



Stefania Siracusano^a, Nicola Briguglio^a,
 Fabiola Pantò^a, Giuseppe Monforte^a, Claudio Oldani^b,
 Laila Grahl-Madsen^c, Daniel A. Greenhalgh^d, Rachel Smith^d,
 Ben Green^d, Gunnar Kielmann^e, Alexander Flat^e, Swen Steinigeweg^f,
 Anna Molinari^g, Mette Blom^g, Antonino S. Arico^{a*}

^aCNR-ITAE Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia

^bSolvay Specialty Polymers Italy SpA

^cIRD Fuel Cells A/S, Odense SØ (DK)

^dITM Power PLC, Sheffield (UK)

^eStadtwerke Emden (D)

^fHochschule Emden/Leer (D)

^gUniresearch BV, Delft (NL)

*antoninosalvatore.arico@cnr.it, arico@itae.cnr.it

HPEM2GAS: IDROGENO E POWER TO GAS

Gli elettrolizzatori di nuova generazione dovrebbero fornire un comportamento dinamico per migliorare i servizi di bilanciamento di rete ed integrare le fonti rinnovabili, soggette ad intermittenza. L'obiettivo del progetto HPEM2GAS ha riguardato lo sviluppo di un elettrolizzatore PEM (Polymer Electrolyte Membrane) a basso costo ed ottimizzato attraverso un'innovativa progettazione di componenti e stack e validazione sul campo.

Negli ultimi anni è cresciuto enormemente l'interesse verso le energie rinnovabili per il loro ruolo strategico sia per il futuro sistema energetico che per la lotta ai cambiamenti climatici e al riscaldamento globale [1-3]. Tuttavia, a causa della natura intermittente, è necessaria una soluzione avanzata di immagazzinamento dell'energia. Di conseguenza, vi è la necessità di un sistema dina-

mico di accumulo di energia, economico, scalabile e in grado di assorbire l'energia elettrica eccedente che non può essere immessa in rete. L'idrogeno prodotto dall'elettrolisi dell'acqua può svolgere un ruolo significativo nell'accumulo di energia mediante elettrolizzatori in grado di gestire il profilo di generazione intermittente di energia, tipico delle fonti energetiche rinnovabili.

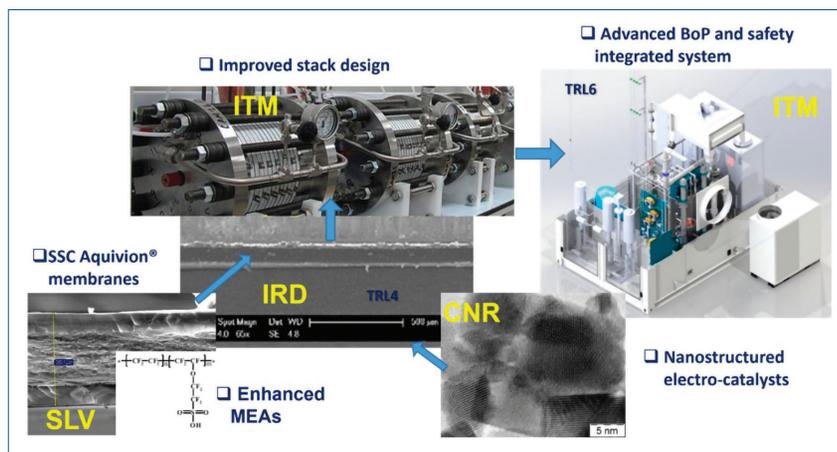


Fig. 1 - Progetto HPEM2GAS: componenti e dispositivi per approccio utilizzato mirato a migliorare le prestazioni di un sistema di elettrolisi PEM (ITM: ITM Power (UK); CNR: CNR-ITAE (IT); IRD: IRD Fuel Cells (DK), SLV: Solvay Specialty Polymers (IT))

L'obiettivo generale del progetto HPEM2GAS è stato quello di sviluppare e validare un elettrolizzatore a membrana polimerica (PEM) a risposta rapida basato su componenti avanzati ed a basso costo con proprietà dinamiche per l'interfaciamento alla rete.

L'attività ha principalmente riguardato l'ottimizzazione del design dello stack e dei suoi componenti, quali, piatti bipolari, membrane Aquivion® ed elettrodi a basso carico di metalli nobili (Fig. 1).

Diverse strategie sono state applicate per ridurre il costo complessivo, al fine di consentire un utilizzo

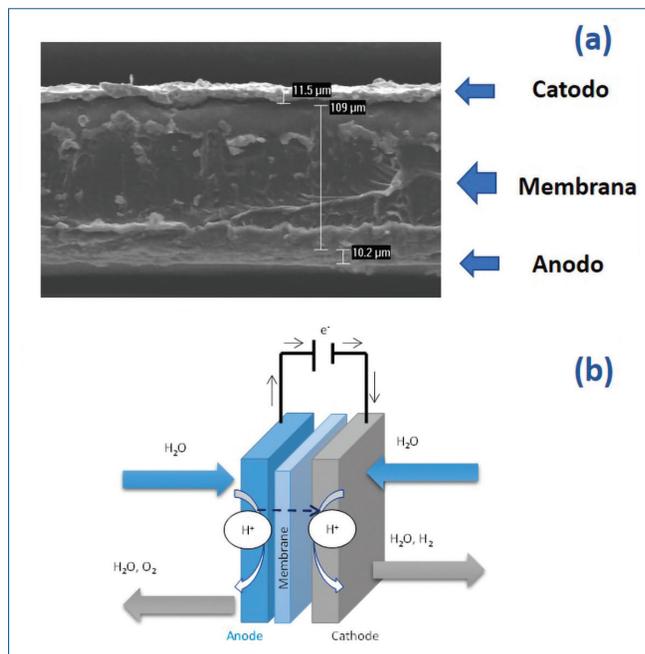


Fig. 2 - a) Immagine al microscopio SEM in sezione dell'assemblato membrana-elettrodi [4]; b) principio di funzionamento cella singola PEM

diffuso della tecnologia. Queste hanno riguardato principalmente un aumento di tre volte della densità di corrente passando da 1 A cm^{-2} a 3 A cm^{-2} (con una conseguente proporzionale riduzione dei costi capitali) pur mantenendo un'efficienza elevata. L'approccio utilizzato è stato quello di ridurre lo spessore della membrana, senza effetti negativi sul *cross-over* dei gas (idrogeno e ossigeno prodotti rispettivamente al catodo e all'anodo della cella), e di ridurre il carico di metalli preziosi attraverso lo sviluppo di elettrocatalizzatori altamente attivi. Tutte queste soluzioni hanno contribuito in modo significativo alla riduzione delle spese in conto capitale (CAPEX) e delle spese operative (OPEX) dell'elettrolizzatore. Le tecnologie sviluppate nel progetto HP2M2GAS hanno riguardato un avanzamento da un TRL4 (tecnologia validata in laboratorio, TRL = Technology Readiness Level) fino ad arrivare ad un TRL6 (tecnologia dimostrata in ambiente industrialmente rilevante), dimostrando un elettrolizzatore PEM da 180 kW in attività *power-to-gas*.

Il progetto è stato sviluppato in più punti, lavorando parallelamente sullo sviluppo della cella, dello stack e del sistema.

In primo luogo si è lavorato sullo sviluppo del MEA (assemblato membrana-elettrodi). I MEA svolgono un ruolo fondamentale nella determinazione delle prestazioni e della stabilità per gli elettrolizzatori PEM. La ricerca in questo settore è stata indirizzata allo sviluppo di strutture appropriate per l'elettrodo e per l'interfaccia catalizzatore-elettrolita. Ciò ha richiesto di studiare una serie di fattori chiave come composizione, morfologia, spessore dell'elettrodo, volume e distribuzione dei pori, bilancio idrofilicità-idrofobicità e carico del catalizzatore. In Fig. 2a viene riportata un'immagine al microscopio SEM della sezione di un MEA sviluppato e validato all'interno del progetto [4].

Il principio di funzionamento di una cella elettrolitica di tipo PEM è riportato in Fig. 2b. Quando si applica una tensione maggiore del valore termoneutrale, legato all'entalpia (ΔH°) di scissione dell'acqua, $E_{th} \sim 1,47 \text{ V}$ a bassa temperatura si osserva la reazione di scissione dell'acqua. In realtà, questa potrebbe osservarsi a potenziali inferiori a 1,47 V ma comunque superiori a 1,23 V (potenziale reversibile, ΔG°), se si fornisce dall'esterno energia termica utile a soddisfare il contenuto entropico della reazione ($T\Delta S^\circ$). La velocità di reazione per la scissione dell'acqua espressa dalla densità di corrente è determinata dal potenziale applicato, dalla tempe-

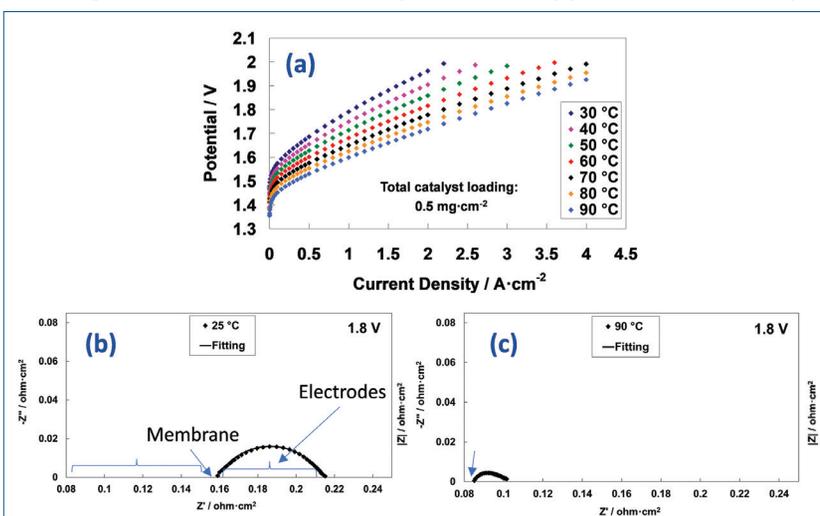


Fig. 3 - a) Curva di polarizzazione a differenti temperature; b) spettroscopia d'impedenza a corrente alternata a 25 °C; c) spettroscopia d'impedenza a corrente alternata a 90 °C

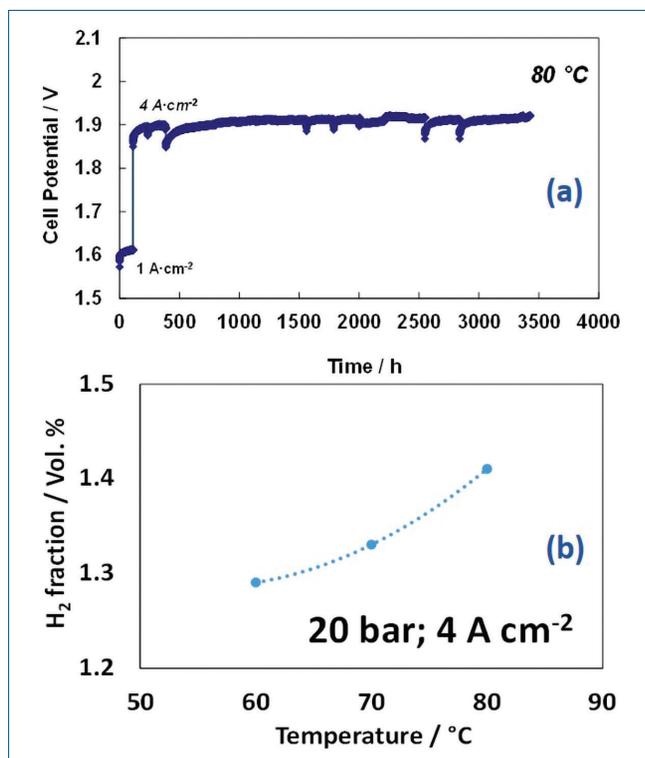


Fig. 4 - a) Test di durata galvanostatica a 80 °C; b) concentrazione di H₂ in O₂ a 4 A cm⁻², 20 bar e a differenti temperature

ratura, dalle caratteristiche degli elettrocatalizzatori (anodo e catodo) e dalla resistenza della membrana. La Fig. 3a riporta le curve di polarizzazione registrate a differenti temperature e a pressione ambiente per una cella PEM, sviluppata all'interno del progetto, contenente bassi carichi di metallo nobile nel catalizzatore (0,5 mg PGM cm⁻²) ed una membrana Aquivion® con il corrispettivo ionomero negli elettrodi [5]. Come previsto, le prestazioni aumentano con l'aumentare della temperatura fornendo maggiore densità di corrente (velocità di produzione dell'idrogeno) allo stesso valore di tensione operativa. A 90 °C, le prestazioni ottenute utilizzando questo MEA risultano pari a 1 A cm⁻² a 1,6 V e 2,8 A cm⁻² a 1,8 V, dimostrando una buona velocità di reazione complessiva. Per la stessa cella sono riportati gli spettri di impedenza Nyquist registrati a 1,8 V, alle temperature di 25° e 90 °C (Fig. 3b,c) [6]. I diagrammi di Nyquist mostrano chiaramente come la resistenza in serie, dovuta principalmente al contributo della membrana, è prevalente rispetto alla resistenza di polarizzazione alle due diverse temperature. Il ruolo della membrana,

infatti, risulta dominante (>80%) a maggiore densità di corrente e alle alte temperature. In generale la resistenza di polarizzazione (differenza tra intercetta ad alta e bassa frequenza) diminuisce più di tre volte, da 0,06 a 0,015 Ohm cm², passando da 25 °C a 90 °C mentre la resistenza serie, per le stesse curve, è ridotta alla metà da 0,16 a 0,08 Ohm cm². Pertanto, la resistenza di polarizzazione risente maggiormente dell'aumento della temperatura in termini di variazione relativa, mentre la resistenza dovuta alla membrana, essendo dominante, è maggiormente influenzata dalla temperatura. All'interno del progetto è stata anche valutata la stabilità dei MEA mediante prove galvanostatiche per 3500 ore a 80 °C. In Fig. 4a è riportata una curva di stabilità in cui si è lavorato a densità di corrente costante di 1 A cm⁻² (~100 h) e successivamente di 4 A cm⁻² (~3400 h). L'aumento della densità di corrente da 1 A cm⁻² a 4 A cm⁻² oltre a causare un aumento della tensione di cella ha anche causato un aumento delle perdite reversibili dovute a problemi di trasferimento di massa. La velocità di degradazione è risultata essere pari a 8 μV/h a 4 A cm⁻² (escludendo le prime 200 ore di condizionamento). Tale valore risulta influenzato da problemi relativi al ricircolo dell'acqua o alle procedure di arresto e avvio talvolta correlate alla manutenzione del laboratorio, che si possono verificare durante migliaia di ore (3500 h) di funzionamento [7, 8]. Nell'ambito del progetto sono stati condotti studi sulle membrane Aquivion®, ad elevata conduttività protonica (>100 mS cm⁻¹) e resistenza meccanica, in particolare sulla permeazione dei gas. Una diminuzione dello spessore dell'elettrolita polimerico, infatti, può permettere di ridurre la resistenza della cella ma allo stesso tempo potrebbe aumentare la permeazione del gas dal compartimento dell'idrogeno a quello dell'ossigeno, specialmente lavorando a pressione differenziale. Un aumento della concentrazione di idrogeno nell'ossigeno può causare rilevanti problemi di sicurezza, essendo il limite di infiammabilità di H₂ in O₂ del 4% vol. a temperatura e pressione ambiente. Nell'ambito del progetto sono stati condotti studi su membrane da 90 μm lavorando a pressioni differenziali e differenti temperature. La Fig. 4b riporta la variazione della concentrazione di H₂ nel flusso di O₂ nell'intervallo di temperatura 60-80 °C e a 4 A cm⁻² con una pressione differen-

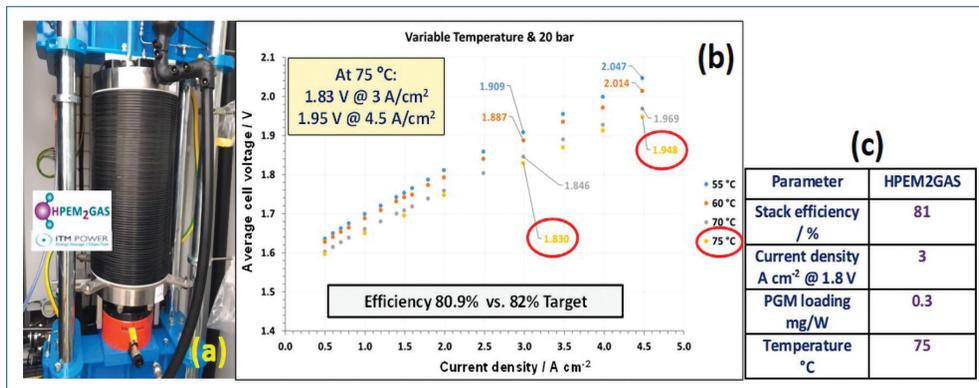


Fig. 5 - a) Stack sviluppato; b) performance a 75 °C e a 20 bar; c) parametri di progetto

ziale di 20 bar. Come si osserva le concentrazioni di H₂ nell'O₂ risultano nettamente inferiori al limite di infiammabilità a tutte le temperature.

MEA comprendenti diversi carichi di catalizzatore, diverse membrane ed i corrispondenti ionomeri nell'elettrodo sono stati investigati in cella singola sia in condizioni stazionarie che in condizioni dinamiche. Il MEA selezionato includeva catalizzatori sviluppati al CNR ITAE (Pt/C al catodo ed IrRuOx all'anodo) e membrana Aquivion® prodotta da Solvay. Tale combinazione è stata selezionata per il test nello stack, sviluppato da ITM Power, con area attiva di 415 cm² per cella e 75 celle in serie nel sistema dimostrativo finale (Fig. 5).

Uno degli obiettivi principali del progetto HPEM-2GAS ha riguardato la progettazione, lo sviluppo e la costruzione di un prototipo compatto di stack di elettrolizzatore PEM a compressione idraulica con piatti bipolari *flow field free* (Fig. 5).

Per lo stack finale la tensione media della cella era pari a 1,83 V a 3 A cm⁻² e di 1,95 V a 4,5 A cm⁻² a 75 °C (Fig. 5 a-c). Durante il test in condizioni stazionarie (per oltre 1.000 h) dello stack è stata osservata una degradazione <5 μV/h comparabile o migliore rispetto allo stato dell'arte.

La temperatura operativa del sistema dimostrativo è stata impostata a 55-60 °C circa per migliorare ulteriormente la stabilità. Il sistema è stato sottoposto a test di accettazione in fabbrica (ITM) ed è stato quindi trasportato al sito di test per la prova sul campo.

L'obiettivo finale del progetto è stato dimostrare la capacità del sistema di elettrolisi PEM avanzato, presso la cittadina di Emden in Germania, per applicazioni power-to-gas. Le attività hanno incluso la produzione di idrogeno per via elettrolitica da una rete elettrica che condivideva un'ampia frazione di energia eolica rinnovabile e l'immissione dell'idrogeno prodotto nella rete gas locale.

L'attività di test sul campo ha richiesto un precedente sviluppo del sito. La stazione di immissione del gas di Stadtwerke Emden (SWE) a Pfälzer-Straße a Emden (Germania) è stata selezionata per l'impianto dimostrativo. L'approvazione specifica per l'iniezione di gas idrogeno direttamente nella rete del gas naturale è stata concessa dall'autorità Technischer Überwachungsverein (Associazione di controllo tecnico). Dopo aver completato la fase di costruzione del sito a Emden e il test di accettazione in fabbrica (FAT) dell'elettrolizzatore presso ITM Power, l'impianto di elettrolisi è stato valutato durante l'attività di test sul campo e l'idrogeno generato è stato immesso nella stazione di alimentazione del gas. La pressione dell'idrogeno prodotto dal sistema è stata ridotta da 20 bar a 10 bar, poiché la

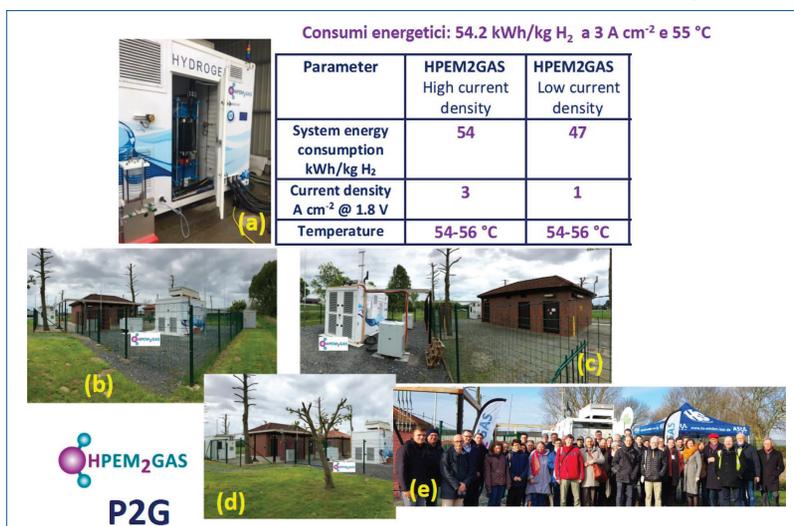
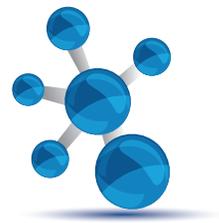


Fig. 6 - a-d) Foto rappresentative del sito dimostrativo del sistema di elettrolisi a Emden in Germania; e) partecipanti al progetto ed invitati all'evento finale del 12 febbraio 2019



rete del gas di SWE funzionava a 8,5 bar. L'idrogeno è stato immesso in un miscelatore per miscelare il volume di alimentazione con il gas naturale. La rete elettrica di SWE, che di solito condivide un'elevata frazione di energia rinnovabile, è stata utilizzata per l'approvvigionamento elettrico richiesto e un trasformatore ha garantito la bassa tensione per il funzionamento dell'elettrolizzatore. L'attività di field testing è stata svolta con l'obiettivo di valutare il processo power-to-gas come mezzo per immagazzinare il surplus di energia rinnovabile e per fornire il servizio di bilanciamento della rete. È stato dimostrato il processo di power-to-gas per il nuovo sistema di elettrolisi e sono state acquisite conoscenze significative sul funzionamento di questo tipo di elettrolizzatore avanzato ad alta densità di corrente. Il 12 febbraio 2019 si è svolto a Emden, in Germania, il workshop finale del progetto HPEM2GAS che ha coinvolto più di 50 partecipanti con una visita al sito dimostrativo (Fig. 6).

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano l'FCH JU/CLEAN HYDROGEN JU per il supporto attraverso il progetto HPEM2GAS. Questo progetto è stato finanziato dalla Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking nell'ambito del grant agreement No. 700008.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.G. Olabi, M.A. Abdelkareem, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, **158**, 112111.
- [2] Y. Yang, K. Javanroodi, V.M. Nik, *Energies*, 2022, **15**(1), 302.
- [3] A. Pani, S.S. Shirkole, A.S. Mujumdar, *Drying Technology*, 2022, **1**.
- [4] S. Siracusano, S. Trocino et al., *Journal of Power Sources*, 2020, **468**, 228390.
- [5] S. Siracusano, V. Baglio, et al., *Applied Energy*, 2017, **192**, 477.
- [6] S. Siracusano, S. Trocino et al., *Materials*, 2018, **11**, 1368.
- [7] F. Pantò, S. Siracusano et al., *Appl. Energy*, 2020, **279**, 115809.
- [8] S. Siracusano, N. Hodnik et al., *Nano Energy*, 2017, **40**, 618.

HPEM2GAS: Hydrogen and Power to Gas

Next generation electrolyzers must provide dynamic behaviour to improve grid-balancing services and thus integrate with the grid the intermittent renewable energy sources. The HPEM-2GAS project developed a low-cost optimised PEM electrolyser for grid management through both stack and balance of plant innovations.