



Ricerca di Sistema elettrico

Selezione di catalizzatori elettrodi per elettrolizzatori con membrana a scambio anionico

Alfonso Pozio, Francesco Bozza, Nicola Lisi, Livia Della Seta

Selezione di catalizzatori elettrodi per elettrolizzatori con membrana a scambio anionico

Alfonso Pozio, Francesco Bozza, Nicola Lisi, Livia Della Seta

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: Power to gas

Linea di attività: Selezione di catalizzatori elettrodi per elettrolizzatori con membrana a scambio anionico

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Luca Turchetti ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	7
2.1 MATERIALI.....	7
2.2 ANALISI DELLA SUPERFICIE.....	7
2.3 MISURE ELETTROCHIMICHE.....	7
3 RISULTATI.....	9
3.1 EFFETTO DELL'ELETTROLITA.....	9
3.2 ANODO DI NICHEL CON CO ELETTODEPOSITATO.....	10
3.3 EFFETTO DELL'ELETTRODEPOSIZIONE.....	11
4 CONCLUSIONI.....	17
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	17

Sommario

Le nuove applicazioni dell'elettrolisi dell'acqua (liquida) nel campo del Power-to-Gas impongono sfide tecnologiche ancora irrisolte, quali la riduzione dei costi, il miglioramento della robustezza e durabilità, la possibilità di lavorare a pressioni elevate, ecc. Tutte sfide che possono essere facilmente raccolte dagli elettrolizzatori alcalini con membrana a scambio anionico (AEM). Tali elettrolizzatori possono competere in termini di performance e robustezza con gli attuali elettrolizzatori PEM, a fronte di una riduzione del costo dello stack pari a circa l'85%.

In questo ambito, la presente LA si focalizza sullo sviluppo di elettro-catalizzatori PGM-free per la reazione di produzione di idrogeno in condizioni alcaline. L'obiettivo è quello di selezionare catalizzatori idonei, sia per il lato anodico che per il lato catodico, ottimizzandone l'attività, la stabilità la conducibilità ed il carico. Nello specifico i catalizzatori selezionati dovranno:

- essere intrinsecamente attivi sia per l'evoluzione dell'idrogeno che per la reazione di evoluzione dell'ossigeno.
- mostrare un'elevata area superficiale con un'alta densità di siti di reazione, permettendo così di ridurre lo spessore degli elettrodi.
- essere adatti per l'integrazione con le membrane di scambio anionico attraverso il meccanismo del CCS (substrati rivestiti con catalizzatori).
- evitare metalli del gruppo del platino come Pt, Pd, Rh, Ru, Os e Ir, per ridurre i costi e garantire la sicurezza dell'approvvigionamento su larga scala.
- avere una morfologia idonea, adeguatamente idrofila ed altamente porosa per la bagnabilità della superficie di catalizzatore attivo ed un efficiente trasporto di massa nella fase liquida.

I materiali selezionati saranno basati su metalli di transizione (ad esempio Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Mo) in forma di metallo o ossido, nanostrutturati e combinati con supporti catalitici conduttivi (carbonio e ossidi metallici).

In questo lavoro, sono state studiate le prestazioni di anodi a base di nichel in una cella di elettrolisi a membrana alcalina. In particolare, è stato valutato l'effetto della presenza di una quantità molto bassa di cobalto elettro-depositato su un elettrodo di Ni poroso direttamente interfacciato con una membrana anionica commerciale. La struttura Ni-Co modificata è stata studiata da XRD, SEM, EDS e XPS e ha mostrato caratteristiche diverse rispetto alla struttura Ni iniziale con un rapporto superficiale di Co uguale a Ni. L'attività catalitica per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER) all'interfaccia elettrodo/membrana è aumentata considerevolmente rispetto al nichel puro e ha raggiunto lo stesso livello di un elettrodo di riferimento Ni/Pt. Riteniamo che questa metodologia, se ulteriormente ottimizzata, potrebbe aprire un nuovo modo di attuare un drogaggio efficace dell'anodo di nichel in grado di lavorare con elettrolizzatori a membrana alcalina.

1 Introduzione

L'elettrolisi dell'acqua è il metodo più efficiente per produrre idrogeno di elevata purezza, da utilizzare come combustibile nei motori o nelle celle a combustibile, senza effetti di inquinamento [1]. L'elettrolizzatore può essere alimentato da sistemi continui o intermittenti (off-peak nucleare o idroelettrico, fotovoltaico, eolico, ecc.) incrementando così la politica del power to gas. [2-4].

Sono attualmente disponibili due tecnologie principali per l'elettrolisi dell'acqua a bassa temperatura: l'elettrolisi dell'acqua alcalina con elettrolita liquido e l'elettrolisi dell'acqua con membrana a scambio protonico (PEM) [5]. Nell'elettrolisi dell'acqua alcalina con elettrolita liquido, i metalli non preziosi possono essere usati come elettrocatalizzatori per le reazioni di evoluzione dell'idrogeno (HER) e dell'ossigeno (OER) [6].

Essendo tra le tecnologie meno costose per l'elettrolisi dell'acqua, l'elettrolisi con elettrolita liquido alcalino è stata ampiamente sfruttata per diversi decenni nella produzione di idrogeno su larga scala. Tuttavia in questo tipo di elettrolizzatori, specialmente ad alta concentrazione, l'elettrolito liquido alcalino (KOH) può assorbire l'anidride carbonica dall'aria formando specie insolubili come K_2CO_3 che può precipitare all'interno degli elettrodi porosi sui catalizzatori e bloccare il trasporto di prodotti e reagenti, rapidamente riducendo le prestazioni dell'elettrolizzatore. Gli elettrolizzatori liquidi alcalini sono anche elaborati nella fase di avvio/arresto e la loro produzione di gas non può essere aumentata rapidamente in quanto la pressione sui lati anodici e catodici della cella deve essere continuamente bilanciata per evitare che il gas attraversi il separatore poroso all'interno della cella di elettrolisi [7]. Al fine di superare questi limiti, gli elettrolizzatori a membrana alcalina potrebbero offrire diversi vantaggi rispetto ai tradizionali sistemi basati su elettroliti liquidi alcalini, tra cui una maggiore efficienza energetica, un maggiore tasso di produzione di idrogeno e un design più compatto [8] tutti derivati dalla presenza della membrana a stato solido, in contrasto con dispositivi basati su elettrolita liquido libero e un separatore poroso [9].

Tuttavia, uno dei problemi di questa tecnologia è la maggiore richiesta di energia dovuta all'alta tensione delle celle. In un elettrolizzatore, la tensione di cella e l'efficienza energetica dipendono principalmente dalla sovratensione anodica [10] poiché quest'ultima è cineticamente più ostacolata rispetto all'evoluzione catodica dell'idrogeno. Per questo motivo è necessaria l'attivazione dell'anodo per ridurre la sovratensione (OER). Tradizionalmente, il materiale anodico per i sistemi ad elettrolizzatore alcalino può essere costituito da ossidi metallici che contengono metalli di transizione non preziosi come Fe, Ni, Co [11, 12]. Il nichel, il nichel ferroso o il ferro/acciaio nichelati sono considerati materiali validi come anodi a causa del loro basso costo e della buona attività elettrocatalitica [2, 13]. Inoltre, questi materiali mostrano una buona resistenza alla corrosione in un ambiente alcalino.

In passato, al fine di migliorare l'attività catalitica per OER, le strategie erano focalizzate verso i) la crescita dell'area effettiva dell'elettrodo e ii) l'aumento delle prestazioni elettrocatalitiche. Questi due obiettivi sono stati raggiunti mescolando altri elementi metallici o non metallici con il materiale attivo. Tuttavia, nel caso degli elettrolizzatori a membrana alcalina, l'attività catalitica è strettamente correlata alla realizzazione di un'interfaccia membrana/elettrodo ottimale [14]. In generale, la procedura di preparazione segue quella già utilizzata per gli elettrolizzatori a membrana polimerica in cui lo strato catalitico (CL) viene depositato su un opportuno elettrodo a diffusione gassosa (GDE) aggiungendo nella sua formulazione il caratteristico ionomero della membrana polimerica [15]. In questo modo l'interfaccia elettrodo/membrana consente di ottenere elevate densità di corrente. Esiste un'ampia letteratura sugli anodi a base di nichel per

elettrolizzatori convenzionali [2,11,16], mentre quello sugli elettrolizzatori a membrana alcalina è molto scarso [17]. Pertanto, è necessario valutare i processi convenzionali di preparazione degli elettrodi in funzione del loro uso negli elettrolizzatori a membrana alcalina. Tra le numerose formulazioni di catalizzatori anodici per OER, le leghe Ni-Co sono considerate una delle più promettenti, in termini di stabilità e prestazioni elettrochimiche [2,18]. I rivestimenti contenenti cobalto sono noti per essere sia cineticamente che termodinamicamente adatti per OER, poiché l'ossido di $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ subisce una facile ossidazione/riduzione a potenziali non troppo distanti dal potenziale di equilibrio dell'ossigeno, che favorisce l'evoluzione anodica dell' O_2 [10]. La presenza di cobalto in queste leghe può essere molto bassa e agisce stabilizzando la struttura di $\beta\text{-NiOOH}$ che si forma sulla superficie del metallo in un ambiente alcalino [2] evitando la perdita di attività catalitica durante l'elettrolisi. Un'altra strategia recentemente adottata consiste nel rivestire il nichel con metalli nobili, tuttavia ciò porta ad un aumento del costo del materiale. Di recente Qiu et al. ha proposto materiali anodici Ni-Pt con prestazioni elettrochimiche superiori al nichel per OER in mezzi alcalini [19]. Tuttavia, il costo del platino rende difficile il loro utilizzo. Più semplicemente, l'elettro-deposizione di cobalto su nichel è una tecnica interessante perché consente di ottenere superfici molto attive con depositi aderenti. Inoltre è facile da realizzare e scalabile a livello industriale. In prospettiva, l'attivazione elettrochimica in situ [20] durante il funzionamento dell'elettrolizzatore potrebbe essere più economica e particolarmente adatta agli elettrolizzatori che lavorano in condizioni intermittenti.

In questo lavoro, abbiamo depositato elettricamente minuscole quantità di cobalto su anodi Ni per AME, utilizzando un metodo già testato in passato su elettrodi TiO_2 per fotoelettrolisi [21]. Abbiamo evidenziato il fatto che la struttura Ni-cobalto mostra caratteristiche diverse rispetto alla struttura di partenza. L'attività catalitica per l'OER è aumentata notevolmente rispetto all'elettrodo Ni originale. Inoltre, abbiamo anche confrontato questi risultati con quelli ottenuti su un elettrodo di riferimento costituito da nichel rivestito con platino elettro-depositato raggiungendo lo stesso livello. È stato eseguito un test di elettrolisi per 100 ore confrontando Ni-Co con anodi Ni e Ni/Pt. Riteniamo che questa metodologia, se ottimizzata e approfondita, potrebbe aprire una nuova strada per un migliore e più efficace drogaggio dell'anodo di nichel.

2 Descrizione delle attività svolte

2.1 Materiali

Un piccolo disco di nichel commerciale (Bekaert) è stato usato sia come riferimento che come substrato per il drogaggio del cobalto e l'elettrodeposizione del platino. Il campione circolare aveva un diametro di 16 mm con uno spessore di 0,22 mm, una porosità dell'85% ed era disposto in modo da mostrare un'area circolare attiva di 2 cm². I tre campioni sono stati lavati in alcool etilico, essiccati e pesati. Uno dei campioni è stato quindi drogato con cobalto per ottenere un elettrodo Ni-Co modificato. L'elettrodo è stato posto in una soluzione KOH 2,5 M contenente Co(NO₃)₂·6H₂O (Carlo Erba) corrispondente a 20 ppm di cobalto ed è stato anodizzato a 1 mA cm⁻² per 18 h utilizzando un contro elettrodo di Pt. Dopo l'anodizzazione, il campione è stato lavato in acqua distillata, essiccato e nuovamente pesato. Gli altri due campioni sono stati usati come riferimento: il secondo era un disco di nichel solo lavato ed asciugato e il terzo era un disco di nichel catalizzato con platino mediante una deposizione galvanostatica a impulsi multipli come descritto in letteratura [22] con un carico finale teorico di 0,75 mg cm⁻².

Questi elettrodi sono stati applicati come anodi in una piccola cella di elettrolisi alcalina, con un catodo costituito dallo stesso disco di nichel come descritto sopra e una membrana anionica commerciale Fumasep FAA-3PK-130 come sistema di separazione di elettroliti e gas.

2.2 Analisi della superficie

La morfologia dei campioni così come quelli sottoposti a doping ed elettro-deposizione è stata studiata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). Tutte le micrografie sono state acquisite su un Tescan Vega3 SEM accoppiato con un elemento EDAX. Inoltre, sono state eseguite analisi di composizione della superficie con un EDX Shimadzu 720. La struttura dell'elettrodo è stata studiata con un diffrattometro Rigaku Smart Lab. I diffrattogrammi sono stati ottenuti usando una radiazione Cu K α da una sorgente di anodo rotante operante a 30 kV e 15 mA. I campioni sono stati scansionati a 0,02° s⁻¹ nella modalità di scansione continua nell'intervallo 2 θ 20°-120°. Al fine di valutare la composizione dell'ossido metallico, sono state eseguite misurazioni XPS dei campioni sullo spettrometro ESCALAB MKII VG, dotato di una sorgente di raggi X a doppio anodo (Mg, Al), in alto vuoto di 1,0x10⁻⁹ mbar .

2.3 Misure elettrochimiche

Per valutare le prestazioni degli anodi è stata progettata una cella di elettrolisi. La cella (Fig. 1) è realizzata in acciaio per la piastra di supporto del catodo e in titanio per l'anodo. Quest'ultimo è inserito in un serbatoio di passaggio della soluzione in plexiglas. Sul lato anodico, viene fatta circolare acqua distillata o una soluzione KOH, contenuta in un serbatoio in polietilene da 500 ml utilizzando una pompa dosatrice, mod. KMS, in Teflon con un flusso di 100 ml min⁻¹. L'uscita del lato catodico può essere collegata a un sistema volumetrico per la misurazione dell'idrogeno prodotto.

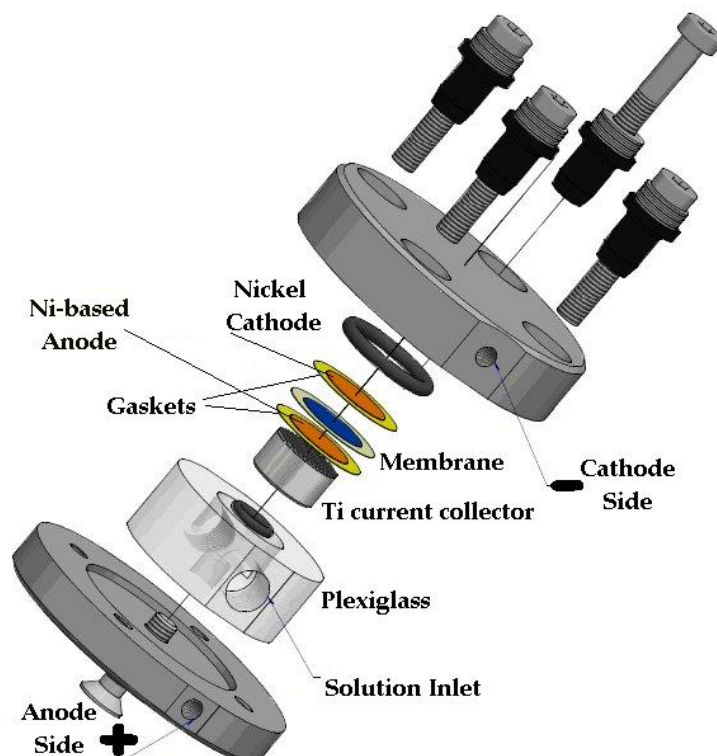


Figura 1. Setup cella elettrolisi per la caratterizzazione di anodi Ni, Ni-Co e Ni-Pt.

I test elettrochimici sono stati effettuati con la singola cella sopra descritta. La cella era collegata a un potenziostato/galvanostato Solartron Mod. 1287 e un analizzatore di risposta in frequenza un Solartron Mod. 1260, entrambi interfacciati con una scheda GPIB a un personal computer. Sono state eseguite misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), nella gamma di frequenze 20 kHz-1 Hz, a potenziale di circuito aperto (OCP), l'ampiezza del segnale CA è sempre di 10 mVpp. La polarizzazione galvanica è stata eseguita nella stessa configurazione di cella delle misurazioni EIS. Le curve caratteristiche E vs. i sono state anche registrate sulla cella a temperatura ambiente (298 K) nell'intervallo di corrente 0-350 mA cm⁻². I grafici della tensione della cella rispetto al tempo sono stati registrati continuamente e gli spettri di impedenza sono stati periodicamente acquisiti all'OCP.

3 Risultati

3.1 Effetto dell'elettrolita

La resistenza specifica superficiale (ASR) degli elettrolizzatori con membrana commerciale Fumasep FAA-3PK-130 usando anodo e catodo Ni, è stata determinata circolando all'anodo acqua distillata, KOH 0,5 M KOH e 1 M e misurando lo spettro di impedenza elettrochimica (EIS) nella cella di 2 cm² descritta.

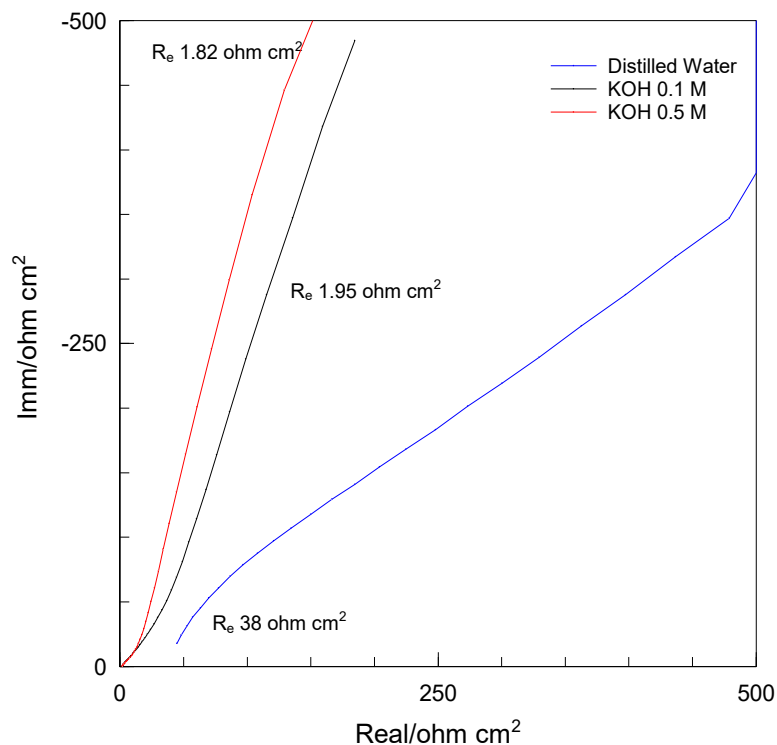


Figura 2. Diagramma di Nyquist ad OCV per cella elettrolisi (2 cm²) alimentata con acqua distillata, KOH 0.1 e 0.5 M.

La Fig. 2 mostra gli spettri di impedenza per i tre casi. L'ASR è stato ottenuto dalla relazione:

$$ASR = R_{HF} \times 2(cm^2) \quad (1)$$

Dove l' R_{HF} è l'intercetta alle alte frequenze della parte reale dell'impedenza. I risultati hanno evidenziato che la cella alimentata con acqua distillata aveva un ASR circa 20 maggiore rispetto a quella alimentata con KOH. Considerando che, la conducibilità nominale di un FAA-3PK-130 condizionata con KOH dovrebbe essere di circa 5,7 mS cm⁻¹ e il suo spessore è di 120-137 μm, l'ASR calcolato di una membrana dovrebbe essere, in acqua distillata di circa 2,1-2,3 ohm cm². Al contrario, abbiamo misurato una resistenza pari a 38 ohm cm². La riduzione della resistenza in KOH evidenzia che un grande contributo alla resistenza ohmica è dovuto principalmente all'interfaccia elettrodo/membrana. L'uso di acqua distillata negli elettrolizzatori a membrana

anionica implica la necessità di studiare la membrana anionica, al fine di aumentarne la conducibilità intrinseca, o l'elettrodo/membrana di interfaccia al fine di ridurre la resistenza ohmica dovuta all'interfaccia. La differenza tra la soluzione KOH da 0,1 e 0,5 M era solo di 0,13 ohm cm², ma come mostrato nella figura 3 è sufficiente produrre un aumento delle prestazioni delle cellule. Va notato che la concentrazione di KOH non influisce solo sulla conducibilità dell'elettrolita, ma anche sulla concentrazione di OH⁻, che è cruciale per l'elettrolisi dell'acqua. D'altra parte, l'intervallo di stabilità del pH per questa membrana commerciale è specificato nell'intervallo 1-12. Quindi l'uso di un elettrolita come KOH 0,5 M potrebbe compromettere la stabilità a lungo termine della cella.

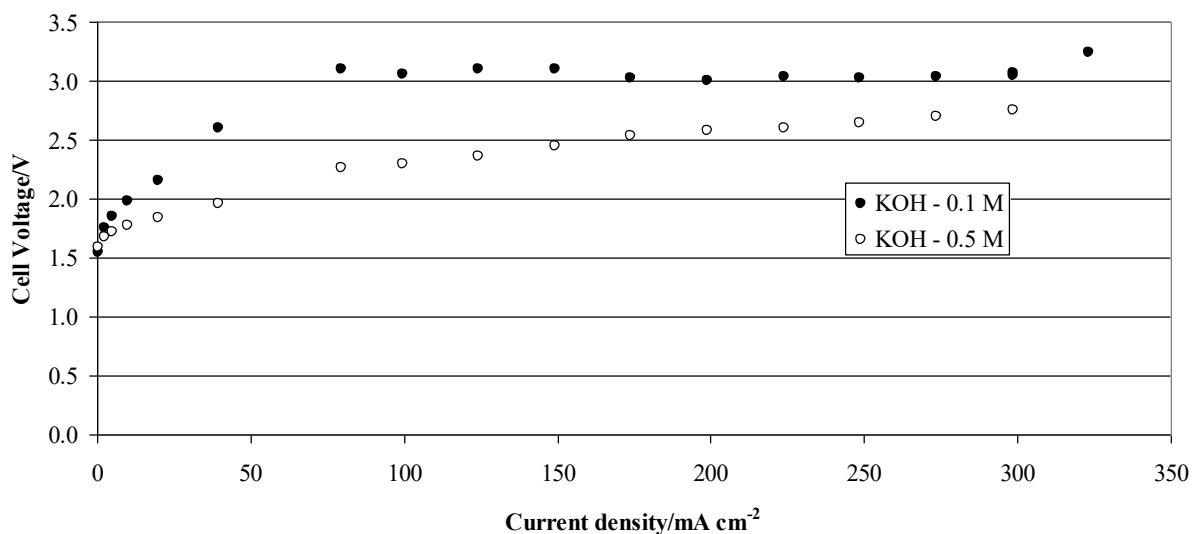


Figura 3. Tensione vs densità corrente per cella con anodo Ni e catodo alimentata con KOH 0,1 e 0,5 M sul lato anodo a 100 ml min⁻¹. Temperatura 25 ° C.

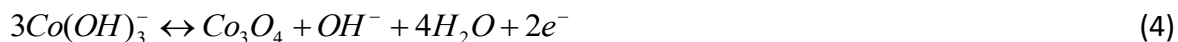
3.2 Anodo di Nichel con Co elettodepositato

La deposizione di cobalto sul nichel si basa su studi precedenti che hanno dimostrato che l'attivazione in situ di anodi Ni con ioni Co durante l'elettrolisi dell'acqua in KOH, produce un forte aumento dell'attività elettro-catalitica [21]. Normalmente, in un elettrolita basico, il cobalto precipita come idrossido (pK_{ps}=14,8), tuttavia ad alto pH come in questo caso, si avvantaggia la formazione del complesso Co(OH)₃⁻, con una costante di complessazione β di circa 6.3×10⁻⁵:



Partendo dalla costante di equilibrio di complessazione β dell'Eq 4, possiamo calcolare la concentrazione dello ione Co sotto forma di complesso negativo che è di circa 1,5 ppm. In precedenti lavori è stata verificata una concentrazione di Co di circa 2 ppm mediante assorbimento atomico [21,23].

Questi ioni rilasciati nella soluzione KOH, possono essere utilizzati per la deposizione di Co su anodo Ni. Chiaramente, durante l'elettrolisi la reazione dell'anodo predominante è la reazione dell'evoluzione dell'ossigeno ma gli atomi di Co possono essere elettro-depositati sulla superficie come ossido di cobalto in seguito alla reazione:



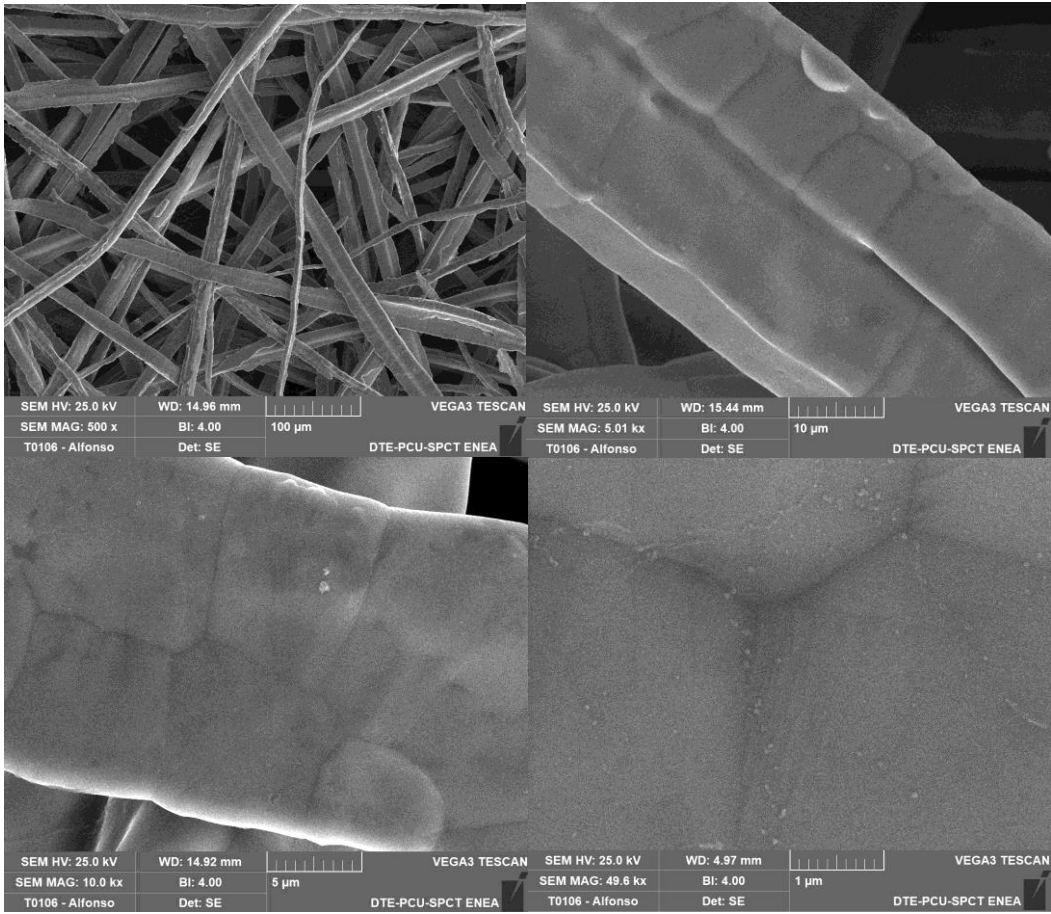
3.3 Effetto dell'elettrodeposizione

La fotografia dei tre anodi a base di nichel è mostrata in Fig. 4. La differente colorazione evidenzia la modifica della superficie elettrodica.

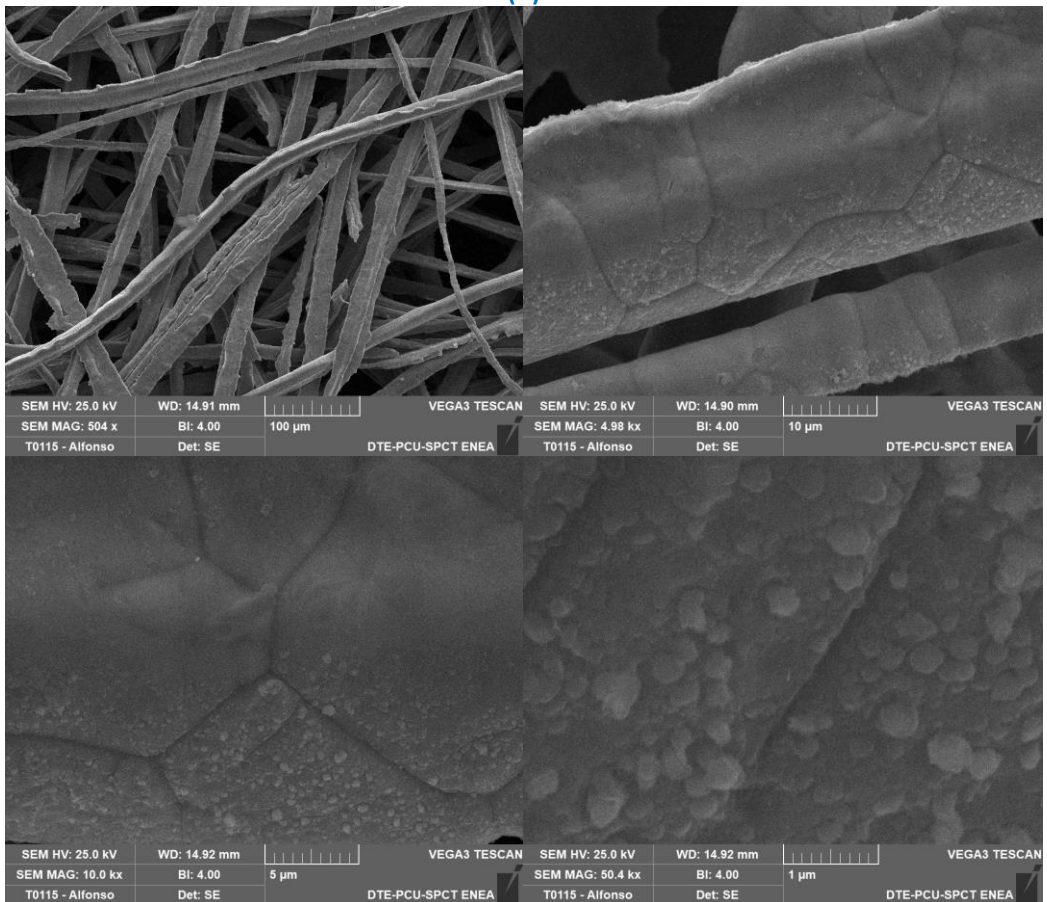


Figura 4. Fotografie degli anodi di Ni (sx), Ni-Co (c) e Ni-Pt anodes (dx).

Le foto SEM degli stessi anodi sono rappresentate in Fig. 5. A basso ingrandimento il confronto tra il materiale di base Ni (A) ed il Ni-Co (B) non evidenzia alcuna differenza macroscopica con. Tutti i filamenti di nichel appaiono simili e si osservano tutte le caratteristiche tipiche del metallo nichelato. Al contrario, le fibre di Ni-Pt (C) sono omogeneamente ricoperte da una struttura densa. A ingrandimento intermedio (5-10 kx) Ni e Ni-Co mostrano tipici cristalliti geometrici di circa 5 μm divisi da bordi di grano. Il campione Ni-Pt mostra che la struttura metallica Ni è all'interno di uno strato di platino con uno spessore di 2-5 μm . Ad alto ingrandimento (50 kx) piccole particelle sferiche appaiono sulla superficie di Ni-Co di circa 0,2-0,5 μm ben distribuite sulla superficie del nichel. Ni-Pt mostra una densa struttura di platino che copre tutta la superficie.



(A)



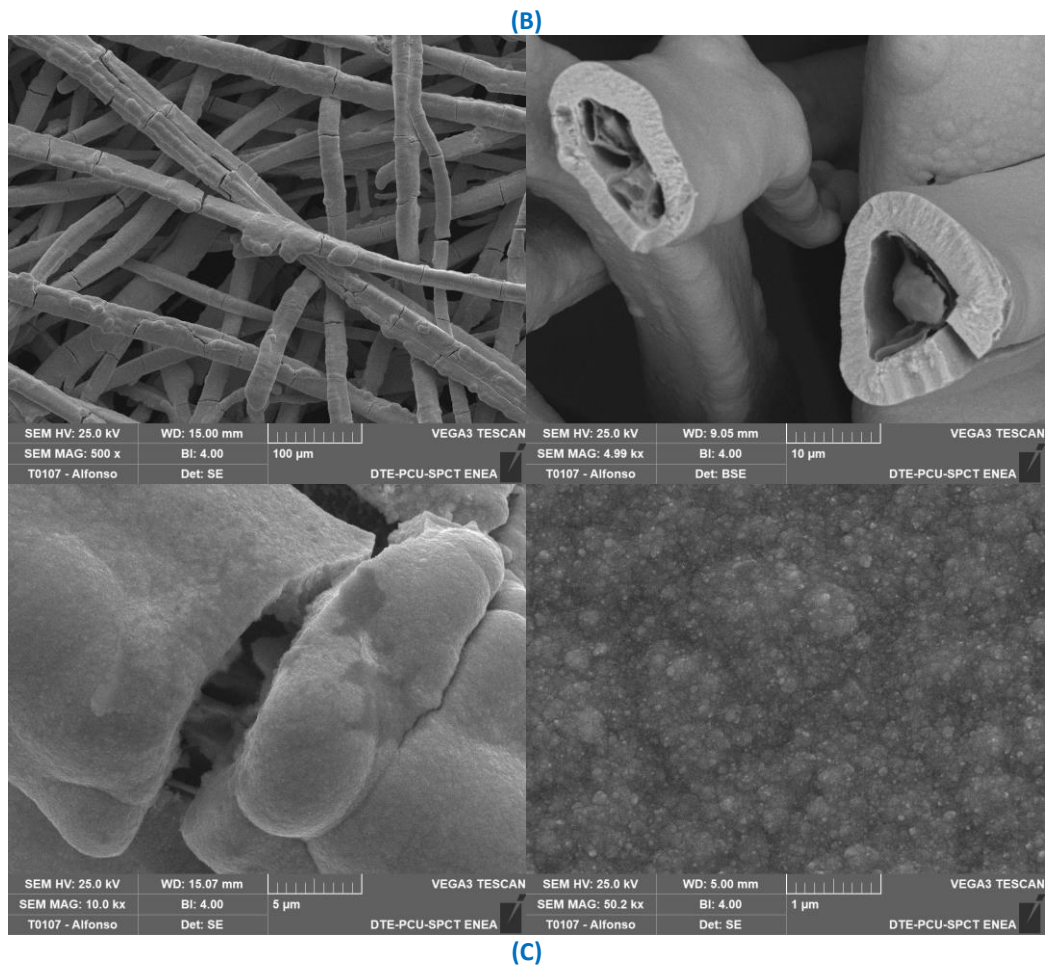


Figura 5. Fotografie SEM di anodi Ni (A), Ni-Co (B) and Ni-Pt (C).

L'analisi XRD (Fig. 6) rivela la composizione in massa di questi tre elettrodi. Ni e Ni-Co hanno lo stesso profilo caratterizzato dalla presenza di picchi di nichel essendo la quantità di Co troppo bassa per essere rilevata. Al contrario, il Ni-Pt mostra chiaramente la presenza di numerosi picchi a causa della deposizione del platino. L'analisi dei picchi per questo elemento rivela che la dimensione media dei cristalliti di platino è 7,6 nm.

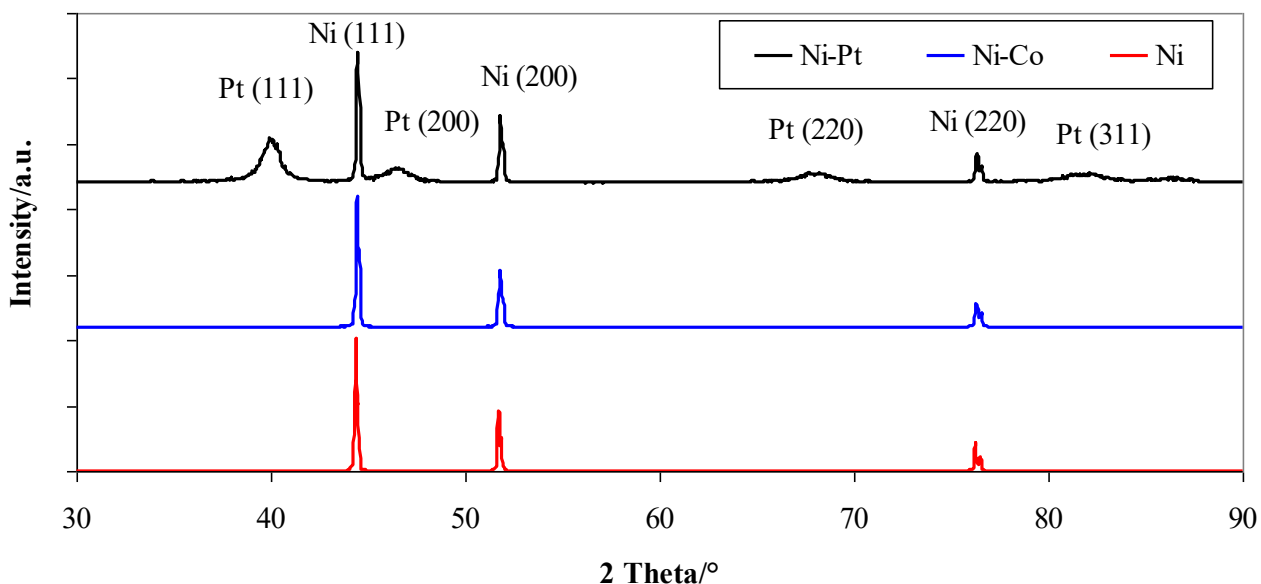


Figura 6. XRD di anodi Ni, Ni-Co e Ni-Pt.

L'analisi EDX fornisce invece la composizione elementare, entro 1 μm dalla superficie, dei tre campioni (Tabella 1). In questo caso, il Co evidenziato nei pittogrammi SEM come depositato sulla superficie del nichel, viene ben rilevato dall'analisi della superficie con una quantità media di circa lo 0,4% in peso. Inoltre, nel Ni-Pt, la quantità di platino supera quella del nichel (62,9% in peso) essendo le fibre di metallo Ni totalmente coperte dal platino, come mostrato dalle foto SEM.

Tabella 1 – Analisi EDX di Ni, Ni-Pt and Ni.

Anode	Ni/wt%	Co/wt%	Pt/wt%	Others/wt%
Ni	99.5	-	-	0.5
Ni-Pt	36.2	-	62.9	0.9
Ni-Co	99.3	0.4	-	0.3

Infine, le caratterizzazioni XPS su Ni e Ni-Co forniscono informazioni precise sulla composizione degli strati superiori sulla superficie dell'elettrodo di nichel. Gli spettri XPS (Fig. 7) di Ni-Co rivelano la presenza di nichel ossidato (NiO) [24] e cobalto [25] con un rapporto atomico tra Co2p e Ni2p vicino a uno (il campione Ni è Ni 33,5 at% O 66,5 at% , Il campione Ni-Co è Ni 16,5 at%, Co 17,5 at% e O 66 at%). In particolare (e anche per i campioni Ni), la superficie Ni è presente nella forma di idrossido (Ni(OH)₂) che può essere dedotta dalla forma della linea di doppietta 2p_{3/2} e da uno spostamento dei picchi O 1s a energie di legame più elevate (532 eV) [25]. Invece, l'ossido di cobalto è presente come Co(III) come indicato dallo spettro 2p (figura 7, curva a destra). Da questi spettri non è possibile determinare se Co sia nella forma Co₃O₄ o nella fase NiCo₂O₄ di spinello misto. La presenza di una grande frazione di Ni(OH)₂ e di acqua adsorbita ostacola l'uso del picco di O 1s per ulteriori indagini [26].

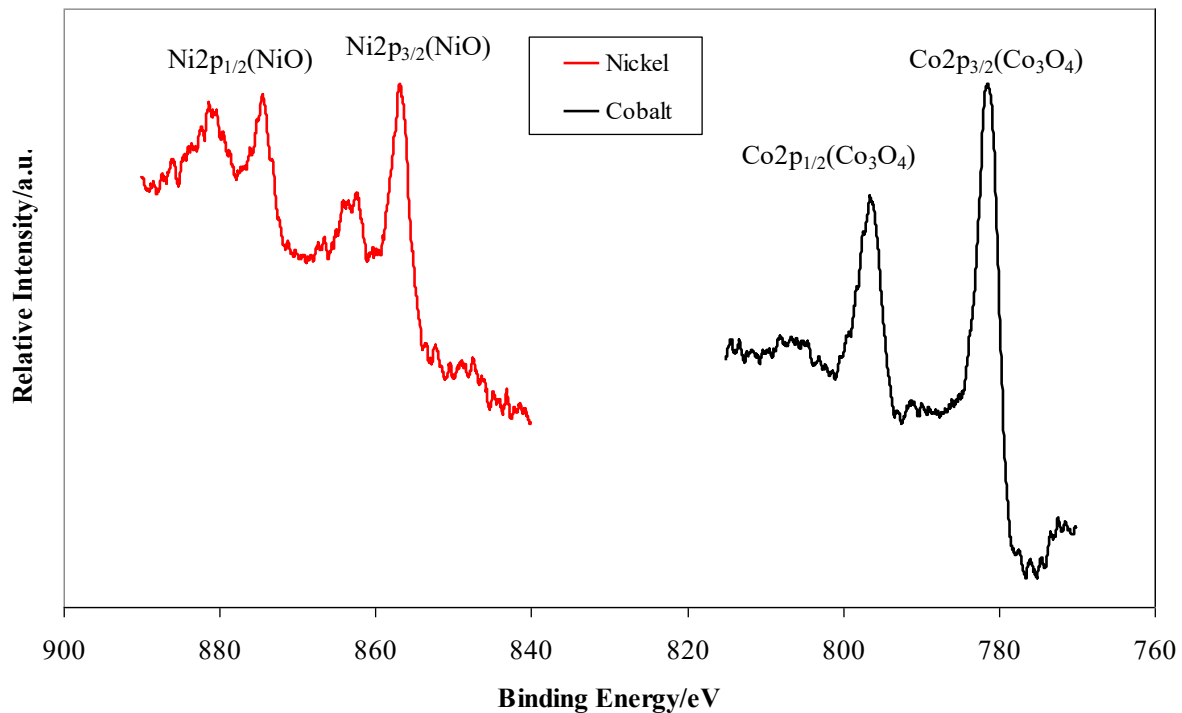


Figura 7. Spettro XPS dell'anodo Ni-Co

Riassumendo i risultati possiamo osservare che la deposizione di cobalto si verifica solo sugli strati superiori dell'elettrodo di nichel e in una forma di ossido. Nell'elettrodo, le particelle sferiche di ossido di cobalto sono ben distribuite sulle superfici delle fibre di nichel, ma la struttura delle fibre non cambia, contrariamente al caso della deposizione di platino. La Fig. 8 mostra i risultati della polarizzazione per i tre tipi di anodi, evidenziando un chiaro effetto della deposizione di cobalto in grado di migliorare le prestazioni dell'anodo rispetto a quello a base di nichel fino a quello di un Ni con un elevato carico di platino.

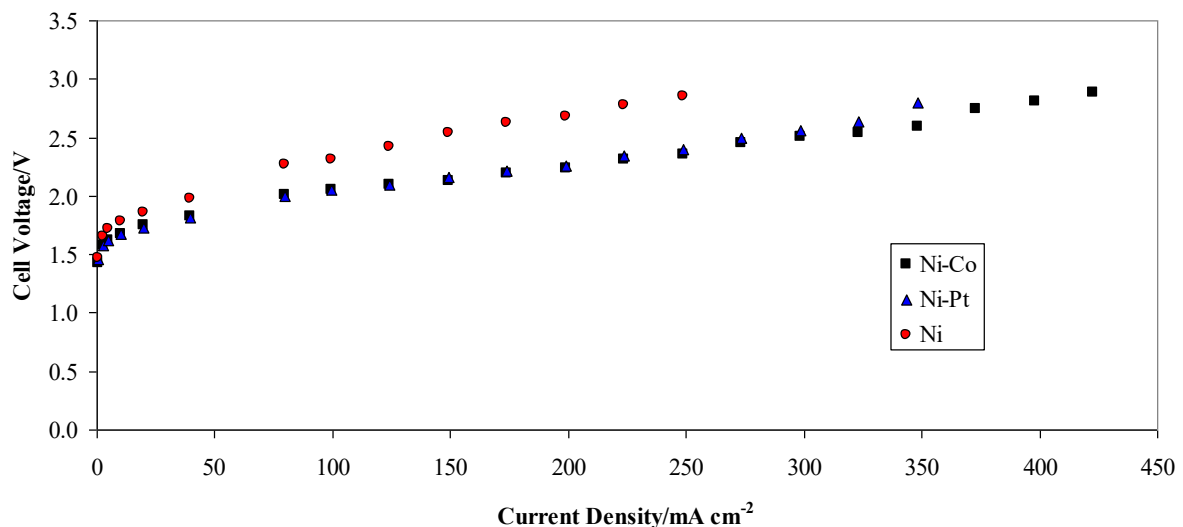


Figura 8. Tensione vs densità di corrente per cella con Ni, Ni-Co e Ni-Pt come anodi e catodo Ni, alimentata con KOH 0,5 M sul lato anodo a 100 ml min⁻¹. Temperatura della cella 25 ° C.

La tabella 2 riporta la tensione media della cella a 200 mA cm^{-2} nelle prime 100 h per la cella con tre diversi anodi, evidenziando una stabilità delle prestazioni nel breve tempo per tutti gli elettrodi. L'andamento per la tensione $E_{\text{Ni-Co}} > E_{\text{Ni-Pt}} > E_{\text{Ni}}$ conferma le buone prestazioni per l'anodo modificato con cobalto. Anche l'ASR è stato misurato nel tempo al fine di verificare la stabilità della membrana e la differenza tra gli anodi. Tutte le celle mostrano un andamento costante evidenziando una buona stabilità ma, la cella con l'anodo Ni mostra un ASR elevato. Ciò è chiaramente correlato all'area efficace inferiore per l'anodo Ni rispetto a quella modificata con Co e Pt (vedere la Tabella 2).

Tabella 2 – Tensione cella media e ASR dopo 100 h per cella con Ni, Ni-Co e Ni-Pt come anodi e catodo Ni, alimentata con KOH 0,5 M sul lato anodo a 100 ml min^{-1} a 25° C e $0,2 \text{ A cm}^{-2}$.

Anode	Cell Voltage/V	ASR/ $\Omega \text{ cm}^2$
Ni	2.55 ± 0.02	1.9 ± 0.2
Ni-Co	2.29 ± 0.02	1.3 ± 0.2
Ni-Pt	2.31 ± 0.03	1.4 ± 0.2

4 Conclusioni

In questo rapporto, abbiamo descritto uno studio preliminare sui metodi per aumentare le prestazioni degli elettrolizzatori a membrana anionica. Sono state mostrate tecniche per studiare le prestazioni della membrana anionica e le possibili vie di doping per gli anodi. Queste metodologie mostrano come prima caratteristica positiva il fatto che lo studio della membrana anionica per elettrolizzatori deve essere correlato all'ottimizzazione dell'interfaccia elettrodo/membrana. Nel caso specifico, il drogaggio con Co nell'anodo di nichel migliora notevolmente le proprietà elettro-catalitiche dell'elettrodo per l'OER mantenendolo durante l'elettrolisi. Confrontando i dati XPS con altre tecniche di caratterizzazione, abbiamo scoperto che Co è effettivamente rivestito sui primi strati atomici della superficie, dove ha una percentuale simile a quella di Ni, essendo entrambi ossidati. L'attivazione elettrochimica di anodi con ioni cobalto è quindi un metodo molto economico e sicuro per produrre elettrodi, utilizzando quantità minime di Co migliorando al contempo la loro capacità di lavorare in questo tipo di elettrolizzatore. In futuro sarà valutata, la stabilità operativa e la tolleranza all'anidride carbonica del elettrolizzatore a membrana alcalina al fine di mostrare il suo comportamento rispetto ai normali elettrolizzatori alcalini.

5 Riferimenti bibliografici

1. Wang, M., Wang, Z., Gong, X., Guo, Z. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29 (2014) 573–588.
2. Perez-Alonso, F.J., Adan, C., Rojas, S., Pena, M.A., Fierro, J.L.G. Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for oxygen evolution reaction in alkaline medium. *Int. J. of Hydrogen Energy.* 39 (2014) 5204-5212.
3. Kiaee, M., Infield, D., Cruden, A. Utilisation of alkaline electrolyzers in existing distribution networks to increase the amount of integrated wind capacity. *Journal of Energy Storage.* 16 (2018) 8-20.
4. Allidières, L., Brisse, A., Millet, P., Valentin, S., Zeller, M. Techno-economic modelling of water electrolyzers in the range of several MW to provide grid services while generating hydrogen for different applications: A case study in Spain applied to mobility with FCEVs. *Int. J. of Hydrogen Energy.* 44/20 (2019) 9690-9700.
5. Lourinho, G., Brito, P., Rodrigues, L., *Recent Patents on Engineering.* 10 (2016) 196-207.
6. Guillet, N., Millet, P. *Alkaline Water Electrolysis. Hydrogen Production: By Electrolysis.* Ed. Wiley. 2015, 117-166.
7. Leng, Y., Chen, G., Mendoza, A.J., Tighe, T.B., Hickner, M.A., Wang, C.Y. Solid-State Water Electrolysis with an Alkaline Membrane. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 9054–9057.
8. Liu, Z., Sajjad, S.D., Gao, Y., Yang, H., Kaczur, J.J., Masel R.I. The effect of membrane on an alkaline water electrolyzer. *Int. J. of Hydrogen Energy.* 42 (2017) 29661-29665.
9. Cho, M.K., Park, H.Y., Lee, H.J., Kim, H.J., Lima, A., Hensensmeier, D., Yoo, S.J., Kim, J.Y., Lee, S.Y., Park, H.S., Jang, J.H. Alkaline anion exchange membrane water electrolysis: Effects of electrolyte feed method and electrode binder content. *Journal of Power Sources.* 382 (2018) 22-29.
10. Wendt, H., Hofmann, H., Plzak, V. Materials research and development of electrocatalysts for alkaline water electrolysis. *Materials Chemistry and Physics,* 22 (1989) 21-49.
11. Lyu, F., Wang, Q., Choi, S.M., Yin, Y. Noble-Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Evolution. *Small* 15 (2019) 1804201.

12. Hong, W.T., Risch, M., Stoerzinger, K.A., Grimaud, A., Suntivich, J., Shao-Horn, Y. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis *Energy Environ. Sci.*, 8 (2015) 1404
13. Kjartansdottir, C.K., Nielsen, L.P., Møller, P. Development of durable and efficient electrodes for large-scale alkaline water electrolysis. *Int. J. of Hydrogen Energy*. 38 (2013) 8221-8231.
14. Carmo, M., Doubek, G., Sekol, R.C., Linardi, M., Taylor, A.D. Development and electrochemical studies of membrane electrode assemblies for polymer electrolyte alkaline fuel cells using FAA membrane and ionomer. *Journal of Power Sources* 230 (2013) 169-175.
15. Cho, M.K., Park, H., Lee, H.J., Kim, H., Lim, A., Henkensmeier, D., Yoo, S.J., Kim, J.Y., Lee, S.Y., Park, H.S., Jang, J.H. Alkaline anion exchange membrane water electrolysis: Effects of electrolyte feed method and electrode binder content. *Journal of Power Sources* 382 (2018) 22–29.
16. Hunter, B.M., Gray, H.B., Müller, A.M. Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts. *Chem. Rev.* 116 (2016) 14120–14136.
17. Pavel, C.C., Cecconi, F., Emiliani, C., Santiccioli, S., Scaffidi, A., Catanorchi, S., Comotti, M. Highly Efficient Platinum Group Metal Free Based Membrane-Electrode Assembly for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 1378 –1381.
18. Zhang, Y., Cao, X., Yuan, H., Zhang, W., Zhou, Z. Oxygen evolution reaction on Ni hydroxide electrode containing various content of Co. *Int J Hydrog Energy* 24 (1999) 529-536.
19. Wang, F., Chen, G., Liu, X., Chen, F., Wan, H., Ni, L., Zhang, N., Ma, R., Qiu, G. Advanced Electrocatalytic Performance of Ni-Based Materials for Oxygen Evolution Reaction. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 7 (2019) 341–349.
20. Giorgi, L., Pozio, A., First World Conference on Environmental Catalysis for a better World and Life. 1 (1995) 647-650, Italian Chemical Society, Rome, Italy
21. Pozio, A. Effect of Low Cobalt Loading on TiO₂ Nanotube Arrays for Water-Splitting *International Journal of Electrochemistry*. 904128 (2014) 1-7.
22. Paoletti, C., Cemmi, A., Serra, E., Pozio, A. PEFC electrodes based on carbon black supporting electrocrystallised nanostructured Pt particles. *Int. J. Nanomanufacturing*. 5-1/2 (2010) 179-193.
23. Scaccia, S., Determination of traces of Ni, Co and Fe in Li. *Talanta*. 49 (1999) 467–472.
24. Biesinger, M.C., Payne, B.P., Lau, L.W.M., Gerson, A., Smart, R.S.C. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. *Surf. Interface Anal.* 41 (2009) 324–332.
25. Biesinger M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W.M., Gerson, A., Smart, R.S.C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science* 257 (2011) 2717–2730
26. Petitto, S.C., Langell, M.A. Surface composition and structure of Co₃O₄(110) and the effect of impurity segregation *Vac. Sci. Technol.* A22/4 (2004) 1690-1696