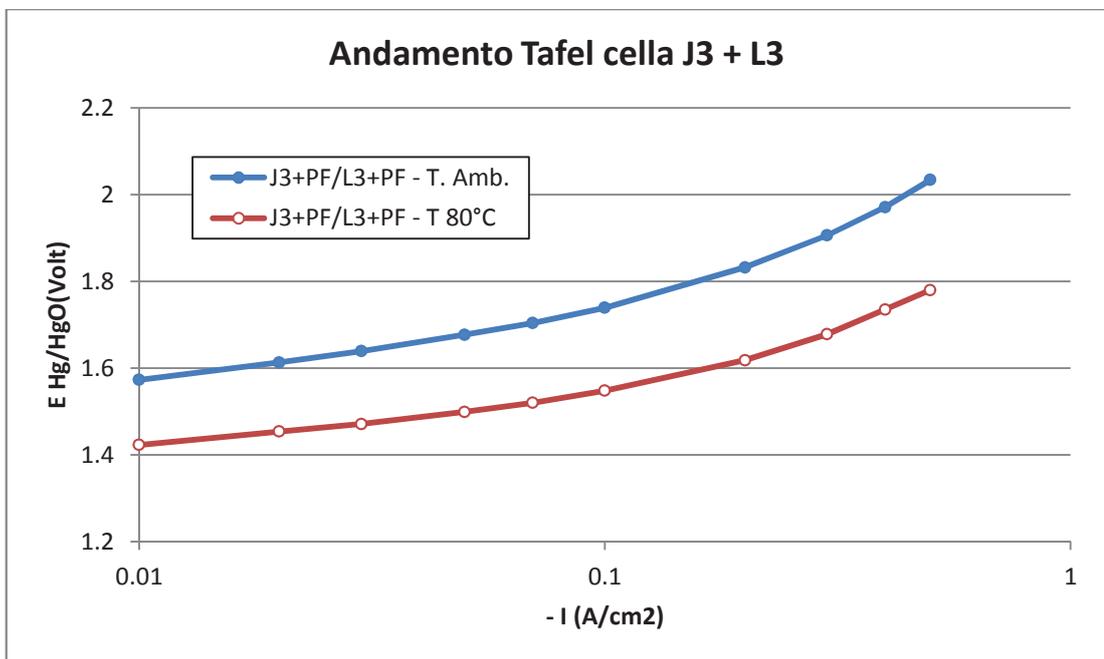


Grafico 3.14 Andamento di Tafel della cella J3+PF L3+PF a T_{amb} e 80°C

Come si vede dai grafici l'aggiunta di pore former all'impasto base effettivamente apporta un miglioramento dell'efficienza degli elettrodi. L'aumento di temperatura inoltre porta a un significativo miglioramento abbassando il voltaggio di funzionamento a parità di corrente, questo porta ad avere una produzione di idrogeno uguale, in quanto la quantità di idrogeno prodotto è dipendente dalla quantità di corrente dalla legge $0.126 * i(A) * t(s) = ml \text{ di } H_2$, ma a una potenza inferiore, in quanto il voltaggio di cella diminuisce. In particolare la cella completa a temperatura ambiente con questa configurazione ha una diminuzione di 50mV per una corrente di $0.5A/cm^2$.

Si nota inoltre che il naftalene risulta essere una valida alternativa all'acetato di ammonio in quanto anch'esso garantisce un miglioramento pari se non maggiore dell'efficienza dell'elettrodo.

Ricetta 6 L-Co11

In questa ricetta si è voluto testare quanto l'ossido di cobalto possa migliorare la qualità dell'elettrodo. È stata ripresa la ricetta dell'elettrodo L-Co10 e leggermente modificata, diminuendo la quantità di Raney-Ni e raddoppiando la quantità di Ferro-carbonile e Nichel-255. La ricetta risultante è riportata in Tabella 3.8.

Tabella 3.8 Composizione anodica Ricetta 6.

| | Raney-Ni A-2000 (%) | Fe-Carb (%) | Co₃O₄ (%) | Ni 255 (%) | PTFE (%) |
|---------------|------------------------------------|------------------------|--|-----------------------|---------------------|
| L-Co11 | 60 | 10 | 10 | 10 | 10 |

Questo elettrodo è stato quindi testato in parallelo su un banco multicanale con un elettrodo L-Co10 realizzato in precedenza. Il risultato è riportato nel Grafico 3.15.

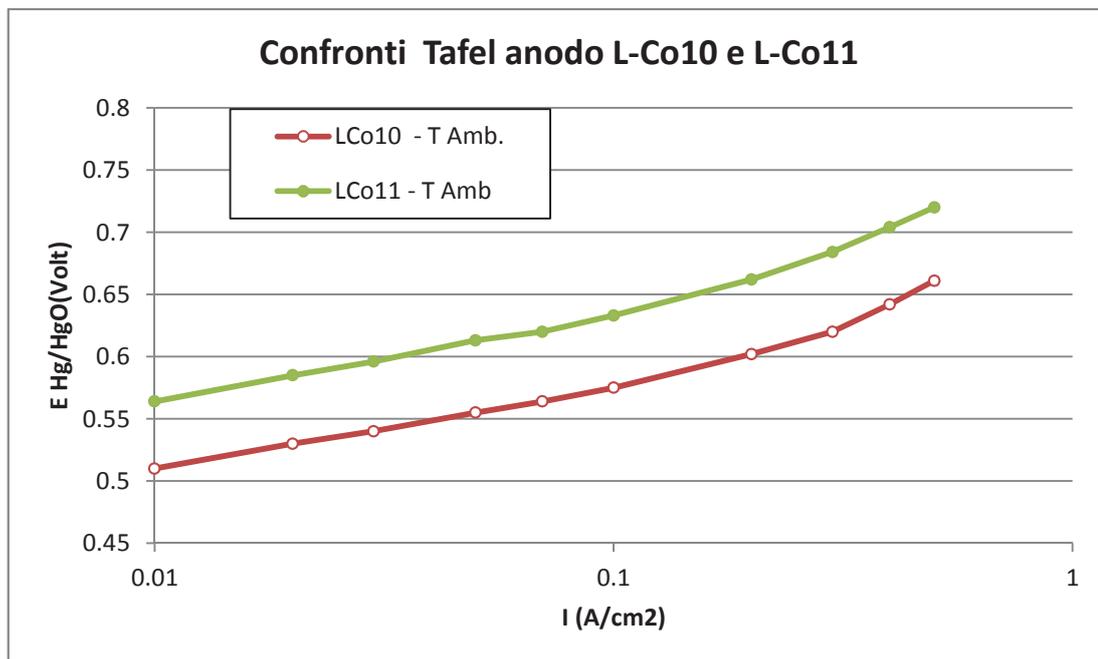


Grafico 3.15 Confronto tra curve di Tafel ottenute su anodi L-Co10 e L-Co11 a T_{amb}

Come si vede dal grafico, il nuovo elettrodo mostra un comportamento buono ma lievemente peggiore dell'anodo L-Co10, il che si ritiene attribuibile alla diminuzione della quantità percentuale di Raney-Nichel nell'impasto.

Ricetta 7 J-Cr

Con questa ricetta si è voluto vedere l'effetto della presenza di Cromo nell'impasto del catodo. Per questo motivo è stato usato una base di Raney-Nichel differente da quelle usate fino a questo momento come base dei catodi. Invece del Raney-Nichel A-2000 è stato utilizzato del Raney-Nichel 4000 il quale contiene una percentuale di Cr pari al 3% della polvere. La ricetta risultante è riportata in Tabella 3.9.

Tabella 3.9 Composizione catodica Ricetta 7.

| | Raney-Ni A-4000 (%) | MoO ₃ (%) | Cu (%) | Ni 255 (%) | PTFE (%) |
|-------------|---------------------------|-------------------------|-----------|---------------|-------------|
| J-Cr | 70 | 10 | 5 | 5 | 10 |

I campioni in questo caso sono stati provati in semicella con elettrodo di riferimento Hg/HgO sia a temperatura ambiente che a 80°C. I risultati ottenuti sono stati riportati nel Grafico 3.16.

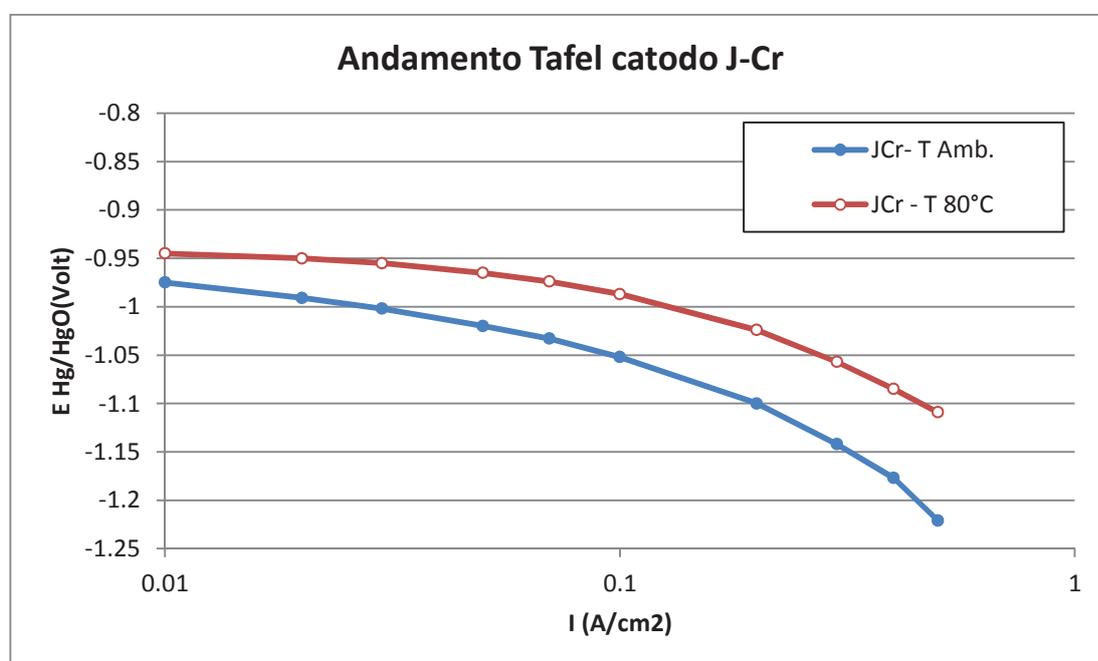


Grafico 3.16 Andamento di Tafel ottenuta sul catodo J-Cr a T_{amb} e a 80°C

Come si vede dal grafico la presenza di cromo sembra avere effetti positivi sull'efficienza dell'elettrodo. L'aumento di temperatura inoltre porta anche in questo caso ad avere un significativo miglioramento abbassando il voltaggio di funzionamento a parità di corrente. In particolare si vede una diminuzione di circa 100mV tra il funzionamento a temperatura ambiente e a 80°C.

Facendo funzionare poi questo elettrodo per vari giorni, si è notato che manteneva una stabilità di voltaggio maggiore avendo un aumento di voltaggio nel tempo minore rispetto al riferimento J. Questa è una caratteristica molto importante in quanto abbiamo visto che il peggioramento della cella è dato dal peggioramento del catodo: infatti tra i due elettrodi è il catodo che mostra nel tempo un comportamento tendente ad aumentare il voltaggio.

Ricetta 8 JPd-Ni5 JPd-Ni20 LPd-Ni10

Nelle ricette viste fino ad ora non si è mai voluto utilizzare nessun tipo di metallo “nobile”. Con questa ricetta si è voluto invece utilizzare un'altra variante della polvere di Raney-Nichel (A-6EB9) contenente una percentuale pari circa al 0.2% di Palladio (Pd), un metallo generalmente usato nella realizzazione di elettrodi per elettrolizzatori in quanto è un ottimo elettro-catalizzatore. Le ricette risultanti sono riportate in Tabella 3.10 e 3.11.

Tabella 3.10 Composizione catodica Ricetta 8.

| | Raney-Ni A-6EB9 (%) | MoO₃ (%) | Cu (%) | Ni 255 (%) | PTFE (%) |
|-------------------|------------------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|
| JPd – Ni5 | 70 | 10 | 5 | 5 | 10 |
| JPd – Ni20 | 70 | - | - | 20 | 10 |

Tabella 3.11 Composizione anodica Ricetta 8.

| | Raney-Ni A-6EB9 (%) | Fe (%) | Ni 255 (%) | PTFE (%) |
|-------------------|------------------------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|
| LPd – Ni10 | 70 | 10 | 10 | 10 |

La differenza maggiore tra i tre impasti è stata quella di modificare la quantità di polvere di Nichel255 presente. I grafici ottenuti nelle prove sulle semicelle sono riportati di seguito.

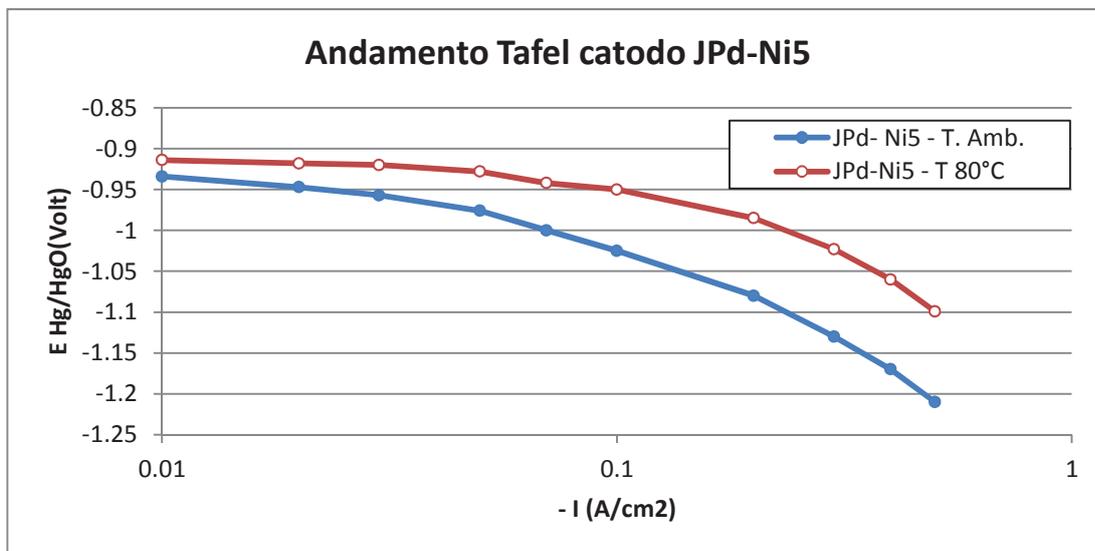


Grafico 3.17 Andamento di Tafel ottenuta sul catodo JPd-Ni5 a T_{amb} e a 80°C

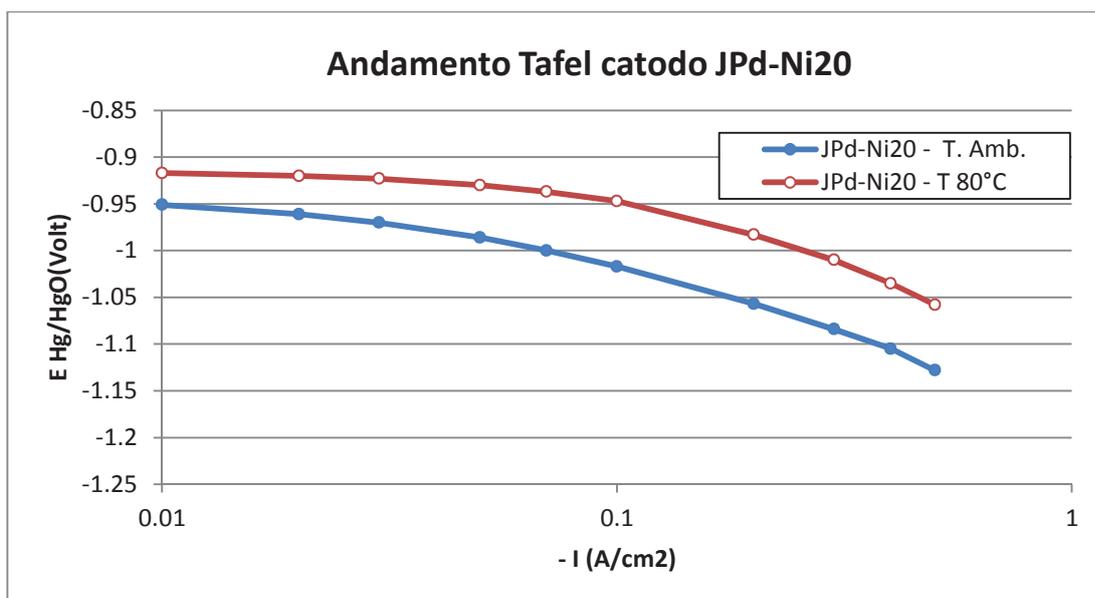


Grafico 3.18 Andamento di Tafel ottenuta sul catodo JPd-Ni20 a T_{amb} e a 80°C

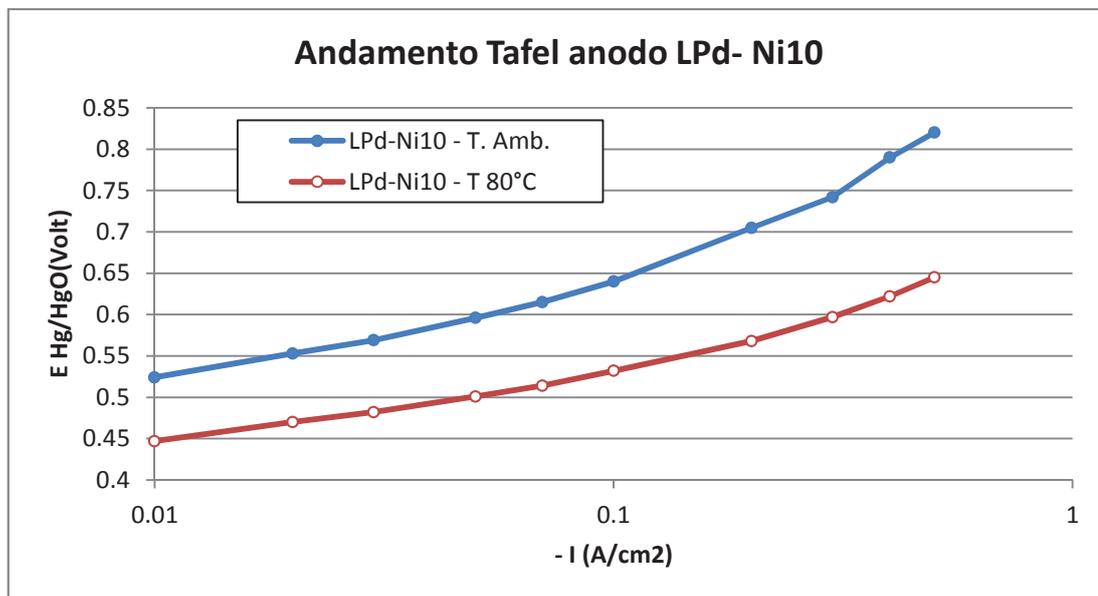


Grafico 3.19 Andamento misura di Tafel su anodo LPd-Ni10 a T_{amb} e a 80°C

La presenza di palladio ha effetti positivi sia sull'efficienza dell'anodo che dei catodi. I valori ottenuti però sono paragonabili a quelli ottenuti con gli elettrodi non contenenti metalli nobili. In particolare per quanto riguarda i catodi si nota che i risultati ottenuti sono pressoché uguali a quelli dell'elettrodo J-Cr, mentre per l'anodo i risultati ottenuti sono molto simili a quelli dell'elettrodo L-Co10. L'aumento di temperatura inoltre, come nelle prove precedenti, porta ad avere un abbassamento del voltaggio di funzionamento a parità di corrente.

Ricetta 9 JMo80 LFeCo80

Con questa ricetta si è voluta aumentare la quantità di Raney-Nichel negli impasti, arrivando all'80% in peso, ed eliminando la parte di Nichel255 in polvere. Di seguito, in base ai migliori dati ottenuti nelle prove con gli elettrodi precedenti, si è scelto di riprendere la ricetta con aggiunta di molibdeno per il catodo (ricetta dell'elettrodo JMo10) e di Cobalto nell'anodo (ricetta dell'elettrodo LCo10). Le ricette risultanti sono riportate in Tabella 3.12 e 3.13.

Tabella 3.12 Composizione catodica Ricetta 9.

| | Raney-Ni A-7000 | Cu | MoO ₃ | PTFE |
|--------------|--------------------|----|------------------|------|
| JMo80 | 80% | 5% | 5% | 10% |

Tabella 3.13 Composizione anodica Ricetta 9.

| | Raney-Ni A-2000 | Fe-Carb | Co ₃ O ₄ | PTFE |
|----------------|--------------------|---------|--------------------------------|------|
| LFeCo80 | 80% | 5% | 5% | 10% |

I campioni in questo caso sono stati provati sia in cella completa, sia in semicella con elettrodo di riferimento Hg/HgO, sia a temperatura ambiente che a 80°C. I risultati ottenuti sono stati riportati nei grafici seguenti.

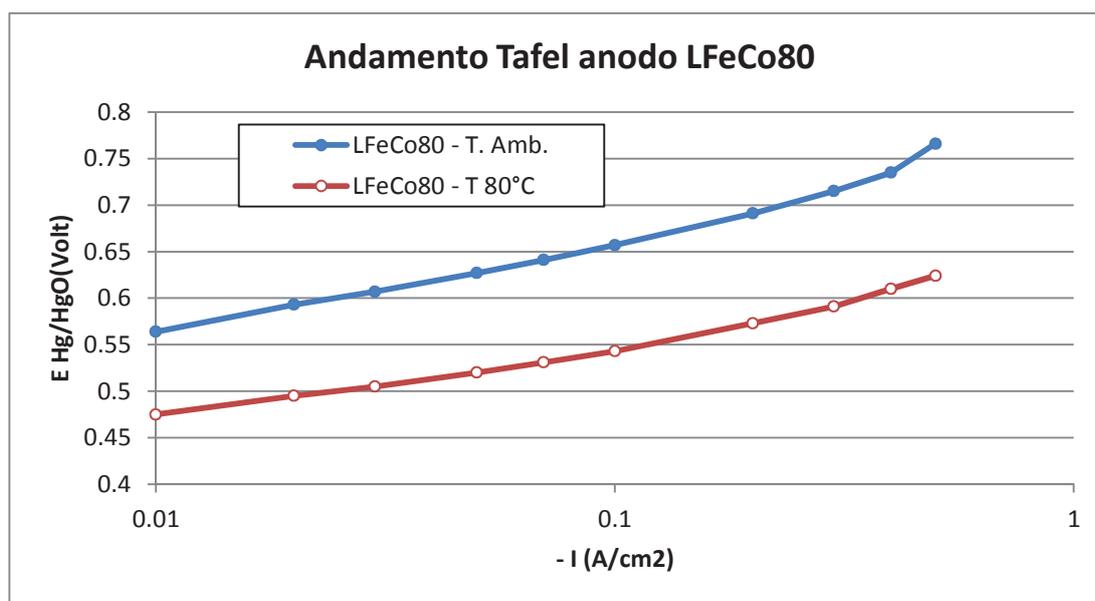


Grafico 3.20 Andamento di Tafel su anodo LFeCo80 a T_{amb} e a 80°C

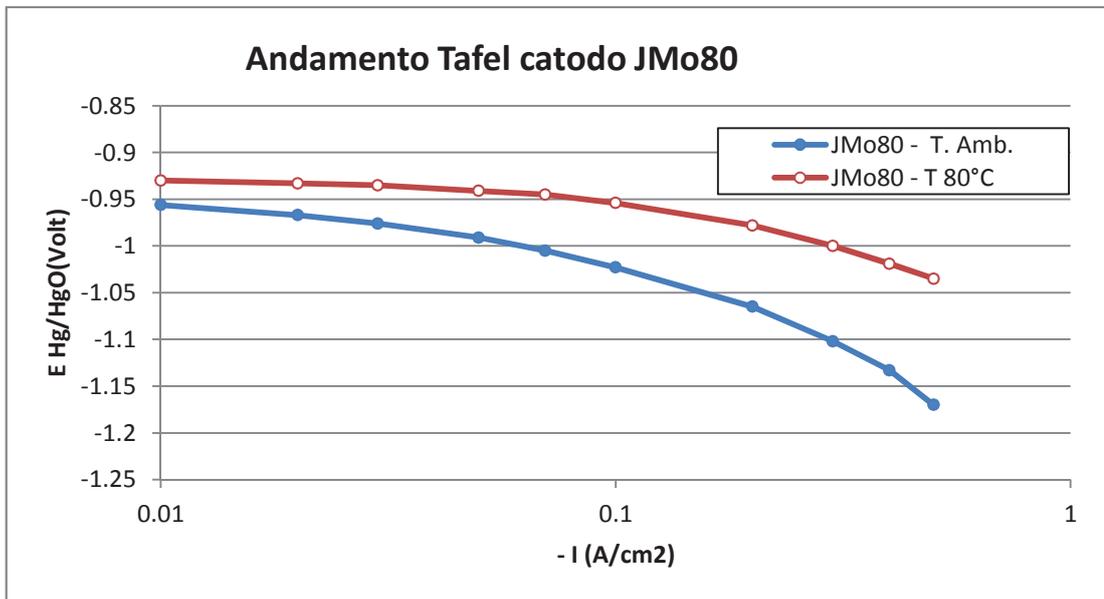


Grafico 3.21 Andamento di Tafel su catodo JMo80 a T_{amb} e a 80°C

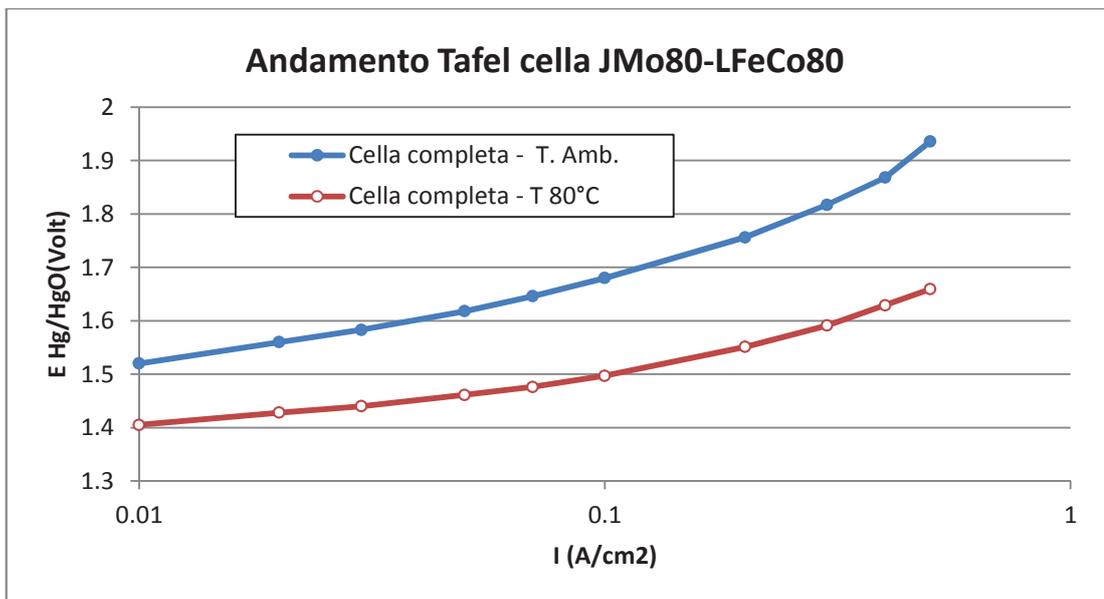


Grafico 3.22 Andamento di Tafel su cella JMo80-LFeCo80 a T_{amb} e a 80°C

Come già evidenziato negli elettrodi precedenti, la presenza di cobalto nell'anodo e di molibdeno nel catodo porta a buoni risultati sui singoli elettrodi, inoltre anche l'aumento della quantità di Raney-Nichel sembra portare ad un

ulteriore miglioramento dell'efficienza. Tutto ciò si riflette anche nella cella completa, in cui, come si vede dal Grafico 3.22, il voltaggio di cella risulta essere circa 600mV più basso rispetto alla cella ottenuta con gli elettrodi della ricetta base.

Ricetta 10 LCo50/35 LCo60/25 LCo70/15 LNiCo70/15

Dopo i buoni risultati ottenuti con gli elettrodi precedenti si è deciso di fare prove modificando la quantità in percentuale di Raney-Nichel 2000 da inserire negli impasti degli anodi, sempre con l'aggiunta di Cobalto (rifacendoci alla ricetta dell'elettrodo LCo10). Le ricette risultanti sono riportate in Tabella 3.14.

Tabella 3.14 Composizione anodica Ricetta 10.

| | Raney A-2000 | Fe-Carb | Co ₃ O ₄ | Ni255 | PTFE |
|-------------------|--------------|---------|--------------------------------|-------|------|
| LCo50/35 | 50% | 5% | 35% | - | 10% |
| LCo60/25 | 60% | 5% | 25% | - | 10% |
| LCo70/15 | 70% | 5% | 15% | - | 10% |
| LNiCo70/15 | 70% | - | 15% | 5% | 10% |

Come si vede in tutte le ricette la percentuale di polvere di Ni255 è stata sostituita con un aumento della quantità di Cobalto, tranne nell'ultima ricetta in cui è stata eliminata la parte di Ferro-carbonile e reinserita la percentuale di Ni255 in polvere. Su tutti gli elettrodi ottenuti sono state fatte prove di Tafel a temperatura ambiente e a 80°C. I risultati ottenuti sono riportati nei grafici seguenti.

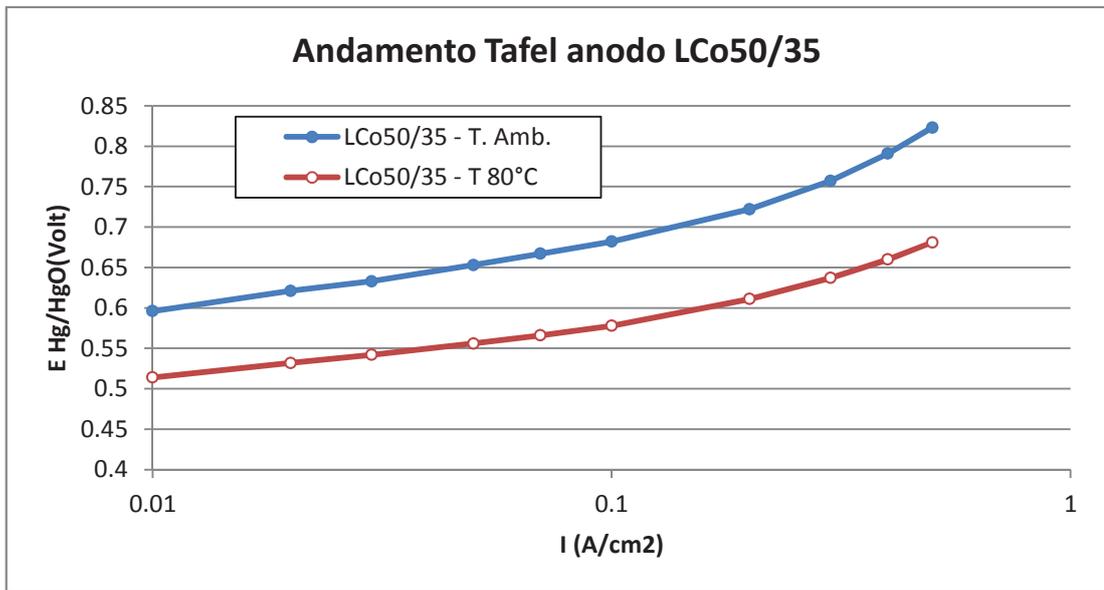


Grafico 3.23 Andamento di Tafel ottenuta sull'anodo LCo50/35 a T_{amb} e a $80^{\circ}C$

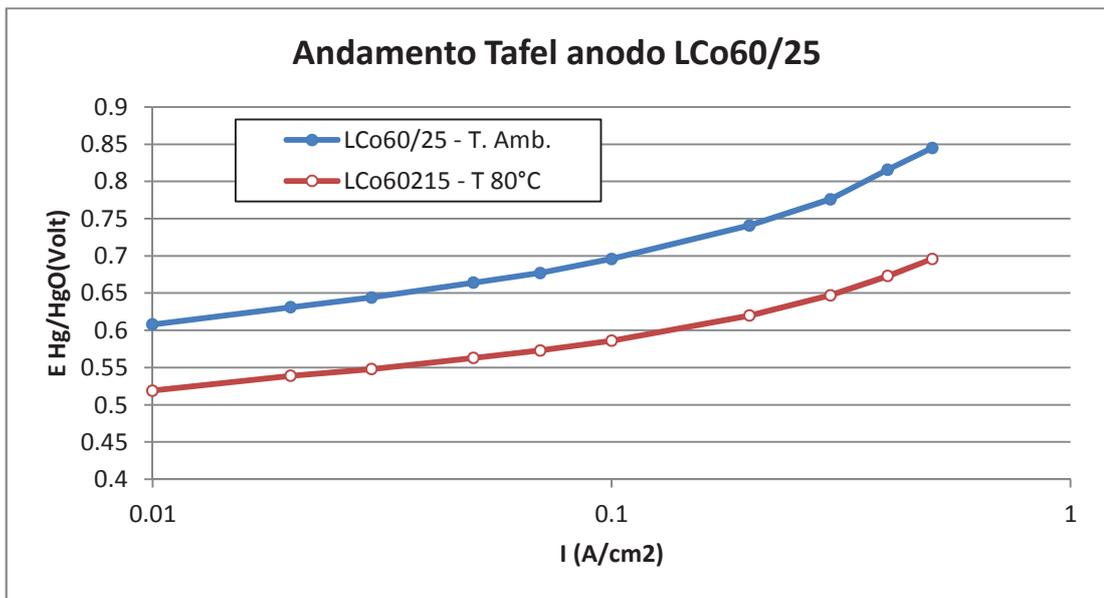


Grafico 3.24 Andamento di Tafel ottenuta sull'anodo LCo60/25 a T_{amb} e a $80^{\circ}C$

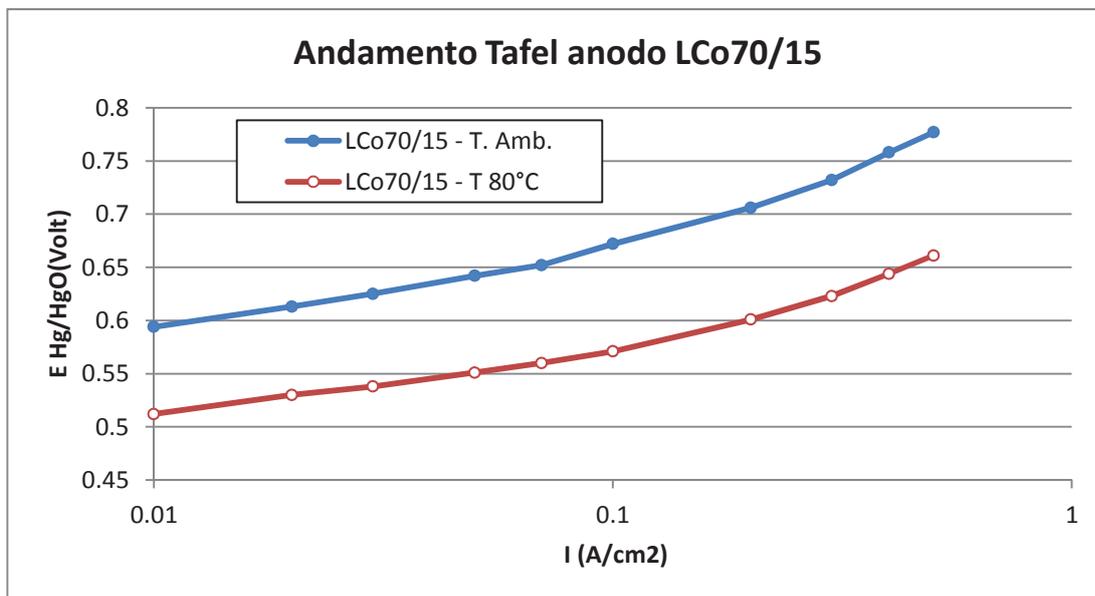


Grafico 3.25 Andamento di Tafel ottenuta sull'anodo LCo70/15 a T_{amb} e a 80°C

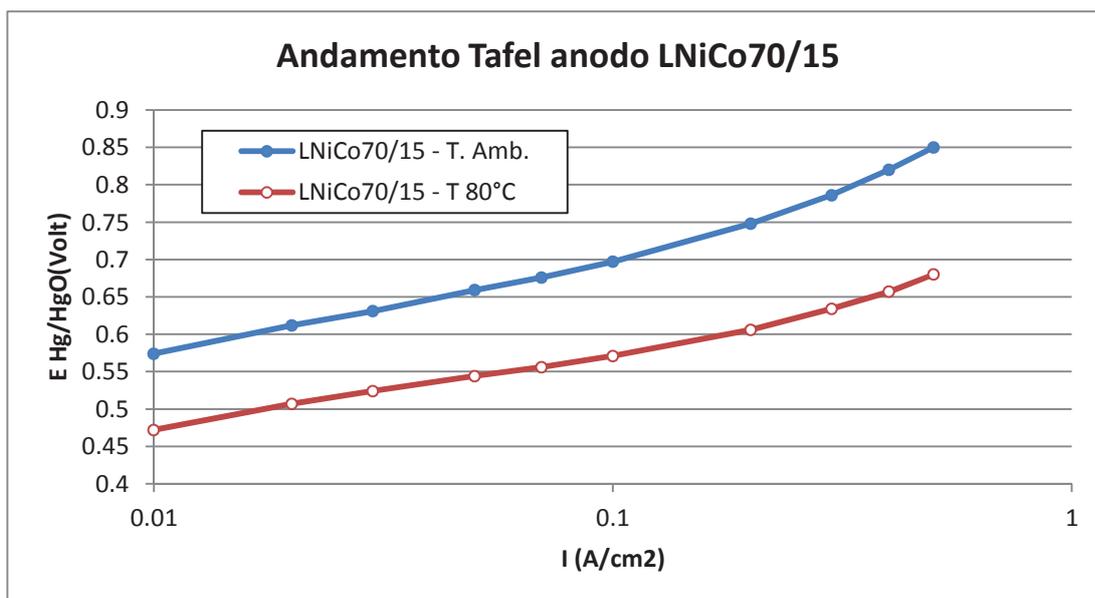


Grafico 3.26 Andamento di Tafel ottenuta sull'anodo LNiCo70/15 a T_{amb} e a 80°C

Dai grafici si può notare come per tutti gli elettrodi si sia registrato un buon comportamento. L'anodo con i valori migliori è stato LCo70/15. La prova con l'eliminazione del Ferro-carbonile nell'elettrodo LNiCo70/15 invece ha portato a un

aumento dei voltaggi e quindi a un peggioramento di funzionamento dell'anodo. Da un confronto con tutti gli elettrodi preparati in precedenza si nota che i risultati ottenuti con l'elettrodo LCo70/15 sono paragonabili a quelli degli elettrodi LFeCo80 e LCo11.

Ricetta 11 LCrCo60/20 LCrCo70/15

Come per gli elettrodi precedenti si è deciso di fare altre prove modificando anche il tipo di Raney-Nichel oltre alla quantità utilizzata in percentuale, in particolare si è utilizzato il Raney-Nichel 4000 (polvere che contiene una percentuale di Cromo), sempre con l'aggiunta di Cobalto. Le ricette risultanti sono riportate in Tabella 3.15.

Su tutti gli elettrodi ottenuti sono state fatte prove di Tafel a temperatura ambiente e a 80°C e i risultati ottenuti sono riportati nei seguenti grafici.

Tabella 3.15 Composizione anodica Ricetta 11.

| | Raney A-4000 | Fe-Carb | Co ₃ O ₄ | PTFE |
|-------------------|--------------|---------|--------------------------------|------|
| LCrCo60/20 | 60% | 10% | 20% | 10% |
| LCrCo70/15 | 70% | 5 | 15 | 10 |

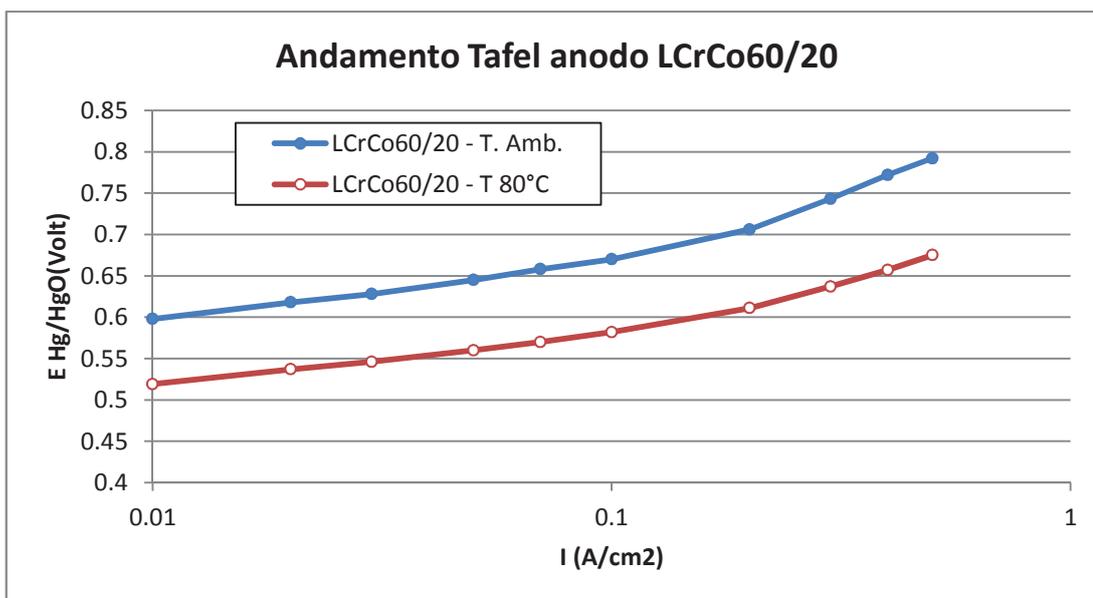


Grafico 3.27 Andamento di Tafel ottenuta sull'anodo LCrCo60/20 a T_{amb} e a 80°C

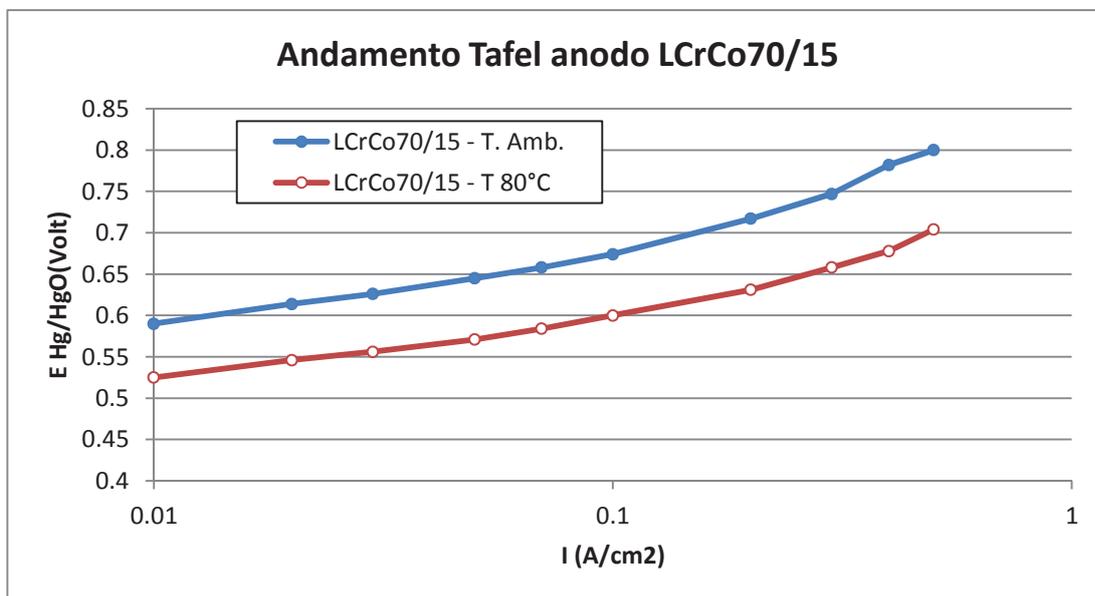


Grafico 3.28 Andamento di Tafel ottenuta sull'anodo LCrCo70/15 a T_{amb} e a 80°C

Da un confronto con tutti gli elettrodi preparati con le stesse proporzioni ma con Raney-Nichel 2000 si può vedere che i risultati sono molto simili. In particolare l'anodo LCrCo60/20 ha un lieve miglioramento rispetto a LCo60/25 mentre l'elettrodo LCrCo70/15 mostra un lieve peggioramento rispetto all'elettrodo LCo70/15.

Ricetta 12 SCo50 SCo70

Con queste ricette sono stati realizzati due elettrodi con un'alta percentuale di cobalto, sostituendo il Raney-Nichel con il Ni255 in polvere. Pur essendo ancora anodi, si è deciso di usare una nomenclatura diversa da L in quanto la ricetta è molto differente da quella base e, in base a prove già eseguite in laboratorio negli anni precedenti, si è assegnata la lettera S. Le ricette risultanti sono riportate in Tabella 3.16.

Tabella 3.16 Composizione anodica Ricetta 12.

| | Ni255 | Fe-Carb | Co ₃ O ₄ | PTFE |
|---------------|-------|---------|--------------------------------|------|
| S Co50 | 20% | 20% | 50% | 10% |
| S Co70 | 20% | - | 70% | 10% |

Su tutti gli elettrodi ottenuti sono state fatte prove di Tafel a temperatura ambiente e a 80°C e i risultati ottenuti sono riportati nei seguenti grafici.

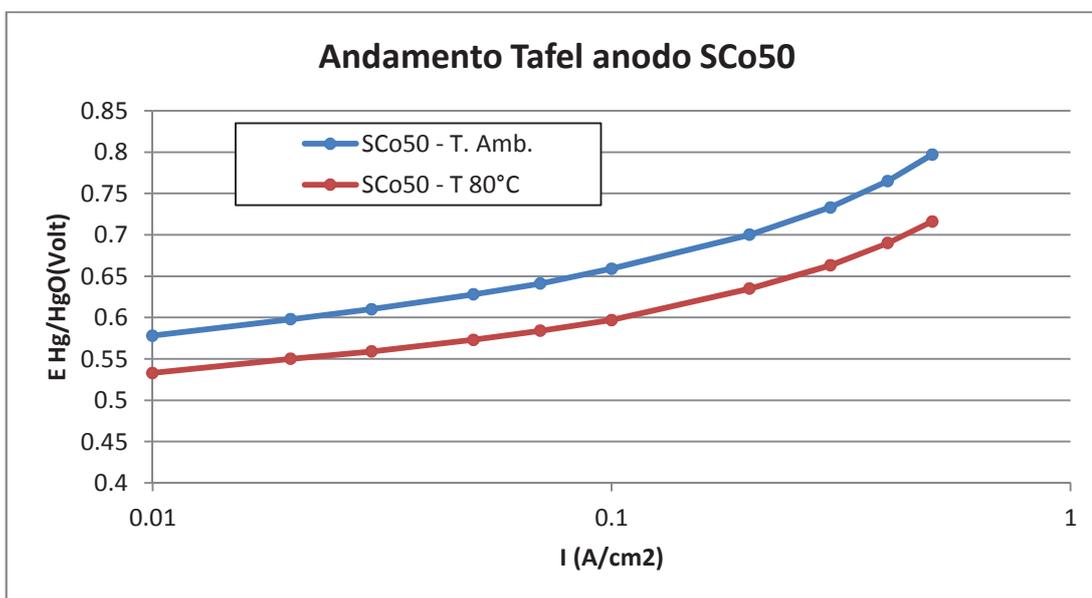


Grafico 3.29 Andamento di Tafel ottenuta sull'anodo SCo50 a T_{amb} e a 80°C

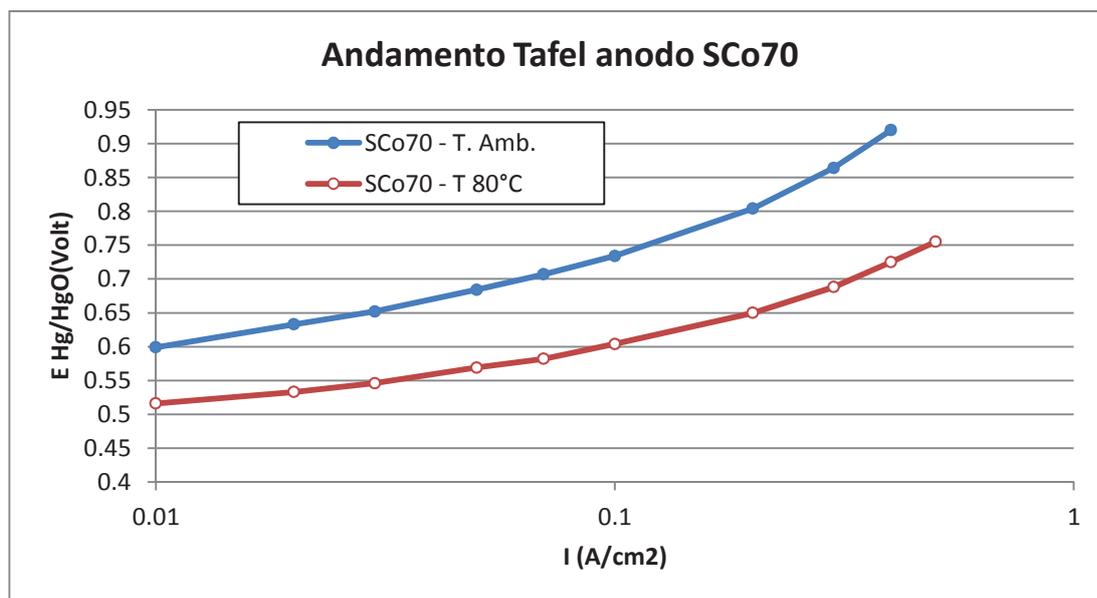


Grafico 3.30 Andamento di Tafel ottenuta sull'anodo SCo70 a T_{amb} e a 80°C

Come si vede dai grafici 3.29 e 3.30 con questi elettrodi non sono stati ottenuti valori migliori rispetto agli elettrodi precedenti. Gli elettrodi con Raney-Nichel infatti hanno mostrato un comportamento nettamente migliore.

Ricetta 13 L80 L90

In queste ricette sono stati realizzati due elettrodi principalmente con Raney-Nichel A-2000, con percentuale di 80% e 90%. Le ricette risultanti sono riportate in Tabella 3.17.

Tabella 3.17 Composizione anodica Ricetta 13.

| | Raney A-2000 | Ni255 | PTFE |
|------------|--------------|-------|------|
| L80 | 80% | 10% | 10% |
| L90 | 90% | - | 10% |

Su tutti gli elettrodi ottenuti sono state fatte prove di Tafel a temperatura ambiente e a 80°C . I risultati ottenuti sono riportati nei Grafici 3.31 e 3.32. Anche in questo caso non si evidenzia un miglioramento della curva di Tafel. Dal confronto con gli elettrodi contenenti cobalto, i risultati qui ottenuti risultano peggiori, per cui è

stato valutato in seguito il migliore tra gli anodi prodotti con Cobalto da utilizzare poi nelle celle elettrolitiche prodotte.

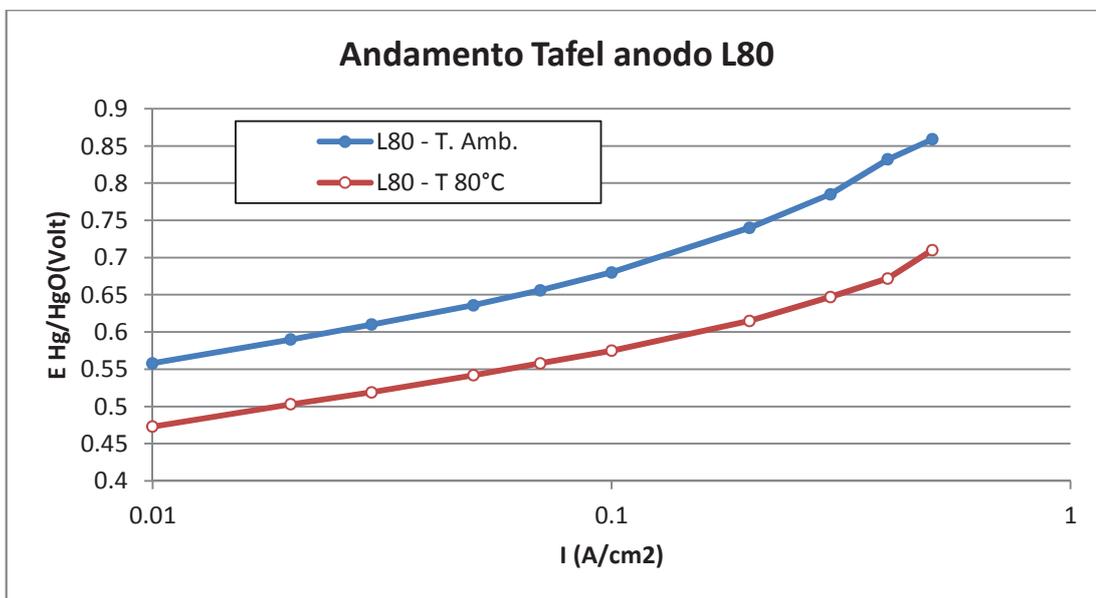


Grafico 3.31 Andamento di Tafel ottenuta sull'anodo L80 a T_{amb} e a 80°C

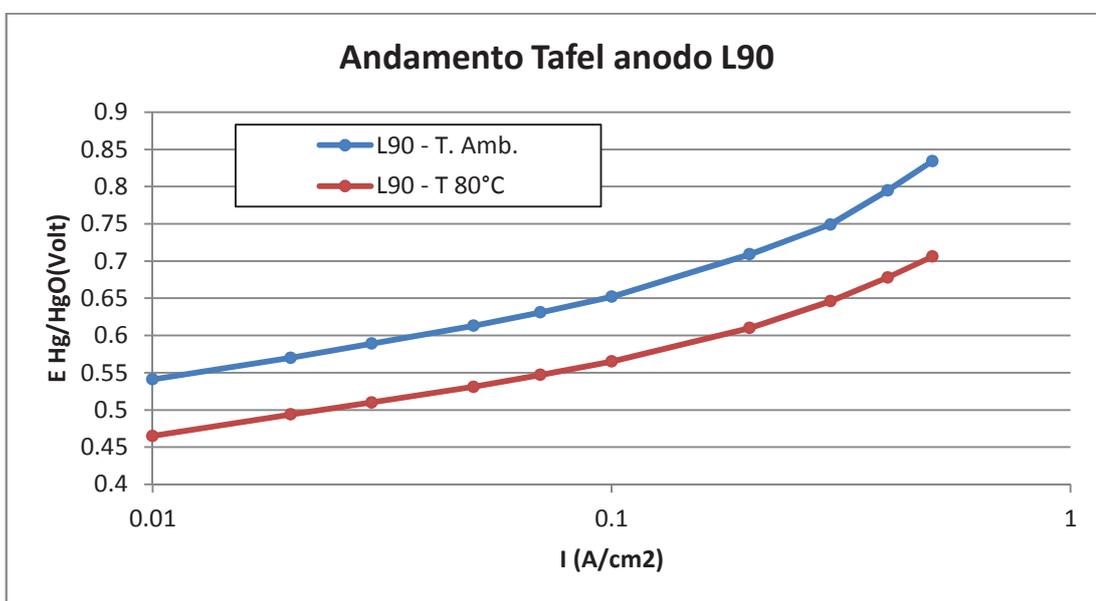


Grafico 3.32 Andamento di Tafel ottenuta sull'anodo L90 a T_{amb} e a 80°C

Ricetta 14 JNiCr90 JNiMo90 JNiPd90

Con queste ricette sono stati realizzati catodi con i diversi tipi di Raney-Nichel contenenti rispettivamente una percentuale di Palladio, Molibdeno o Cromo, per valutare quale sia il migliore Raney-Nichel per il Catodo. Le ricette risultanti sono riportate in Tabella 3.17.

Tabella 3.17 Composizione catodica Ricetta 14.

| Nome | Raney A-4000 | Raney A-7000 | Raney A-6EB9 | PTFE |
|----------------|--------------|--------------|--------------|------|
| JNiCr90 | 90% | - | - | 10% |
| JNiMo90 | - | 90% | - | 10% |
| JNiPd90 | - | - | 90% | 10% |

Su tutti gli elettrodi ottenuti sono state fatte prove di Tafel a temperatura ambiente e a 80°C e i risultati ottenuti sono riportati nei seguenti grafici.

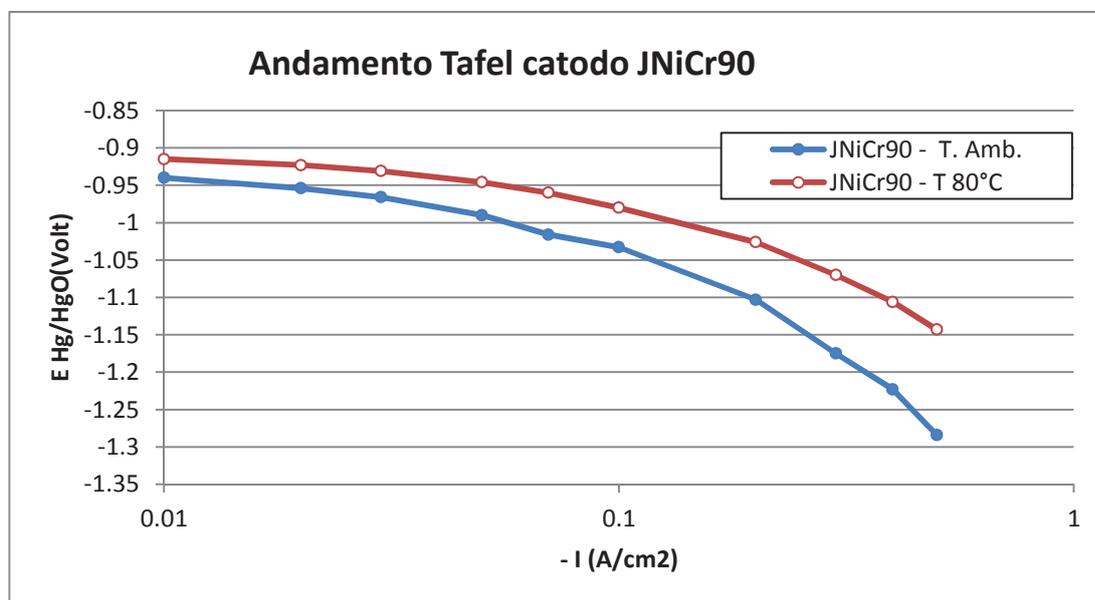


Grafico 3.33 Andamento di Tafel ottenuta sull'anodo L90 a T_{amb} e a 80°C

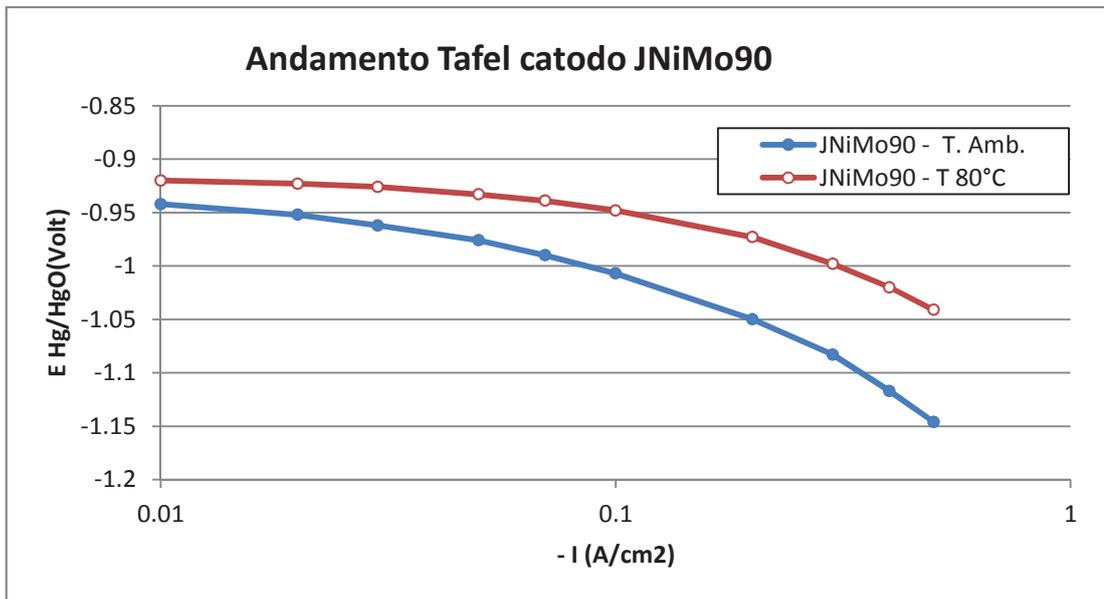


Grafico 3.34 Andamento di Tafel ottenuta sull'anodo L90 a T_{amb} e a 80°C

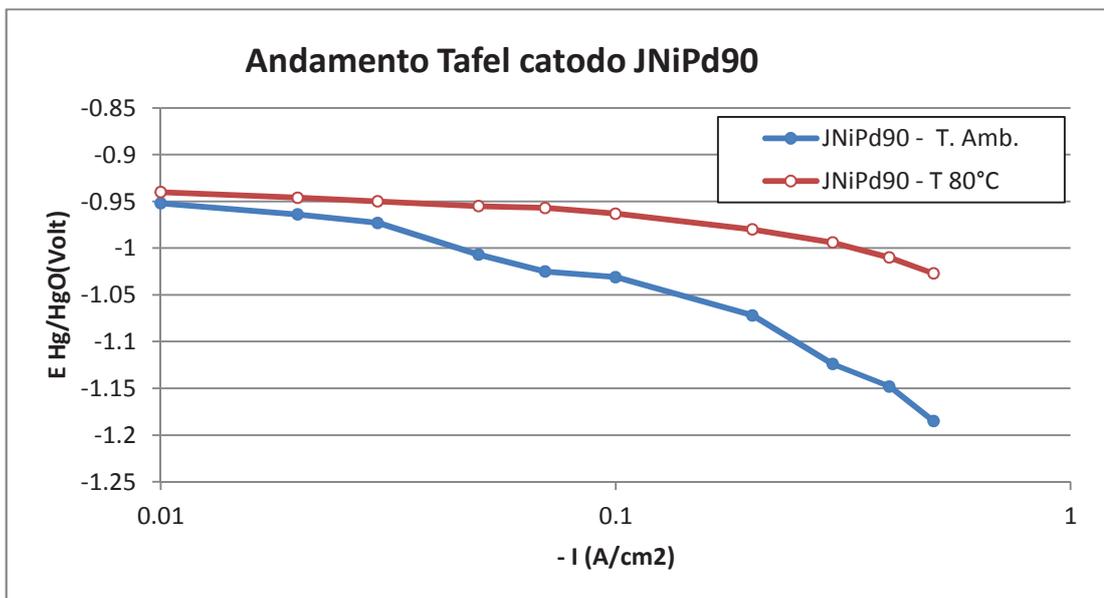


Grafico 3.35 Andamento di Tafel ottenuta sull'anodo L90 a T_{amb} e a 80°C

In questo caso si evidenzia un comportamento migliore per l'elettrodo realizzato con la polvere Raney A-7000 ovvero quello contenente una percentuale di

Molibdeno. È stato valutato in seguito il migliore tra i catodi prodotti e utilizzato nelle celle elettrolitiche prodotte.

3.4 LA SCELTA DEGLI ELETTRODI

Confronto tra gli anodi con Cobalto

In Tabella 3.18 sono stati raccolti tutti i valori degli anodi migliori, ovvero quelli contenenti Cobalto, e i rispettivi valori di voltaggio a una corrente di $100\text{mA}/\text{cm}^2$ e $500\text{mA}/\text{cm}^2$ alle due temperature di lavoro di 25°C (Temperatura ambiente) e 80°C

Tabella 3.18 Confronto anodi.

| Campioni | Co (%) | Raney-Ni (%) | T= 25°C | | T= 80°C | |
|----------|--------|--------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | | E ($100\text{mA}/\text{cm}^2$) | E ($500\text{mA}/\text{cm}^2$) | E ($100\text{mA}/\text{cm}^2$) | E ($500\text{mA}/\text{cm}^2$) |
| LFeCo80 | 5 | 80 | 0.644 | 0.742 | 0.529 | 0.616 |
| LCo11 | 10 | 70 | 0.606 | 0.71 | 0.502 | 0.585 |
| LCo70_15 | 15 | 70 | 0.684 | 0.814 | 0.57 | 0.661 |
| LCo60_25 | 25 | 60 | 0.692 | 0.846 | 0.586 | 0.693 |
| LCo50_35 | 35 | 50 | 0.68 | 0.838 | 0.565 | 0.663 |
| S-Co50 | 50 | - | 0.659 | 0.797 | 0.597 | 0.716 |
| S-Co70 | 70 | - | 0.734 | 0.92 | 0.604 | 0.755 |

Questi valori sono stati riportati nei Grafici 3.36 e 3.37. Come si vede dai valori riportati, l'elettrodo che mostra il voltaggio più basso tra quelli realizzati con Cobalto è LCo11 (10% di cobalto). Questo elettrodo quindi è stato considerato l'anodo migliore tra quelli realizzati ed è quindi stato scelto per essere utilizzato nelle celle complete realizzate.

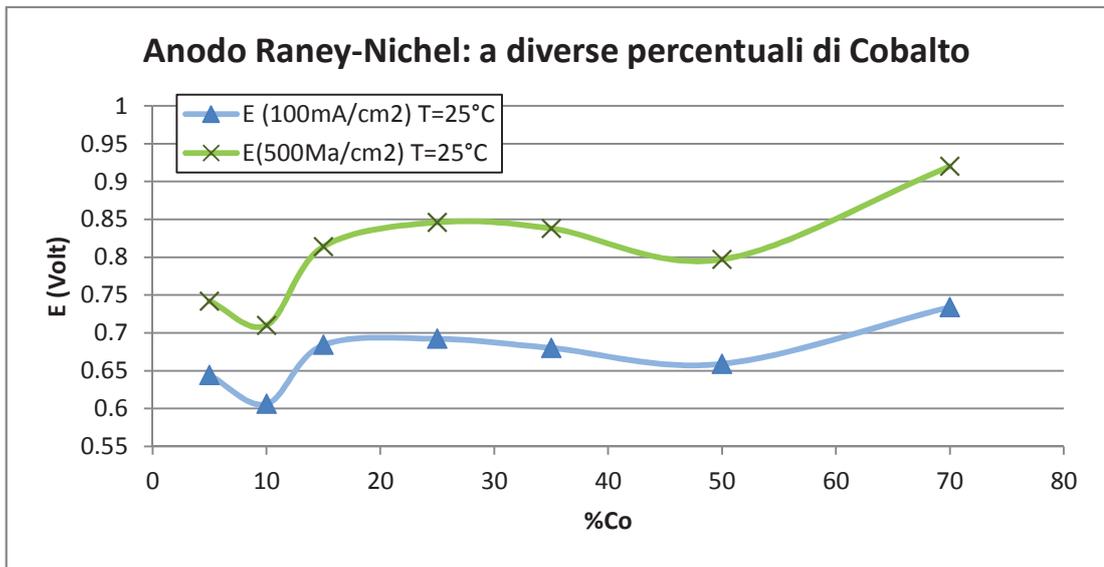


Grafico 3.36 Valori dei voltaggi degli elettrodi con Cobalto a T_{amb}

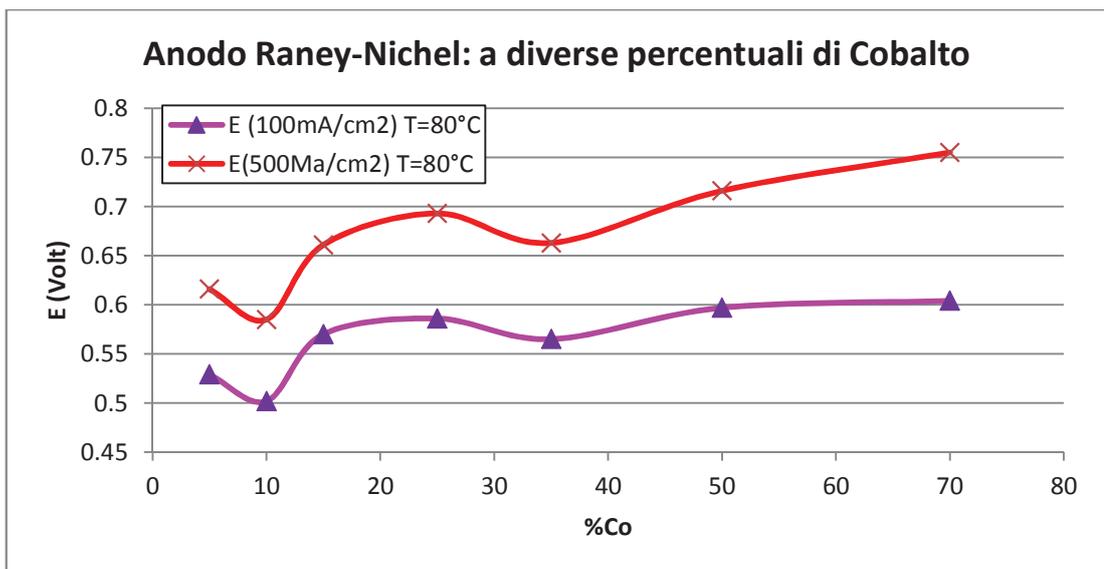


Grafico 3.37 Valori dei voltaggi degli elettrodi con Cobalto a temperatura 80°C

Confronto tra i Catodi

In Tabella 3.19 sono stati raccolti tutti i valori dei catodi con valori migliori, ovvero quelli contenenti Cromo, e i rispettivi valori di voltaggio a una corrente di 100mA/cm² e 500mA/cm² alle due temperature di lavoro di 25°C (Temperatura ambiente) e 80°C. Questi valori sono stati riportati nei Grafici 3.38 e 3.39.

Tabella 3.19 Confronto catodi.

| N° | Nome | Raney Nichel (%) | | | Mo (%) | Cu (%) | Ni 255 (%) | T= 25°C | | T= 80°C | |
|----|---------|------------------|--------|--------|--------|--------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | A-7000 | A-4000 | A-6EB9 | | | | E (100mA) | E (500mA) | E (100mA) | E (500mA) |
| 1 | JCo10 | 70 | | | 0 | 5 | 5 | -1.035 | -1.216 | | |
| 2 | JMo10 | 70 | | | 12 | 4 | 4 | -1.002 | -1.17 | | |
| 3 | J3+PF | 70 | | | 10 | 5 | 5 | -1.047 | -1.228 | -0.958 | -1.1 |
| 4 | JCr | | 70 | | 10 | 5 | 5 | -1.052 | -1.221 | -0.987 | -1.109 |
| 5 | JPdNi5 | | | 70 | 10 | 5 | 5 | -1.025 | -1.21 | -0.95 | -1.099 |
| 6 | JPdNi20 | | | 70 | | | 20 | -1.017 | -1.128 | -0.947 | -1.058 |
| 7 | JMo80 | 80 | | | 5 | 5 | | -1.023 | -1.17 | -0.954 | -1.035 |
| 8 | JNiCr90 | | 90 | | | | | -1.033 | -1.284 | -0.98 | -1.143 |
| 9 | JNiMo90 | 90 | | | | | | -1.007 | -1.146 | -0.948 | -1.041 |
| 10 | JNiPd90 | | | 90 | | | | -1.031 | -1.185 | -0.963 | -1.027 |

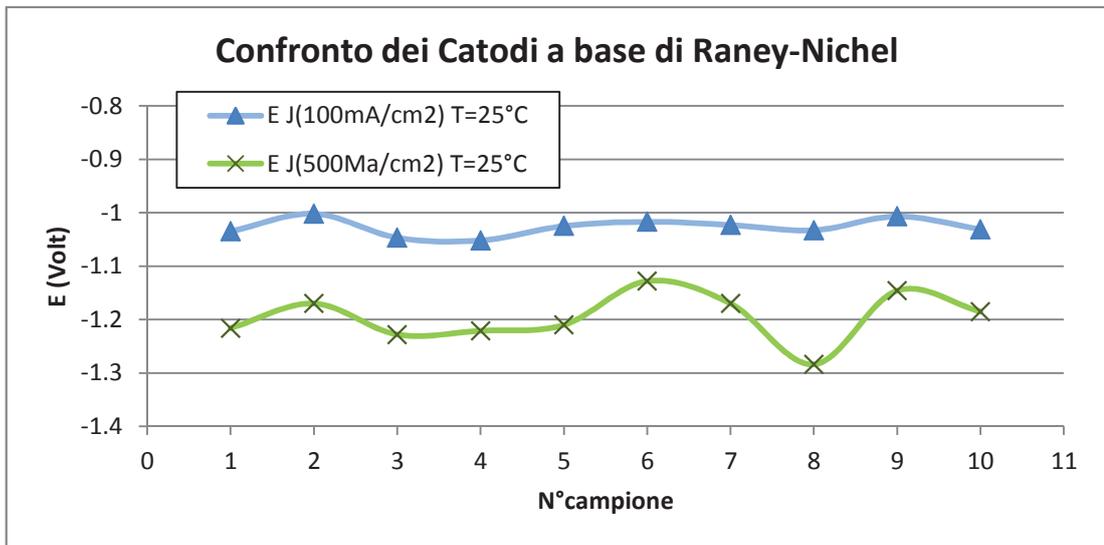


Grafico 3.38 Valori dei voltaggi degli elettrodi con Cobalto a T_{amb}

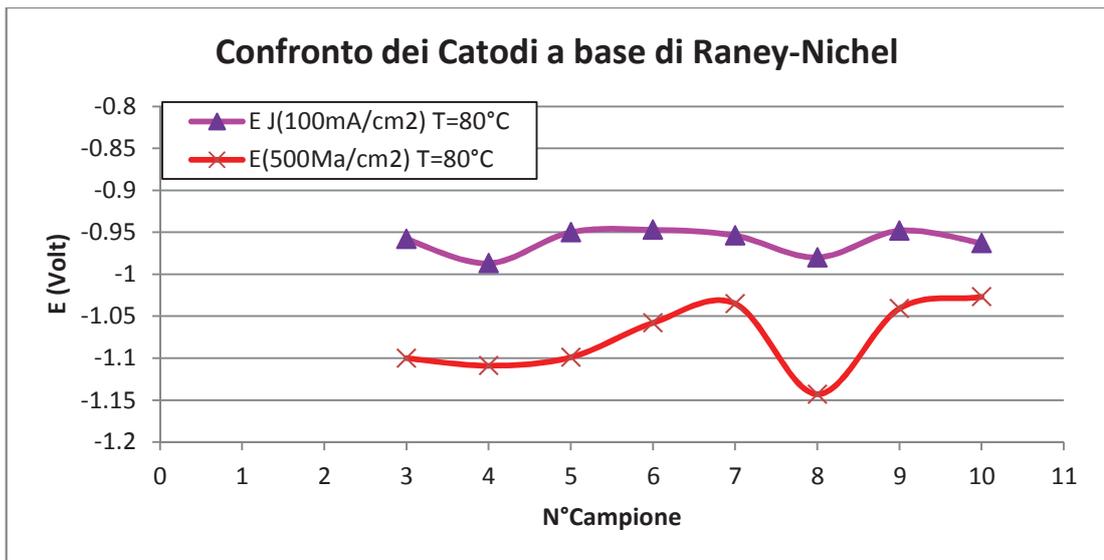


Grafico 3.39 Valori dei voltaggi degli elettrodi con Cobalto a $T=80^{\circ}\text{C}$

Come si vede dai valori riportati, volendo utilizzare elettrodi senza metalli nobili, e perciò escludendo a priori i campioni contenenti palladio (Pd), l'elettrodo che mostra il voltaggio migliore tra quelli realizzati è il campione 2 ovvero l'elettrodo JMo10, tuttavia, essendo uno dei primi elettrodi mancano le prove a 80°C .

Valutando entrambi i grafici, l'elettrodo con valori migliori è risultato essere l'elettrodo 7, ovvero JMo80, realizzato sempre con Raney Nichel A-7000.

L'elettrodo 4 JCr, pur mostrando valori di Tafel nella media, si è dimostrato nelle prove di lunga durata uno tra gli elettrodi a maggiore resistenza meccanica e per questo motivo è stato scelto tra i catodi da utilizzare nelle celle elettrolitiche.

CAPITOLO 4

Messa a punto di strumenti e banchi di misura per la caratterizzazione di elettrodi

4.1 CARATTERIZZAZIONE E UTILIZZO DI ALIMENTATORI PROGRAMMABILI AGILENT

Il laboratorio dispone di strumentazione elettrochimica (due galvanostati/potenziostrati con possibilità di EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy). Tali strumenti sono però poco adatti alle caratterizzazioni di molte celle simultaneamente e per periodi di settimane-mesi. Abbiamo per questo adattato con nostro software, degli alimentatori programmabili multicanale Agilent, molto meno costosi dei potenziostati/galvanostati. Buona parte delle misure sono state eseguite con moduli N6761, che passano punto dietro punto, i dati all'host computer. Molti sforzi sono stati fatti per consentire al nostro modulo a quattro quadranti N6784 (fornito in prestito da Agilent) di compiere lo stesso range di misure dei potenziostati/galvanostati/EIS.

Le prestazioni del N6784 sono state confrontate con quelle della strumentazione tradizionale per elettrochimica in tre esperimenti:

- a) di interruzione di corrente,
- b) voltammetria ciclica,
- c) analisi di risposta in frequenza .

Galvanostato e potenziostato

Gli schemi del galvanostato e potenziostato utilizzati in elettrochimica sono confrontati con un alimentatore programmabile generico. Un elettrodo, chiamato elettrodo di lavoro (W), è solitamente studiato con una cella elettrochimica avente un contro-elettrodo (C) come sorgente della corrente di W ed un elettrodo di riferimento (R) per leggere il potenziale di W.

Come si vede in Figura 4.1. nel galvanostato una corrente I viene applicata da W a C e la differenza di potenziale è $E_W - E_R$.

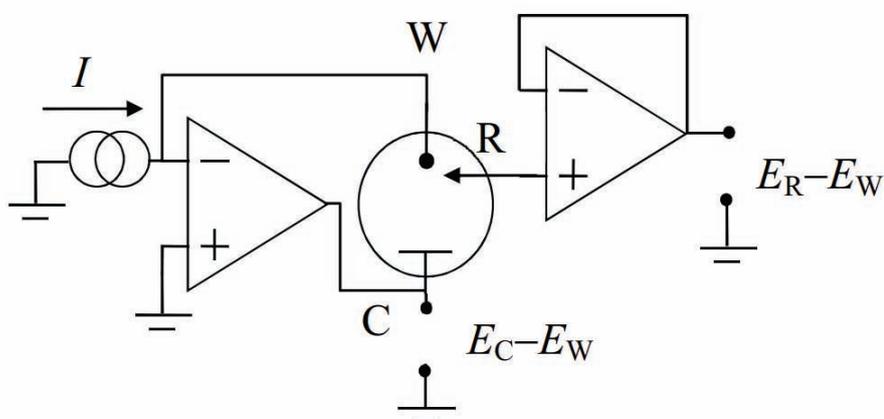


Figura 4.1 Schema del galvanostato.

I punti di forza del galvanostato sono:

- 1) il disegno del circuito è semplice,
- 2) l'alta impedenza dell'elettrodo di riferimento è fuori dal circuito di retroazione di corrente,
- 3) il controllo di corrente è intrinsecamente veloce ed immune da interferenze,

- 4) il generatore di corrente può essere fatto solo con un resistore e qualsiasi sorgente di segnale di riferimento (terra),
- 5) il potenziale dell'elettrodo di lavoro rispetto al riferimento e la tensione di cella sono disponibili simultaneamente.

Uno svantaggio però del galvanostato è che controlla un parametro cinetico (la velocità corrente o reazione) piuttosto che un parametro termodinamico, come ad esempio il potenziale dell'elettrodo di lavoro; è vero che il controllo di corrente è spesso più pratico ma il controllo di tensione è sicuramente più generale e anche necessario per l'interpretazione e confronto dei risultati.

Lo schema semplificato di un potenziostato tipico è riportato in Figura 4.2:

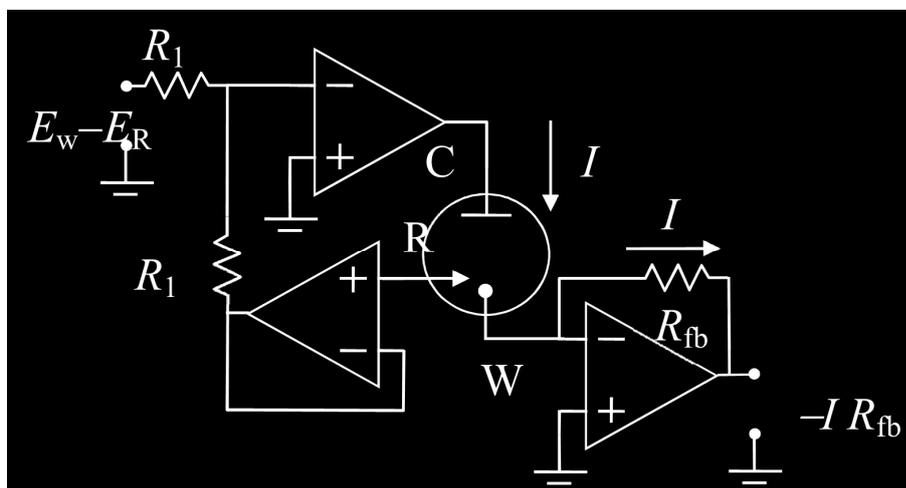


Figura 4.2 Schema del potenziostato.

Anche in questo caso l'elettrodo di lavoro è una massa virtuale e qualsiasi sorgente di segnale denominato “terra” può fornire la tensione di ingresso. Il segnale di uscita è la corrente moltiplicata per la resistenza di retroazione R_{fb} . Una potenziostato tipico misura le correnti su una scala di varie decadi (in genere da 1A a 1nA) selezionando appositamente questa resistenza. La maggior parte degli utenti però opta per una modalità di selezione automatica in cui viene mantenuta la tensione IRFB corrente-lettura al di sotto del valore di sovraccarico e comunque sopra una soglia minima per evitare grossolani errori e perdita di sensibilità/risoluzione in fase

di digitalizzazione. Nonostante ciò, letture instabili e "salti" possono verificarsi; ne è un esempio la misura di voltammetria ciclica riportata in Figura 4.3 eseguita con un EGC-PAR 730, il più classico e popolare tra i potenziostati.

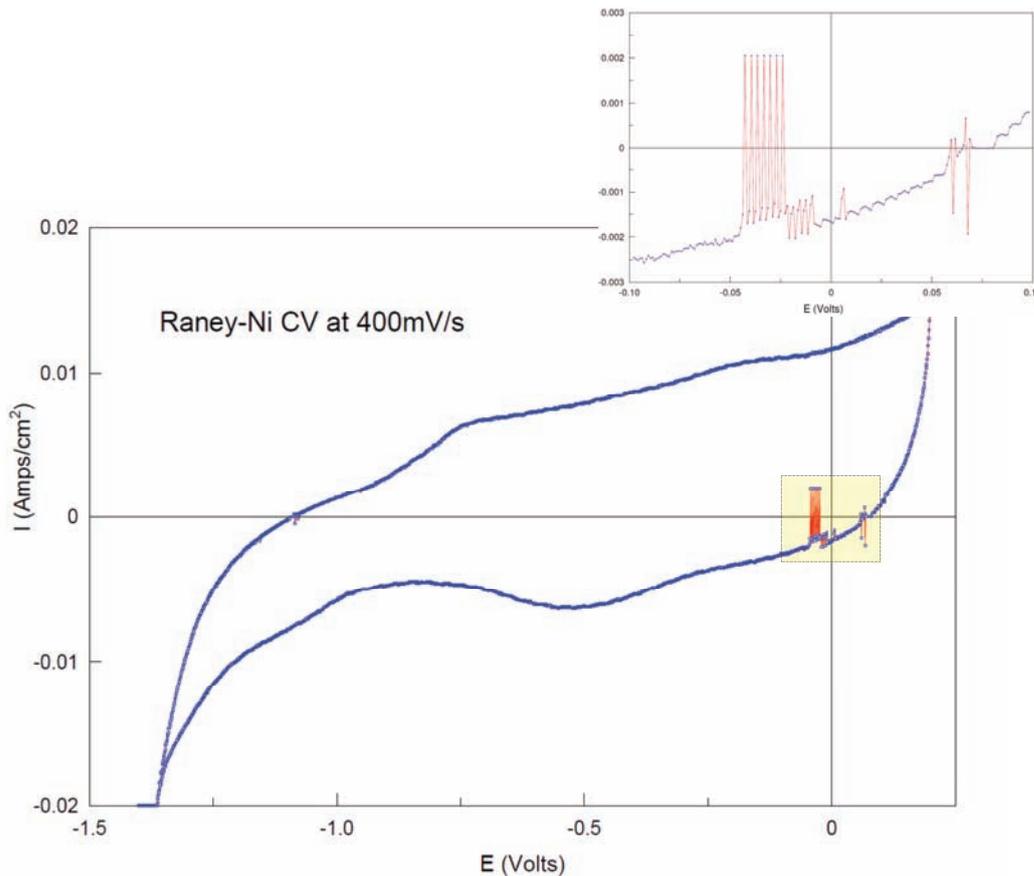


Figura 4.3 Voltammetria ciclica eseguita con un EGC-PAR 730

Un alimentatore programmabile (PPS) può funzionare come un autonomo potenziostato/galvanostato. Generalmente vengono programmate una tensione massima V_{\max} al *sense* e una corrente massima I_{\max} ai cavi V+ e V- , mentre l'effettiva corrente I che attraversa i cavi e la tensione che attraversa il *sense* vengono letti, in particolare si ha $\Delta V = V_{S+} - V_{S-}$.

Nel potenziato/galvanostato la corrente positiva I sarà una funzione della tensione di uscita dell'alimentatore, identificata con la tensione assoluta attraverso la cella V_{cell}

$$I_{cell} = I (V_{cell} = |V_W - V_C|)$$

Quando $I_{max} < I (V_{max})$ il PPS è nella modalità di controllo corrente (galvanostato) Quando $I_{max} > I (V_{max})$ il PPS è nella modalità di controllo tensione (potenziostato) che può controllare sia il potenziale dell'elettrodo di lavoro che il potenziale di cella. Il difetto principale del PPS è che funziona solo nel primo quadrante $I - \Delta V$, non può funzionare a corrente continua, e nella maggior parte dei casi, si può leggere solo tensioni ΔV e correnti I positive. Con un dispositivo per l'inversione di polarità, a volte disponibile come opzione nei PPS, il funzionamento è estesa al terzo quadrante. Nonostante questa limitazione, il gruppo di ricerca ha usato per anni quattro moduli N6762 (Figura 4.4) con un mainframe N6700B (Figura 4.5) per la caratterizzazione degli elettrodi.

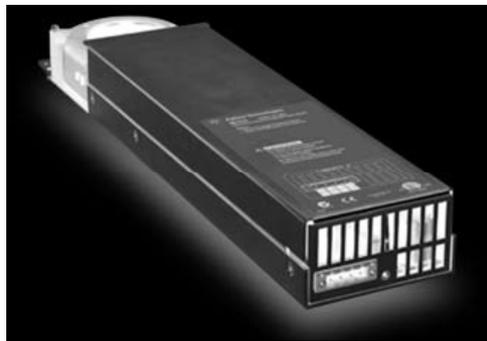


Figura 4.4 Modulo di alimentazione e campionamento di un canale



Figura 4.5 Mainframe N6700B

Le principali caratteristiche del modulo N6762 a 50V e 3A sono:

- RMS ripple <math><0.5\text{ mV}</math>
- Recupero da variazione di carico <math><100\ \mu\text{s}</math>
- Programmazione e precisione di lettura della tensione V (con range di 5.5V) 1.5 mV
- Programmazione e precisione di lettura della corrente I (con range di 100mA) $\sim 50\ \mu\text{A}$
- Range di programmazione di V con risoluzione di 12mV - 5.5V, in step di 90 μV
- Range di programmazione e di risoluzione della corrente I: 100 μA -100 mA in step di 2 μA
- Tempo di stabilizzazione al 90% per il piccolo passo di tensione con carico resistivo o senza carico <math><0.6\text{ ms}</math>. (un ordine di grandezza più grande con carico capacitivo)
- Larghezza di banda di 3dB per 0.5 Vp-p modulazione sinusoidale con frequenza di 4500 Hz (14% distorsione armonica totale).
- Tasso massimo di campionamento con N6700B di 50 kHz
- Buffer di dati locale: 4096 dati puntuali I, V

Le principali caratteristiche del modulo N6784 a $\pm 20\text{V}$ e $\pm 3\text{A}$ sono:

- RMS ripple $< 1.5\text{ mV}$
- Recupero da variazione di carico $< 35\ \mu\text{s}$
- Programmazione e precisione di lettura della tensione V (con range di 100mV) $200\ \mu\text{V}$, (con range di 6V) $600\ \mu\text{V}$, (con range di 20V) 1.8 mV
- Programmazione e precisione di lettura della corrente I (con range di 10mA) $5\ \mu\text{A}$, (con range di 100mA) $12\ \mu\text{A}$, (con range di 3A) $300\ \mu\text{A}$.
- Risoluzione nel range di programmazione di 100m V pari a $1\ \mu\text{V}$
- Risoluzione nel range di programmazione di $10\ \mu\text{A}$ pari a 1nA
- Tempo di stabilizzazione in modalità di controllo di corrente pari a $3\ \mu\text{s}$, mentre in modalità controllo di tensione pari a un valore compreso tra $30\ \mu\text{s}$ e $100\ \mu\text{s}$
- Larghezza di banda di 3dB con frequenza di segnale di 30kHz (14% distorsione armonica totale).
- Tasso massimo di campionamento con N6705B di 200kHz
- Buffer di dati locale massimo 512000 dati puntuali I, V

Per le prove di caratterizzazione degli strumenti sono stati utilizzati due carichi fittizi costituiti da una resistenza R_S in serie con il parallelo di un resistore R e il condensatore C che rappresentano rispettivamente la resistenza di reazione e lo strato doppio di capacitanza. Il tempo costante RC del primo circuito **A** è $\tau_A \approx 22\ \mu\text{s}$, mentre per il circuito **B** è cinquanta volte più lungo, $\tau_B \approx 1,1\text{ms}$. Lo scarico del condensatore C quando il circuito prova è in cortocircuito ha una costante di tempo di $4,0\ \mu\text{s}$ nel circuito **A** e $143\ \mu\text{s}$ nel circuito **B**.

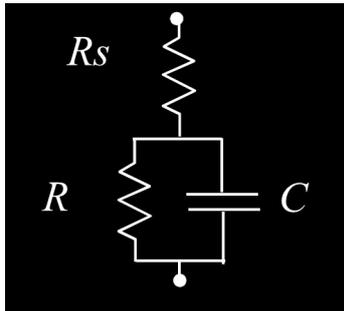


Figura 4.6 Schematico dei circuiti di prova A e B

Per il **circuito A** abbiamo $R_s = 2.2\Omega$, $R = 10\Omega$, $C = 2.2\mu\text{F}$, mentre per il **circuito B** abbiamo $R_s = 15\Omega$, $R = 100\Omega$, $C = 11\mu\text{F}$

Comportamento dinamico del modulo N6762A

Con il PPS in modalità di controllo corrente ($V_{\text{max}} = 5.5 \text{ V}$) la corrente è stata prima portata da 0A a 0,1A e poi da un 0,1A a 0A. Come si vede nella Figura 4.7 la tensione stabile raggiunta quando la corrente è ON è $V_0 = 1.21\text{V}$. Dalla Figura 4.7 si vede che la tensione di uscita dopo il passaggio di corrente evolve verso il suo valore di equilibrio con una costante di tempo di circa 4ms. L'N6762 è per questo motivo fortemente limitata nella sua capacità di eseguire esperimenti di interruzione di corrente.

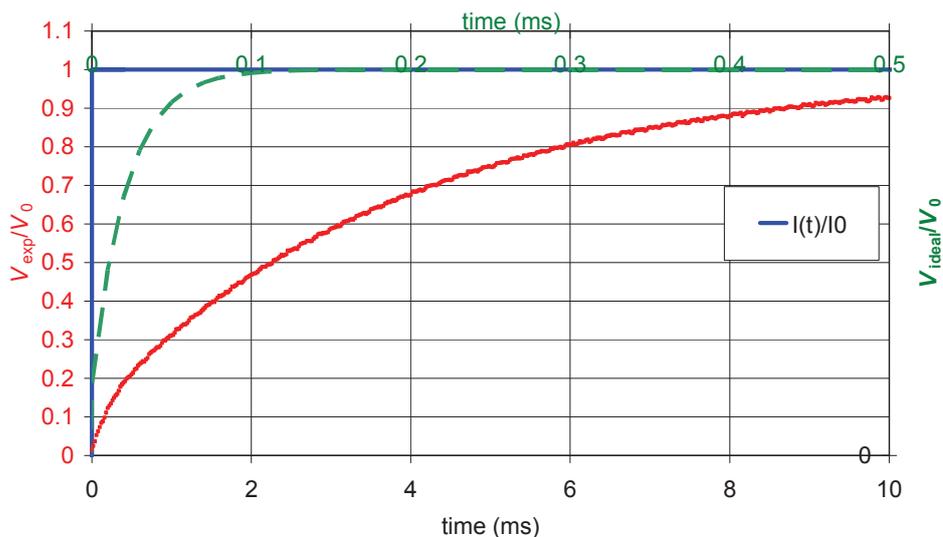


Figura 4.7 Accensione del modulo N6762 sul circuito A

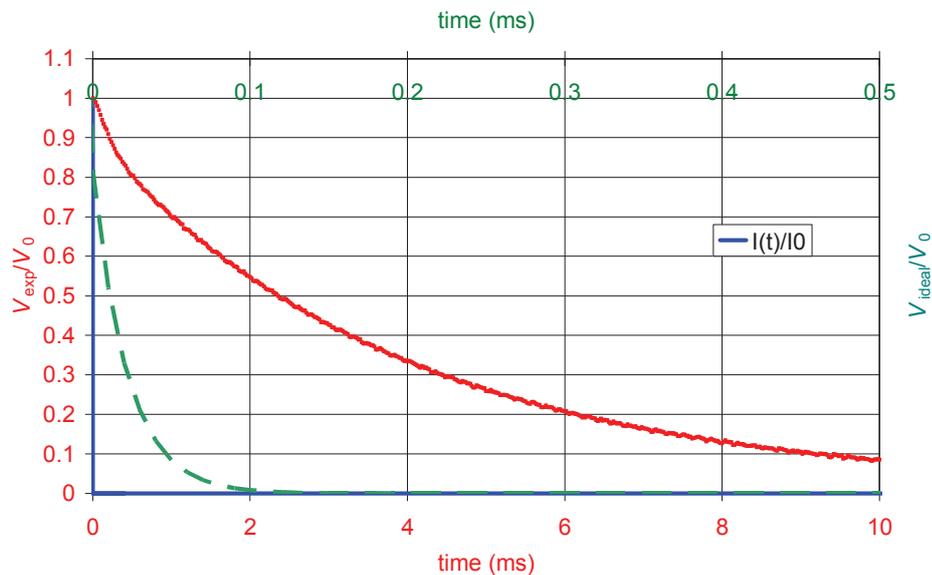


Figura 4.8 Spegnimento del modulo N6762 sul circuito A

In modalità di controllo di tensione con $I_{\max} = 3\text{A}$ è stato prima alzato il valore di tensione e poi abbassato fino a ottenere un valore costante di 0.1A , sia con il circuito A ($V_0 = 1.21\text{V}$) che con il circuito B ($V_0 = 11.84\text{V}$).

I risultati con circuito A, a cui si è imposto un piccolo gradino di tensione positiva, mostrano che, rispetto all'ideale, la risposta reale è caratterizzata da circa $200\mu\text{s}$ di ritardo e da una costante di tempo di $200\mu\text{s}$ di rilassamento.

Quando la tensione invece viene abbassata per ottenere una corrente nulla da 0.1A (imponendo 0V) l'N7662 in realtà misura una corrente negativa, con un ritardo più breve e una costante di tempo di circa $150\mu\text{s}$.

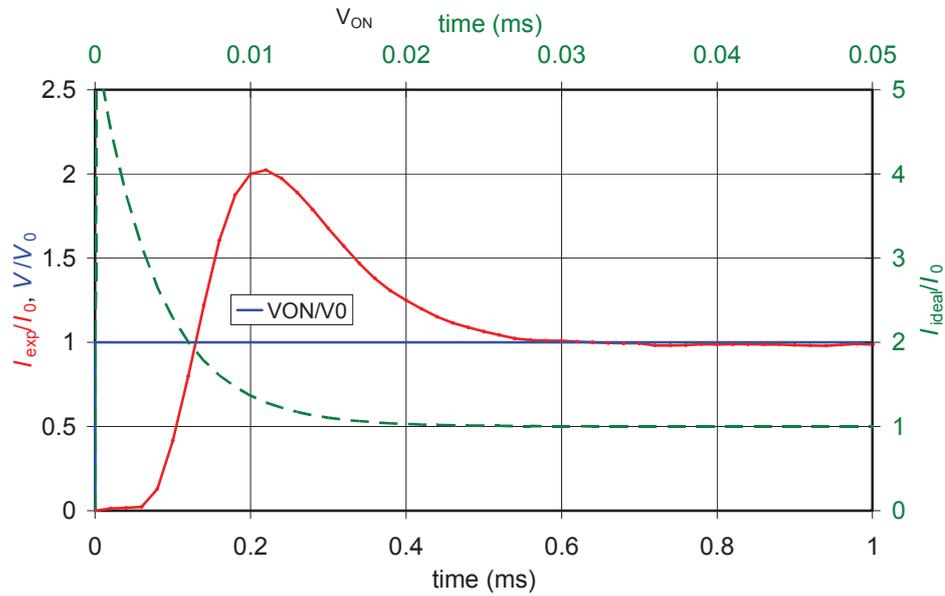


Figura 4.9 Modulazione di corrente positiva sul circuito A con modulo N6762

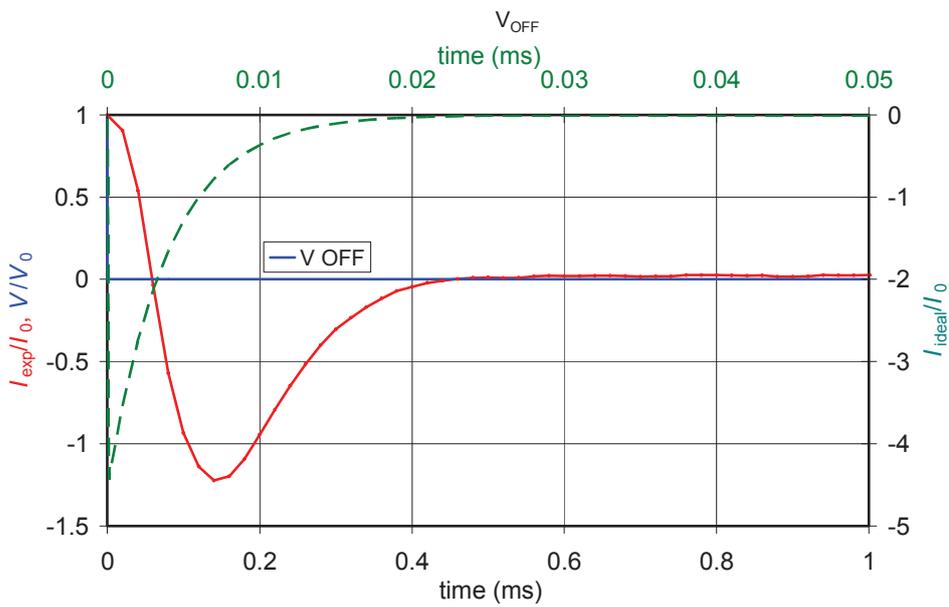


Figura 4.10 Modulazione di corrente negativa sul circuito A con modulo N6762

Una situazione radicalmente diversa si verifica quando un grande gradino di tensione (12V) viene applicato al circuito B per ottenere una corrente di 0.1A dello stato stazionario (con $I_{\max} = 3A$). Il picco di corrente a seguito del passaggio di tensione positiva raggiunge un valore pari al picco di corrente teorico (quasi 8 volte il valore che ha a corrente costante), e si presenta con un ritardo di più di $300\mu s$, poi la corrente decade lentamente per altri $400\mu s$ prima di iniziare di avvicinarsi al valore di regime con la costante di tempo paragonabile a quello atteso ($\sim 150\mu s$).

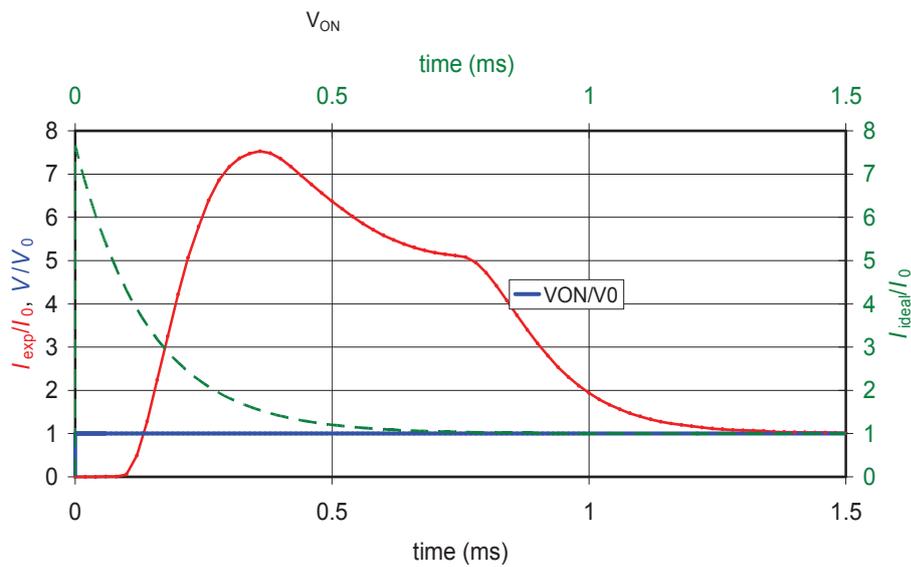


Figura 4.11 Modulazione di corrente positiva sul circuito B con modulo N6762

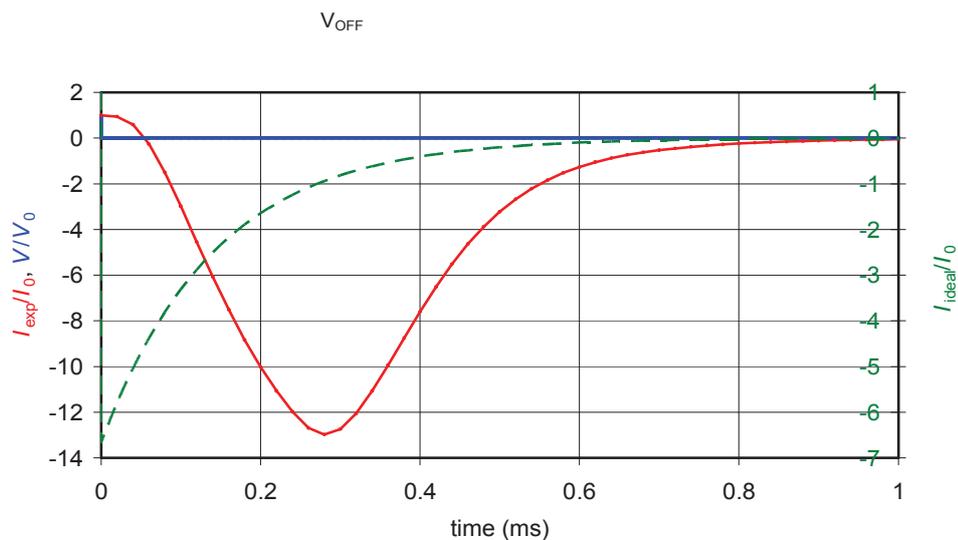


Figura 4.12 Modulazione di corrente negativa sul circuito B con modulo N6762

Nel grande salto di tensione da 12V a 0V, si registra un grande picco di corrente negativo, pari a circa due volte quello atteso ($13/I_0$ anziché $6.7/I_0$). Dopo questo picco di corrente anomala, in circa $280\mu\text{s}$ dopo il salto, la corrente decade con una costante di tempo comparabile con quella teorica del circuito B.

Current interrupt con il modulo N6762A

Abbiamo tentato di eseguire l'esperimento di "current interrupt" (interruzione di corrente) utilizzando l'uscita di disconnessione caratteristica del modulo N7662, che dovrebbe interrompere la corrente ma continuare a leggere la tensione attraverso i cavi di *sense*. Le tensioni attraverso questi cavi, collegati con cella fittizia A o B, sono stati letti ad una velocità 50 kHz, mentre la corrente di 0.1 A è stata ad un certo istante interrotta.

I risultati sono mostrati nelle Figure 4.13 e 4.14 Vediamo che non c'è evidenza di relazione tra la tensione attesa in caso di interruzione di corrente e le tensioni effettivamente lette dal voltmetro interno, che dovrebbero essere pressoché uguali a quelle lette dall'oscilloscopio (campionamento a 5MHz) che è stato utilizzato per leggere in contemporanea i dati reali sul circuito, ma che invece sono quasi identici con le letture di una sonda dell'oscilloscopio attraverso il carico fittizio.

Questo modulo non è risultato quindi adatto a questo tipo di prove da effettuare sulle celle.

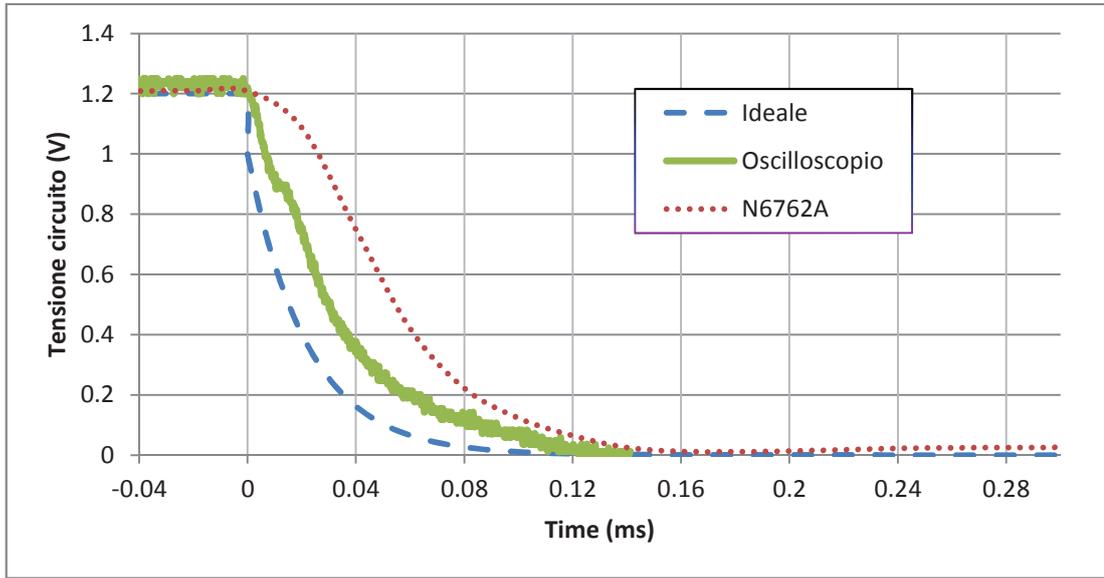


Figura 4.13 Current interrupt sul circuito A con modulo N6762

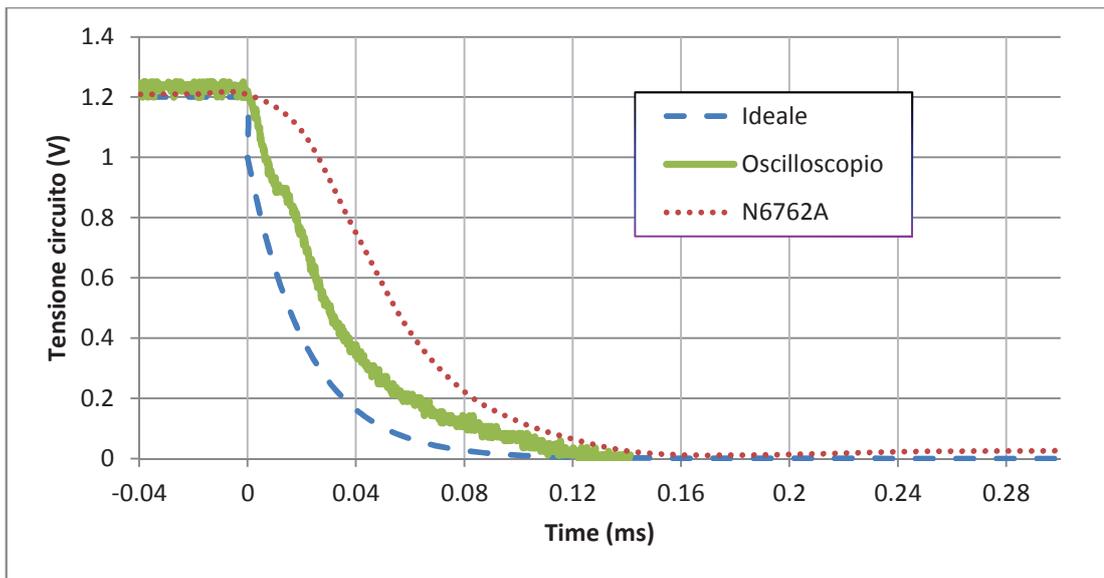


Figura 4.14 Current interrupt sul circuito B con modulo N6762

Accensione in controllo di corrente con il modulo N6762A

Uno dei problemi principali con l'N7662 è la presenza di un transitorio di tensione che si verifica quando viene fornita l'alimentazione (accensione) in controllo di corrente. Questa tensione transitoria è limitata dal valore programmato V_{\max} che, nella modalità corrente, deve sempre essere maggiore di V_0 .

Nella Figura 4.15 viene riportata la tensione transitoria a diversi V_{\max} (da 2V a 20V) quando la modalità di controllo della corrente viene ripresa con il circuito A ($V_0 = 1.2\text{ V}$, $I_0 = 0.1\text{A}$). L'ampiezza della tensione transitoria diminuisce progressivamente ma l'area sottostante la curva rimane sempre uguale. La stessa prova è stata poi effettuata con il modulo N6784 ed è stata riportata in Figura 4.15. Si noti che questa sovraelongazione di tensione è completamente assente con i quattro quadranti N6784, dove si osserva un unico punto di picco inferiore a 1V.

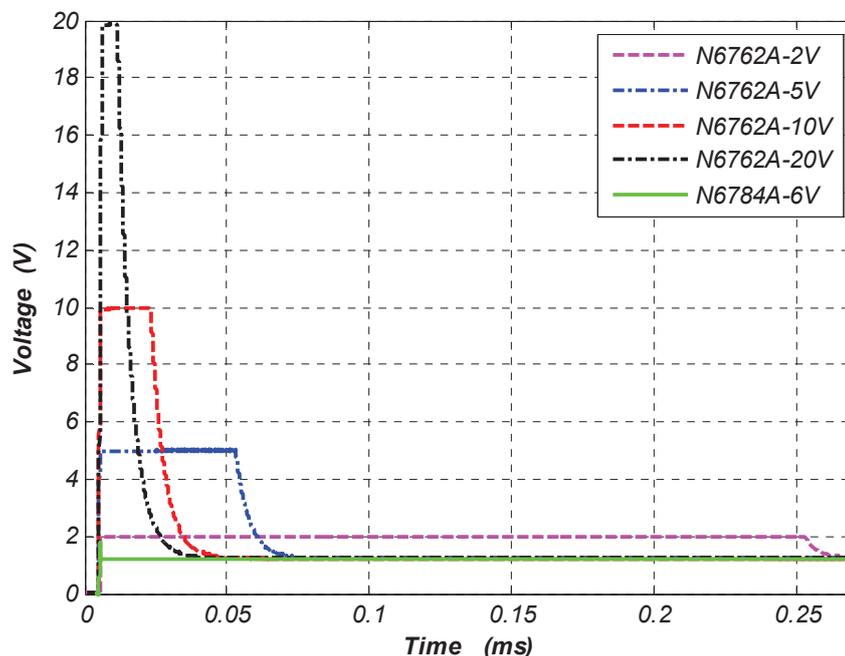


Figura 4.15 Sovraelongazioni durante accensione N6762 e N6784 su circuito A

Come si può vedere in Figura 4.16, lo stesso fenomeno si verifica con l'alimentazione in modalità di controllo di corrente al circuito B ($V_0 = 12\text{ V}$, $I_0 = 0.1\text{ A}$), ma i transitori di tensione sono più lunghi. Lo stesso esperimento effettuato con il modulo N6784 sul circuito B ha un comportamento quasi ideale (Figura 4.16).

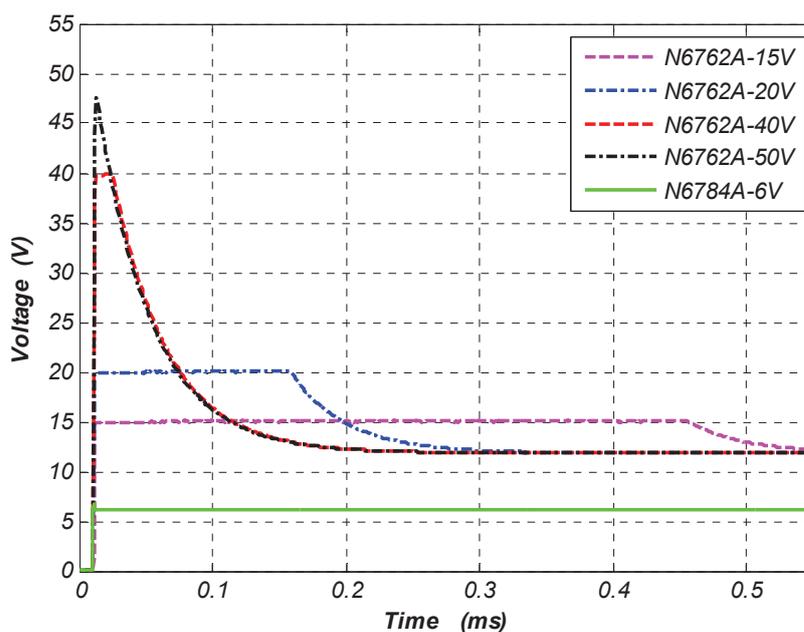


Figura 4.16 Sovraelongazioni durante accensione N6762 e N6784 su circuito B

È piuttosto complesso descrivere questo comportamento in termini di una impedenza di uscita del PPS fatta da pochi elementi lineari. Tuttavia, da un punto di vista pratico, si dovrebbe essere consapevoli che si stanno applicando potenziali dannosi alla cella elettrochimica se la tensione massima V_{\max} non è propriamente regolata.

Current interrupt con il modulo N6784

Prove di current interrupt sono state fatte anche con il modulo N6784A e sia con il circuito A che con il circuito B. In entrambe le prove è stata effettuata la misura con oscilloscopio.

Sul circuito A (Figura 4.17) il campionamento dell'oscilloscopio evidenzia che la corrente ha un decadimento iniziale in circa $10\mu\text{s}$, ma la misura fatta con il modulo (con frequenza di campionamento di 200kHz) ha un ritardo complessivo di circa $15\text{-}20\mu\text{s}$, per cui si perde la prima curva di decadimento e non è possibile valutare il valore di R_s , mentre il decadimento RC che è pari a $22\mu\text{s}$ si valuta correttamente.

Con il circuito B invece (Figura 4.18) il modulo N6784A rileva correttamente sia la costante di decadimento che il valore di R_s , anche con un campionamento a 50 kHz .

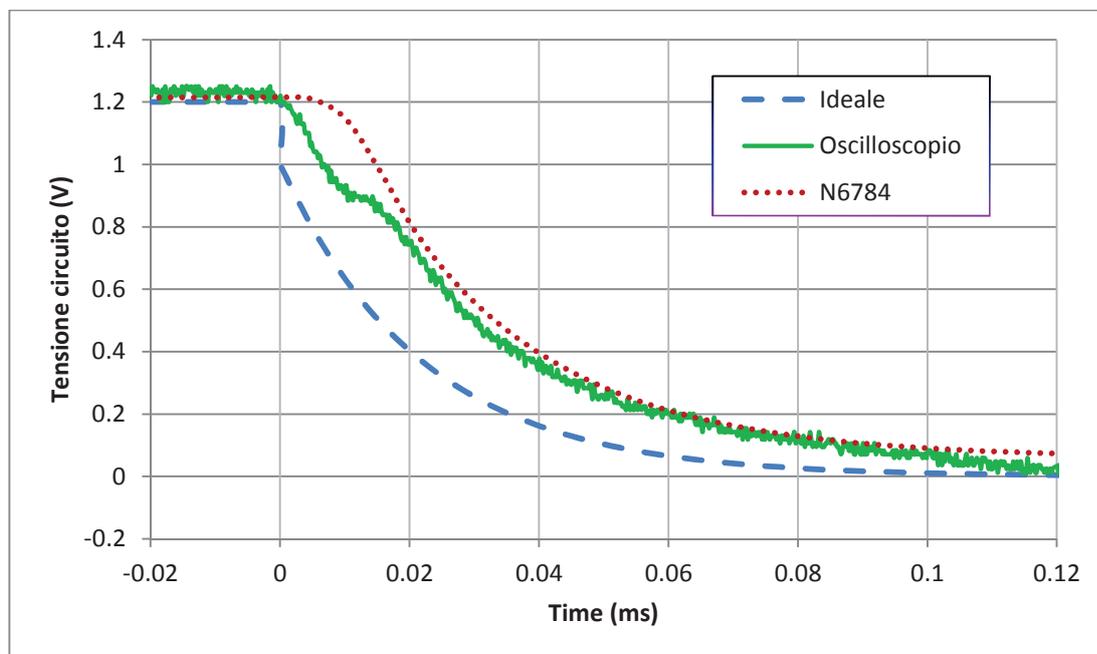


Figura 4.17 Current interrupt sul circuito A con modulo N6784

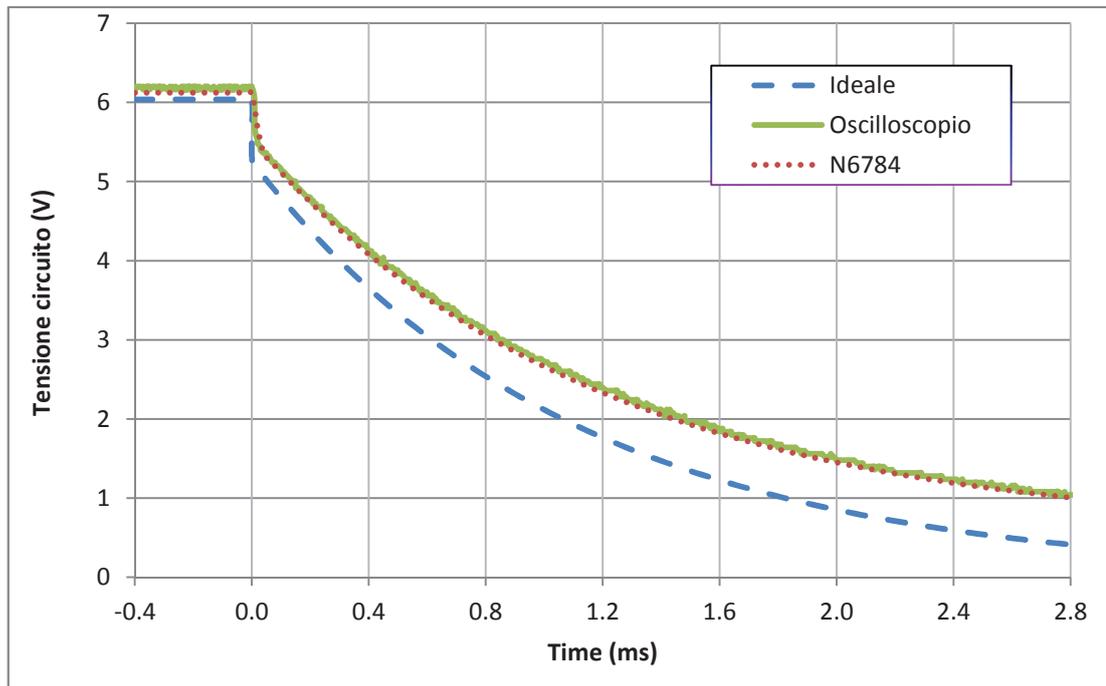


Figura 4.18 Current interrupt sul circuito B con modulo N6784

Current interrupt con potenziostato Autolab

La stessa prova di current interrupt sul circuito B è stata eseguita con un Autolab PGstat 302. Sempre partendo da un valore di corrente iniziale costante di 10 mA si è eseguito uno spegnimento del circuito. Come si vede in Figura 4.19 il decadimento RC di 1,1ms è riprodotto fedelmente (con un ritardo di $\sim 100\mu\text{s}$), ma il valore di R_s ottenuto per estrapolazione del decadimento all'origine è grossolanamente sottovalutato. Da notare inoltre il glitch anomalo verso la fine del decadimento quando la tensione è diminuita di quasi l'85%.

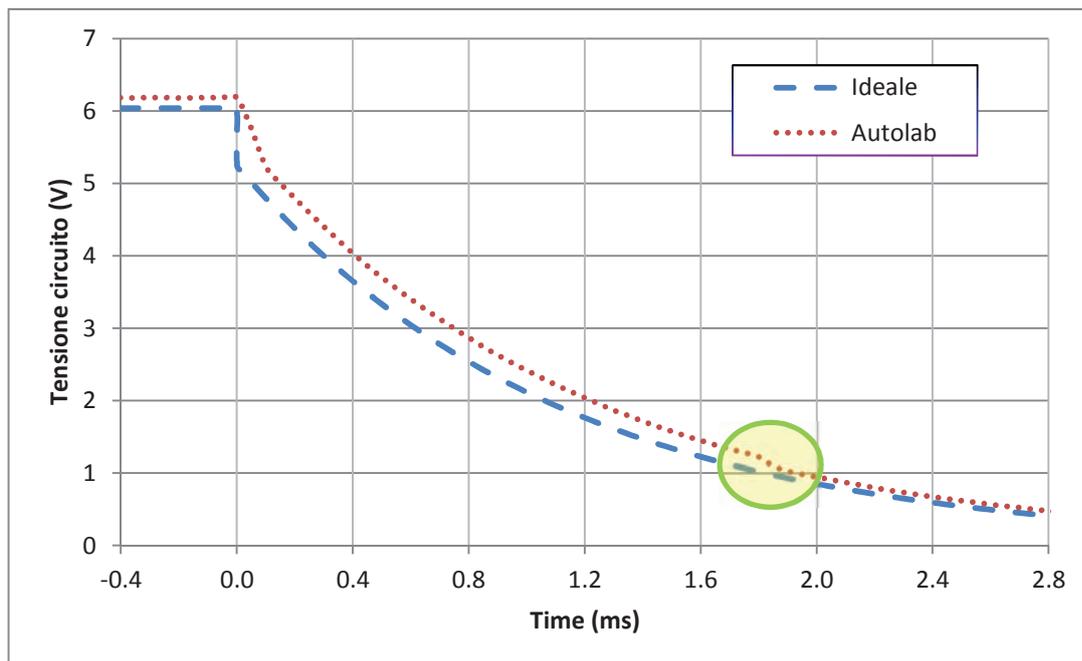


Figura 4.19 Current interrupt misurata con Autolab sul circuito B

Voltammetria ciclica con il modulo N6784

Le tecniche di voltammetria rientrano tra i metodi analitici attraverso cui si ottengono risposte di corrente in funzione del potenziale applicato. I diversi metodi si diversificano per il tipo di segnale di eccitazione imposto alla cella. Nella voltammetria ciclica il potenziale viene fatto variare ciclicamente entro due estremi predefiniti. I potenziali esterni, detti “potenziali di inversione”, delimitano una finestra che viene scelta in maniera tale da evitare lo sviluppo di fenomeni paralleli. Questi vengono definiti mantenendo il potenziale di esercizio entro una regione in cui, nelle condizioni sperimentali i fenomeni secondari manifestino un elevato sovra-potenziale.

In Figura 4.20 si può vedere la tipica scansione triangolare utilizzata in una analisi voltammetrica lineare, la pendenza del primo segmento rappresenta la velocità di scansione anodica, mentre quella del secondo la velocità di scansione catodica.

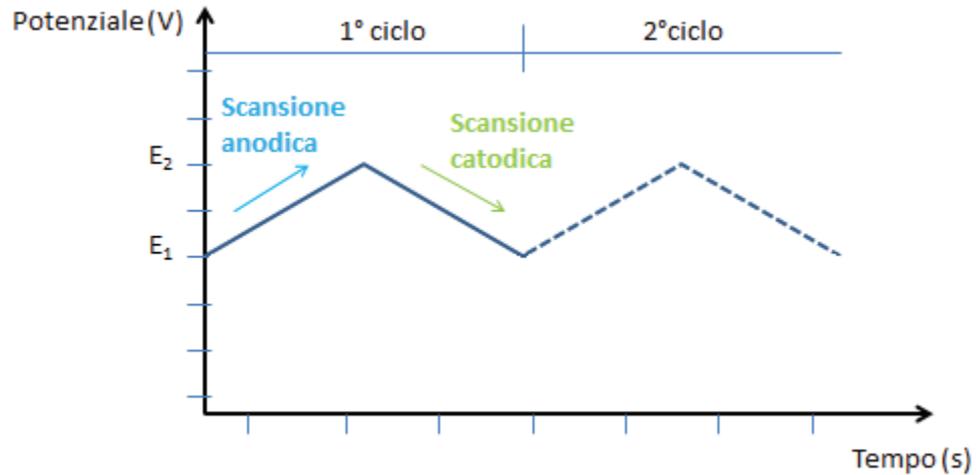


Figura 4.20 Scansione triangolare del potenziale di una voltammetria ciclica.

La forma di una curva voltammetrica è il risultato di fenomeni elettrostatici ed elettrochimici che si verificano all'interfase; nel caso più generale un voltammogramma ciclico è caratterizzato da un'onda anodica che corrisponde al processo di ossidazione e una onda catodica che corrisponde al processo di riduzione, disposte specularmente rispetto all'asse dei potenziali. All'interno della curva si possono individuare due zone, una dove le correnti sono di tipo capacitivo con andamento pressoché piatto e un'area detta faradica caratterizzata da picchi dovuti al trasferimento di elettroni relativi alle reazioni di riduzione o di ossidazione. Tramite questa tecnica è possibile studiare quindi i meccanismi e le velocità dei processi di ossidoriduzione.

Per testare il modulo N6784 quindi è stata effettuata una voltammetria ciclica a 330V/s (con valori da -1V a +1V) su un condensatore di 25 μ F, e come si vede in Figura 4.21 questa prova dimostra il perfetto funzionamento a 4 quadranti in quanto la curva ha un andamento piatto.

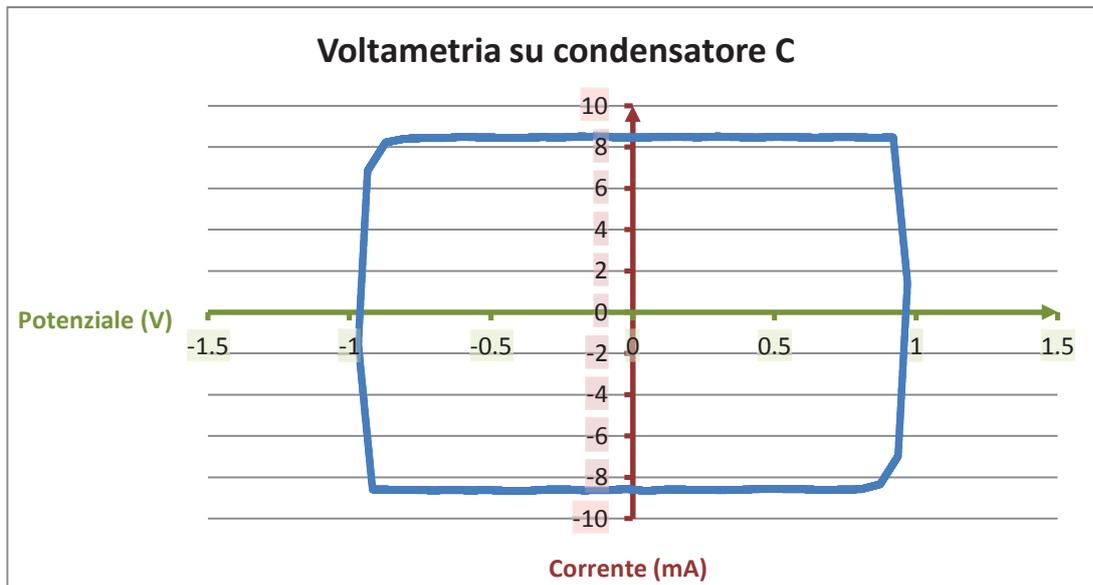


Figura 4.21 Voltametria ciclica su Condensatore

La prova di voltametria a 10V/s (con valori da -1V a 1V) è poi stata effettuata sul circuito C composto da un condensatore di 25 μ F in serie con una resistenza di 1k Ω . La curva risultante è riportata in Figura 4.22, anche in questo caso si osserva un comportamento corretto dello strumento di misura.

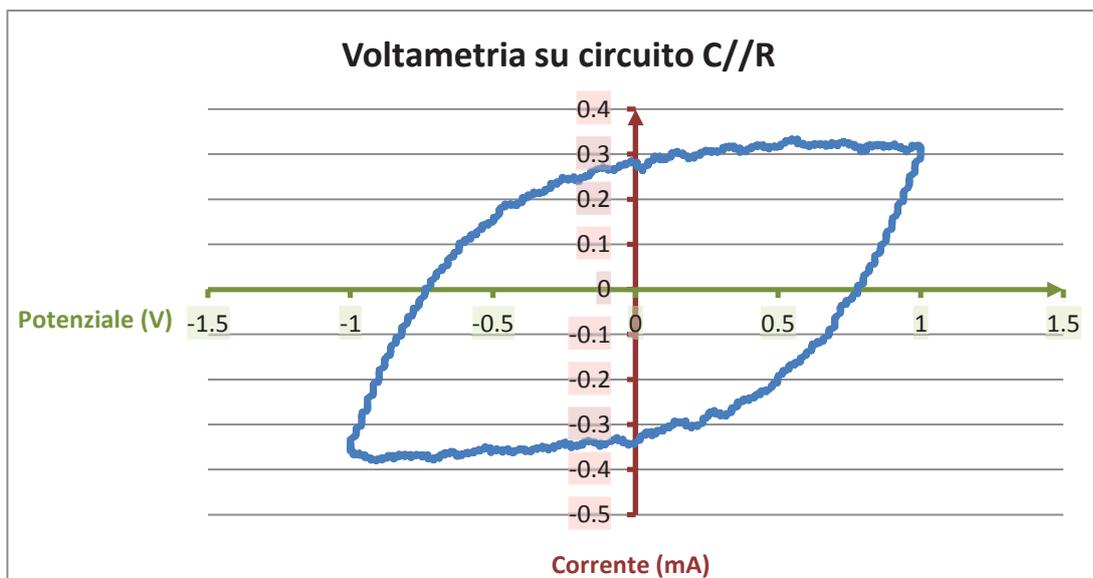


Figura 4.22 Voltametria ciclica sul Circuito C

EIS con il modulo N6784

Un sistema elettrochimico esercita una serie di ostacoli al passaggio di una corrente, come:

- la resistenza al trasporto di carica in soluzione;
 - il problema della diffusione all'elettrodo della specie che deve reagire;
 - la reattanza capacitiva del doppio strato all'interfase tra elettrodo e soluzione
 - la sovratensione per il trasferimento elettronico tra molecola ed elettrodo.
- e molti altri ancora, a seconda del caso esaminato.

Ciascuno di questi stadi/ostacoli può essere modellizzato come elemento o combinazione di elementi di un circuito elettrico. Dunque analizzando l'impedenza del sistema elettrochimico si possono ricavare preziose informazioni su ciascuno degli stadi/ostacoli sopra menzionati.

Il problema è discriminare all'interno dell'impedenza globale ciascun contributo e assegnarlo allo stadio giusto, ovvero individuare un modello di circuito che corrisponda al sistema elettrochimico e che fornisca uno spettro simulato d'impedenza che riproduca fedelmente i dati sperimentali. Sotto questo aspetto una fondamentale risorsa è la possibilità di ripetere la misura di impedenza variando la frequenza della tensione alternata; infatti ad eccezione delle resistenze ohmiche le reattanze di un circuito dipendono dalla frequenza; ad esempio, le reattanze capacitive si annullano a frequenze elevate.

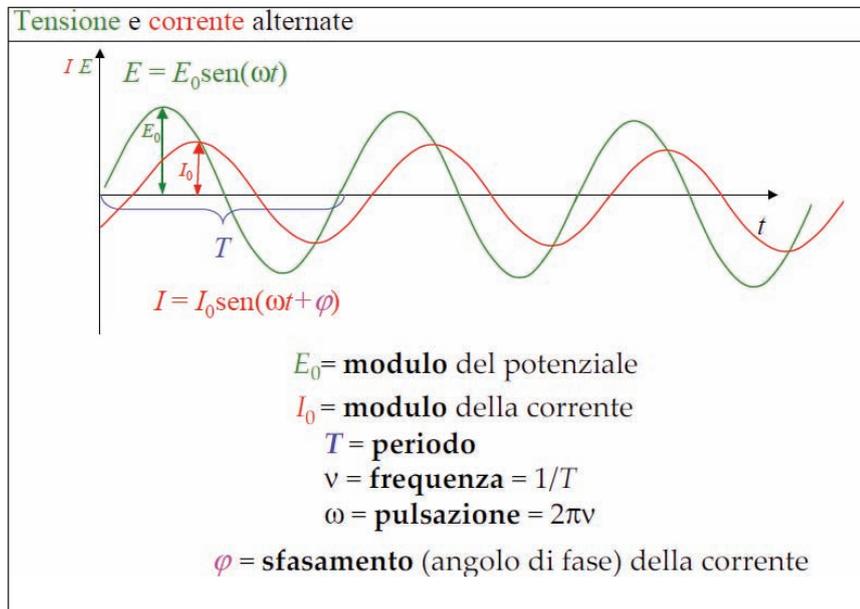


Figura 4.22 Andamento della tensione alternata e della relativa corrente applicata a un circuito

Per effettuare una prova di questo tipo si pone il sistema al potenziale prescelto e vi si sovrappone un potenziale in corrente alternata (sinusoide) con modulo opportuno (piccolo, normalmente entro i 10mV, perché aumentare il modulo aumenta la sensibilità, ma rischia di non rispettare più la condizione richiesta dal metodo che nell'intervallo di potenziale considerato si possa considerare lineare la relazione tra I e E).

La prova si ripete in un ampio intervallo di frequenze, dalle più alte (MHz) alle più basse (mHz) a seconda del tipo di circuito e dello strumento che abbiamo a disposizione (tipicamente si usano frequenze comprese tra 100 kHz e 0.1 Hz).

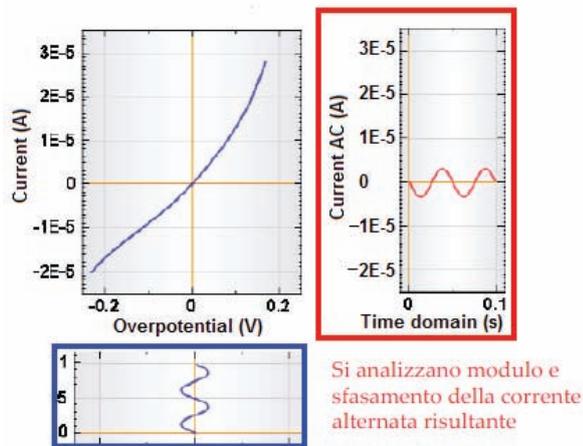


Figura 4.23 Andamento della curva di potenziale in funzione della corrente

Diagramma di Nyquist ($-Z''$ vs Z')

Dai dati ottenuti si traccia il diagramma di Nyquist dell'impedenza trovata. Ciascun punto rappresenta l'impedenza per una delle frequenze esplorate, come numero immaginario (parte reale Z' sull'asse X e parte immaginaria Z'' sull'asse Y). La frequenza aumenta andando da destra verso sinistra.

Al calare della frequenza (condizioni stazionarie, simili ad una elettrolisi potenziostatica) diventa determinante il problema della diffusione dei reagenti all'elettrodo. Aumentando invece la frequenza tale problema diventa trascurabile rispetto alla resistenza dell'interfase alla polarizzazione e al trasferimento elettronico (semicerchio); e arrivando a frequenze ancora più alte anche questi processi restano esclusi, e così si osserva solo la resistenza pura corrispondente al trasporto di carica in soluzione (tratto su asse reale vicino all'origine).

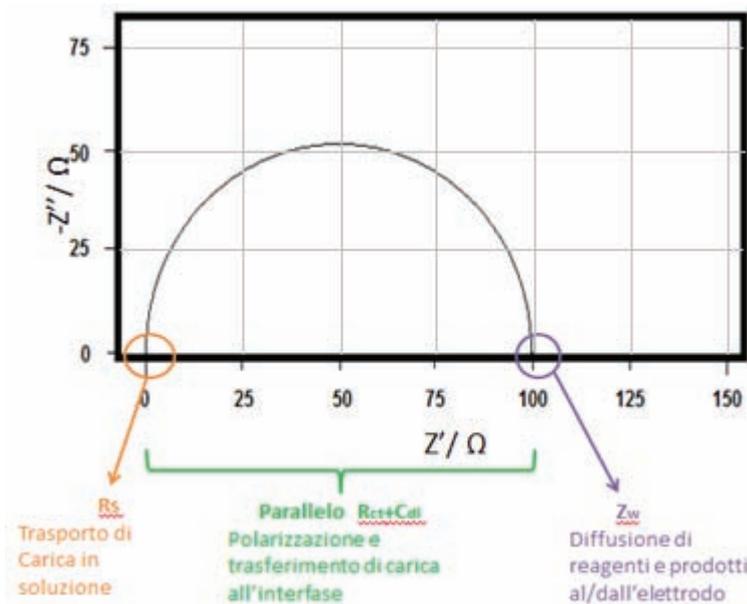


Figura 4.24 Diagramma Nyquist dell'impedenza ottenuta da prova di spettroscopia

Come si vede in Figura 4.25 questa prova è stata effettuata sul circuito B ($R_s=15\Omega$, $R=100\Omega$, $C=11\mu F$) sia con il modulo Agilent (ad alta impedenza) programmato con software Labview sia con il costoso potenziostato Autolab.

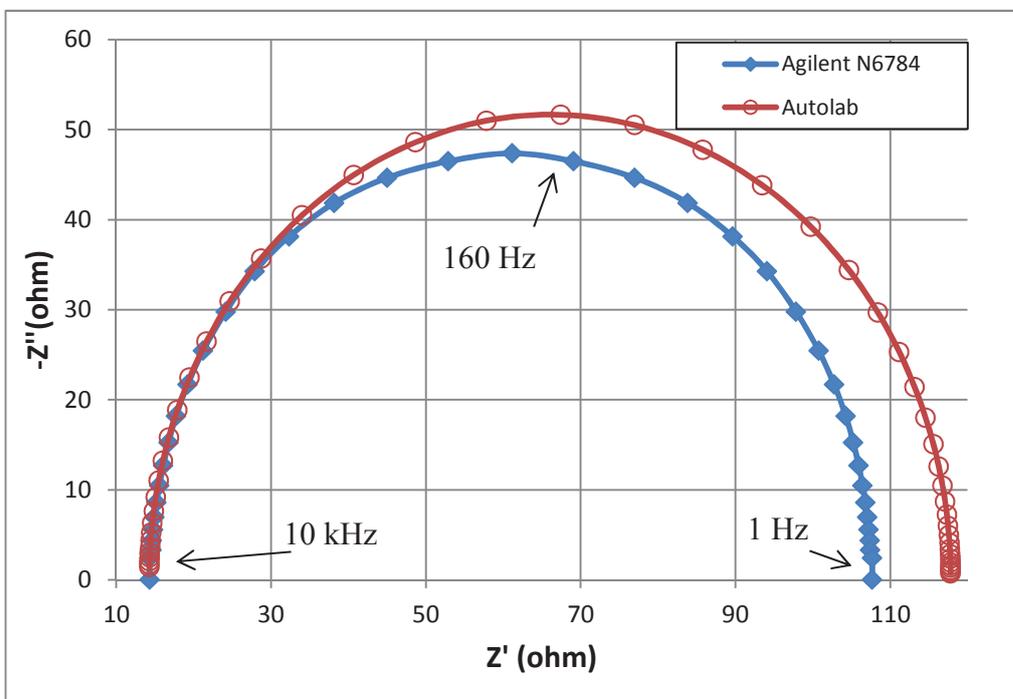


Figura 5.25 EIS sul circuito B

Di seguito sono stati riportati in forma tabellare i valori stimati ottenuti dalle due prove. Come si può notare, in entrambi i casi i valori ottenuti hanno un margine d'errore rispetto al valore nominale accettabile.

| | Agilent | Autolab |
|-----------|-----------------------|------------------------|
| Rs | 14.052 Ω | 14.264 Ω |
| C | 13.1637 μF | 10.39309 μF |
| Rc | 94.358 Ω | 103.556 Ω |

4.2 I BANCHI DI MISURA

Il banco multicanale

Questo banco (Figura 5.26) è stato realizzato per condurre le prove su più celle e semicelle contemporaneamente campionando tensioni di cella, tensioni al riferimento e temperature di cella. Si è realizzato con l'utilizzo di un alimentatore a quattro canali un multimetro e un software di controllo realizzato in ambiente Labview. Il sistema è stato dotato anche di un controllore di temperatura che collegato a un opportuno riscaldatore fornisce alla cella calore in modo da mantenerla alla temperatura desiderata.

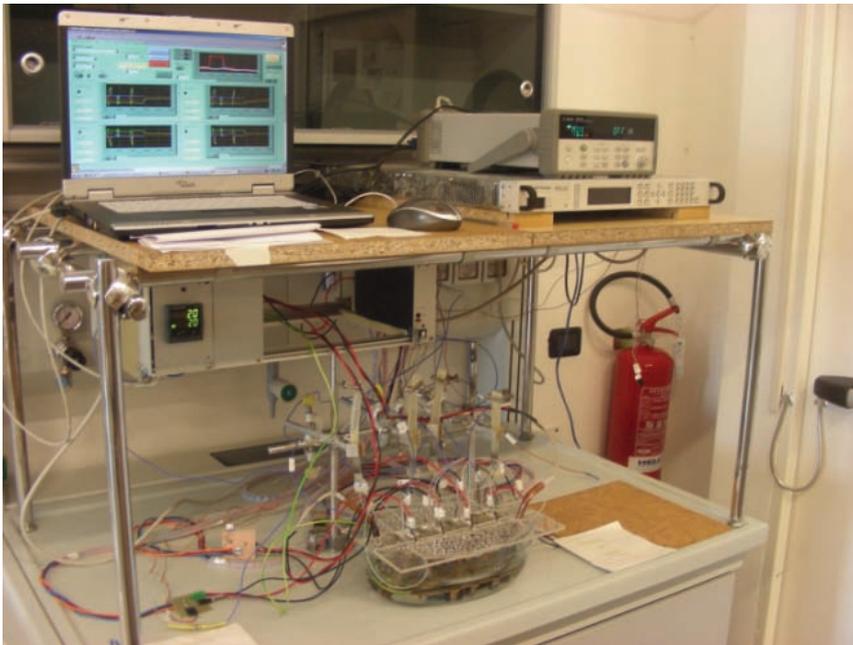


Figura 5.26 Banco multicanale

Grazie a questo banco sono state testate tutte le semicelle con i campioni delle varie tipologie di elettrodi preparati leggendo il voltaggio sugli elettrodi di riferimento e campionando le temperature di lavoro.

Banco di prova a pressione con polmoni

Questo banco (Figura 5.27) è stato realizzato per condurre prove a ricircolo di elettrolita e con possibilità di effettuare switch di pressione sul comparto centrale tra i due elettrodi, ovvero nel cuore della cella. Il sistema è composto da due polmoni posti a pressioni differenti sui quali effettuare switch di pressione, e due serbatoi più piccoli per controllare i valori di pressione nei comparti laterali. Per la realizzazione del sistema di switch di pressione, relativi alla selezione del volume A o B posti a pressione differente, sul comparto centrale, si sono utilizzate due elettrovalvole: una posta “a valle” e una “a monte” del sistema di carica e scarica del comparto centrale della cella. Entrambe le valvole vengono comandate dallo stesso segnale che stabilisce quale dei due volumi utilizzare (A o B) connettere al comparto.

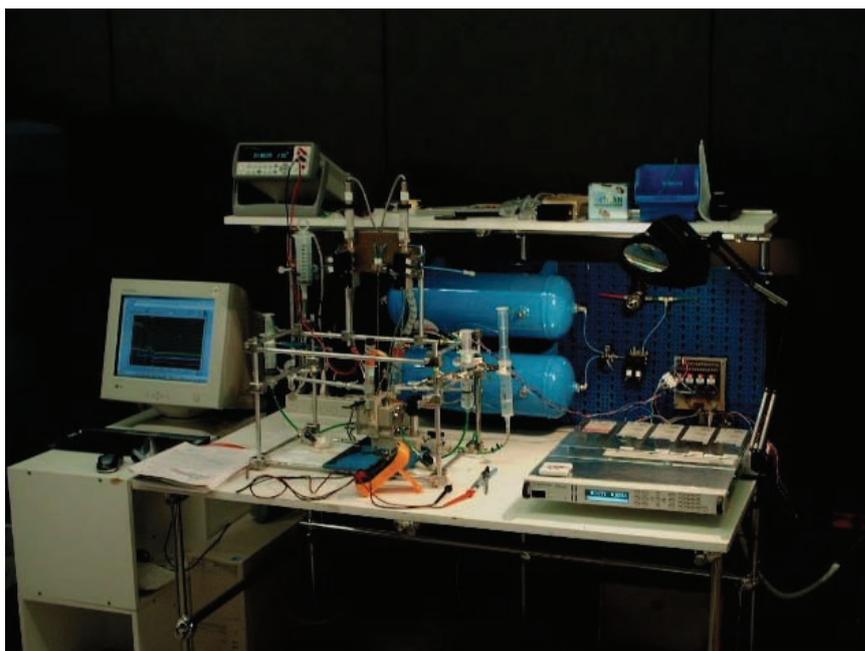


Figura 5.27 Banco a pressione con polmoni

Il software per il controllo delle pressioni viene gestito in retroazione da un VI in esecuzione continua. Il valore letto dai sensori (ogni 5ms), viene confrontato con quello desiderato impostato dall'utente. Viene anche impostato un valore di isteresi che rappresenta lo scostamento tollerabile dalle pressioni desiderate.

In caso di scostamento maggiore dell'isteresi viene eseguita un'azione di apertura/chiusura sulle valvole di carico e scarico del comparto a pressione controllata.

Banco di prova a ricircolo di elettrolita

Questo banco (Figura 5.28) è stato realizzato per condurre prove su celle realizzate con uno scomparto centrale apposito per ricircolo di elettrolita e con un software di controllo sempre realizzato appositamente in ambiente Labview vengono campionate correnti e tensioni di cella, oltre a tensione al riferimento e temperatura della cella. Si è realizzato con l'utilizzo di un alimentatore a quattro canali una scheda di acquisizione National Instrument e un sistema a ricircolo con pompa peristaltica.

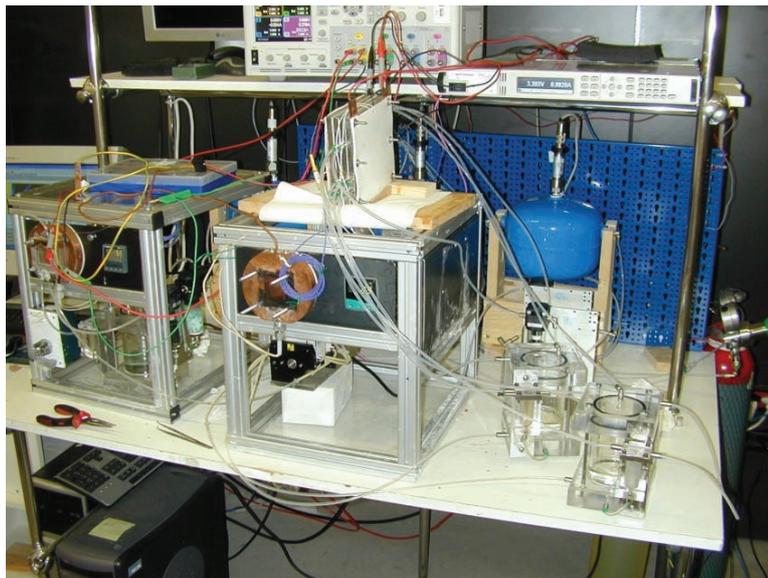


Figura 5.28 Banco a ricircolo di elettrolita

Con questo banco sono state testate varie celle in funzionamento continuo con la possibilità di regolare la temperatura della cella stessa. Sono state utilizzate in sequenza una cella in resina fornita da Gaskatel, un cella in resina realizzata interamente da noi in laboratorio e una cella interamente in nichel.

Banco di prova per celle con ricircolo elettrolita regolato in pressione

Questo banco (Figura 5.29) è stato pensato come evoluzione del banco a ricircolo di elettrolita. Infatti è stato realizzato per condurre prove su celle realizzate con uno scomparto centrale apposito per ricircolo di elettrolita e due scomparti laterali controllati in pressione.

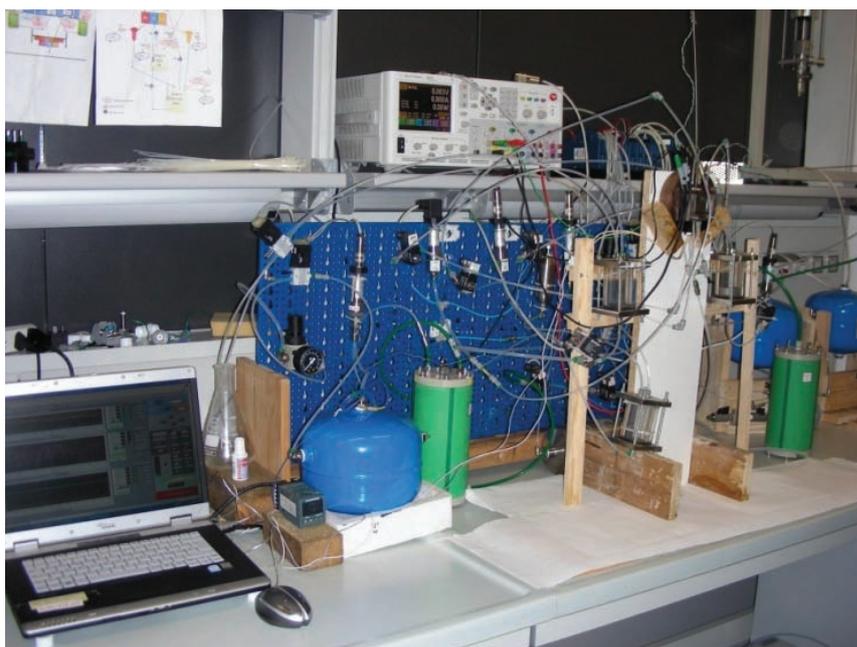


Figura 5.29 Banco a ricircolo di elettrolita regolato in pressione

Il ricircolo dell'elettrolita in questo caso è stato realizzato tramite due serbatoi posti a pressioni differenti e un serbatoio intermedio per interfacciare la cella. Anche i compartimenti laterali sono stati dotati di due sgocciolatoi in cui viene raccolto

l'elettrolita in eccesso che fuoriesce dagli scomparti ad aria tramite il passaggio attraverso l'elettrodo. Questo elettrolita viene poi fatto riconfluire in uno dei due serbatoi principali sempre tramite un sistema di valvole e grazie alla differenza di pressioni tra scomparti e serbatoio.

In questo sistema è stato utilizzato un alimentatore Agilent con modulo N6762, ma con la possibilità di montare il modulo N6784 testato con le prove illustrate in precedenza. Con questo banco sono state testate inizialmente le celle in funzionamento continuo con la possibilità di regolare la temperatura della cella stessa grazie ad un regolatore di temperatura collegato un elemento riscaldante.

Su questo banco sono state utilizzate inizialmente le celle in nichel, e successivamente delle celle a immersione sviluppate per l'utilizzo in pressione.

CAPITOLO 5

Celle elettrolitiche progettate e realizzate

5.1 LA CELLA A DIFFUSIONE DI GAS

Gli elettrolizzatori sono sistemi elettrochimici basati sul processo endotermico di elettrolisi in cui si realizza la scissione dell'acqua nei suoi costituenti, idrogeno ed ossigeno. Il lavoro di ricerca qui presentato rappresenta un contributo al disegno, sviluppo e costruzione di un elettrolizzatore per l'elettrolisi alcalina senza l'uso di metalli nobili. Il programma ha comportato lo sviluppo di elettrodi e dei sistemi di misura adatti per caratterizzarne le prestazioni su estesi periodi temporali, come descritto in precedenza. Sono state valutate anche architetture per un sistema completo di produzione di H₂.

Una cella elettrolitica con gas diffusion electrode è riportata in Figura 5.1.

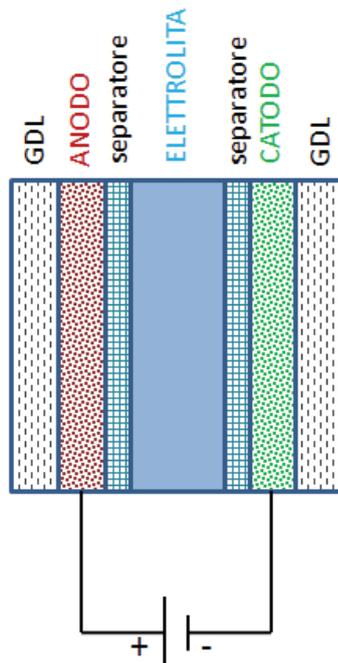


Figura 5.1 Schema base della composizione della cella elettrolitica

Come mostrato in Figura 5.1 la cella comprende:

- Diffusion Layer per separare dall'elettrolita il comparto Ossigeno
- Anodo realizzato con il suo catalizzatore
- Membrana anodica di separazione gas/elettrolita
- Comparto di passaggio dell'elettrolita
- Membrana catodica di separazione gas/elettrolita
- Catodo realizzato con il suo catalizzatore
- Diffusion Layer per separare dall'elettrolita il comparto Idrogeno

Le specifiche di progetto sono:

- › Temperature di lavoro comprese tra temperatura ambiente ($\sim 20-25^{\circ}\text{C}$) e 80°C
- › Pressioni di lavoro tra 0 e 10bar
- › Densità di correnti da $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ a $500 \text{ mA}/\text{cm}^2$
- › Circolazione di elettrolita alcalino (KOH al 28%)

I materiali di costruzione dei corpi delle celle sono stati vari, dalla resina, al plexiglass, al metallo. Come membrane separatrici interne si sono spesso usati i film Celgard appositamente sviluppati per celle elettrochimiche. Il prodotto più adatto si è rivelato il *Celgard 3501* (Figura 5.2). Per le guarnizioni interne sono stati utilizzati componenti realizzati da noi in resina oppure delle paste siliconiche ad alta tenuta di temperatura. Nel comparto dell'elettrolita si è spesso inserita una spugna (Figura 5.3) che aumenta la bagnabilità dell'elettrodo e favorisce il mantenimento di uno spessore uniforme al comparto elettrolitico. Come sostegno e contatto per gli elettrodi è stato utilizzato un retino rigido di nichel che messo a contatto con il retino microperforato fornisce il potenziale all'elettrodo (Figura 5.4).

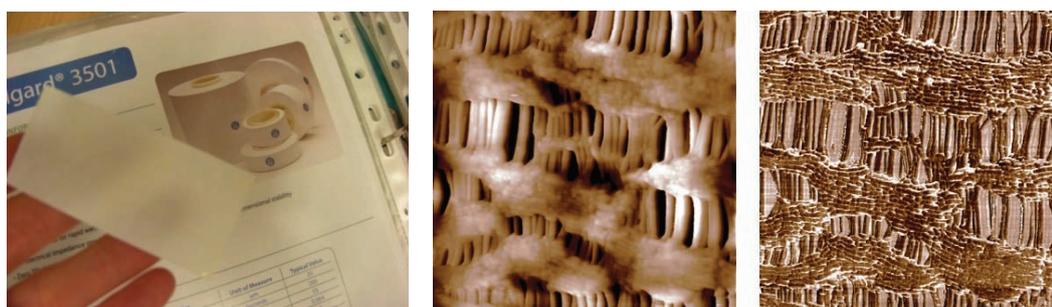


Figura 5.2 Membrana separatrice Celgard 3501 e immagine SEM della stessa



Figura 5.3 Serie di composti spugnosi testati per il comparto elettrolita

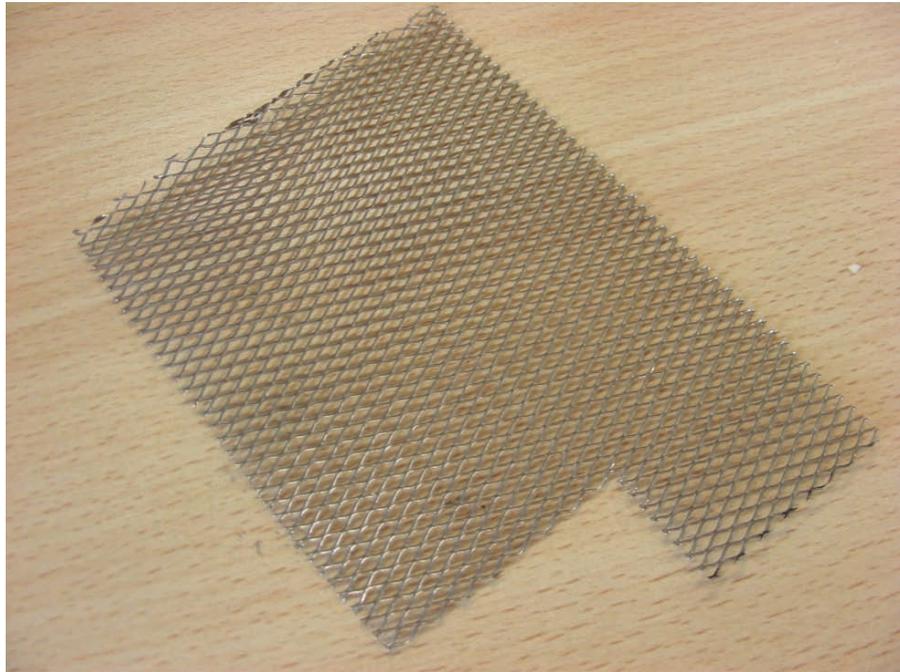


Figura 5.4 Retino rigido di Nichel utilizzato come supporto e contatto degli elettrodi

I parametri indagati per valutare le caratteristiche di funzionamento delle varie celle sono stati:

- Densità di corrente di lavoro
- Temperatura di lavoro
- Spessore degli scomparti della cella
- Pressione nei vari scomparti della cella
- Materiale di costruzione e geometria della cella

L'elettrolita utilizzato (KOH 28%) e la tipologia di realizzazione degli elettrodi sono rimasti invariati.

Per quanto riguarda gli aspetti ingegneristici (fattori di "scale-up", crescita e rimozione delle bolle, selezione dei materiali e della tecnologia di fabbricazione, analisi dei costi) la complessità dei problemi e le soluzioni tentate suggeriscono che il problema dello "scale-up" implica lo studio delle condizioni fluidodinamiche e le

loro implicazioni sulla dipendenza spaziale dei potenziali e delle correnti. In questo contesto appare essenziale la velocità di crescita e rimozione delle bolle.

Come si vede dalla curva di elettrolisi effettuata su elettrodi PEM (Figura 5.5), realizzati nell'ambito di un progetto di ricerca ENEA²⁴, un aumento della temperatura provoca un miglioramento delle prestazioni della cella elettrolitica in termini di densità di corrente, ottenuta a parità di tensione applicata. Dalla curva si vede che in questo caso a 100mA/cm^2 si ha un potenziale di cella pari circa a $2,1\text{V}$ a temperatura ambiente (25°C) e a 50°C mentre a 70°C si ha un potenziale di cella di 2V . Tipicamente i migliori elettrodi commerciali PEM con metalli nobili funzionano a $1,7\text{V}$ con densità di corrente di 1A/cm^2 .

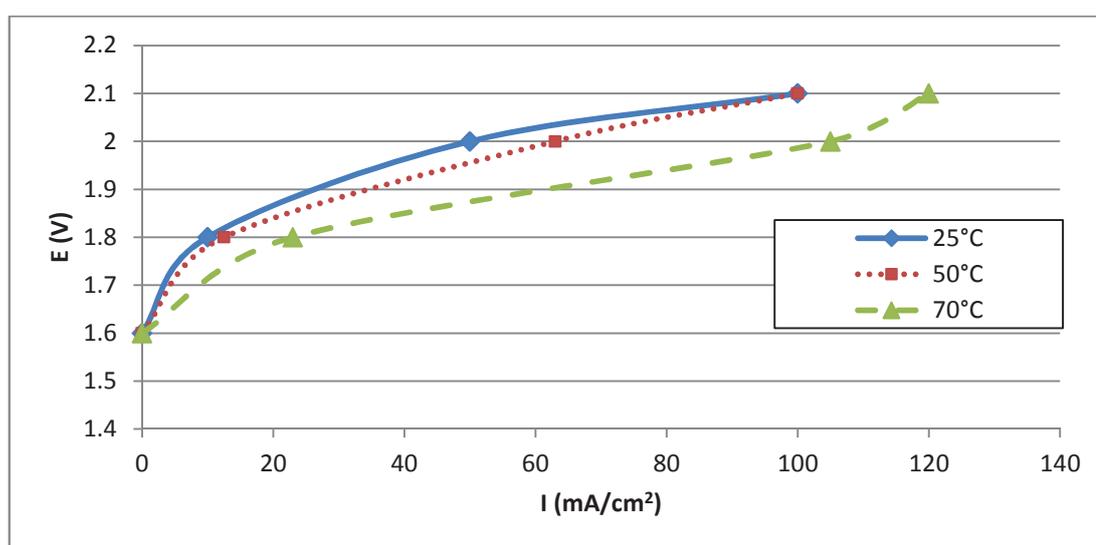


Figura 5.5 Andamento dei potenziali su celle alcaline PEM

Le celle sono state testate con prove di lunga durata, ovvero con un'attività di caratterizzazione a correnti costanti e continuative per vari giorni, intervallate da periodiche scansioni di Tafel. Questo tipo di funzionamento, oltre a testare l'efficacia

²⁴ Dati ottenuti in una ricerca finanziata dall'ENEA riguardante la messa a punto di una metodologia adatta a produrre membrane polimeriche a base di platino catalizzate da impiegare nelle celle a combustibile (PEFC) o negli elettrolizzatori a polimero solido (SPE).

“Sistemi con celle a combustibile ad elettrolita polimerico ed elettrolizzatori a polimero solido. Riduzione chimica diretta di catalizzatori su membrane polimeriche. Ottimizzazione degli assemblati membrana-elettrodi” - A. Cemmi, M. Pasquali, A. Pozio, F. Mura - 2009

degli elettrodi nel tempo, consente di effettuare delle prove di durata e tenuta delle celle stesse.

5.2 LA CELLA A IMMERSIONE

La cella elettrochimica generica è costituita da due elettrodi immersi in una vasca contenente un elettrolita. In genere l'elettrolita è costituito da una soluzione alcalina che consente agli elettrodi di scambiarsi ioni attraverso un ponte salino o un setto poroso come mostrato in Figura 5.6.

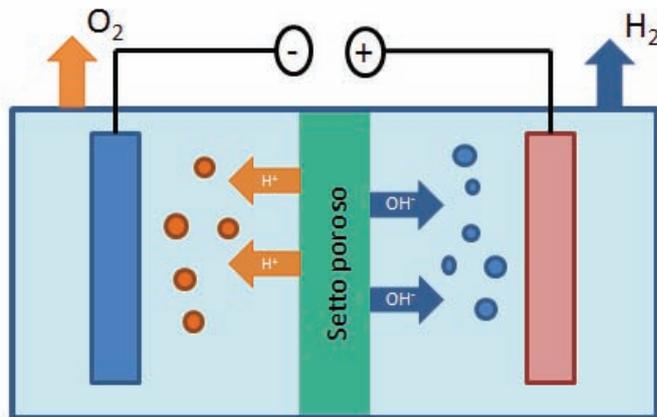


Figura 5.6 Schema di principio della cella elettrolitica a immersione

Queste celle (Figura 5.7) sono state realizzate in laboratorio utilizzando gli elettrodi prodotti appoggiati sul retino di Nichel e chiusi in una maschera di teflon perforata sui lati per la fuoriuscita di gas. Nel comparto elettrolitico è stata posta una spugna di TNT (tessuto non tessuto) che consente di tenere molto vicini tra loro gli elettrodi, in modo da favorire il passaggio di corrente e allo stesso tempo garantire la bagnabilità con l'elettrolita della superficie degli elettrodi stessi.

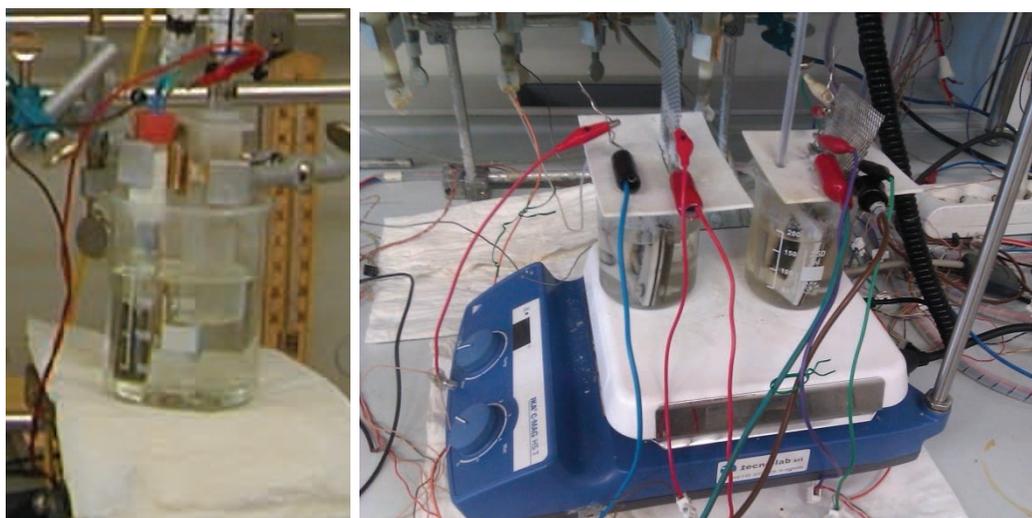


Figura 5.7 Celle elettrolitiche a immersione con elettrodi da 10cm²

In questo caso i gas prodotti, H₂ e O₂, si miscelano nella soluzione e escono dalla superficie del liquido. Questo tipo di celle è stato principalmente utilizzato per testare il corretto funzionamento degli elettrodi o per le prove in semicella degli elettrodi realizzati. In questa cella sono stati posti gli elettrodi L e J (Capitolo 3) e sono state effettuate prove di lunga durata. In Figura 5.8, 5.9 e 5.10 si possono vedere i risultati ottenuti su una prova di quasi 200 giorni.

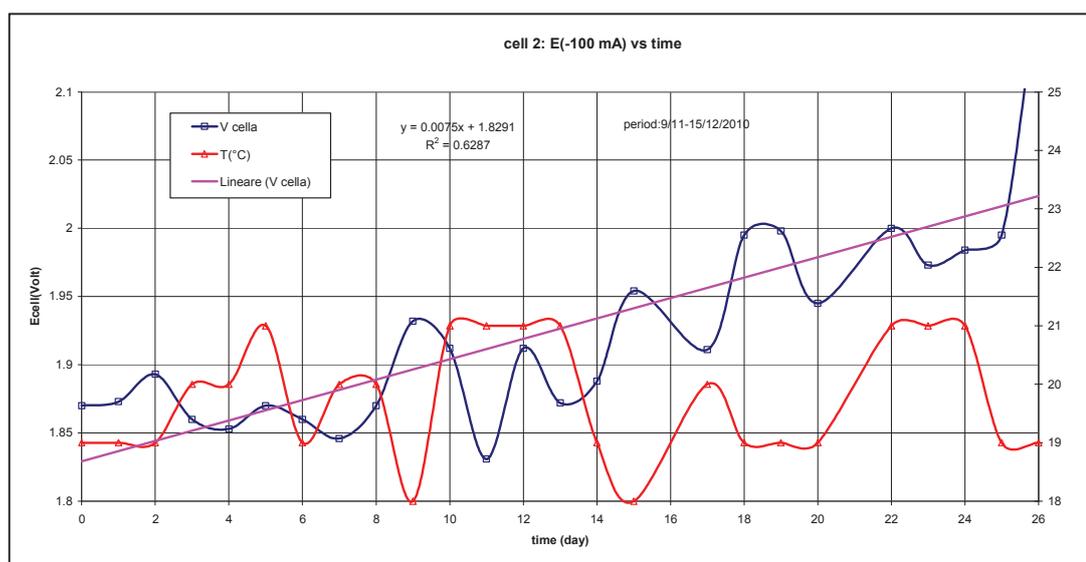


Figura 5.8 Prova di durata – giorno 1-26

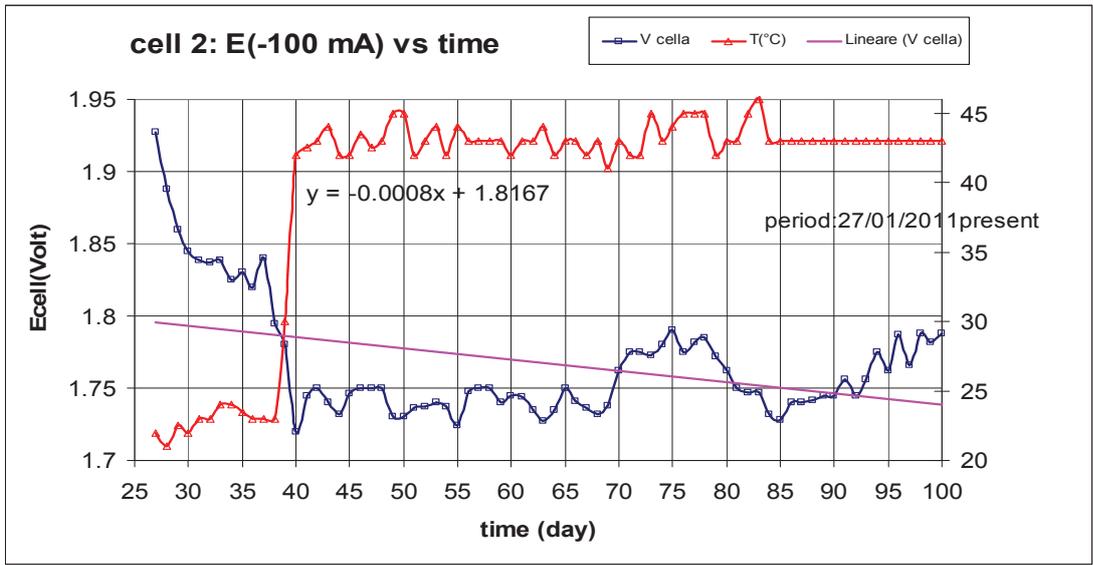


Figura 5.9 Prova di durata – giorno 26-100

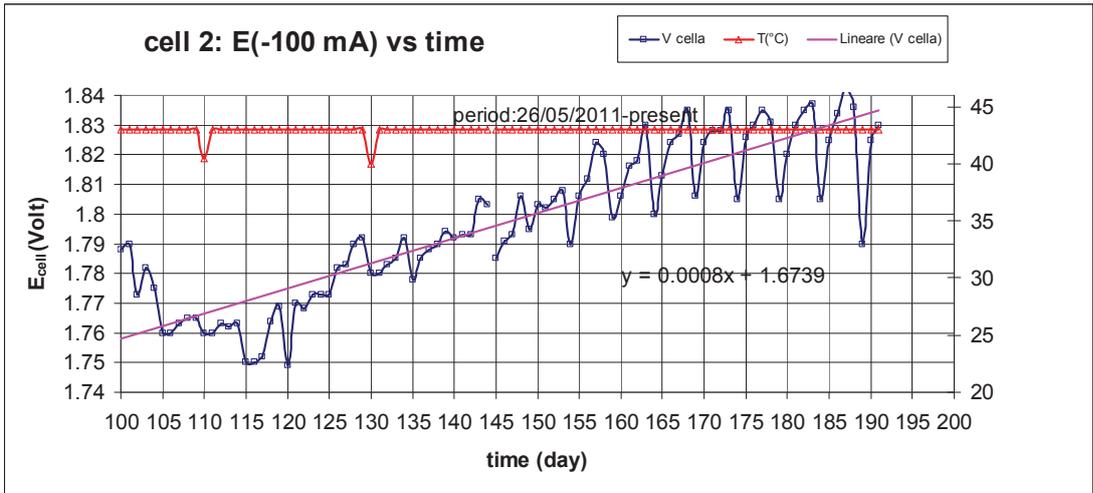


Figura 5.10 Prova di durata – giorno 101-191

In Figura 5.9 si può vedere l'effetto dell'innalzamento della temperatura sull'andamento di cella: un aumento anche di soli 20°C provoca un abbassamento di circa 100mV. Possiamo osservare che la tensione di cella rimane abbastanza costante. Tuttavia dopo il 70° giorno, si osserva un significativo peggioramento della tensione di cella che è stato associato allo spegnimento del riscaldamento durante il

periodo di chiusura Natalizio; questo fatto ha diminuito significativamente anche la temperatura della cella e ha provocato un aumento della sua tensione.

Successivamente le celle a immersione sono state isolate termicamente dall'ambiente. Questa cella è stata riscaldata a temperature diverse da 25°C (temperatura ambiente) fino a 80°C. Durante il riscaldamento le curve di Tafel sono state misurate alle diverse temperature e la corrente è stata variata da 10 a 500mA/cm². Questa cella è in grado di operare con 100mA/cm² a 1,84V a 25°C, a 60°C lavora a 1,684V con un guadagno di 156mV, mentre a 80°C la cella opera a 1,624V con un guadagno di 216mV rispetto al valore a 25°C. Possiamo osservare la pendenza di Tafel nel range 10-100mA in Figura 5.11.

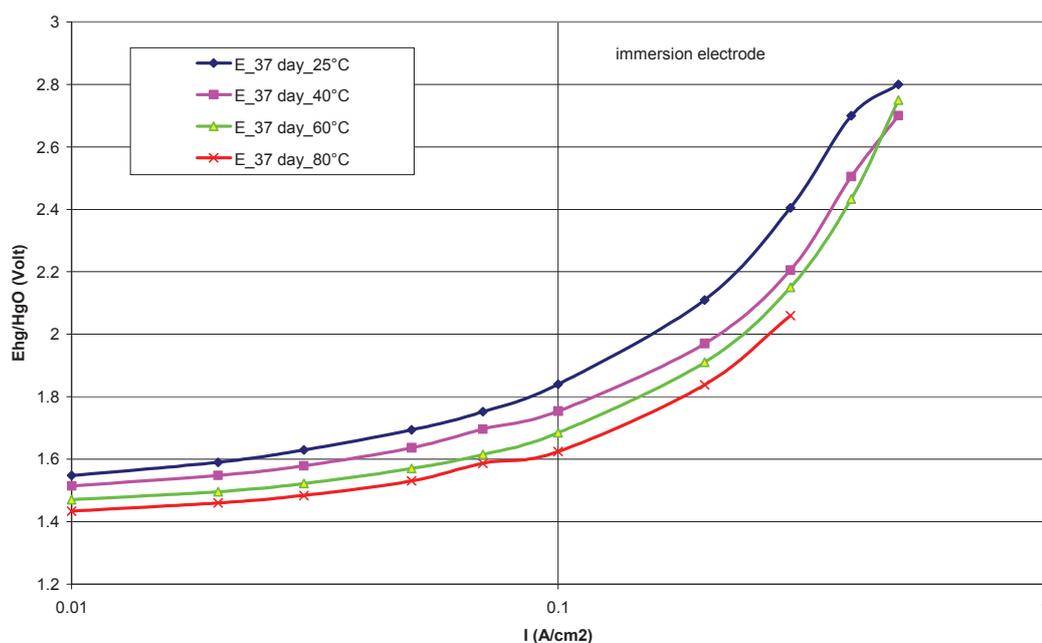


Figura 5.11 Tafel nel range 10-100mA

5.3 LA CELLA CON ELETTRODI AD ARIA IN PLEXIGLASS

È stato realizzato un elettrolizzatore prototipo con elettrodi a diffusione di gas di 100cm^2 . L'elettrolita viene fatto circolare nel comparto centrale e dovrebbe quindi essere assente dai comparti gassosi laterali. Tuttavia l'elettrolita che “lacrima” nei comparti a gas deve essere recuperato con apposito circuito. Il modello è stato realizzato in plexiglass e in Figura 5.12 si può vedere il comparto ad aria.

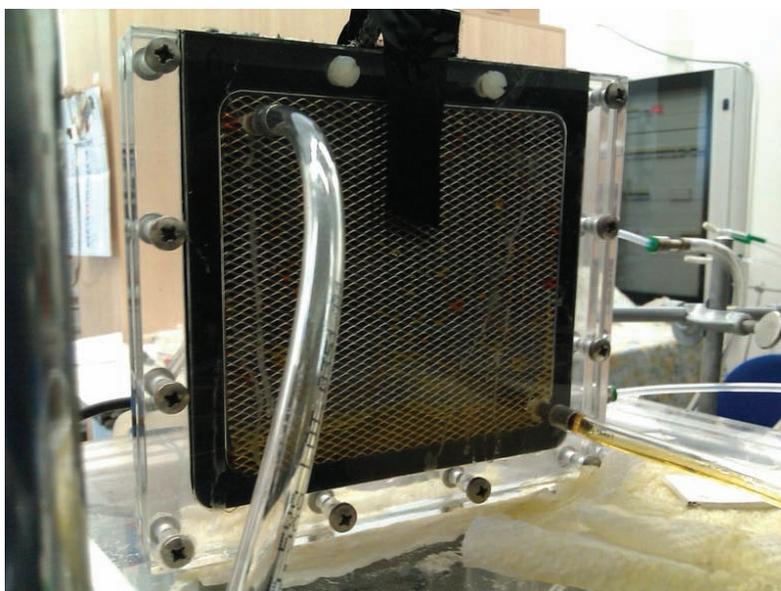


Figura 5.12 Cella ad aria realizzata in plexiglass

In questa cella sono stati montati due elettrodi standard J e L. La cella è stata provata con vari cicli di Tafel a diverse temperature, anche se il materiale di cui è costituita (plexiglass) non consente di superare i $50\text{-}60^\circ\text{C}$. In Figura 5.13 si può osservare che a corrente di lavoro di $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ la cella a 25°C ha un voltaggio di 1.65V mentre a 60°C scende a 1.55V con un guadagno di circa 100mV .

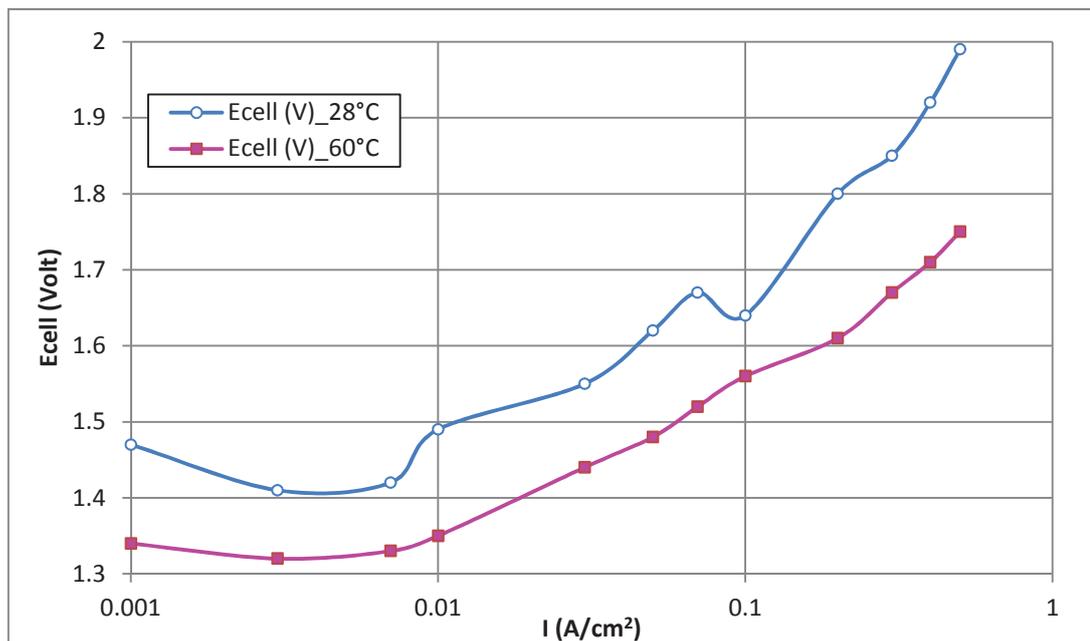


Figura 5.13 Tafel di funzionamento cella in plexiglass

In Figura 5.14 sono riportati due cicli di Tafel della cella a 60°C, si può osservare che il secondo ciclo, ottenuto con il temporaneo blocco del ricircolo dell'elettrolita (è stata fermata la pompa peristaltica di ricircolo), mostra un lieve miglioramento; questo probabilmente è dovuto a un miglior riscaldamento dell'elettrolita stesso e di tutto il corpo centrale della cella. Come si vede in figura a 0.1A/cm² il voltaggio scende da 1,8V a 1,7V mentre a 1A/cm² il voltaggio rimane pressoché invariato sui 2,9V.

In Figura 5.15 è riportato il funzionamento della cella a 0,5A/cm² e a 60 °C applicando moderate sovratensioni sui vari comparti, in particolare una pressione da 5 a 20 mbar sul comparto a ossigeno e da 5 a 40mbar sul comparto a idrogeno. Si può osservare che non si ha una correlazione lineare definita tra l'andamento del voltaggio e quello della sovrappressione, però il voltaggio subisce un peggioramento quando si ha una diminuzione del valore della pressione nel comparto a idrogeno.

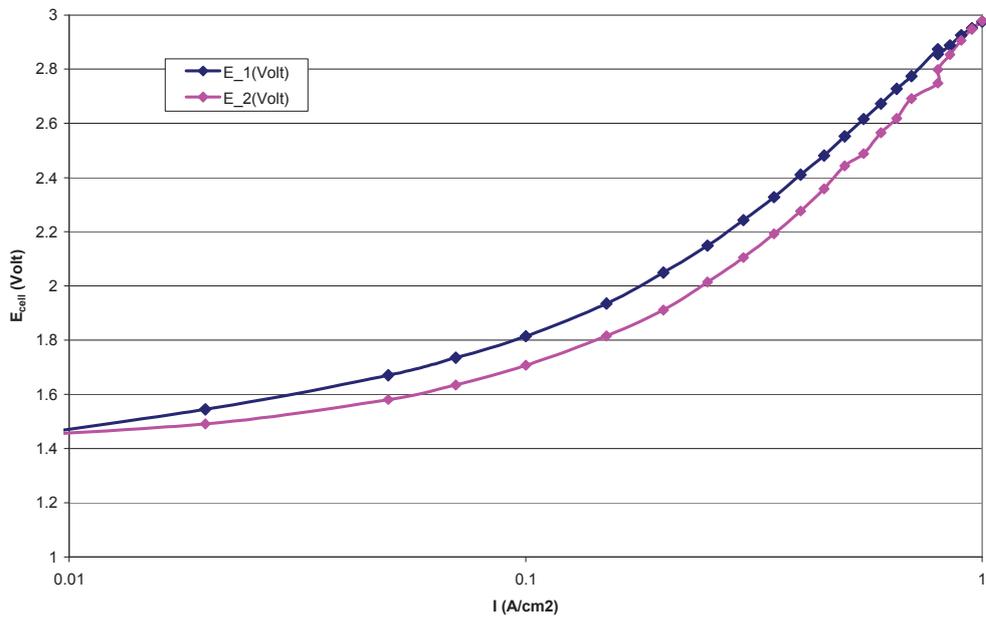


Figura 5.14 Tafel di funzionamento cella in plexiglass a 60°C

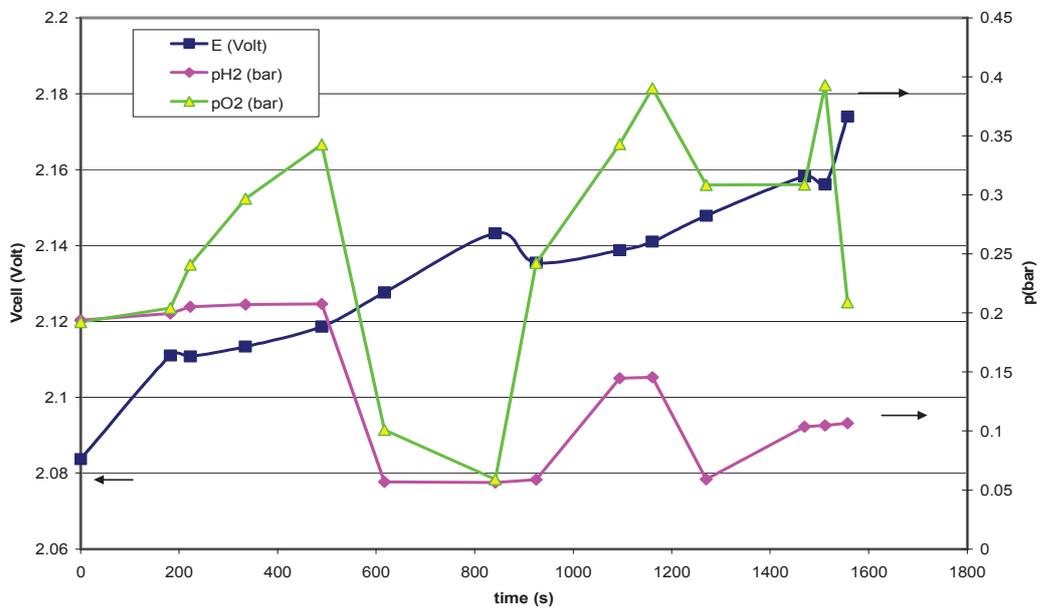


Figura 5.15 Funzionamento cella in plexiglass con lievi pressioni sulle camere

5.4 LA CELLA CON ELETTRODI AD ARIA IN RESINA

La cella è stata ridisegnata e prodotta in resina epossidica; questo permette di realizzare un design più compatto, versatile e consente di eliminare la perdita di elettroliti dai giunti. Nella cella sono anche stati inseriti elementi riscaldati come resistenze di potenza (Figura 5.16), le quali, collegate ad un opportuno controllore, vengono fatte riscaldare tramite impulsi per mantenere la cella alla temperatura desiderata.

L'anodo e catodo sono ben fissati nella camera centrale e appoggiano sul retino di contatto in Nichel (Figura 5.17).

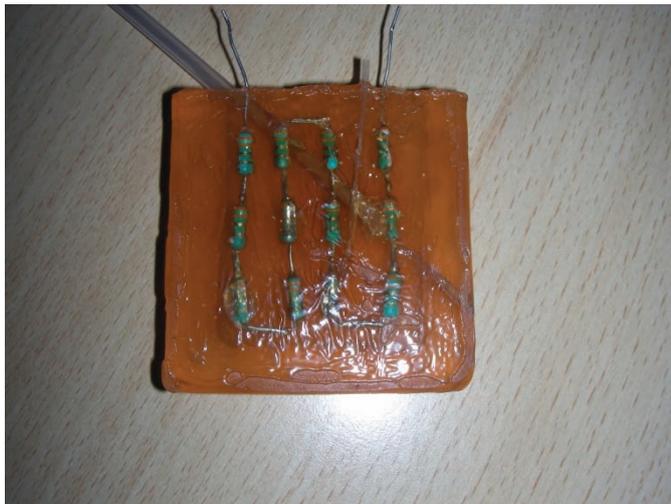


Figura 5.16 Resistenze annegate nella cella di resina



Figura 5.17 Cuore centrale della cella di resina su cui vengono posti gli elettrodi

Tra i due sostegni di catodo e anodo è presente un distanziatore (Figura 5.18) che crea una camera per il ricircolo dell'elettrolita a contatto con gli elettrodi sulla loro superficie. Questo distanziatore è stato realizzato sempre in resina ma con una composizione più morbida in modo da adattarsi alle piccole imperfezioni della superficie laterale ed eliminare quasi del tutto le perdite di elettrolita dalle giunzioni.



Figura 5.18 Separatore degli elettrodi in cui circola l'elettrolita

Come si vede dalle figure i tre componenti della cella sono stati realizzati con dei fori sui quattro angoli in modo da consentire un assemblaggio e fissaggio a un

supporto tramite viti. Anche in questo caso le prove sulla cella sono state effettuate con elettrodi L e J standard.

La prima cella di resina con elettrodi da 10cm² è stata testata per diversi giorni a temperatura ambiente variando la corrente in più cicli Tafel (0,003-0,5 A/cm²). Possiamo osservare in Figura 5.19 che la tensione di cella a 0.1A/cm² è di 1,80V. Purtroppo dopo l'ultimo ciclo di Tafel la tensione di cella è improvvisamente peggiorata a causa di danni all'elettrodo e il test è stato interrotto. I valori medi di tensione sono riportati nella Tabella 5.1.

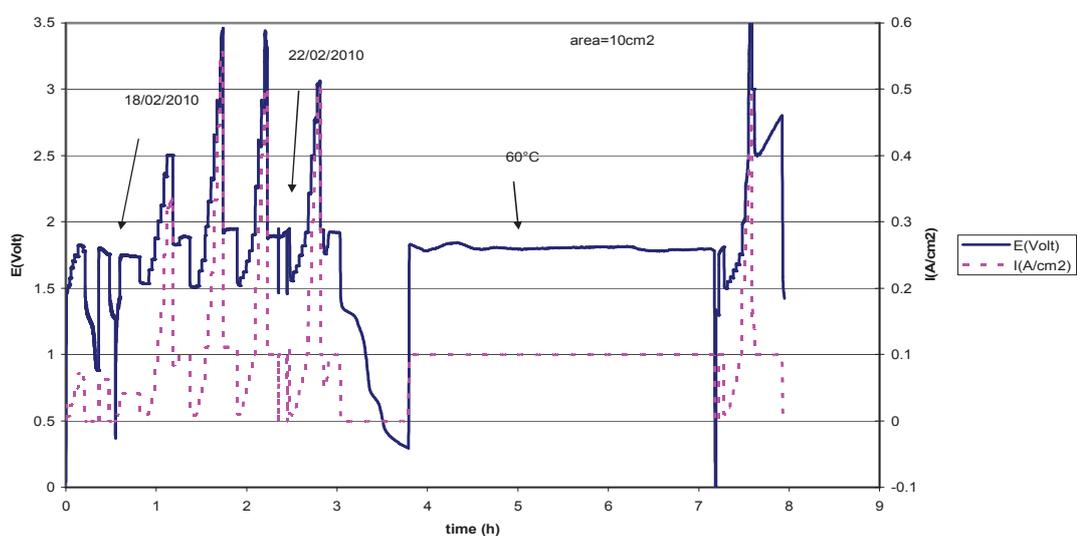


Figura 5.19 Valore medio di tensione della cella resina 1 a diverse temperature

Tabella 5.1 Valori medi della cella in resina 1

| | | | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Temperatura [°C] | 20 | 20 | 20 | 60 | 60 | 60 | 60 | 20 |
| Ore funzionamento | 1,8 | 2,8 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 7.6 |
| E (100mA) [V] | 1,945 | 1,940 | 1,924 | 1,786 | 1,790 | 1,806 | 1,796 | 2,650 |

La seconda cella è stata realizzata in dimensioni ridotte con elettrodi di 3 cm²; la cella è stata dotata di due riscaldatori incorporati su ogni lato che sono in grado di aumentare la temperatura fino a 60 °C con un consumo di potenza di 15W.

La tensione di cella durante questa prova si può osservare in Figura 5.20, i valori medi di tensione sono invece riportati nella successiva Tabella 5.2.

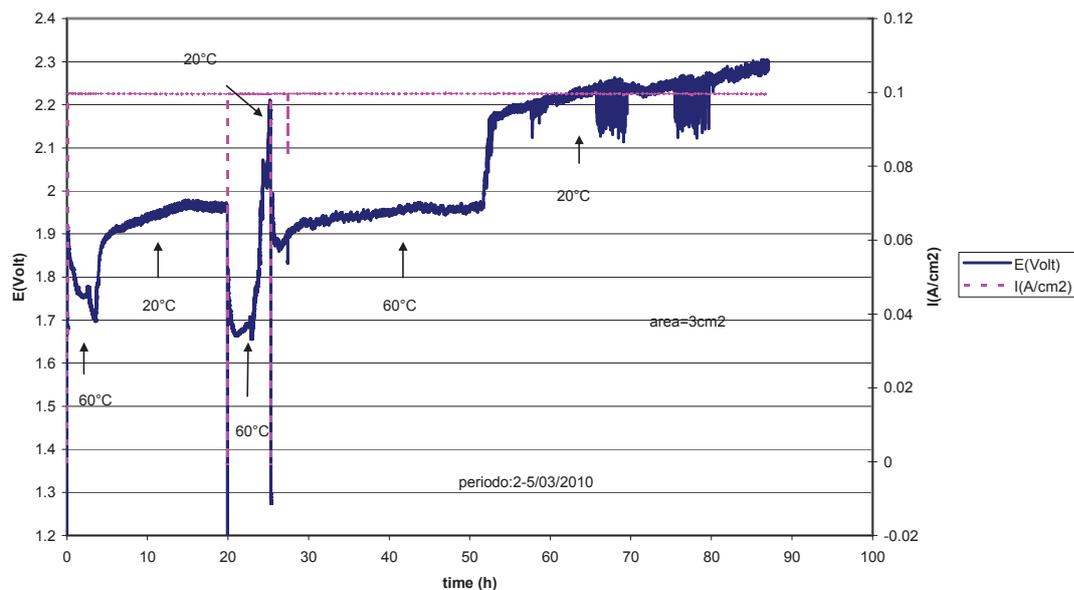


Figura 5.20 Valore medio di tensione della cella resina 2 a diverse temperature

Tabella 5.2 Valori medi della cella in resina 2

| | | | | | | |
|-------------------|------|------|-------|------|-------|------|
| Temperatura [°C] | 20 | 60 | 20 | 60 | 60 | 20 |
| Ore funzionamento | 0.1 | 3 | 15 | 20 | 40 | 80 |
| E (100mA) [V] | 1.90 | 1.72 | 1.965 | 1.79 | 1.945 | 2.27 |

Anche in questo caso si può notare l'effetto positivo della temperatura del riscaldatore sull'andamento della tensione di cella.

Nella terza cella realizzata son stati utilizzati elettrodi con una superficie di 10cm² ed è stata fatta lavorare a temperatura ambiente e a 60°C al fine di verificare la stabilità degli elettrodi.

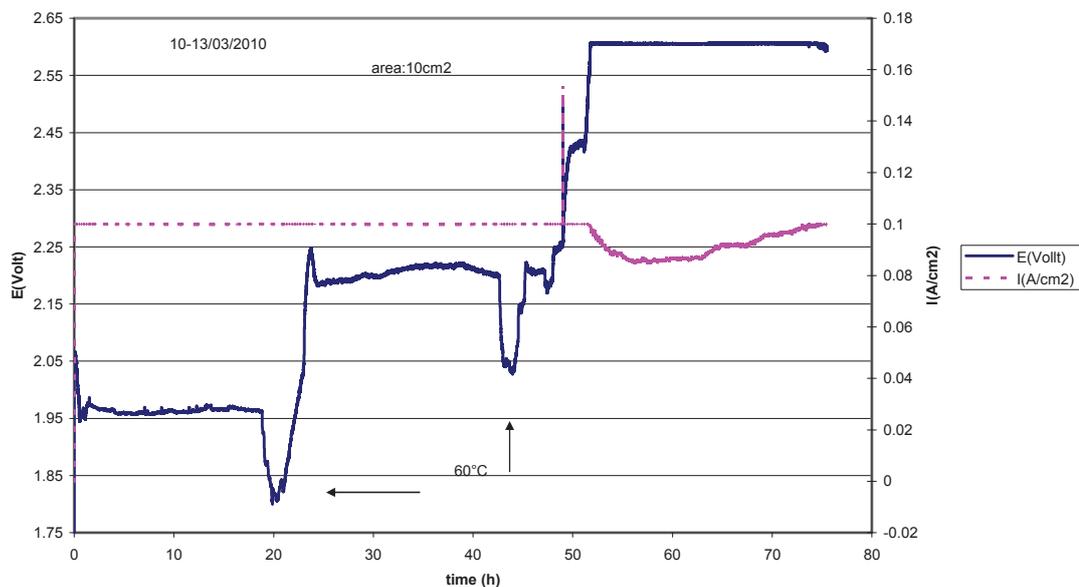


Figura 5.21 Valore medio di tensione della cella resina 3 a diverse temperature

Si può osservare in Figura 5.21 che a 20 °C questa cella ha una tensione di 1,962V, riscaldandola a 60 °C si osserva un miglioramento di tensione con un voltaggio di cella di 1,819V. Durante la permanenza a 60 °C, la tensione ha cominciato lentamente a peggiorare, quindi si è effettuato un raffreddamento a temperatura ambiente, ma la tensione non è più in grado di recuperare il valore iniziale, infatti il voltaggio di cella è salito a 2,212V.

La cella è stata riscaldata nuovamente a 60 °C e ha mostrato una tensione stabile di 2,152V. Riportata a temperatura ambiente, la cella è tornata a un valore di 2,109V come si vede in Tabella 5.3.

Tabella 5.3 Valori medi della cella in resina 3

| | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Temperatura [°C] | 25°C | 60°C | 20 | 60°C | 20°C |
| Ore funzionamento | 10 | 20 | 40 | 45 | 47 |
| E (100mA) [V] | 1.962 | 1.819 | 2.212 | 2.152 | 2.109 |

La quarta cella realizzata in resina è stata testata a temperatura ambiente, per cui le variazioni di tensione che si notano in Figura 5.22 sono collegate alle escursioni termiche del laboratorio tra giorno e notte. In particolare il periodo compreso tra le 70 e le 100 ore (giorni 2 – 4) corrisponde alla fine della settimana. Con la diminuzione della temperatura si nota un aumento del voltaggio di cella fino al valore di 1,82V. Successivamente è stato sostituito l'elettrolita per l'eccessivo consumo di acqua e con l'innalzamento della temperatura ambiente si ha avuto un abbassamento a 1,69V, con tensione anodica di 0,62V e catodica di -1,08V (questi ultimi valori misurati con il riferimento Hg/HgO inserito tra i due elettrodi).

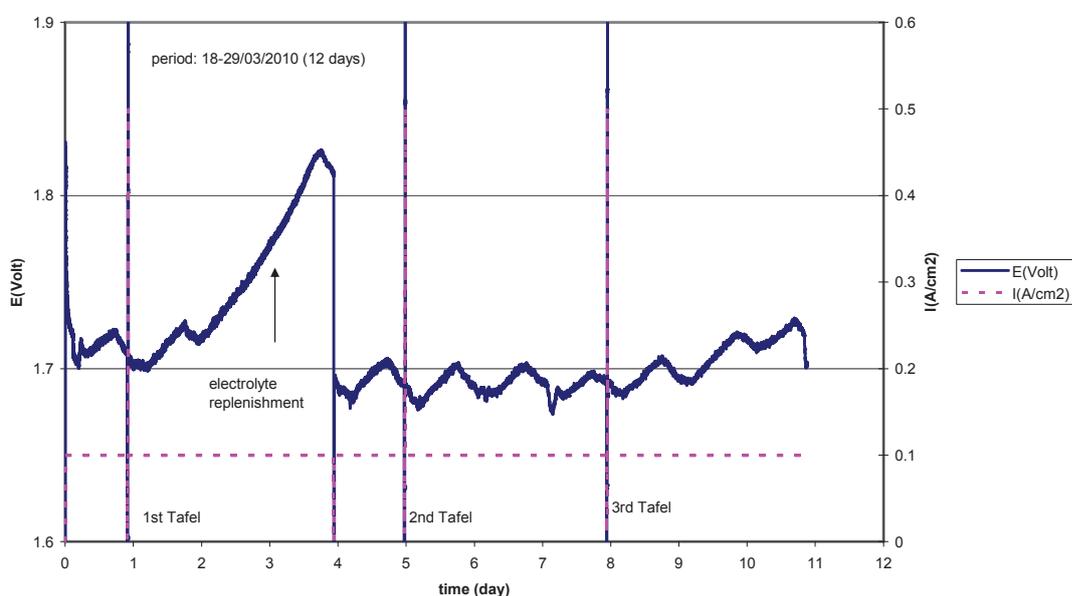


Figura 5.22 Valore medio di tensione della cella resina 4 con escursioni di temperatura di tipo ambientale

In Tabella 5.4 è riportato l'andamento del voltaggio medio nei vari giorni di funzionamento. In Figura 5.23 sono riportati gli andamenti di Tafel misurate nei vari giorni di funzionamento. Come si può notare l'andamento delle curve è abbastanza costante nel tempo, questo significa che gli elettrodi rimangono più stabili durante il funzionamento in questo tipo di cella rispetto ad esempio al funzionamento nella cella a immersione semplice.

Tabella 5.4 Valori medi della cella in resina 4 (T=20°C)

| Giorno di funzionamento | E(100mA) [V] |
|-------------------------|--------------|
| 1 | 1,700 |
| 2 | 1,716 |
| 3 | 1,689 |
| 4 | 1,689 |
| 5 | 1,691 |
| 6 | 1,691 |
| 7 | 1,689 |
| 8 | 1,694 |
| 9 | 1,716 |
| 10 | 1,719 |

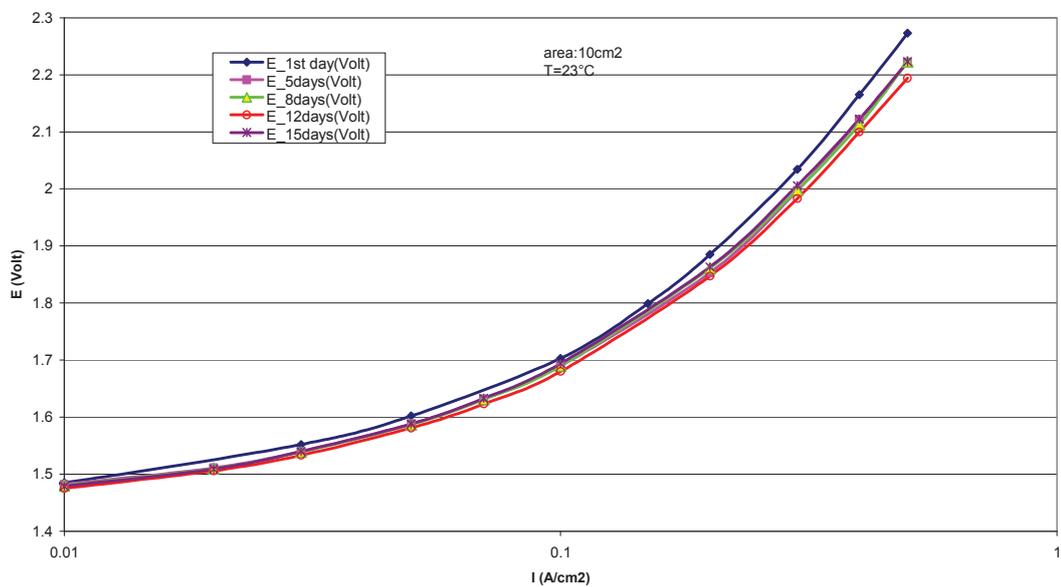


Figura 5.23 Tafel sulla cella a diversi giorni di funzionamento

5.5 LA CELLE CON ELETTRODI AD ARIA IN NICHEL

La cella è stata realizzata in una lega di Nichel con lo stesso disegno della cella in resina (Figura 5.24). Questo per consentire un migliore contatto elettrico sugli elettrodi e anche per consentire una migliore efficacia degli elementi riscaldanti sulla cella con una diffusione più omogenea della temperatura sulla cella. Ovviamente sono stati riprodotti i separatori in Teflon, un materiale che consente di adattarsi alla superficie del comparto per limitare le perdite di elettrolita, e al contempo funge da isolatore elettrico tra le due piastre di Nichel.

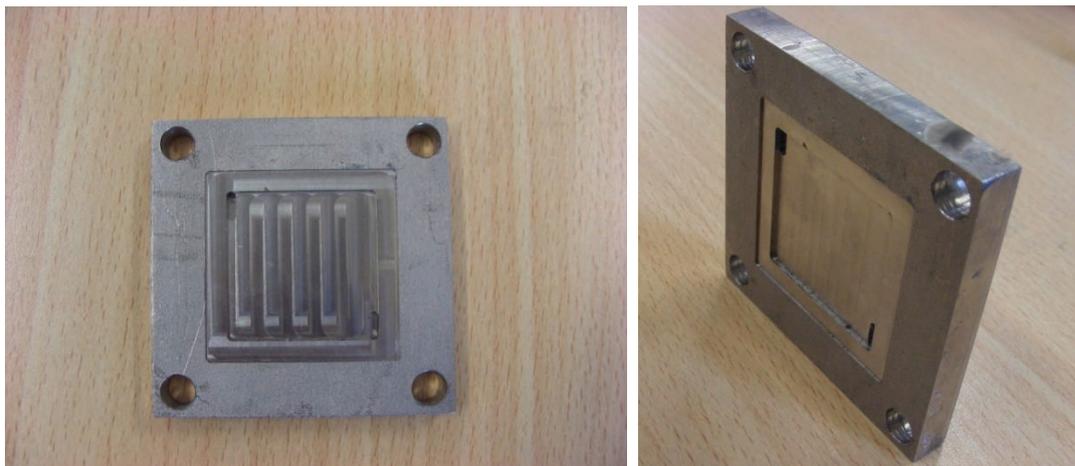


Figura 5.24 Comparti esterni della cella in Nichel

Come si vede in Figura 5.25, nella comparto ad aria è stato elettrosaldato un retino di nichel su cui appoggiare l'elettrodo, in modo da garantire sempre il contatto elettrico e consentire la fuoriuscita del gas prodotto sulla superficie dell'elettrodo dai fori del retino e quindi dal foro di uscita collegato al giunto esterno. Nella camera infatti sono stati realizzati due fori, uno nella parte alta adibito alla fuoriuscita del gas e uno nella parte bassa utilizzato per lo scolo dell'elettrolita, che, se pur in minima

parte, passa attraverso l'elettrodo. In Figura 5.26, si può vedere la cella completa con i due compartimenti chiusi e con i raccordi di uscita per i gas e l'elettrolita.

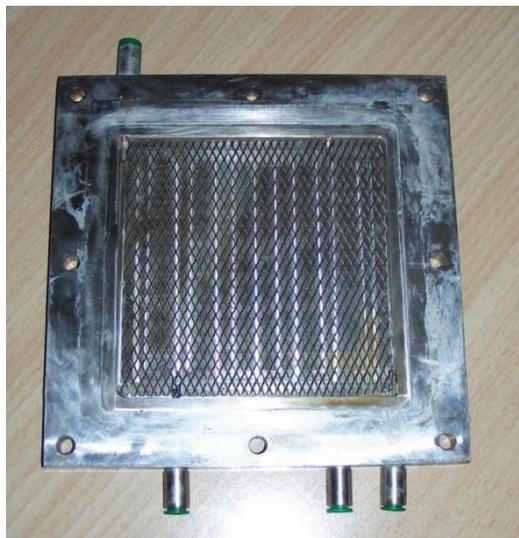


Figura 5.25 Cella con retino elettrosaldato sul comparto dell'elettrodo



Figura 5.26 Cella completa con i due compartimenti chiusi

Sono state prese in considerazione due celle complete con elettrodi standard J e L. La superficie degli elettrodi è di 10cm^2 e come elettrolita è stato utilizzato KOH al 28% fatto circolare con una pompa peristaltica. La cella è stata montata verticalmente su un basamento di rame riscaldato mediante una resistenza elettrica controllata dal controllore di temperatura Eurotherm (con temperatura massima impiegata pari a 100°C). La temperatura è stata poi misurata e campionata tramite una termocoppia di tipo T. La cella è stata polarizzata a corrente costante da 10 a $500\text{mA}/\text{cm}^2$ tramite un alimentatore Agilent 6705 controllato in remoto dal software di controllo con campionamento realizzato in Labview. La tensione di cella è stata misurata con la tecnica a 4 fili per eliminare eventuali disturbi di misura.

La polarizzazione della cella 1 è stata effettuata a diverse temperature (da 20°C a 80°C) e a corrente costante di $0.1\text{A}/\text{cm}^2$. Successivamente sono state fatte prove di misura a corrente costante ($10\text{mA}/\text{cm}^2$) e a diverse temperature come si può vedere in Figura 5.27.

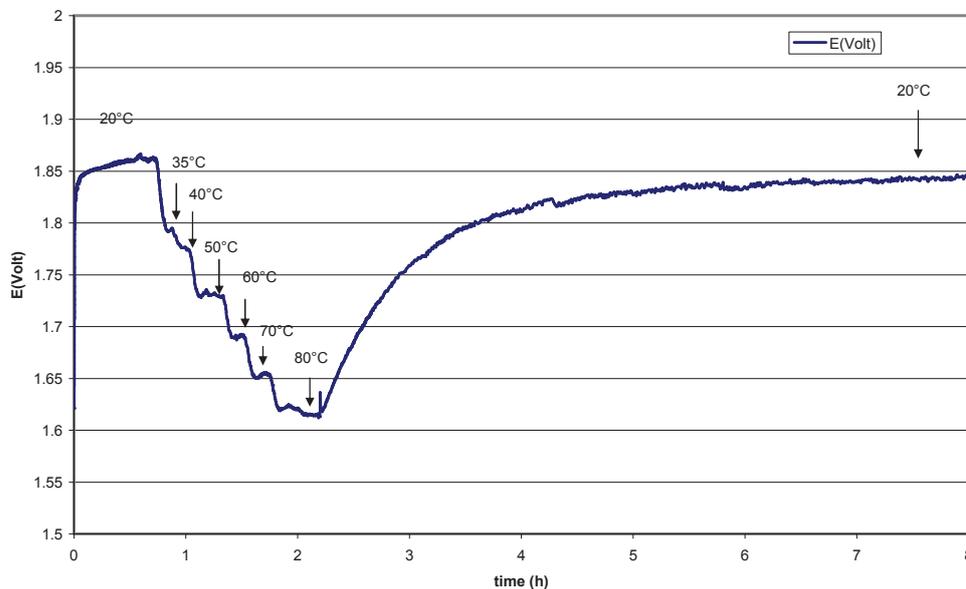


Figura 5.27 Valore medio di tensione della cella 1 a diverse temperature

Dopo aver stabilizzato il funzionamento della cella per un giorno a 20°C e 0.1A/cm² costanti, sono state eseguite misure di Tafel a diverse temperature, da 20°C a 100°C, come mostrato in Figura 5.28.

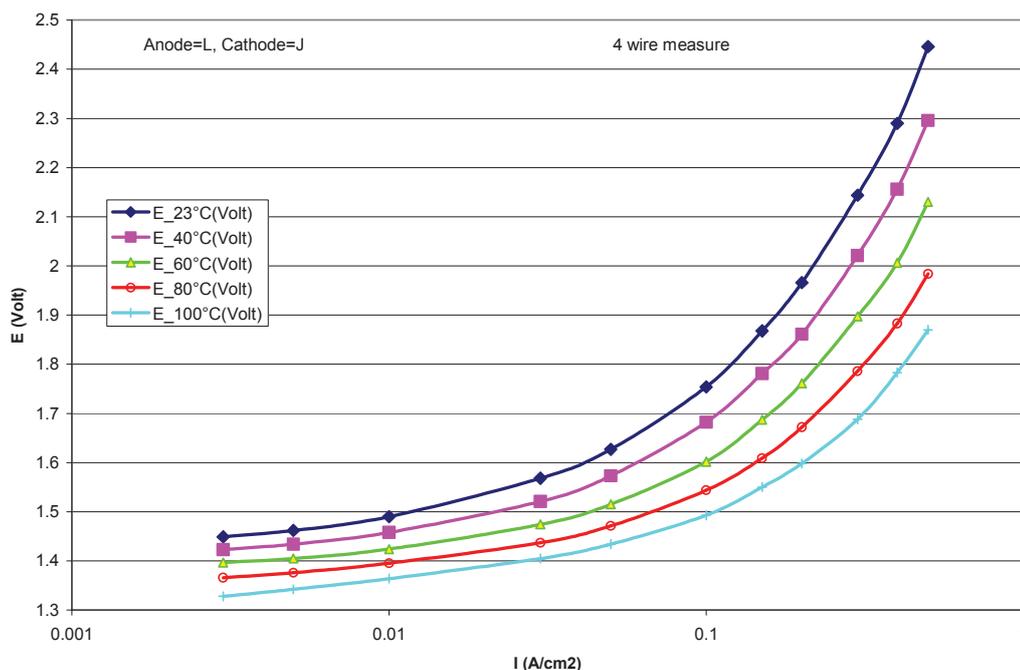


Figura 5.28 Andamento delle curve di Tafel a diverse temperature

In Tabella 5.5 sono riportate le tensioni medie della cella ottenute durante la prova. La cella era normalmente azionata durante il giorno e si è deciso di tenerla spenta durante la fine della settimana. Nella prima settimana di funzionamento la cella ha raggiunto 1,76V a 20 °C e 1,6 V a 60 °C, sempre per una corrente costante di 0,1A/cm².

Tabella 5.5 Valori medi della cella in nichel 1

| Temperatura | 20°C | 40°C | 60°C | 80°C | 100°C |
|----------------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| E(100mA) misura 4 fili [V] | 1.814 | 1.78 | 1.616 | 1.551 | 1.508 |

Dopo 3 giorni di funzionamento continuo, sono state ripetute le misure di Tafel a 20°C (temperatura ambiente) e a varie temperature di esercizio: da 60°C a 100°C. I risultati sono riportati in Figura 5.29. Come si può osservare, si ottiene una buona riproducibilità dei valori iniziali di tensione, ovvero gli elettrodi risultano essere molto stabili.

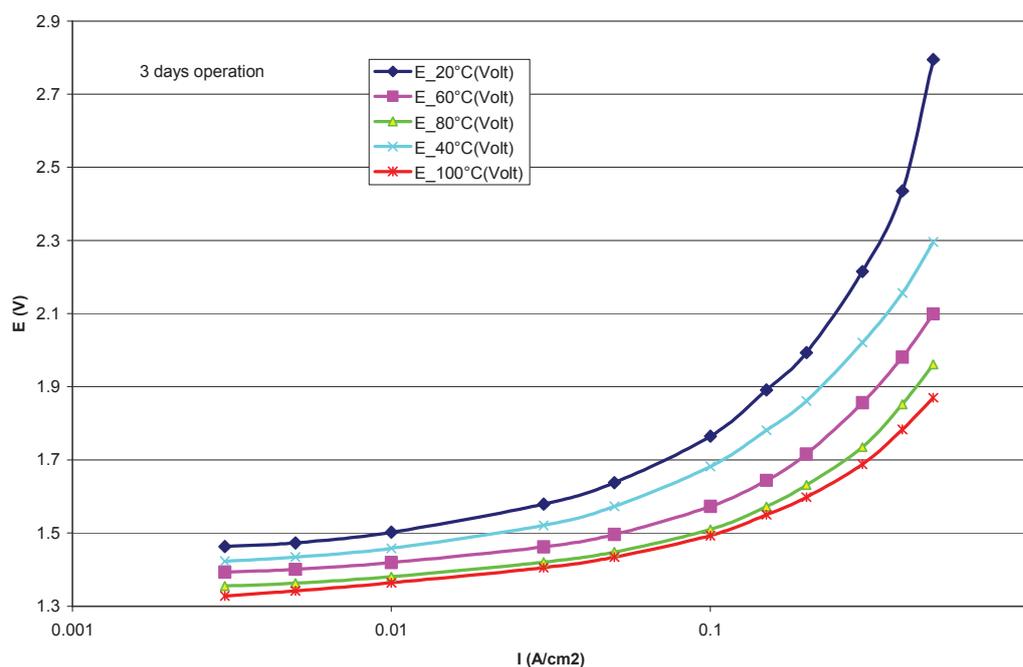


Figura 5.29 Andamento di Tafel a diverse temperature dopo tre giorni di funzionamento

Sono riportate in Figura 5.30 i valori delle misure di Tafel ottenute dopo 12 giorni di funzionamento continuo. Dopo questo periodo si osserva un peggioramento delle prestazioni della cella rispetto alle prime misurazioni, infatti la tensione a 20°C sale a 1,9V. Possiamo concludere che il massimo rendimento per questo elettrolizzatore è riscontrato durante i primi 5 giorni di funzionamento, pertanto non è adatto all'utilizzo in modo continuativo per temperature di 60°C o superiori.

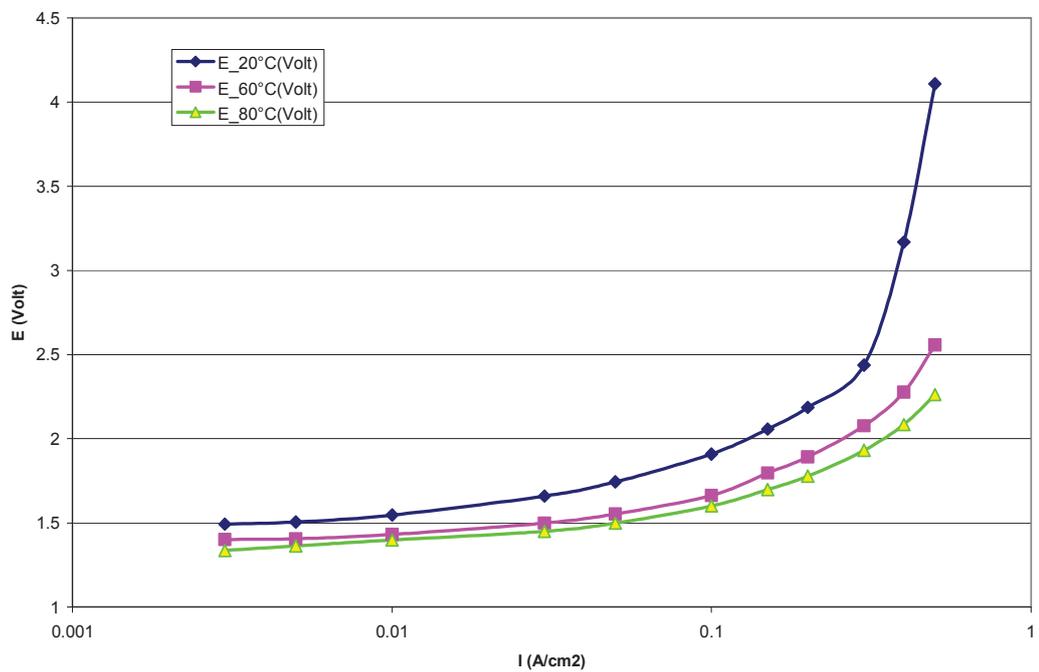


Figura 5.30 Andamento di Tafel dopo 12 giorni di funzionamento

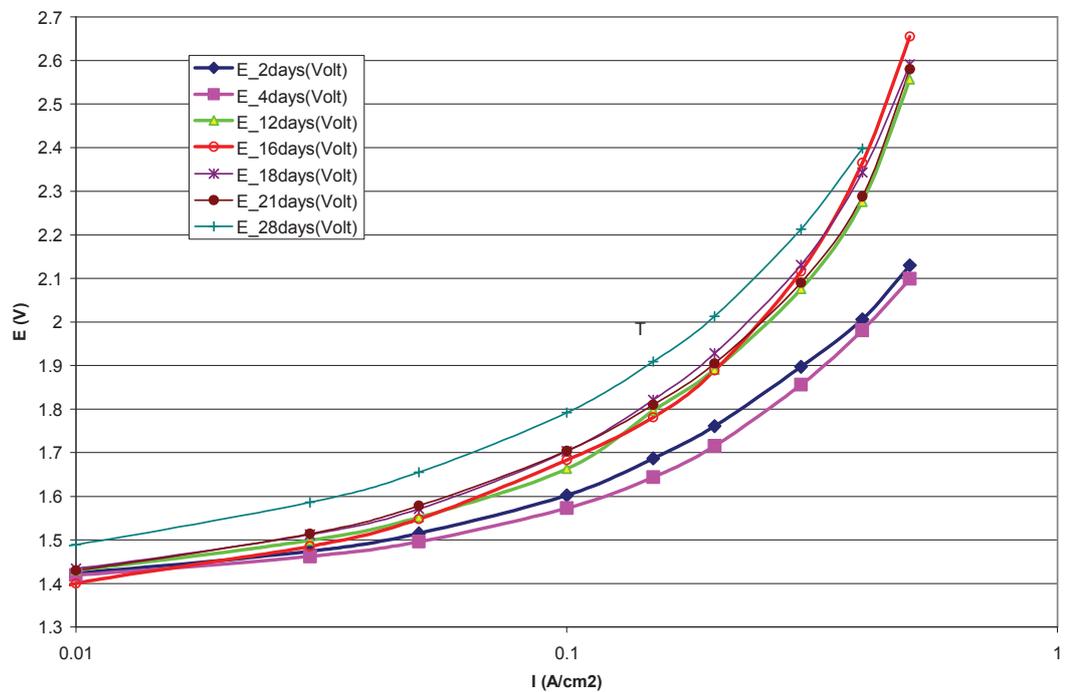


Figura 5.31 Curve di Tafel a diversi giorni di funzionamento ($T=60^{\circ}\text{C}$)

La seconda cella è stata realizzata con una superficie di 100cm^2 e utilizzata con temperature tra i 25°C e i 60°C al fine di verificare la stabilità della cella stessa.

I valori di Tafel ottenuti nel primo giorno di funzionamento dopo la polarizzazione sono riportati in Figura 5.32. In Figura 5.33 si vedono invece i valori delle curve di Tafel a 60°C in diversi giorni di funzionamento. Si può osservare che la tensione si stabilizza dopo 4 giorni di funzionamento.

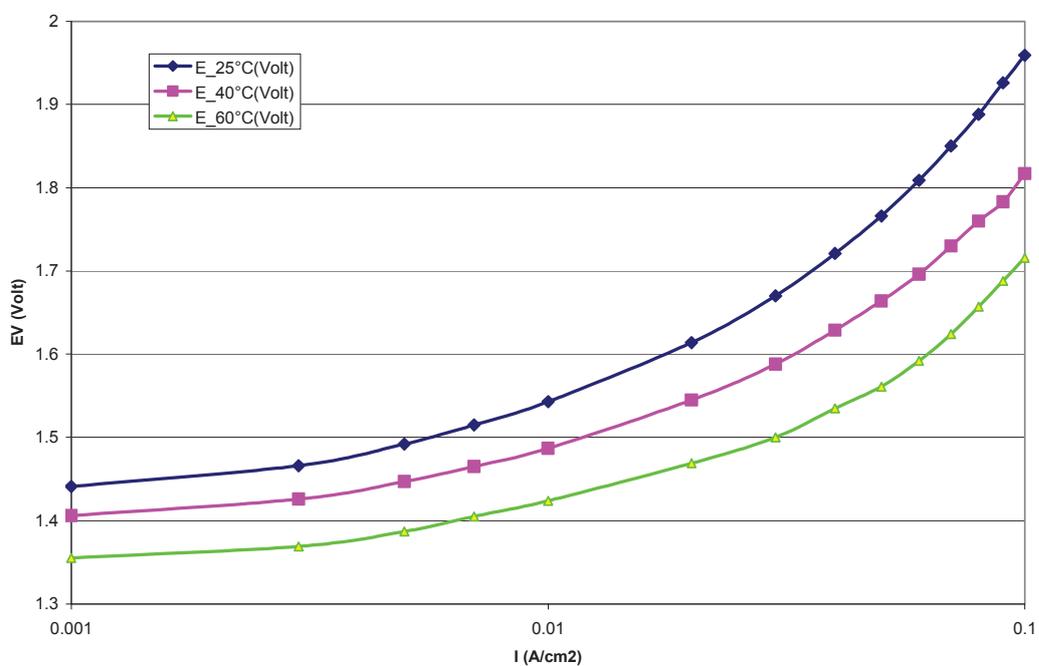


Figura 5.32 Curve di Tafel dopo la polarizzazione a diverse temperature

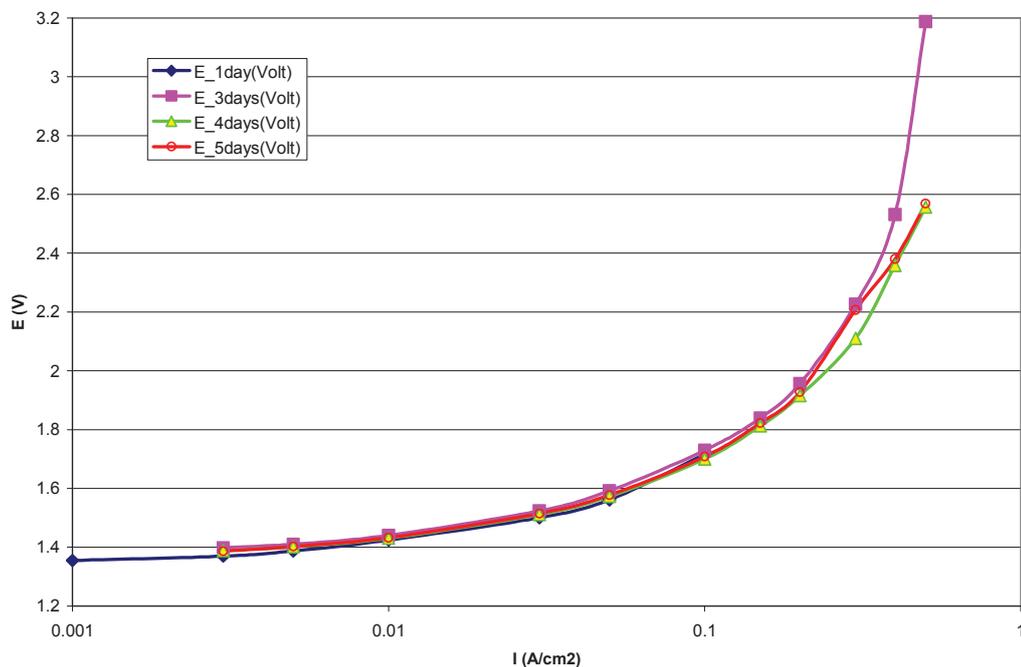


Figura 5.33 Curve di Tafel in diversi giorni di funzionamento

È stata calcolata la produzione di idrogeno per il valore corrente, ossia 10A e 30A sulla cella da 100cm². I valori, riportati in Tabella 5.6 e 5.7, permettono di concludere che una singola cella con superficie di 10x10cm² è capace di produrre circa 14 NL di idrogeno all'ora a pressione ambiente con un'efficienza del 73%.

Tabella 5.6 Valori della cella a I=10A, con produzione H₂ =4.54 (10⁻³) Nm³/h

| T(°C) | E(Volt) | P(W) | kW/Nm ³ h |
|-------|---------|------|----------------------|
| 25 | 1.972 | 20 | 4.34 |
| 60 | 1.7 | 17 | 3.75 |
| 80 | 1.609 | 17 | 3.55 |

Tabella 5.7 Valori della cella a I=30A, con produzione H₂ = 13.261 (10⁻³) Nm³/h

| T(°C) | E(Volt) | P(W) | kW/Nm ³ h |
|-------|---------|------|----------------------|
| 25 | 2.583 | 77.5 | 5.69 |
| 60 | 2.149 | 64.5 | 4.74 |
| 80 | 1.955 | 58.6 | 4.31 |

5.6 LA CELLA A IMMERSIONE EVO 1 ed EVO 2

La cella denominata “Evo1” è stata realizzata con lo scopo di creare il prototipo di un piccolo elettrolizzatore in pressione. Si è deciso di sviluppare il modello sull’idea base della cella a immersione per ovviare a tutti i problemi riscontrati nelle celle ad aria relativamente alla bagnabilità degli elettrodi e al passaggio di elettrolita nello scomparto del gas. Si voleva mantenere però la possibilità di separazione dei gas prodotti in modo da garantire una maggior gamma di applicazioni della cella stessa. È stata quindi progettata una cella a immersione con due camere ben distinte per la produzione dei gas.

Il prototipo è stato realizzato in laboratorio (Figura 5.34) con diversi tipi di materiali. La base e il coperchio sono stati realizzati in acciaio inox per garantire una buona stabilità meccanica. Al di sotto è stato posto uno strato di resina epossidica che garantisce una tenuta migliore della cella: con la pressione data in chiusura la resina si adatta perfettamente alla superficie del bordo della cella riducendo in questo modo al minimo le perdite di gas al contatto tra le superfici.

I contatti elettrici, realizzati usando il retino di nichel a maglie larghe, sono stati annegati nella resina in modo da garantire l’isolamento elettrico oltre che termico dalla piastra di acciaio. Come si può vedere in Figura 5.35, nello stesso modo sono stati annegati i tubi per la fuoriuscita dei gas che, non avendo quindi parti meccaniche di aggancio alla piastra, consentono una tenuta migliore. Infatti è stato

riscontrato che l'elettrolita con il tempo corrode le parti metalliche dei connettori commerciali utilizzati nella produzione delle celle precedenti.

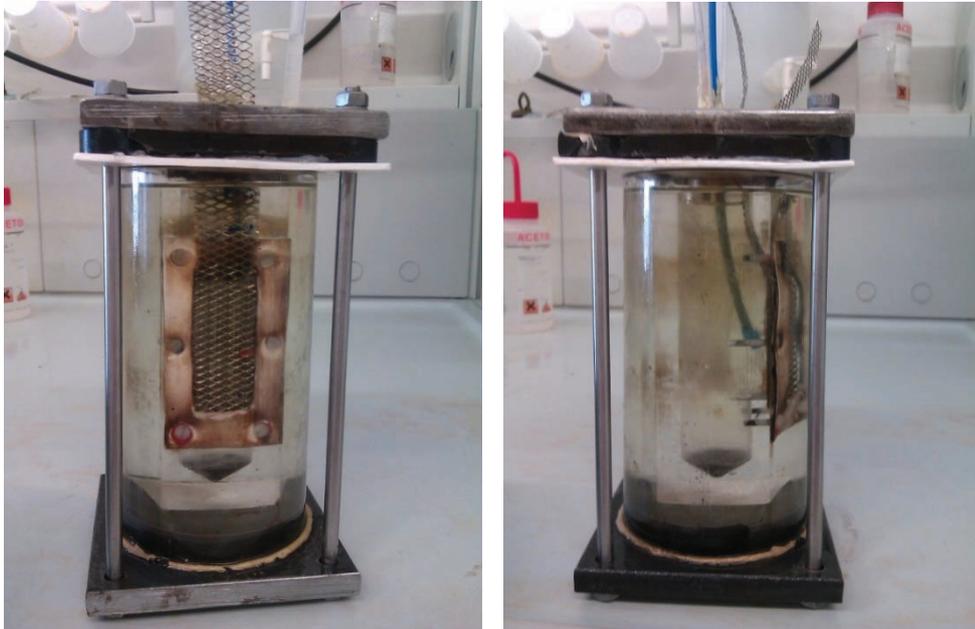


Figura 5.34 Cella a immersione Evo1

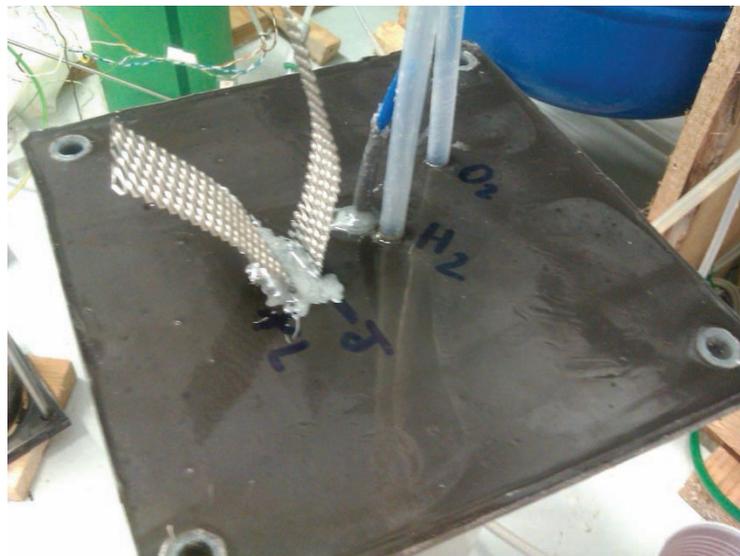


Figura 5.35 Coperchio della cella Evo2

È stata prodotta una versione scalata della cella, denominata “Evo2”. La differenza tra le due celle, oltre alle dimensioni, è nella realizzazione del coperchio: nel secondo prototipo lo strato di resina è stato messo nella parte superiore invece che in quella inferiore. Questo è stato fatto per poter aumentare la pressione di esercizio della cella; infatti si è scelto di realizzare la tenuta con guarnizioni O-ring le quali, lavorando su una superficie rigida, garantiscono tenute maggiori.

La cella Evo2 è stata realizzata con un volume delle camere interne maggiore per garantire un funzionamento per molti più giorni in autonomia, senza la necessità di rabbocco dell’elettrolita consumato. Il corpo delle due camere è stato realizzato in plexiglass in quanto è un materiale di costo limitato e reperibile facilmente nelle misure richieste dal progetto. A causa delle limitazioni di funzionamento in temperatura è stata prevista una realizzazione successiva con policarbonato, un materiale più costoso ma con proprietà simili al plexiglass: data la sua trasparenza è possibile ispezionare la cella, è facilmente lavorabile e offre la possibilità di raggiungere temperature di esercizio fino a 100°C.

Le celle Evo1 e Evo2 non consentono tuttavia un sufficiente isolamento termico, per cui è stato necessario aggiungere uno strato di materiale coibentante con cui poterle avvolgere, Figura 5.36, per ottenere un isolamento adeguato alla parete della camera esterna della cella che è direttamente a contatto con l’ambiente circostante. Per consentire misure di temperatura interna alla cella è stato inserito un tubicino sigillato all’estremità che arriva in prossimità dell’elettrodo e permette, tramite termocoppia, di monitorare la temperatura effettiva di esercizio.



Figura 5.36 Cella Evo1 avvolta con materiale coibentante

Per la regolazione della temperatura non è stato inserito nessun elemento riscaldante poiché la cella durante il funzionamento alle varie densità di corrente raggiunge delle temperature abbastanza stabili, mantenute in fase di esercizio e grazie all'isolamento realizzato.

Valutazioni sulla tenuta meccanica in pressione della cella

Valutazione della Camera esterna

Consideriamo la parete della camera esterna della cella di cui la sezione è riportata in Figura 5.37.

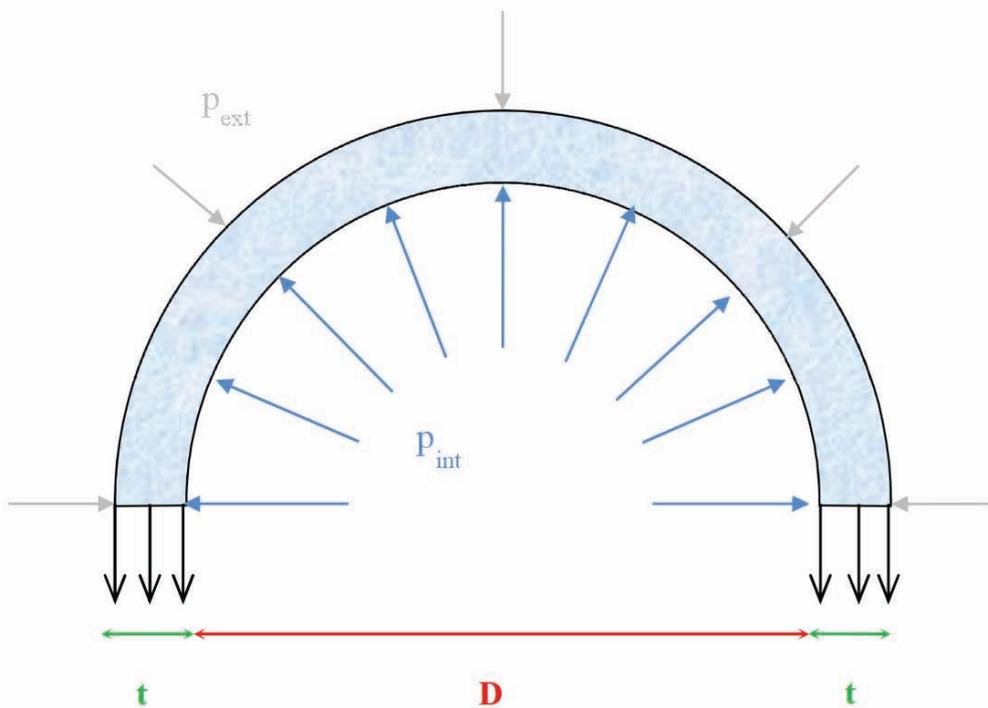


Figura 5.37 Sezione della camera esterna della cella Evo1 e Evo2

Vengono considerate le forze date dalla pressione interna della cella, la pressione esterna, che nel nostro caso è la pressione ambiente, e lo sforzo massimo ammissibile del materiale utilizzato, ovvero il plexiglass, compreso tra 5 e 10 MPa a 40°C, come dai valori riportati in Tabella 5.8.

Tabella 5.8 Proprietà meccaniche del plexiglass

| | Plexiglass | Unità | Norma di riferimento |
|--|------------|-------------------|----------------------|
| Densità | 1.19 | g/cm ³ | ISO1183 |
| Resistenza all'impatto (Charpy) | 15 | kJ/m ² | ISO 179 |
| Allungamento a rottura | 5.5 | % | ISO527-2/1B/50 |
| Resistenza flessionale | 115 | MPa | ISO178 |
| Massimo sforzo ammissibile (fino a 40°C) | 5-10 | MPa | - |
| Modulo di elasticità | 3300 | MPa | ISO527-2/1B/1 |
| Resistenza all'abrasione | 20-30 | % | ISO9352 |

Dall'integrale delle pressioni radiali di metà sezione del cilindro cavo, possiamo risalire alla seguente formula che lega la geometria del provino e la differenza tra pressione interna ed esterna ($P = p_{int} - p_{ext}$) allo sforzo ammissibile:

$$P \times D = 2t\sigma \quad \text{ossia} \quad P = \frac{2t\sigma}{D}$$

Sapendo che il diametro interno della cella Evo2 è D di 95mm, lo spessore t è di 10mm, lo sforzo massimo ammissibile, pari ai valori estremi dell'intervallo riportato in Tabella 5.8, è $\sigma_1=5\text{MPa}$ $\sigma_2=10\text{MPa}$, dalla formula precedente si ottiene $P_1 = 1.05\text{MPa} \cong 10.5\text{bar}$ e $P_2 = 2.1\text{MPa} \cong 21\text{bar}$, rispettivamente per σ_1 e σ_2 . La pressione di esercizio massima della cella risulta quindi essere tra 10.5bar e 21bar. Poiché l'obiettivo iniziale era quello di ottenere una cella che lavorasse almeno fino a 10bar, dai calcoli effettuati vediamo che questa cella può raggiungere in sicurezza la pressione desiderata.

Per la cella Evo1 sappiamo che D è pari a 70mm e lo spessore t è di 5mm. Poiché il materiale utilizzato è lo stesso, applicando la formula otteniamo dei limiti

di pressione per σ_1 pari a $P_1 = 0.71MPa \cong 7.1bar$ e per σ_2 pari a $P_2 = 1.43MPa \cong 14.3bar$, ovvero un intervallo massimo di esercizio compreso tra 7.1 e 14.3 bar.

Pre-tensione viti

Calcoliamo ora lo sforzo associato alle viti di chiusura. Sapendo che la massima differenza di pressione, interno-esterno, è di 10 bar ovvero 1 MPa, e che la superficie in pressione corrisponde all'area del cerchio interno del cilindro cavo, si ottiene che la forza totale massima necessaria è:

$$F_{tot} = P_{max} \times Area \text{ in pressione}$$

Per la cella Evo2 otteniamo $F_{tot} = 1MPa \times \left[\left(\frac{80mm}{2} \right)^2 \times 3.1415 \right] = 5.026kN$

Mentre per la cella Evo1 otteniamo $F_{tot} = 1MPa \times \left[\left(\frac{70mm}{2} \right)^2 \times 3.1415 \right] = 3.848kN$

Su ogni singola vite (4 in totale) si avranno quindi 1.257kN per la cella Evo2 e 0.962kN per la cella Evo1. Nelle nostre celle abbiamo utilizzato viti in acciaio con diametro nominale di 6mm. Lo sforzo di trazione risulta essere per la cella Evo2 pari a:

$$\frac{1257N}{(3mm)^2 \times 3.1415} = 44.5MPa$$

E per la cella Evo1:

$$\frac{962N}{(3mm)^2 \times 3.1415} = 34MPa$$

Le viti di acciaio appartengono alla classe 4.6 con sforzo di snervamento caratteristico (ovvero il 5% di probabilità che l'effettivo snervamento sia inferiore) di 240 MPa. La tensione di esercizio sulle viti risulta di gran lunga inferiore a quella associata allo snervamento. Si rammenta che per assicurare la tenuta della cella le

viti vanno pre-tensionate almeno con i valori $F= 1.257\text{kN}$ e $F=0.962\text{kN}$ rispettivamente per la cella Evo1 e Evo2.

Piastra in acciaio a flessione

Infine consideriamo la resistenza a flessione della piastra di acciaio posta in testa e alla base della cella. Per questa analisi si è creato un semplice modello elastico a elementi finiti della piastra della cella Evo2 costituito da elementi bidimensionali caricati ortogonalmente dalla pressione di esercizio. Il modello è stato vincolato a terra con dei vincoli a cerniera in corrispondenza della posizione delle viti (Figura 5.38).

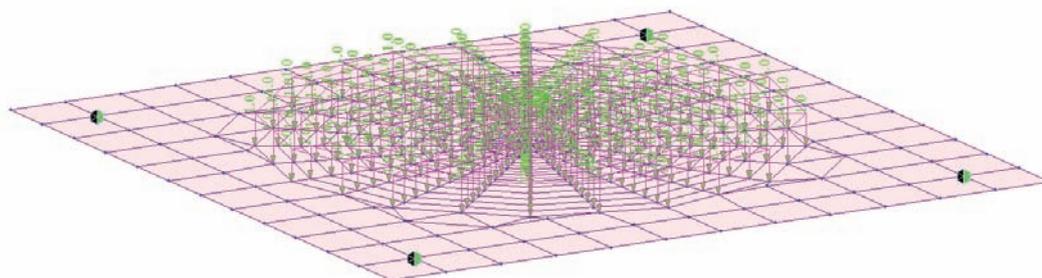


Figura 5.38 – Modello a elementi finiti della piastra.

In Figura 5.39 si riporta l'andamento della deflessione della piastra. Il valore massimo si ha in corrispondenza del centro ed è pari a 0.156 mm , valore sufficientemente basso e compatibile con la modalità di analisi svolta: analisi elastica che non tiene in considerazione non linearità di tipo geometrico e dei materiali.

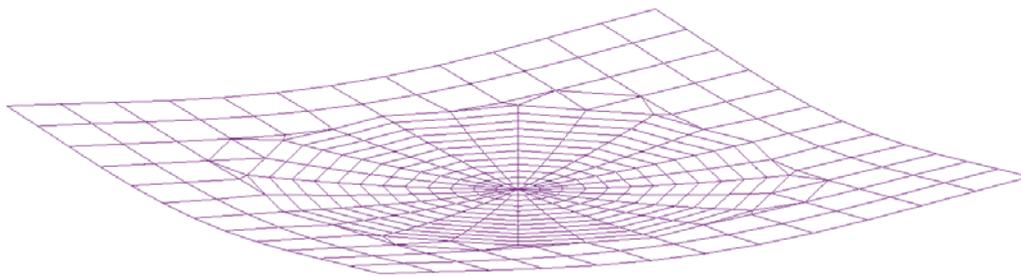


Figura 5.39 andamento della deflessione della piastra

In Figura 5.40 si riportano gli sforzi risultanti sulla piastra. Si osserva, come atteso, che lo sforzo massimo si ha in corrispondenza del centro. Il valore di tale sforzo è pari a circa 83MPa ed è inferiore al limite di proporzionalità del materiale della piastra, pari a circa 190MPa per acciaio inox AISI 304.

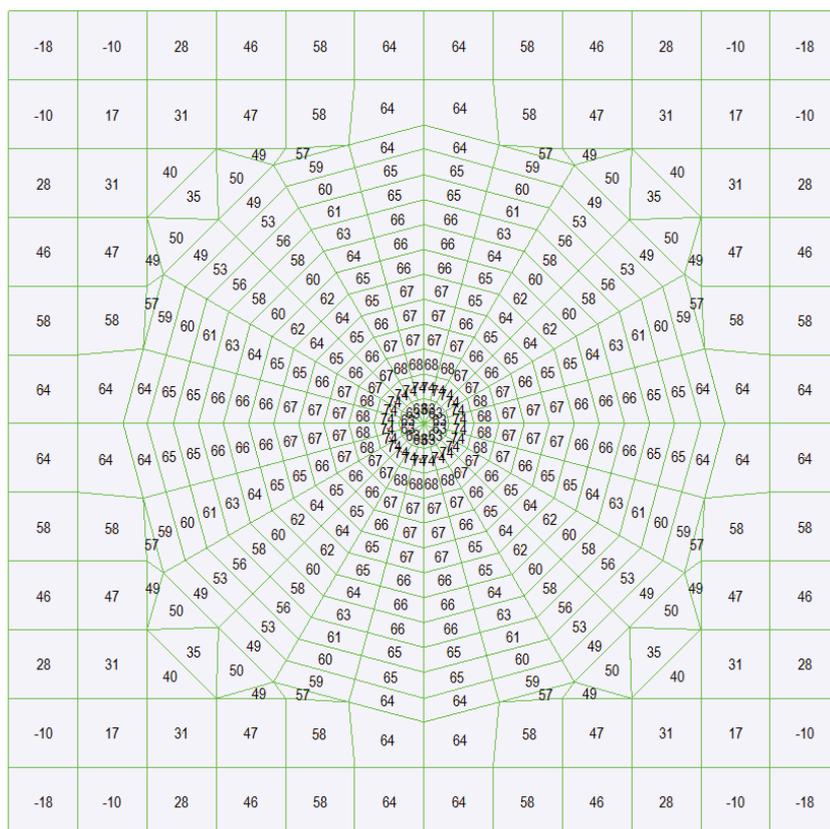


Figura 5.40 Sforzi massimi nella piastra. Valori in MPa.

Prove sulla cella Evo1

In Figura 5.41 vengono mostrati i risultati ottenuti sul funzionamento della cella Evo1 per lungo tempo (circa 220 giorni). Dal grafico in Figura 5.41 si vede chiaramente che la cella mantiene valori pressoché costanti e in linea con le variazioni di temperatura interne della cella, ma soprattutto avendo la coibentazione non subisce più le variazioni delle escursioni esterne di temperatura e la cella si mantiene da sola a circa 40 °C, senza ulteriori consumi di potenza elettrica, per un funzionamento a 0.5A/cm².

Gli elettrodi utilizzati in questa cella, scelti in base al voltaggio ottenuto e alle caratteristiche di resistenza nel tempo nei vari test effettuati, sono stati per l'anodo LCo e per il catodo JCr.

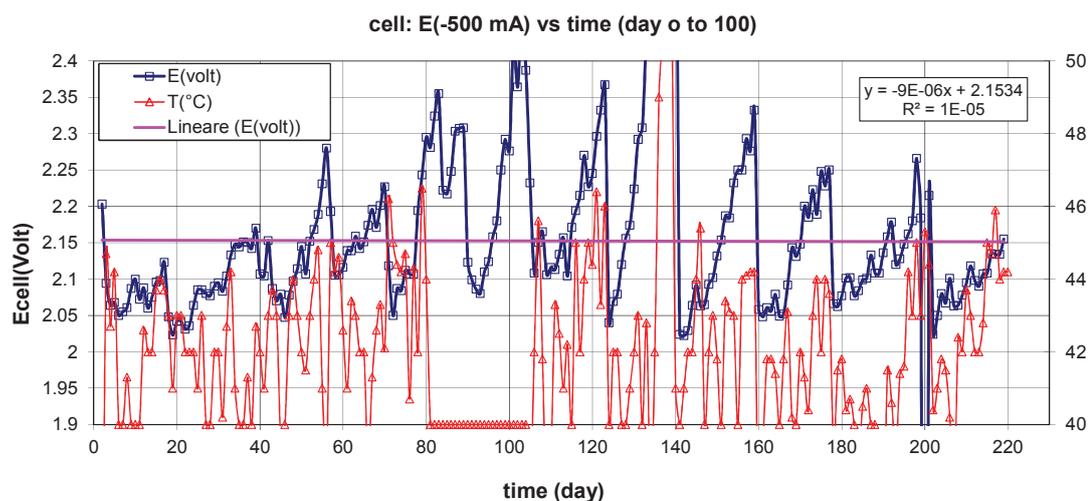


Figura 5.41 Prove di lunga durata sulla cella Evo1

Questa cella è stata fatta funzionare per un lungo periodo di tempo in modo continuo e alle varie temperature di funzionamento sono state fatte delle misure di Tafel, riportate in Figura 5.42. Come si osserva, all'aumentare della temperatura si ha un miglioramento del voltaggio di cella, in particolare tra il valore ottenuto a temperatura ambiente e a 52°C si ha un guadagno di circa 200mV.

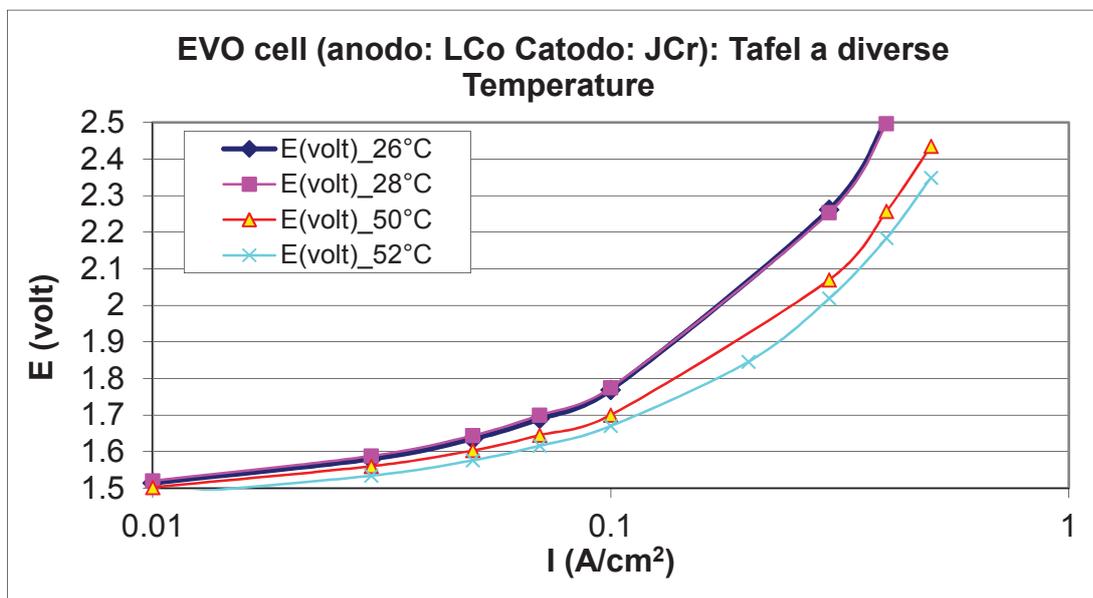


Figura 5.42 Tafel su cella Evo1 a diverse temperature

La cella, una volta raggiunta la temperatura di funzionamento stazionaria di 50°C, è stata sottoposta a diverse pressioni (Figura 5.43): l'applicazione di una piccola pressione sulla superficie del liquido dà un miglioramento di funzionamento notevole, infatti come si vede a 0.5A/cm² si ha un ulteriore guadagno di funzionamento di 200mV.

Come si può vedere in Figura 5.44 e Figura 5.45, trattenendo i gas prodotti il valore della pressione interna della cella aumenta; questo porta a un miglioramento graduale del funzionamento della cella stessa, infatti l'elettrolita sottoposto a una lieve pressione bagna in modo più completo l'elettrodo e quindi si ottiene una superficie attiva maggiore. In Figura 5.46 possiamo vedere un salto di voltaggio di 700mV associato a una caduta di pressione di 0.8bar.

Poiché il catodo (lato idrogeno, polo negativo) risulta essere più idrofobico mentre l'anodo (lato ossigeno, polo positivo) più idrofilo, una leggera sovrappressione sul comparto a idrogeno aiuta a migliorare la bagnabilità di questo elettrodo e quindi migliora il funzionamento complessivo del sistema.

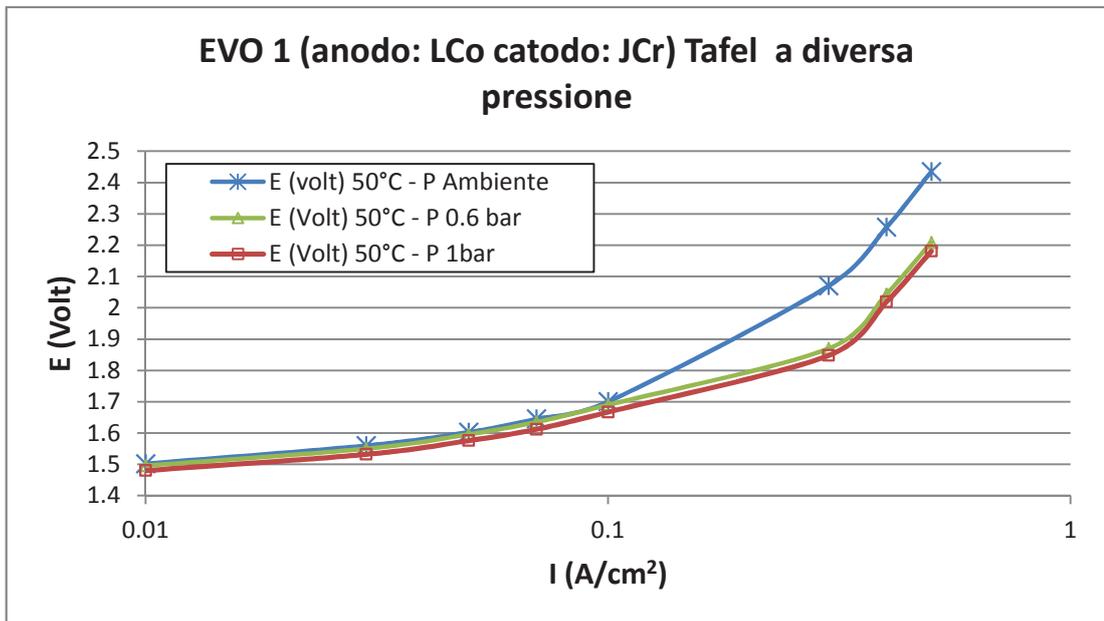


Figura 5.43 Tafel su cella Evo1 a diversa pressione

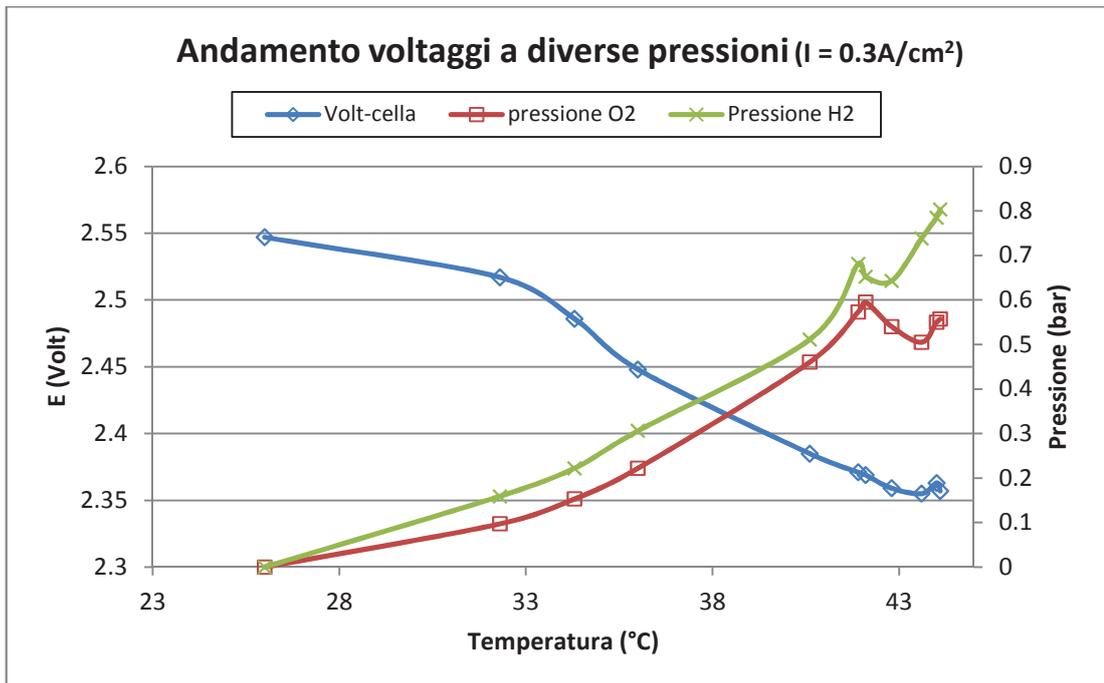


Figura 5.44 Tensione su cella Evo1 a pressione in aumento sui due comparti

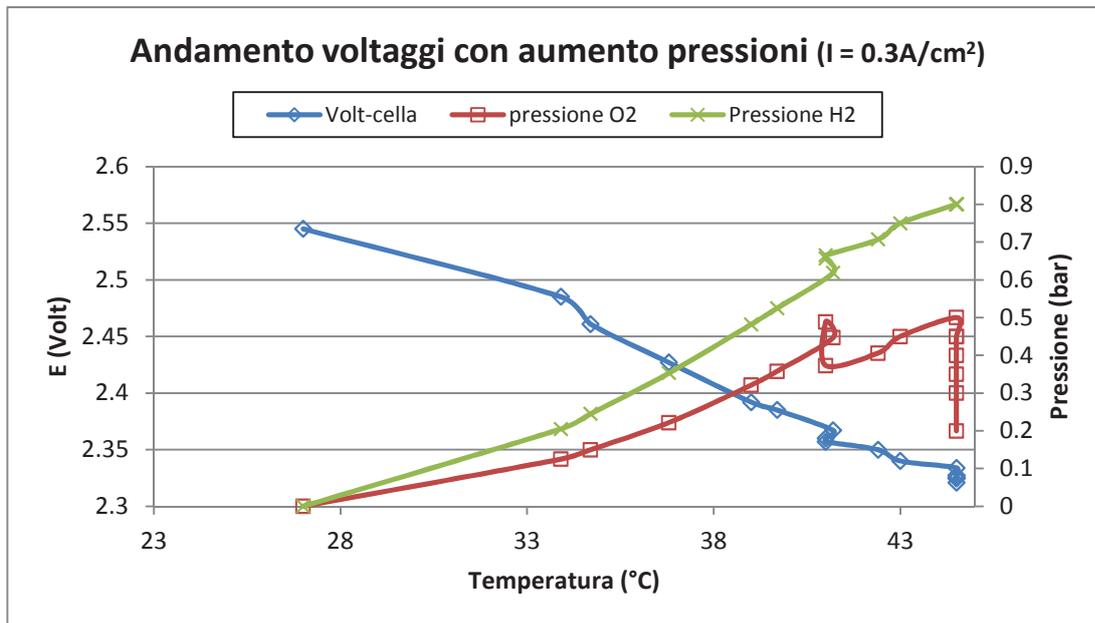


Figura 5.45 Tensione su cella Evo1 a pressione in aumento sui due comparti

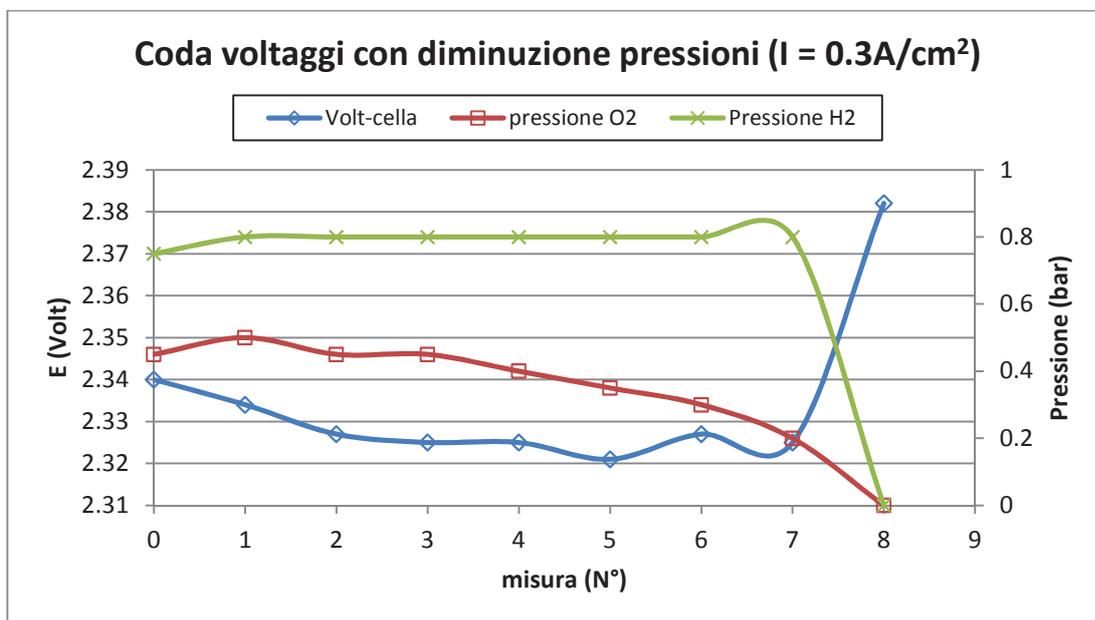


Figura 5.46 Tensione su cella Evo1, diminuzione di pressione

In Figura 5.47 è riportata un'altra prova di scarico della pressione. In questo caso si nota come una differenza troppo elevata tra i due comparti, da un ΔP di 0.2bar a 0.6bar, provoca un netto peggioramento del voltaggio di cella che scende quando il ΔP ritorna sul valore di 0.2bar. Infine si ha un picco di peggioramento quando entrambi i comparti della cella vengono riportati a pressione ambientale.

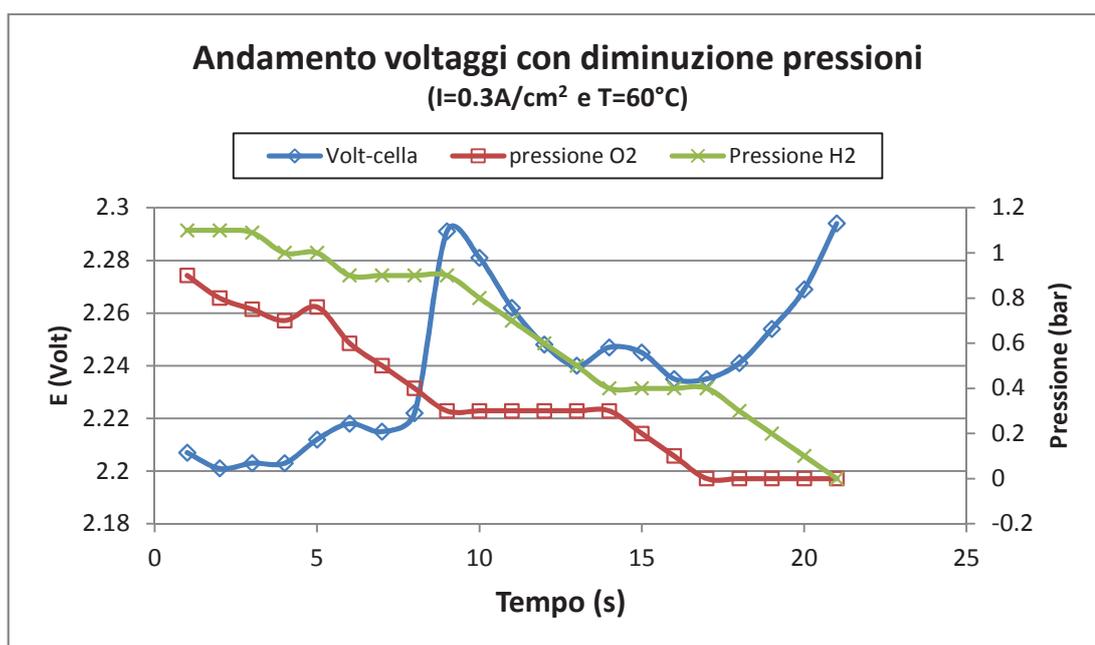


Figura 5.47 Tensione sulla cella Evo1 a pressione in diminuzione

In Figura 5.48 è riportato un altro esempio di funzionamento della cella con aumento della pressione data dalla produzione interna di gas e mantenendo un ΔP tra i due comparti pari a 0.2bar. Come si vede, già con un aumento di pressione di circa 0.5bar si ha un miglioramento del voltaggio di cella di 400mV. Quando la pressione di cella è circa 1 bar il miglioramento totale arriva a 550mV.

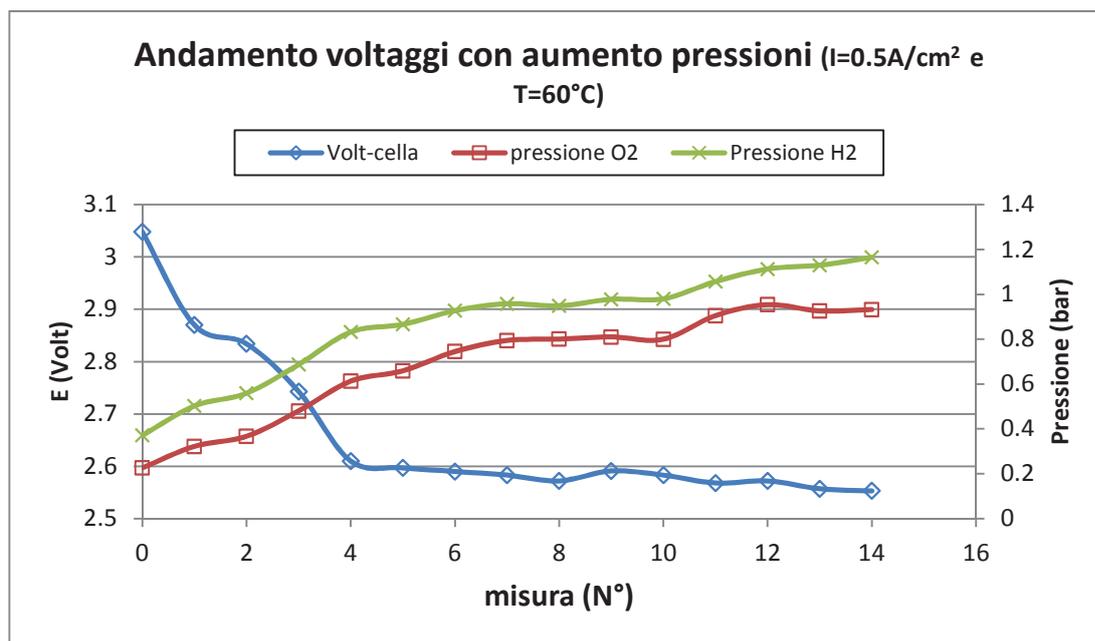


Figura 5.48 Andamento della tensione su cella Evo1 a corrente costante di $0.5A/cm^2$

In Figura 5.49 e Figura 5.50 è riportato l'andamento del voltaggio di cella a corrente costante di $0.5A/cm^2$ lasciando che pressioni e temperatura arrivino ad un valore di regime di lavoro. La temperatura arriva gradualmente a un valore di equilibrio di circa $60^\circ C$, mentre il voltaggio inizialmente sembra mostrare un peggioramento, dovuto probabilmente alla riattivazione degli elettrodi, ma in seguito si registra un netto miglioramento. In Figura 5.50 in particolare si nota come la tensione di cella ha un inizio di miglioramento intorno ai 0.5bar e infine un miglioramento stabile quando la pressione interna raggiunge 1 bar.

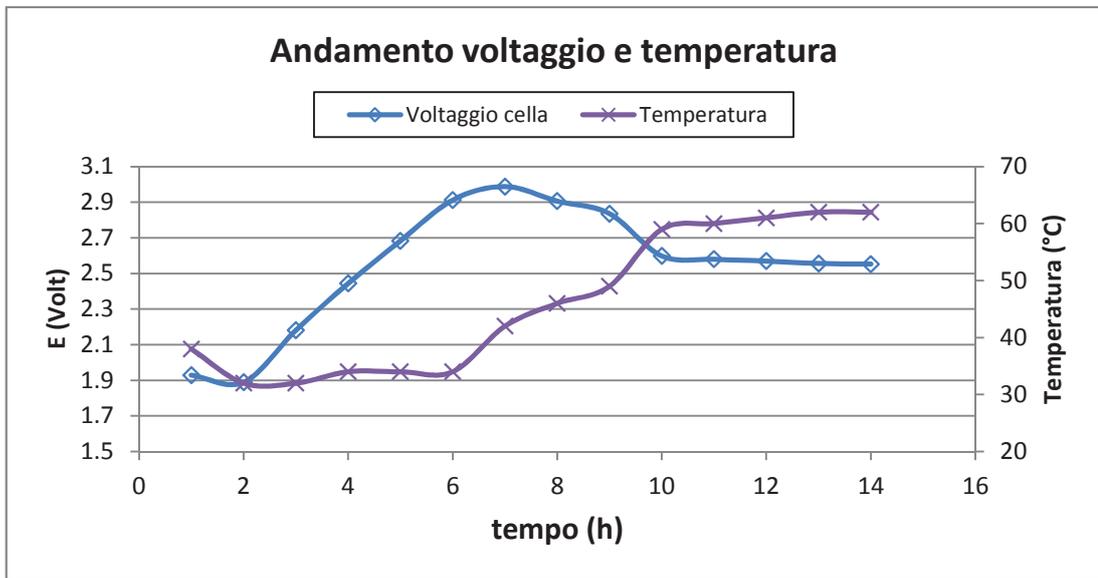


Figura 5.49 Andamento tensione su cella Evo1 a corrente costante di $0.5A/cm^2$

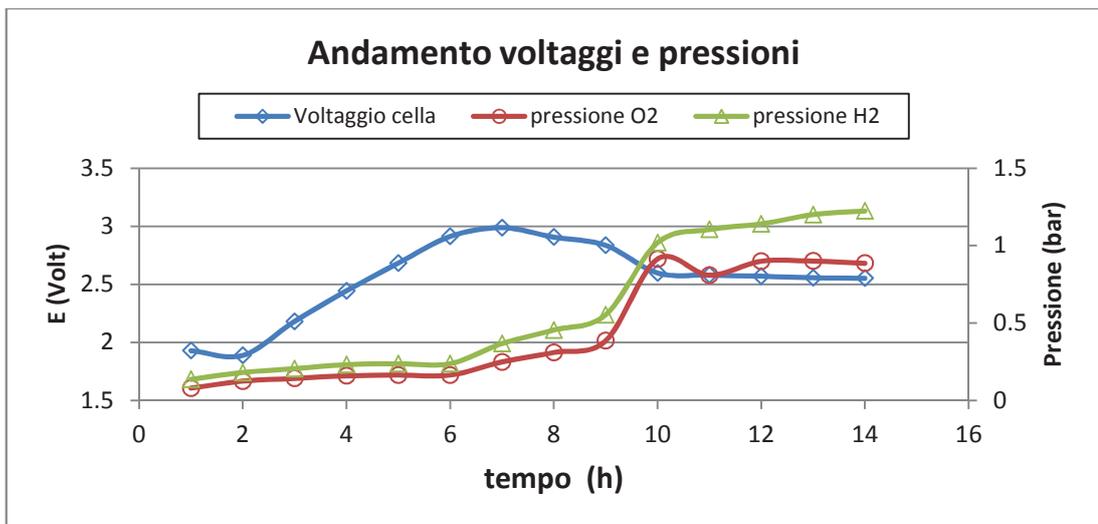


Figura 5.50 Andamento tensione su cella Evo1 a corrente costante di $0.5A/cm^2$

In Figura 5.51 si può vedere l'andamento del voltaggio e della pressione in funzione della temperatura raggiunta. In particolare in questa prova la cella ha raggiunto $67^{\circ}C$ e una pressione sul comparto idrogeno di 1,4 bar. In questo caso si osserva un guadagno totale sul voltaggio di cella di circa 500mV.

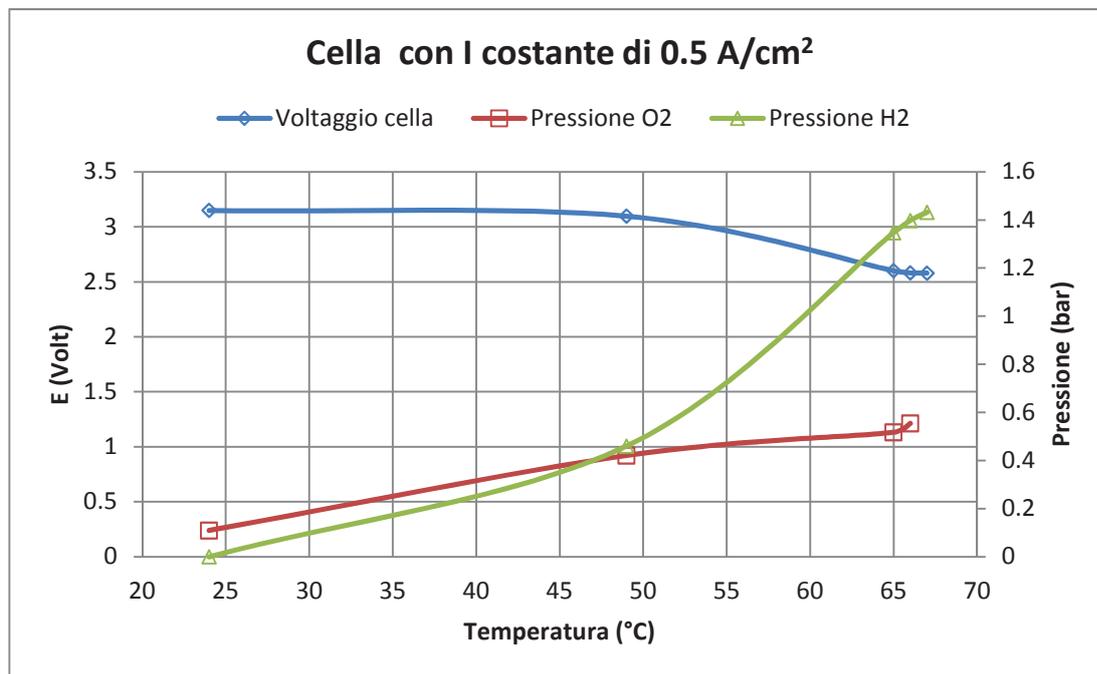


Figura 5.51 Andamento tensione su cella Evo1 a corrente costante di 0.5 A/cm^2

Nelle Figure 5.52 5.53 5.54 e 5.55 si vede l'andamento delle curve di Tafel sulla cella Evo1 a diverse temperature nel corso del mese di marzo 2013. In particolare si nota il miglioramento della tensione di cella con l'aumento di temperatura e il suo andamento pressoché costante durante il periodo preso in esame. Questo risultato è molto importante in quanto con gli altri sistemi provati gli elettrodi avevano la tendenza ad avere sempre un piccolo o grande peggioramento nel lungo periodo. La struttura della cella ha infatti un effetto rilevante sul funzionamento del sistema stesso.

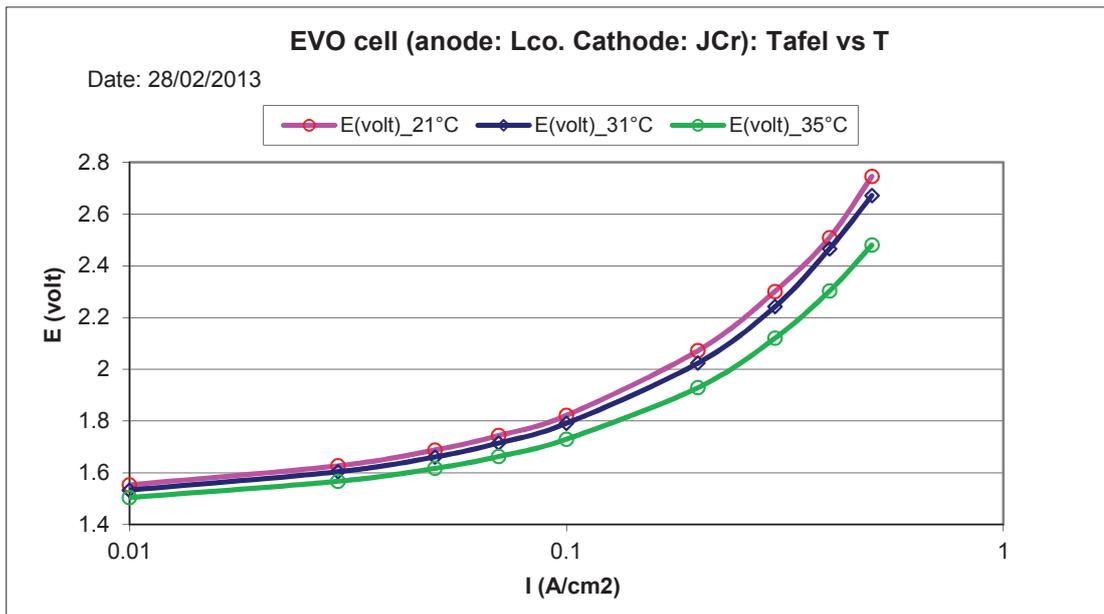


Figura 5.52 Tafel su cella Evo1 a diverse temperature

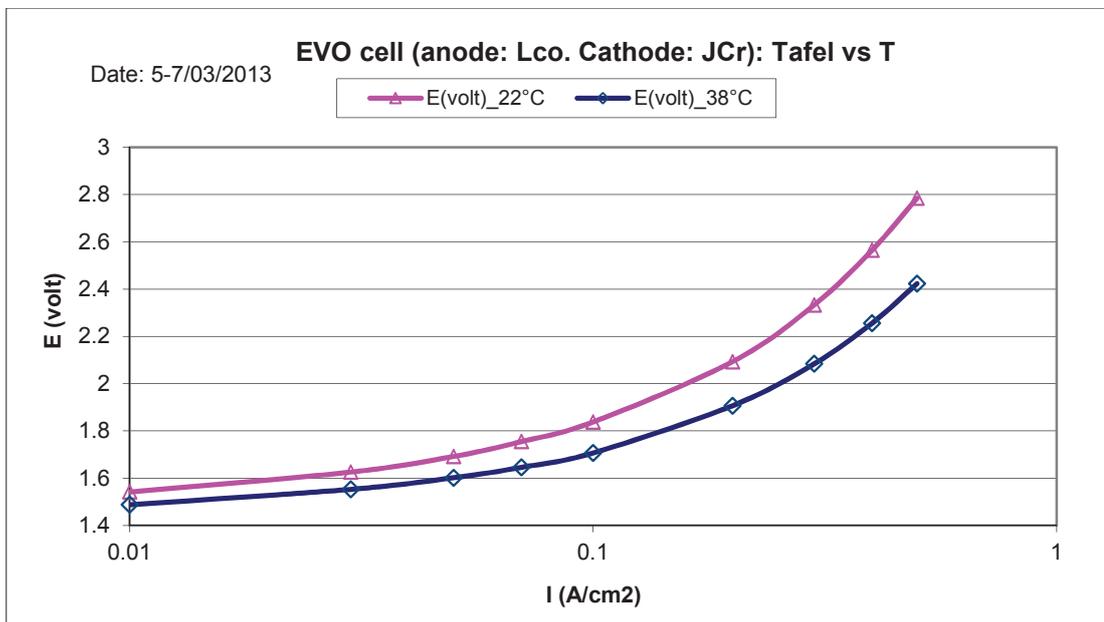


Figura 5.53 Tafel su cella Evo1 a diverse temperature

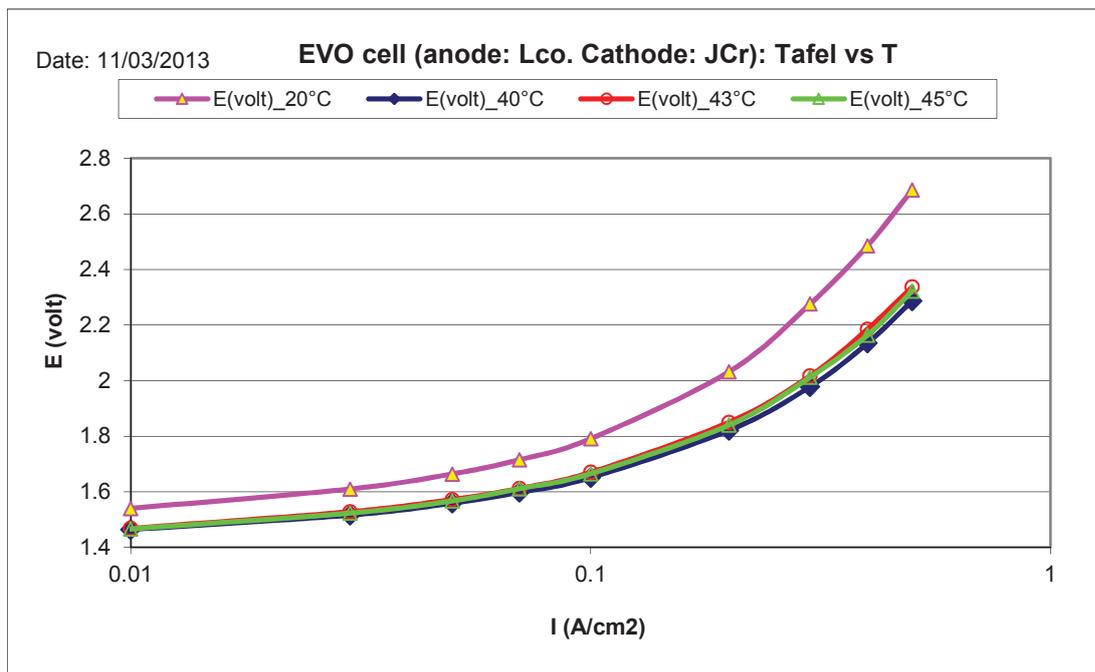


Figura 5.54 Tafel su cella Evo1 a diverse temperature

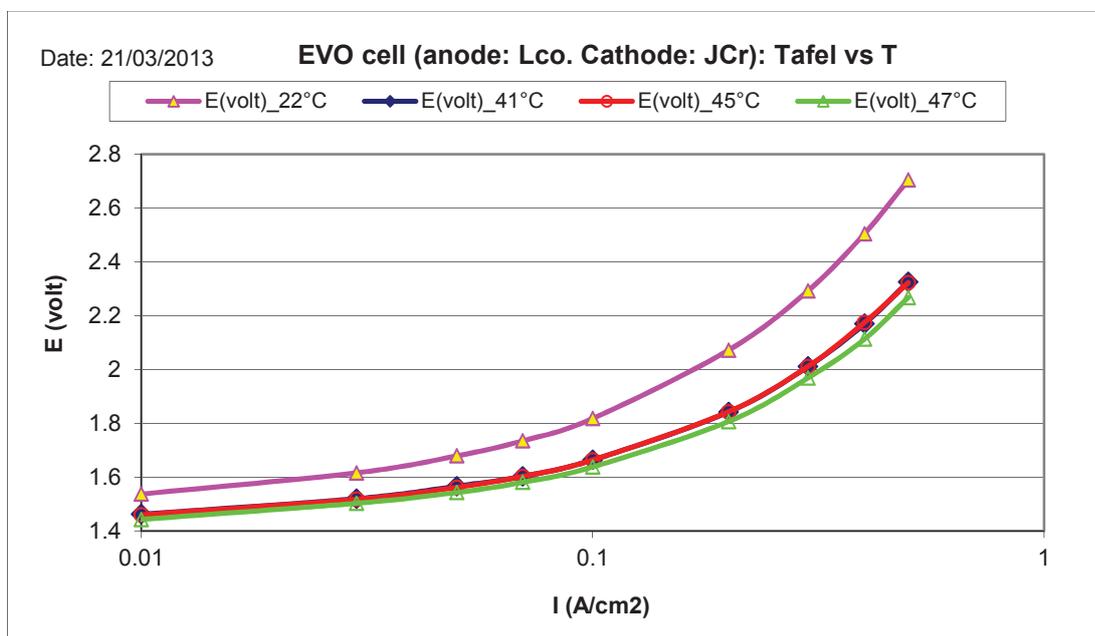


Figura 5.55 Tafel su cella Evo1 a diverse temperature

Sono state fatte in seguito ulteriori prove in corrente continua con una nuova serie di elettrodi sempre dello stesso tipo (LCo e JCr) i cui risultati sono riportati nei grafici riportati in Figura 5.56 e 5.57.

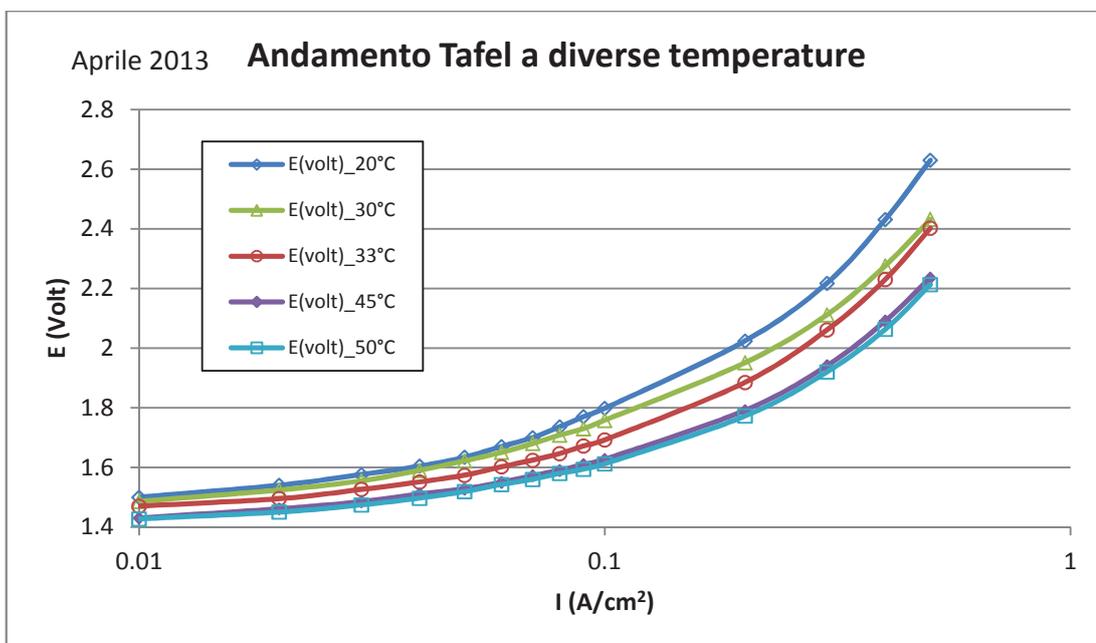


Figura 5.56 Tafel su cella Evo1 a diverse temperature

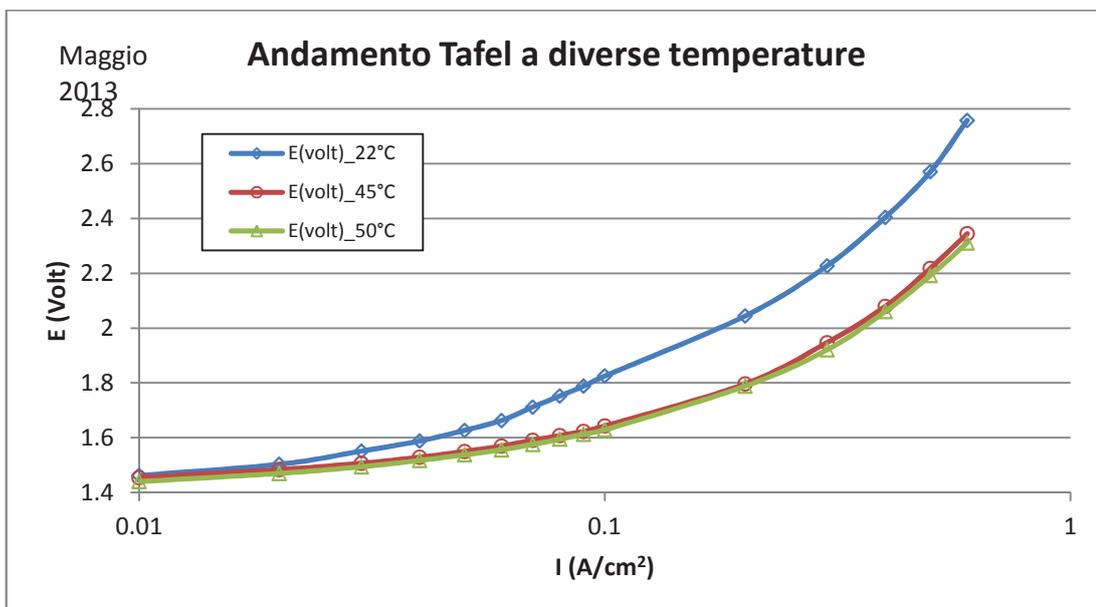


Figura 5.57 Tafel su cella Evo1 a diverse temperature

I risultati ottenuti portano a considerare il funzionamento medio della cella secondo i valori riportati in Tabella 5.9. Anche in questo caso le prove fatte a distanza di un mese sulla cella confermano una stabilità dei valori di tensione ottenuti alle diverse temperature. Nel mese di maggio 2013 in particolare sono state fatte misure che arrivano fino a una densità di corrente di $0.6\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabella 5.9 Tensione media di funzionamento della cella

| I [A/cm ²] | E_20°C [V] | E_30°C [V] | E_45°C [V] | E_50°C [V] |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0.01 | 1.45 | 1.47 | 1.43 | 1.43 |
| 0.02 | 1.50 | 1.49 | 1.47 | 1.45 |
| 0.03 | 1.55 | 1.53 | 1.50 | 1.48 |
| 0.04 | 1.60 | 1.55 | 1.52 | 1.50 |
| 0.05 | 1.63 | 1.58 | 1.53 | 1.52 |
| 0.06 | 1.66 | 1.60 | 1.55 | 1.54 |
| 0.07 | 1.70 | 1.63 | 1.58 | 1.56 |
| 0.08 | 1.74 | 1.65 | 1.60 | 1.58 |
| 0.09 | 1.77 | 1.68 | 1.62 | 1.60 |
| 0.1 | 1.79 | 1.70 | 1.63 | 1.62 |
| 0.2 | 2.03 | 1.89 | 1.79 | 1.78 |
| 0.3 | 2.20 | 2.05 | 1.95 | 1.92 |
| 0.4 | 2.43 | 2.24 | 2.08 | 2.06 |
| 0.5 | 2.60 | 2.41 | 2.22 | 2.20 |
| 0.6 | 2.70 | 2.55 | 2.32 | 2.30 |

Infine la cella Evo1 è stata testata a pressioni di lavoro più elevate per consentire la produzione di gas in pressione. Come si vede in Figura 5.58 le prove di Tafel effettuate a una temperatura media di 35°C presentano pressoché un valore abbastanza costante, o leggermente migliori a densità di corrente più elevata.

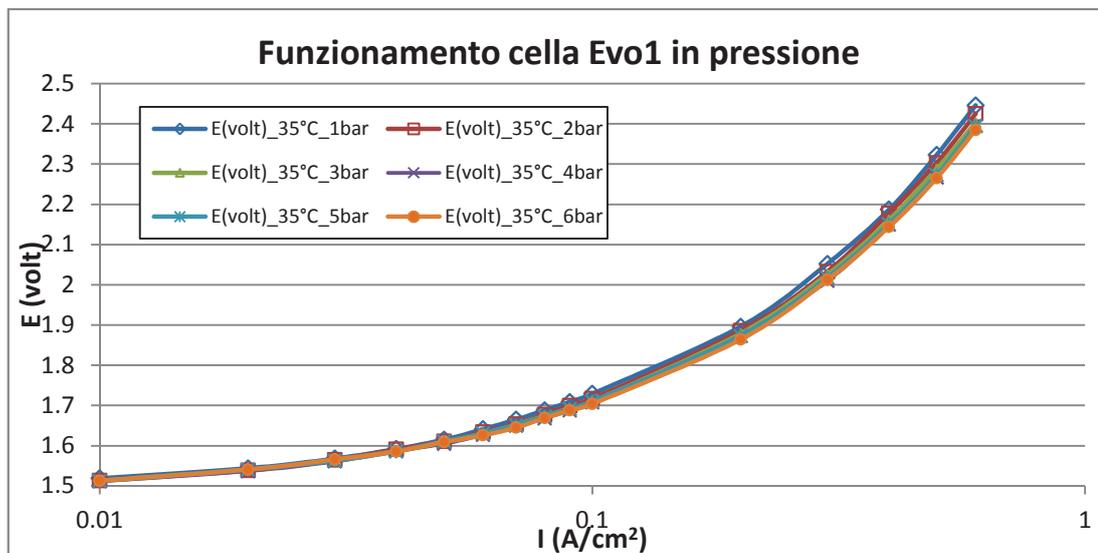


Figura 5.58 Tafel su cella Evo 1 a diverse pressioni di cella

I valori medi di funzionamento risultano pertanto pari a quelli riportati nella tabella precedente. Questa cella si presta quindi all'utilizzo come piccolo elettrolizzatore in pressione.

Prove sulla cella Evo2

Sulla cella Evo 2 (Figura 5.59, lato destro) sono state effettuate prove simili a quelle precedenti. In Figura 5.60 sono riportati gli andamenti delle prove di Tafel effettuate a due differenti temperature: 25°C e 35°C. La cella Evo2 è stata scalata in tutti i suoi componenti, ma sono stati utilizzati elettrodi di 10cm² (dimensione paria quella degli elettrodi utilizzati per la cella Evo1). Le prestazioni risultano lievemente inferiori a causa dell'aumento di resistività del contatto che in questo caso ha una lunghezza maggiore. A temperatura ambiente la cella ha un comportamento peggiore, il valore invece ottenuto a 35°C è comparabile con quelli della cella Evo1.



Figura 5.59 Cella Evo2 (sulla destra) realizzata scalando la cella Evo1

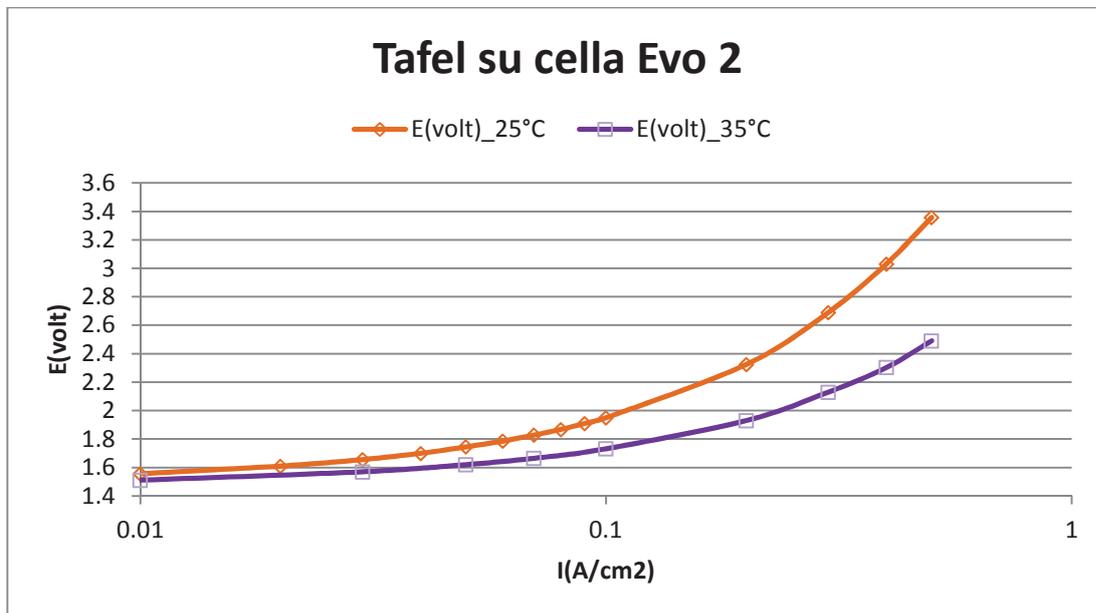


Figura 5.60 Tafel su cella Evo2 a diverse temperature

In Figura 5.61 è riportata la misura della tensione di cella fatta a corrente costante di 0.5 A/cm^2 lasciando la cella in autoriscaldamento e usando i gas prodotti per mantenerla in pressione. In questo caso è stato osservato un miglioramento di 500mV sul voltaggio di cella ad una pressione di 1 bar nel comparto a idrogeno e di 400mbar nel comparto a ossigeno.

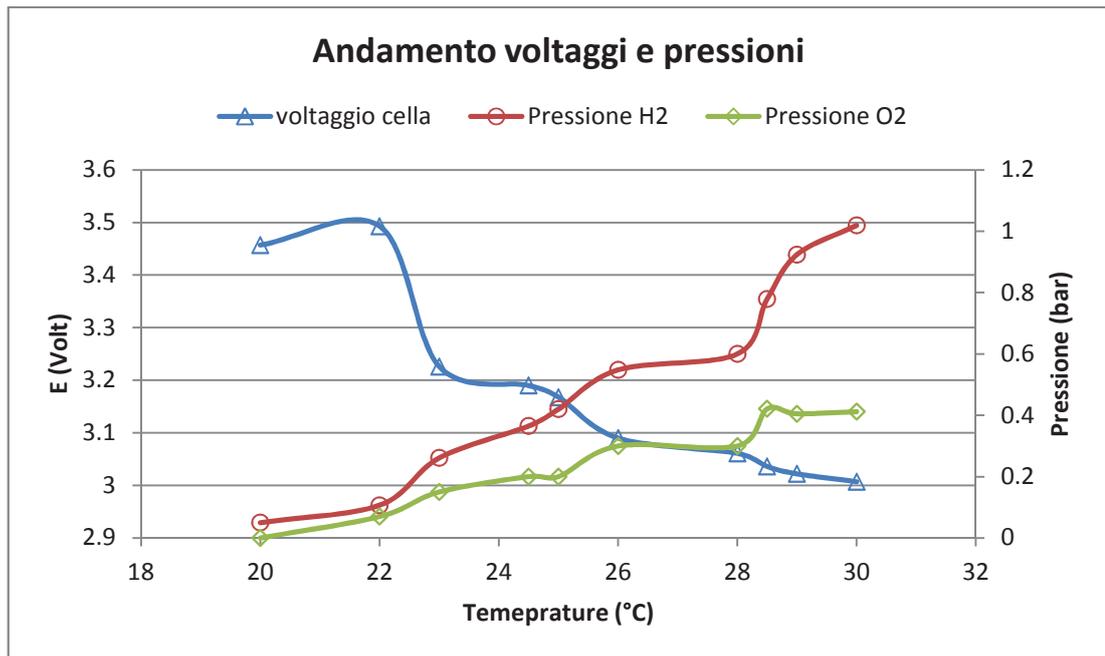


Figura 5.61 Andamento voltaggi e pressioni su cella Evo 2 a differenti temperature

Confronto Evo1 e Evo2

Come già illustrato la cella Evo2 ha riportato dei valori di funzionamento lievemente peggiori dovuti principalmente a una maggiore resistenza data dai contatti realizzati, di lunghezza maggiore. Infine in Figura 5.62 è riportata la misura fatta sulla stessa coppia di elettrodi sia nella cella Evo1 che Evo2. Come si vede la cella Evo2 sembra addirittura funzionare meglio a basse correnti (e infatti la resistenza del contatto in questo caso ha un'influenza inferiore, mentre con l'aumento dell'intensità di corrente si ha un peggioramento del voltaggio di cella.

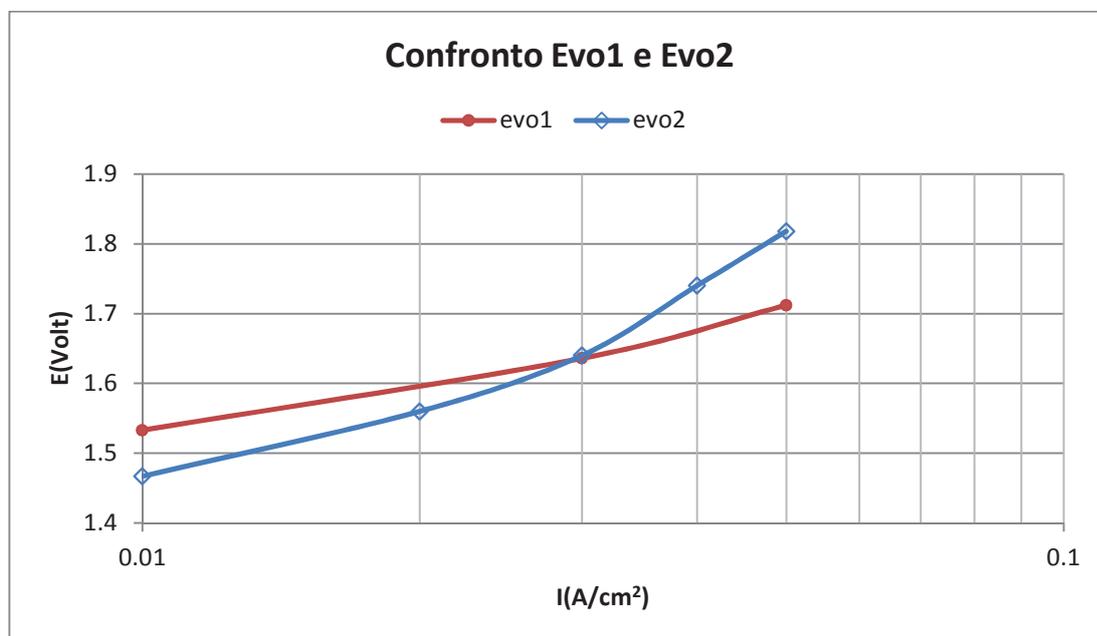


Figura 5.62 Confronto di Tafel su cella Evo1 e Evo2

La cella Evo1 e la sua evoluzione Evo2 siano state sviluppate per ovviare ai problemi riscontrati con le celle delle configurazioni precedenti e per semplificare l'architettura di un piccolo elettrolizzatore commerciale. Queste celle possono essere utilizzate in varie configurazioni, con separazione dei gas per le applicazioni che richiedono l'utilizzo di gas (H_2 e O_2) puri, quale può essere l'utilizzo in fuel cell,

oppure con gas miscelati per applicazioni meno sofisticate come può essere l'utilizzo per l'immissione di idrogeno+ossigeno nella camera di combustione di un motore.

Le prestazioni in termini di efficienza risultanti dai dati sperimentali sono paragonabili a quelle di elettrolizzatori PEM con catalizzatori del gruppo del platino; ovviamente questa configurazione presenta importanti vantaggi sia per gli elettrodi realizzabili a basso costo, sia per la facile manutenibilità della cella.

Nell'utilizzo pratico di questo dispositivo sono necessari sistemi di controllo per il rabbocco periodico di acqua distillata e nel serbatoio dell'elettrolita, parzialmente consumato durante il funzionamento.

Conclusioni e Sviluppi futuri

Nel presente lavoro di ricerca sono state valutate sperimentalmente varie composizioni chimiche per la realizzazione di elettrodi da utilizzare in celle alcaline per l'elettrolisi dell'acqua. Gli elementi chimici utilizzati sono stati ricercati tra metalli non nobili per diminuire i costi di produzione e aumentare la diffusione di tali elettrodi. I risultati migliori sono stati ottenuti con l'elettrodo J-Cr (Raney-Ni A-4000 70%, MoO₃ 10%, Cu 5%, Ni-255 5%, PTFE 10%) per quanto riguarda il catodo, produzione di H₂, e con l'elettrodo L-Co10 (Raney-Ni A-2000 70%, Co₃O₄ 10%, Fe-C 5%, Ni-255 5%, PTFE 10%) per quanto riguarda l'anodo, produzione di O₂.

Per aumentare la superficie attiva e la porosità degli elettrodi, sono state inserite in aggiunta all'impasto dei componenti denominati "pore-former", acetato d'ammonio e naftalene; questi elementi vengono eliminati dall'elettrodo durante il processo di sinterizzazione lasciando micro-pori. Le prove sperimentali fatte utilizzando pore-former negli elettrodi hanno evidenziato un lieve miglioramento dell'efficienza degli stessi.

Oltre alla ricerca sperimentale per stabilire l'efficienza degli elettrodi, è stata posta l'attenzione anche sull'efficacia della configurazione delle celle elettrolitiche. A tal riguardo sono state progettate e realizzate diverse configurazioni che consentissero di massimizzare il rendimento degli elettrodi e di ottenere gas puri separati, H₂ e O₂, e in pressione. Tra i vari sistemi testati, le migliori prestazioni sono

state ottenute con il dispositivo denominato Evo, costituito da due camere concentriche, in grado di separare i gas prodotti, controllarne la pressione e mantenere la cella a una temperatura di funzionamento adeguata. Questo sistema, può essere utilizzato come piccolo elettrolizzatore commerciale essendo caratterizzato da semplicità di utilizzo e di manutenzione e da costi di produzione e d'esercizio contenuti.

Tale elettrolizzatore è versatile in quanto consente di produrre sia gas (O_2 e H_2) a elevata purezza, ad esempio per l'utilizzo in connessione con una *fuel cell*, sia una miscela di ossigeno e idrogeno utilizzabile nella camera di combustione di un motore termico. Tuttavia la cella con separazione dei gas ha criticità di funzionamento maggiori in quanto le due camere devono avere tenute maggiori e garantire la non comunicabilità tra le stesse.

Sviluppi futuri

Per un utilizzo completo di questo dispositivo vanno realizzati anche sistemi di controllo automatizzati per rendere il sistema capace di funzionare per giorni in modo continuativo e autonomo. Uno dei problemi critici ad esempio è la valutazione della quantità di elettrolita consumato, che va rabboccato se al di sotto di una certa soglia, o l'aggiunta di acqua, se superata una data concentrazione. Un altro problema è il controllo della pressione interna del sistema e dello scarico del gas alla pressione desiderata. Attualmente questo sistema è stato utilizzato su un banco con sistemi di valvole e sensori che controllano il livello di pressione e di temperatura raggiunta, ma per un utilizzo commerciale è necessario sviluppare un sistema di controllo autonomo con un microcontrollore posto in prossimità del sistema stesso.

Uno dei problemi maggiori riscontrati nella realizzazione del sistema è stato poi quello di trovare materiali che consentissero l'utilizzo con un elettrolita alcalino come il KOH concentrato: vari raccordi commerciali utilizzati nelle celle testate sono stati danneggiati irreparabilmente dal contatto continuativo con questa soluzione. Nel sistema realizzato, questo problema è stato ovviato realizzando raccordi direttamente annegati nella resina epossidica utilizzata per la realizzazione della cella. Le prove

effettuate sono arrivate a un massimo di 6bar su una pressione ammissibile della cella realizzata di 10bar. Per raggiungere pressioni più elevate potrà ad esempio essere considerata la possibilità di realizzare un raccordo con elementi in acciaio inox.

Come già illustrato nel **Capitolo 5** nel prototipo prodotto le due camere sono state realizzate in Plexiglass (con una temperatura massima di esercizio di 70°C). Queste potrebbero ad esempio essere sostituite con camere in polycarbonato, materiale che consente di raggiungere temperature più elevate (fino a 120°C circa) e quindi ottenere un'efficienza migliore degli elettrodi.

La cella attualmente lavora con una sola coppia di elettrodi, ma sarebbe opportuno realizzare un sistema con uno stack di almeno quattro celle in serie. Questo porterebbe a rivalutare i volumi dei comparti per garantire una certa autonomia dell'elettrolita presente, oltre ad aumentare le criticità dovute alla tenuta tra i comparti.

L'alimentazione del prototipo prodotto avviene tramite corrente elettrica fornita da un alimentatore programmabile Agilent, controllato in remoto con un software realizzato in ambiente Labview. Per rendere il sistema ecosostenibile è indispensabile progettare un sistema di alimentazione che utilizzi energie da fonti rinnovabili quale può essere ad esempio quella fornita da un pannello solare. In questa configurazione sarebbe opportuno creare un sistema che consenta anche lo stoccaggio del gas prodotto e non utilizzato.

Nel caso di utilizzo diretto su autoveicoli il sistema, che nella versione attuale ha un consumo di potenza circa pari a 15W, può essere alimentato direttamente dalla batteria dell'automobile. Un sistema di questo tipo montato direttamente sul veicolo non richiede bombole di stoccaggio per il trasporto di idrogeno, il che è un vantaggio sia in termini di assetto del veicolo (tali bombole pesano molto e sono ingombranti) sia di sicurezza (è alta infatti la probabilità di avere perdite di idrogeno) (vedi **Capitolo1**).

In prospettiva questo dispositivo potrebbe essere utilizzato per impieghi diffusi e replicato in grandi numeri a costo contenuto, mentre gli elettrolizzatori PEM

e le attuali celle a combustibile veicolari non si prestano a impieghi su larga scala per mancanza di adeguate riserve di catalizzatori del gruppo del platino oltre che per il costo elevato di questo ultimo.

Conclusion and Future Developments

This work evaluated experimentally different chemical compounds in order to realize electrodes for alkali cells adopted in water electrolysis. “Non-noble” chemical elements have been used to reduce production costs. The best results are obtained with cathode, hydrogen production, J-Cr (Raney-Ni A-4000 70%, MoO₃ 10%, Cu 5%, Ni-255 5%, PTFE 10%) and anode, oxygen production, L-Co10 (Raney-Ni A-2000 70%, Co₃O₄ 10%, Fe-C 5%, Ni-255 5%, PTFE 10%).

To increase electrodes active surface and porosity, “pore formers”, as ammonium acetate and naftalene, were added to the compound mix; these elements are eliminated during the sintering process and create micro-pore on the electrode active layer. Experimental tests on electrodes with pore formers show a little improvement of the performances.

To establish electrode efficiency, electrolytic cell configurations are also investigated. For this purpose, different cell configurations have been designed, produced and tested in order to maximize electrode efficiency and to obtain pure separated gas, O₂ and H₂, and at an established pressure. The best performances are obtained with the so called “Evo” system, a cell realized with two concentric chambers that allows to separate the produced gas, to control internal pressure and to maintain an adequate internal temperature of work. This system can be used as a little commercial electrolyzer, characterized by simplicity of use and maintenance, and low production and using costs.

This electrolyzer is versatile, it allows to produce pure gases (O_2 and H_2) to be used for instance in combination with a fuel cell, or a mixed gas (O_2+H_2) to be used for instance in a combustion chamber of a thermic engine. However this cell presents more critical aspects compared to other cells, because the chambers need to be efficiently sealed and well separated from each other.

Future developments

For a comprehensive use of the investigated electrolyzer, an automatic control need to be developed in order to allow continuous and autonomous work for many days. A critical issue is for instance the evaluation of the quantity of electrolyte consumed during the operating time, which need to be reintroduced if it goes under an established limit, or the introduction of water in the chambers if the electrolyte increases too much its concentration.

Another issue is the control of internal pressure and the gas release at a required pressure. The system have been tested on an *ad hoc* laboratory bench with valves and sensors to control pressure and temperature. For a widespread commercial use it is necessary to develop an independent control system with a dedicated microcontroller.

Another problem is to find materials compatible with alkali electrolytes as KOH: many commercial elements used in the tested cells have been seriously damaged during contact with the alkali electrolyte. For this reason, the connecting elements of the developed prototype have been directly embedded into epoxy resin. This system worked at a maximum of 6bar during the tests, although its admissible work pressure is 10bar. Higher work pressures could be considered if stronger components are specifically developed, as for instance in AISI 304 steel which does not react with the alkali environment.

As illustrated in Chapter 5, the chambers of the produced cell are in plexiglass (with a maximum work temperature of $70^\circ C$). In future developments the chambers could be realized in polycarbonate, a material relatively economic able to work up to $120^\circ C$, the temperature increase is also related to an increase of electrodes efficiency.

The current version of the developed electrolyzer works with a couple of electrodes, but a stack system cell with more electrodes pairs acting simultaneously in the same cell could be produced. To accomplish this, a specific evaluation of the chamber volume is needed in order to guarantee electrolyte autonomy, and special care should be placed on the compartments separation.

The system is currently alimented by electric current with an Agilent power supplier, controlled by a software realized in Labview. To obtain an eco-sustainable system it a renewable energy font could be used, as solar energy. It will be worthy to realize also a stocking system for the gas produced and not used immediately.

In the case of use on auto-vehicles, this electrolyzer, which actually consumes $\sim 15\text{W}$, could be directly alimented by the vehicle battery or by a dedicated little battery. Such a system does not need H_2 tanks, an advantage both for the vehicle setting (tanks are usually heavy), both for security issues (high probability of hydrogen losses), as shown in Chapter 1.

The developed Evo cell could be potentially used in many applications and widespread produced with contained costs, overcoming the limits of PEM electrolyzes which needs costly platinum supplies.

Bibliografia

Publicazioni e conferenze relative al lavoro di tesi

Paolo Salvi, Paolo Nelli, Rachele Pesenti, Marco Villa, *Gas Diffusion Electrodes For H₂ Evolution*, Luglio 2010, Chianciano, Italy

Paolo Salvi, Paolo Nelli, Rachele Pesenti, Marco Villa, *Gas Diffusion Electrodes For O₂ Evolution*, Luglio 2010, Chianciano, Italy

Paolo Salvi, Paolo Nelli, Rachele Pesenti, Marco Villa, *Studies Of The Electrode Charging Process*, Luglio 2010, Chianciano, Italy

M. Villa, P. Nelli, R. Pesenti, P. Salvi, *NiHx formation during hydrogen evolution*, Luglio 2010, Chianciano, Italy

Marco Villa, Paolo Nelli, Rachele Pesenti, Paolo Salvi, Mario Berrettoni, Stefania Marini, Giovanni Zangari, Yohannes Kiros, *Electrochemical processes to mitigate the effects of CO₂ emissions*, 2011, 220th ECS Meeting & Electrochemical Energy Summit – Boston

Yohannes Kiros, Giovanni Zangari, Mario Berrettoni, Stefania Marini, Paolo Nelli, Rachele Pesenti, Paolo Salvi, Marco Villa, *Non noble metal catalysts for electrochemical energy conversion and hydrogen storage schemes*, 2011, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry – Niigata

Stefania Marini, Paolo Salvi, Paolo Nelli, Rachele Pesenti, Marco Villa, Mario Berrettoni, Giovanni Zangari, Yohannes Kiros, *Advanced alkaline water electrolysis*, 2012, *Electrochimica Acta* 82 (2012) 384-391

Stefania Marini, Paolo Salvi, Rachele Pesenti, Paolo Nelli, Marco Villa, Mario Berrettoni, Yohannes Kiros, *La produzione distribuita di idrogeno e le sue prospettive: problematiche economiche e tecniche*, Aprile 2012, Workshop: Strategie Di Sviluppo Industriale In Una Prospettiva Di Green Economy, Rimini, Italy

Marco Villa, Stefania Marini, Paolo Nelli, Rachele Pesenti, Paolo Salvi, Yohannes Kiros, *Studies of the electrode charging process (poster)*, Giugno 2012, Presentazione poster a ELCHEMS 8, Bertinoro (FC)

Stefania Marini, Rachele Pesenti, Paolo Nelli, Marco Villa, Giovanni Zangari, Yohannes Kiros, *Oxygen evolution reaction with PTFE bonded Ni-Co powders (poster)*, Agosto 2012, 63th annual meeting of the international electrochemical society- Praga

Stefania Marini, Rachele Pesenti, Paolo Nelli, Marco Villa, Giovanni Zangari, Yohannes Kiros, *Programmable power supplies for electrochemistry (poster)*, Agosto 2012, 63th annual meeting of the international electrochemical society- Praga

Stefania Marini, Paolo Salvi, Paolo Nelli, Rachele Pesenti, Marco Villa, Yohannes Kiros, *Raney-Ni catalysts for hydrogen evolution reaction*, Settembre 2012, EMHyTeC 2012 Hammamet (Tunisia)

Stefania Marini, Paolo Salvi, Paolo Nelli, Rachele Pesenti, Marco Villa, Yohannes Kiros, *Gas diffusion electrodes for oxygen evolution in alkali*, Settembre 2012, EMHyTeC 2012 Hammamet (Tunisia)

M. Villa, R. Pesenti, P. Nelli, S. Marini, *Electrochemical applications of Agilent N67XX Programmable power supplies*, 2012, Technical Report per Agilent

S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, Y. Kiros, *Oxygen evolution in alkali with gas diffusion electrodes*, International Journal of Hydrogen Energy, 2012

S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, M. Villa, Y. Kiros, *Stable and inexpensive electrodes for the hydrogen evolution reaction*, International Journal of Hydrogen Energy, 2012

Letteratura di riferimento

S. Varhelest, T. Waller; *Hydrogen-fueled combustion engines*; Progress in Energy and Combustion Science 2009; 35:490-527

K. Mazloomi, C. Gomez; *Hydrogen as an energy carrier: Prospect and challenges*; Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012; 16:3024-3033

N. Saravanan, G. Nagarajan; *An experimental investigation of hydrogen-enriched air induction in a diesel engine system*; International Journal of Hydrogen Energy 2008;33:1769-1775

F. Babir; *Safety issues of hydrogen in vehicles*; International Association for Hydrogen Energy, 1999 (<http://www.iahe.org/>)

F. Ma, Y. Wang, S. Ding, L. Jiang ; Twenty percent hydrogen enriched natural gas transient performance research; *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34:6523-6531

M. Shelef, C.A. Kukkonen; *Prospects of hydrogen-fueled vehicles*; *Prog Energy Combust Sci* 1994;20:139-48

A. Delorme, A. Rousseau, P. Sharer, S. Pagerit , T. Wallner; *Evolution of hydrogen fueled vehicles compared to conventional vehicles from 2010 to 2045*; SAE Paper No. 2009-01-1008 (2009)

Project Coordinator Motor Vehicles and Road Transport. TÜV Rheinland e.V. for the Federal Ministry for Research and Technology, *Alternative energy sources for road transport – hydrogen drive test*; Technical report, TÜV Rheinland(1990)

W. Prumm, *Hydrogen engines for city buses*; Proceedings 1st international symposium on hydrogen internal combustion engines, pp 1-11 (Graz, Austria, 2006)

X. Tang ,W.F. Stockhausen, D.M. Kabat, R.J. Natkin, J.W. Heffel; *Ford P2000 hydrogen engine dynamometer development*, SAE Paper No. 2002-01-0242 (2002)

G.P. Tiwari , A. Bose, J.K. Chakravartty, S.L. Wadekar, M.K. Totlani, R.N. Arya; *A study of internal hydrogen embrittlement of steels*; *Mater Sci Eng* 2000;A286:269-81.

M.G. Shirk, T.P. McGuire, G.L. Neal, D.C. Haworth ; *Investigation of hydrogen assisted combustion system for a light-duty diesel vehicle*; International Journal of Hydrogen Energy 2008;33:7237-44

M.S. Kumar, A. Ramesh, B. Nagalingam; *Use of hydrogen to enhance the performance of vegetable oil fuelled compression ignition engine*; International Journal of Hydrogen Energy 2003;28:1143-54

A. Tsolakis , A. Megaritis; *Partially premixed charge compression ignition engine with on-board H₂ production by exhaust gas fuel reforming of diesel and biodiesel*; International Journal of Hydrogen Energy 2005;30:731-45

Friedlingstein P, Houghton RA, Marland G, Hackler J, Boden TA, Conway TJ, Canadell JC, Raupach MR, Ciais P, Le Quéré C. Update on CO₂ emissions. Nature Geoscience 2010;3;811-12.

Dunn S. Hydrogen futures: towards a sustainable energy system. Int. J. Hydrogen Energy 2002;27;235-64.

Muradov NZ, Veziroğlu TN. Green path from fossil-based to hydrogen economy: an overview of carbon neutral technologies. Int. J. Hydrogen Energy 2008;33;6804-39.

Koroneos C, Rovas D. A review on exergy comparison of hydrogen production methods from renewable energy source. Energy Environ. Sci. 2012;5;6640-51.

Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. Progr. Energy Combust. Sci. 2010;36;307-26.

Kelly NA, Gibson TL, Cai M, Spearot JA, Ouwerkerk DB. Development of a renewable hydrogen economy: optimization of existing technologies. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010;35;892-9.

Kelly NA, Gibson TL, Ouwerkerk DB. Generation of high-pressure hydrogen for fuel cell electric vehicles using photovoltaic-powered water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36;15803-25.

Subbaraman R, Tripkovic D, Strmcnik D, Chang K-C, Uchimura M, Paulikas AP, Stamenkovic V, Markovic NM. Enhancing Hydrogen Evolution Activity in Water Splitting by Tailoring Li^+ -Ni(OH)₂-Pt Interfaces. *Science* 2011;334;1256-60.

Sheng W, Gasteiger HA, Shao-Horn Y. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs. Alkaline Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 2010;157; B1529-36.

Chen WF, Sasaki K, Ma C, Frenkel AI, Marinkovic N, Muckerman JT, Zhu Y, Adzic RR. Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel-Molybdenum Nitride Nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012;51;6131-35.

Vrubel H, Merki D, Hu X. Hydrogen evolution catalyzed by MoS₃ and MoS₂ particles. *Energy Environ. Sci.* 2012;5;6136-44.

Baranova EA, Cally A, Allagui A, Ntais S, Wüthrich R. Nickel particles with increased catalytic activity towards hydrogen evolution reaction. *C. R. Rendus Chimie* 2012, DOI 10.1016/j.crci.2012.02.003—article in press.

Ursúa A, Gandía LM, Sanchis P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. *Proc. IEEE* 2012;100;410-26.

Greeley J, Jaramillo TF, Bonde J, Chorkendorff IB, Nørskov JK. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. *Nature Materials* 2006;5;909-13.

Nguyen MTD, Ranjbari A, Catala L, Brisset F, Millet P, Aukauloo A. Implementing molecular catalysts for hydrogen production in proton exchange membrane water electrolyzers. *Coord. Chem. Rev.* 2012;256;2435-44.

Marini S, Salvi P, Nelli P, Pesenti R, Villa M, Berrettoni M, Zangari G, Kiros Y. Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta* 2012;82;384-91.

Mazloomi SK, Sulaiman N. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. *Renew. Sust. Energy Rev.* 2012;16;4257-63.

Wang M, Chen L, Sun L. Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts. *Energy Environ. Sci.* 2012;5;6763-78.

Ivy J. Summary of Electrolytic Hydrogen Production. NREL/MP-560-36734, Colorado, U.S.A., 2004.

Menzel N, Ortel E, Kraehnert R, Strasser P. Electrocatalysis Using Porous Nanostructured Materials. *ChemPhysChem.* 2012;6;1385-94.

Mirkhalaf F, Graves JE. Nanostructured electrocatalysts immobilised on electrode surfaces and organic film templates. *Chem. Pap.* 2012;66;472-83.

Dalla Corte DA, Torres C, dos Santos Correa P, Schmidt Rieder E, de Fraga Malfatti C. The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012;37;3025-32.

Kiros Y, Schwartz S. Long-term Hydrogen Oxidation catalysts in Alkaline Fuel Cells. *J. Power Sources* 2000;87;101-8.

Kiros Y, Majari M, Nissinen TA. Effect and Characterization of Dopants to Raney Nickel for Hydrogen Oxidation. *J. Alloys and Compounds* 2003;360;279-85.

Divisek J, Schmitz H, Steffen B. Electrocatalyst materials for hydrogen evolution. *Electrochimica Acta* 1994;39;1723-31.

Lasia A. Hydrogen evolution reaction in "Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications". Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA. Eds. 2003;vol.2, part. 4; 416-40.

Salvi P, Nelli P, Villa M, Kiros Y, Zangari G, Bruni G, Marini A, Milanese C. Hydrogen evolution reaction in PTFE bonded Raney-Ni electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36;7816-21.

Dong H, Lei T, He Y, Xu N, Huang B, Liu CT. Electrochemical performance of porous Ni₃Al electrodes for hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36;12112-20.

Solmaz R, Kardaş G. Fabrication and characterization of NiCoZn-M (M: Ag, Pd and Pt) electrocatalysts as cathode materials for electrochemical hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36;12079-87.

Tanaka S-I, Hirose N, Tanaki T, Ogata YH. The effect of tin ingredients on electrocatalytic activity of Raney-Ni prepared by mechanical alloying. *Int. J. Hydrogen Energy* 2001;26;47-53.

Crnkovic FC, Machado SAS, Avaca LA. Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn alloys tailored for water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 2004;29;249-54.

Birry L, Lasia A. Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel-molybdenum electrodes. *J. Appl. Electrochem.* 2004;34:735-49.

Mauer AE, Kirk DW, Thorpe SJ. The role of iron in the prevention of nickel electrode deactivation in alkaline electrolysis. *Electrochimica Acta* 2007;52:3505-9.

Han Q, Li X, Chen J, Liu K, Dong X, Wei X. Study of amorphous Ni–S(La) alloy used as HER cathode in alkaline medium. *Journal of Alloys and Compounds* 2005;400:265-9.

Trasatti S. Work function, electronegativity and electrochemical behaviour of metals. III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *J. Electroanal. Chem.* 1972;39:163-84.

Gilliam RJ, Graydon JW, Kirk DW, Thorpe SJ. A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy* 2007;32:359-64.

Krstajić N, Popović M, Grgur B, Vojnović M, Šepa D. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel alkaline solution. Part II. Effect of temperature. *J. Electroanal. Chem.* 2001;512:27-35.

Kawashima A, Sakaki T, Habazaki H, Hashimoto K. Ni–Mo–O alloy cathodes for hydrogen evolution in hot concentrated NaOH solution. *Materials Science and Engineering* 1999;A267:246-53.

Krstajić NV, Gajić-Krstajić LJ, Lačnjevac U, Jović BM, Mora S, Jović VD. Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. Part I: The Ni–MoO_x coatings electrodeposited from Watt's type bath containing MoO₃ powder particles. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36:6441-9.

Mai L, Yang F, Zhao Y, Xu X, Xu L, Hu B, Luo Y, Liu H. Molybdenum oxides nanowires: synthesis & properties. *Materials Today* 2011;14;346-53.

Conway BE, Angerstein-Kozłowska H, Sattar MA, Tilak BV. Study of a Decomposing Hydride Phase at Nickel cathodes by Measurement of Open-Circuit Potential Decay. *J. Electrochem. Soc.* 1983;130;1825-36

Gebert A, Khorkounov B, Wolff U, C Mickel, Uhlemann M, Schultz L. Stability of rapidly quenched and hydrogenated Mg–Ni–Y and Mg–Cu–Y alloys in extreme alkaline medium. *J. Alloys & Compounds* 2006;419;319-27.

Juškenas R, Selskis A and Kadziauskienė V. In situ X-ray diffraction investigation of nickel hydride formation during cathodic charging of Ni. *Electrochimica Acta* 1998;43;1903-11.

Lee Y, Suntivich J, May KJ, Perry EE, Shao-Horn Y. Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012;3;399–404.

Minguzzi A, Fan F-RF, Vertova A, Rondinini S, Bard AJ. Dynamic potential–pH diagrams application to electrocatalysts for water, oxidation. *Chem. Sci.* 2012;3;217–29.

Suntivich J, May KJ, Gasteiger HA, Goodenough JB, Shao-Horn Y. A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles., *Science*, 2011;334;1383-5.

Trasatti S. Work function, electronegativity, and electrochemical behavior of metals. III Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *J. Electroanal. Chem.* 1972; 39;163-84.

Yeo BS, Bell AT. Enhanced Activity of Gold-Supported Cobalt Oxide for the Electrochemical Evolution of Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* 2011; 133;5587–93.

S YeoB, Bell AT. In Situ Raman Study of Nickel Oxide and Gold-Supported Nickel Oxide Catalysts for the Electrochemical Evolution of Oxygen. *J. Phys. Chem. C* 2012; 116;8394–400.

Subbaraman R, Tripkovic D, Chang K-C, Strmcnik D, Paulikas AP, Hirunsit P, Chan M, Greeley J, Stamenkovic V, Markovic NM. Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. *Nature Materials* 2012;11;550-7.

Man IC, Su H-Y, Calle-Vallejo F, Hansen HA, Martínez JI, Inoglu NJ, Kitchin J, Jaramillo TF, Nørskov JK, Rossmeisl J. Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces. *ChemCatChem*, 2011;3;1159-65.

Rossmeisl J, Qu Z-W, Zhu H, Kroes G-J, Nørskov JK. Electrolysis of water on oxide surfaces. *J. Electroanal. Chem.* 2007;607;83-9.

Rossmeisl J, Dimitriesvski K, Siegbahn P, Nørskov JK. Comparing Electrochemical and Biological Water Splitting. *J. Phys. Chem. C.* 2007;111;18821-3.

Chou NH, Ross PN, Bell AT, Tilley TD. Comparison of Cobalt-based Nanoparticles as Electrocatalysts for Water Oxidation. *ChemSusChem*, 2011;4;1566–9.

Yin Q, Tan JM, Besson C, Geletii YV, Musaev DG, Kuznetsov AE, Luo Z, Hardcastle KI, Hill CL. A Fast Soluble Carbon-Free Molecular Water Oxidation Catalyst Based on Abundant Metals. *Science* 2010;328;342-5.

Liang Y, Y Li, Wang H, Zhou J, Wang J, Regier T, Dai H. Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nature Materials* 2011; 10;780-6.

Chien H-C, Cheng W-Y, Wang Y-H, Wei T-Y, Lu S-Y. Ultralow overpotentials for oxygen evolution reactions achieved by nickel cobaltite aerogels. *J. Mater. Chem.* 2011;21;18180–2.

Singh RN, Mishra D, Anindita, Sinha ASK, Singh A. Novel electrocatalysts for generating oxygen from alkaline water electrolysis. *Electrochemistry Communications* 2007;9;1369–73.

Kumar M, Awasthi R, Sinha ASK, Singh RN. New ternary Fe, Co, and Mo mixed oxide electrocatalysts for oxygen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36;8831-8.

Kumar M, Awasthi R, Pramanick AK, Singh RN. New ternary mixed oxides of Fe, Ni and Mo for enhanced oxygen evolution. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011;36;12698-705.

Garcia E, Tarôco HA, Matencio T, Domingues RZ, dos Santos JAF. Electrochemical study of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ during oxygen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 2012;37;6400-6.

Li X, Walsh FC, Pletcher D. Nickel based electrocatalysts for oxygen evolution in high current density, alkaline water electrolyzers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011;13;1162–7.

Wu X, Scott K. Cu_xCo_{3-x}O₄ (0 ≤ x < 1) nanoparticles for oxygen evolution in high performance alkaline exchange membrane water electrolyzers. *J. Mater. Chem.* 2011;21;12344-51.

Marini S, Salvi P, Nelli P, Pesenti R, Villa M, Berrettoni M, Zangari G, Kiros Y. Advanced alkaline water electrolysis, *Electrochimica Acta* 2012;82;384-91.

Lyons MEG, Brandon MP. The Oxygen Evolution Reaction on Passive Oxide Covered Transition Metal Electrodes in Aqueous in Alkaline Solution. Part I-Nickel. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008;3;1386–424.

Lyons MEG, Brandon MP. The Oxygen Evolution Reaction on Passive Oxide Covered Transition Metal Electrodes in Alkaline Solution. Part II – Cobalt, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008;3;1425–62.

Lyons MEG, Brandon MP. The significance of electrochemical impedance spectra recorded during active oxygen evolution for oxide covered Ni, Co and Fe electrodes in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 2009;631;62–70.

Lyons MEG, Russell L, O'Brien M, Doyle RL, Godwin I, Brandon MP. Redox Switching and Oxygen Evolution at Hydrous Oxyhydroxide Modified Nickel Electrodes in Aqueous Alkaline Solution: Effect of Hydrous Oxide Thickness and Base Concentration. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012;7; 2710–63.

Salvi P, Nelli P, Villa M, Kiros Y, Zangari G, Bruni G, Marini A, Milanese C. Hydrogen evolution reaction in PTFE bonded Raney-Ni electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy* 2011; 36;7816-21.

Osaka T, Yatsuda Y. A study on time-dependence of the oxygen evolution reaction on nickel by FFT impedance measurement. *Electrochimica Acta* 1984;29;677-81.

Lu PWT, Srinivasan S. Electrochemical-Ellipsometric Studies of Oxide Film Formed on Nickel during Oxygen Evolution, *J. Electrochem. Soc.* 1978;125;1416-22.

Guerrini E, Piozzini M, Castelli A, Colombo A, Trasatti S. Effect of FeO_x on the electrocatalytic properties of NiCo_2O_4 for O_2 evolution from alkaline solutions. *J Solid State Electrochem.* 2008;12;363–73.

Marini S, Salvi P, Nelli P, Pesenti R, Villa M, Kiros Y Stable and inexpensive electrodes for the hydrogen evolution reaction. Submitted to this issue of *Int. J. Hydrogen Energy*.

Shao M. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions, *J Power Sources* 2011;196;2433-44.

Krastajić NV, Burojević S, Vračar LjM. The determination of kinetics parameters of the hydrogen evolution on Pd-Ni alloys by ac impedance. *Int J. Hydrogen Energy* 2000;25;635-41.

Ndzebet E, Savadogo O. Study of the hydrogen evolution reaction in a basic medium on palladium highly dispersed in graphite electrodes. *Int J Hydrogen Energy* 1995;20;635-40.

Guilminot E, Corcella A, Charlot F, Maillard F, Chatenet M. Detection of Pt^{2+} ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEMFC. *J Electrochem Soc*, 2007;154;B96-105.

Shrestha BR, Yadav AP, Nishikata A, Tsuru T. Application of channel flow double electrode to the study on platinum dissolution during potential cycling in sulfuric acid solution. *Electrochim Acta* 2011;56,9714-20.

Seo MH, Lim EJ, SM Choi, Nam SH, Kim HJ, Kim WB. Synthesis, characterization and electrocatalytic properties of a polypyrrole-composited Pd/C catalyst. *Int J. Hydrogen Energy* 2011;196;11545-53.

Shrestha BR, Nishikata A, Tsuru T. Channel flow double electrode study on palladium dissolution during potential cycling in sulfuric acid solution. *Electrochim Acta* 2012;70;42-49.

Grdeń M, Łukaszewski M, Jerkiewicz G, Czerwiński A. Electrochemical behaviour of palladium electrode: oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. *Electrochim Acta* 2008;53;7583-98.

Liu B, Zheng S, Wang S, Zhang Y, Ortega A, Kim NS, Han K, Du H. The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method. *Electrochim Acta* 2012;26;262-69.

Merrill MD, Dougherty RC. Metal oxides for the evolution of oxygen from H₂O. *J. Phys. Chem. C* 2000;112;3655-66.

Hu CC, Wu YR. Bipolar performance of the electroplated iron-nickel deposits for water electrolysis. *Mat. Chem. Phys.* 2003;82;588-96.

Villa M, Lorenzi M, Nelli P, Kohnke H-J, Zangari G. Effects of pressure modulation on porous gas electrodes, *ECS Transactions* 2008;6(25);351-9.

http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Energy_Density.PNG

<http://www.nrel.gov/docs/fy07osti/41541.pdf>

<http://www.legambiente.it>