

# **PROCESSO DI ELETTROLISI DELL'ACQUA PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO**

Stato dell'arte ed applicazioni tecnologiche

A. CEMMI, A. POZIO

ENEA - Dipartimento Tecnologie per l'Energia, Fonti Rinnovabili e Risparmio Energetico  
Centro Ricerche Casaccia, Roma

RT/2008/7/TER



ENTE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,  
L'ENERGIA E L'AMBIENTE

# PROCESSO DI ELETTROLISI DELL'ACQUA PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO

Stato dell'arte ed applicazioni tecnologiche

A. GEMMI, A. POZIO

ENEA - Dipartimento Tecnologie per l'Energia, Fonti Rinnovabili e Risparmio Energetico  
Centro Ricerche Casaccia, Roma

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Ente.

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

# **PROCESSO DI ELETTROLISI DELL'ACQUA PER LA PRODUZIONE DI IDROGENO**

Stato dell'arte ed applicazioni tecnologiche

A. CEMMI, A. POZIO

## **Riassunto**

In questo Rapporto tecnico, viene presentato lo stato dell'arte relativo al processo di elettrolisi dell'acqua per la produzione di idrogeno ed alla tecnologia ad esso legata.

L'elettrolisi dell'acqua rappresenta infatti il metodo migliore per ottenere idrogeno di elevata purezza e senza produzione di sostanze inquinanti, anche se al momento attuale solo il 4% dell'idrogeno prodotto nel mondo deriva da tale processo a causa del costo dell'energia elettrica richiesta. In quest'ottica, una interessante prospettiva è rappresentata dall'utilizzo dell'energia elettrica ottenuta da fonti energetiche completamente rinnovabili (eolica, fotovoltaica, solare, idroelettrica, geotermica e nucleare).

Nonostante le buone prestazioni finora raggiunte, gli elettrolizzatori sono tuttora oggetto di ricerca e sviluppo al fine di ottenere una diminuzione degli ingombri, un aumento della produttività e della purezza dei gas, un incremento della durata in esercizio (maggiore resistenza alla corrosione e alla disattivazione), la possibilità di poter lavorare in condizioni di alimentazione intermittente ("off-peak" nucleare, idroelettrico e fotovoltaico).

**Parole chiave:** Produzione di idrogeno, Elettrolisi dell'acqua, Elettrolizzatori.

## **Abstract**

*In this work, water electrolysis process, applied in hydrogen production, is analyzed.*

*In particular, the state of art and the different types of commercial electrolyzers are presented.*

*The process of electrolysis is well-established and the production of large amounts of hydrogen is technically possible, but a real drawback is actually represented by the electricity cost. From this point of view, the use of the electrical energy from renewable sources is a promising route to produce "clean " and cheap hydrogen.*

*To extend further electrolyzers diffusion, a lot of researches are still necessities in order to improve their efficiency and to reduce their costs.*

**Keywords:** Hydrogen production, water electrolysis, electrolyzers.



# INDICE

## 1. - INTRODUZIONE

## 2. - ELETTROLISI DELL' ACQUA

2.1 - Considerazioni generali

2.2 - Aspetti termodinamici

2.3 - Aspetti cinetici

2.4 - Influenza dei parametri operativi

## 3. - ELETTROLIZZATORI

3.1 - Caratteristiche principali

3.2 - Tipologie costruttive

## 4. - ELETTROLIZZATORI COMMERCIALI: STATO DELL'ARTE E MATERIALI IMPIEGATI

4.1 - Elettrolizzatori alcalini tradizionali (EAT)

4.2 - Elettrolizzatori alcalini avanzati (EAHCD)

4.3 - Elettrolizzatori a polimero solido o a membrana (SPE)

4.4 - Elettrolizzatori ad alta temperatura (HTE)

## 5. - CONCLUSIONI

## BIBLIOGRAFIA



## 1. - INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni, a causa della sempre crescente richiesta energetica a livello mondiale, la limitata disponibilità e le difficoltà nel reperimento dei combustibili fossili tradizionali, unite alle ricadute di carattere ambientale, rappresentano alcuni fra i problemi di più urgente risoluzione.

Il mercato dell'energia si sta quindi orientando verso la ricerca di forme di energia alternative e sostenibili, in grado di sostituire parzialmente o totalmente la dipendenza da petrolio e gas naturale.

In quest'ottica, quindi, l'idrogeno rappresenta un'alternativa di notevole interesse non solo per il bassissimo impatto ambientale, l'elevata energia specifica e le possibilità di stoccaggio, trasporto e distribuzione offerte dalle nuove tecnologie, ma specialmente per le sue caratteristiche intrinseche di vettore energetico [1].

L'idrogeno, infatti, non può essere considerato una fonte primaria di energia (in quanto non è reperibile direttamente in natura allo stato puro), bensì va inteso come un mezzo per accumularla e utilizzarla a distanza di tempo, nel momento in cui viene richiesta, cioè come un vero e proprio portatore di energia [2].

E' chiaro perciò che per disporre di una qualsiasi quantità di idrogeno è necessario produrla a partire da altri composti spendendo energia, che deve quindi essere disponibile da una fonte a monte del processo di produzione e che spesso è la causa principale del costo notevolmente elevato del prodotto finale.

La produzione si può distinguere, in base alla provenienza di tale energia, in produzione da vettori energetici primari o secondari.

Attualmente al primo gruppo appartengono i processi che prevedono il trattamento di combustibili fossili, in particolare *steam reforming* di idrocarburi leggeri (ad esempio gas naturale), che rappresenta circa il 50% della produzione mondiale di idrogeno, *ossidazione parziale (POX)* di idrocarburi pesanti (gasolio) e di carbone, *gassificazione delle biomasse* [3,4].

L'elettricità è al momento la sola forma secondaria di energia usata per produrre idrogeno sia per *elettrolisi* dell'acqua, sia per elettrolisi cloro-alcalina, processo in cui l'idrogeno è un prodotto di scarto.



Allo stesso modo l'idrogeno si ottiene come *sottoprodotto* in numerosi altri processi industriali, quali ad esempio deidrogenazione dell'etilene, produzione di coke dal carbone, raffinazione del petrolio grezzo....

Sono in fase di studio anche altre tecnologie quali la *fotocconversione*, *processi fotobiologici* e *di termodecomposizione* che però al momento non sembrano molto promettenti per la produzione di idrogeno su scala commerciale a causa di notevoli problemi dal punto di vista ingegneristico ed economico.

Da quanto illustrato, si evidenzia come gli unici metodi effettivamente svincolati dall'impiego di combustibili fossili e di possibile applicazione siano la gassificazione del carbone e l'elettrolisi dell'acqua.

Il primo processo però, anche se di per sé è meno costoso del secondo, richiede un successivo processo di purificazione dell'idrogeno e contemporaneamente è meno sostenibile dal punto di vista ambientale a causa dell'emissione di ossidi di carbonio.

L'elettrolisi dell'acqua rappresenta il metodo migliore per ottenere idrogeno di elevata purezza e senza produzione di sostanze inquinanti [5], anche se al momento attuale solo il 4% dell'idrogeno prodotto nel mondo deriva da tale processo.

Il costo maggiore relativo a questo processo è da imputare all'energia elettrica impiegata.

Una interessante prospettiva a tale riguardo è rappresentata dall'utilizzo dell'energia elettrica ottenuta da fonti energetiche completamente rinnovabili come quella eolica, fotovoltaica, solare, idroelettrica, geotermica e nucleare per alimentare l'elettrolizzatore [6,7].

In questo modo è possibile ovviare al problema della discontinuità di alcune fonti rinnovabili (solare ed eolico) utilizzando l'idrogeno come molecola di stoccaggio energetico e prevedendone un impiego successivo con le fuel cells [6, 8, 9, 10] per riottenere l'energia elettrica immagazzinata (Fig.1).

Nonostante le buone prestazioni finora raggiunte, gli elettrolizzatori sono tuttora oggetto di ricerca e sviluppo al fine di ottenere una diminuzione degli ingombri, un aumento della produttività e della purezza dei gas, un incremento della durata in esercizio (maggiore resistenza alla corrosione e alla disattivazione), la possibilità di poter lavorare in condizioni di alimentazione intermittente ("off-peak" nucleare, idroelettrico e fotovoltaico) [11].

Il miglioramento delle prestazioni degli elettrolizzatori è essenzialmente un problema di materiali funzionali strutturali: proprio in quest'ottica infatti si intende condurre la ricerca

prevista nell'ambito di questo Dottorato, con particolare attenzione ai componenti degli elettrolizzatori a membrana polimerica.

Per quanto riguarda l'utilizzo dell'idrogeno, ricordiamo che esso è largamente impiegato nell'industria chimica per la produzione di ammoniaca e metanolo, petrolchimica per processi di hydro-cracking, alimentare per l'idrogenazione di grassi e di oli, come agente riducente nel campo metallurgico, nella sintesi dei polimeri e per numerose altre applicazioni [12].

In questo Rapporto Tecnico, verrà presentata una prima parte più generale relativa al processo di elettrolisi dell'acqua (aspetti termodinamici, cinetici ed elettrochimici), successivamente saranno descritti gli elettrolizzatori con particolare riguardo allo stato dell'arte, ai materiali usualmente impiegati ed alle problematiche connesse.

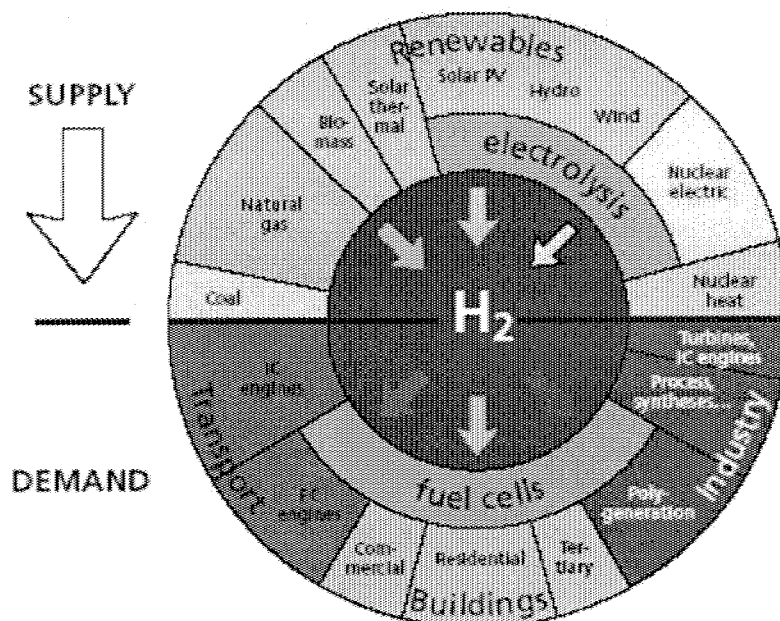


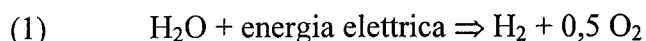
Fig.1: Schema di produzione ed utilizzo dell'idrogeno.

## 2. - ELETTROLISI DELL'ACQUA

### 2.1 - Considerazioni generali

L'elettrolisi è uno dei più conosciuti e semplici metodi impiegati per la produzione di idrogeno puro, sia in piccola che grande scala, a partire dall'acqua, cioè da una sorgente primaria estremamente abbondante.

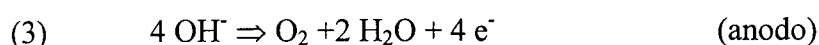
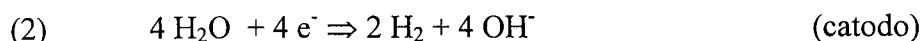
L'elettrolisi dell'acqua avviene quando una corrente continua viene fatta passare tra due elettrodi immersi in un elettrolita acquoso (Fig.2) dando luogo alla decomposizione elettrolitica dell'acqua secondo la reazione globale:



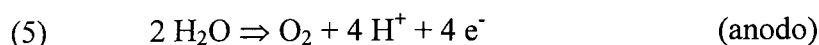
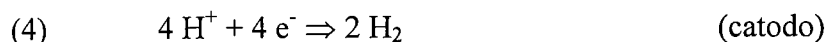
Più celle del tipo rappresentato, collegate tra loro e poste in un unico contenitore, costituiscono un *elettrolizzatore*.

Poiché l'acqua non è un buon conduttore ionico, è necessario aggiungere un elettrolita, così che la reazione possa procedere ad una tensione di cella accettabile da un punto di vista tecnologico. Si opera pertanto in ambiente alcalino o acido.

In soluzione alcalina (ad esempio soluzioni di KOH), le semireazioni associate all'elettrolisi sono:



In soluzione acida (ad esempio soluzioni di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), avvengono invece le seguenti semireazioni:



I componenti fondamentali di una cella elettrolitica sono: il catodo, al quale avviene la formazione di idrogeno, l'anodo, al quale si sviluppa ossigeno, l'elettrolita ed il diaframma (o separatore).

Gli elettrodi devono resistere alla corrosione dell'elettrolita a potenziali molto riducenti (catodo) ed ossidanti (anodo), essere buoni conduttori di elettricità, essere in grado di catalizzare la reazione di evoluzione di idrogeno o di ossigeno ed infine avere sufficiente resistenza meccanica.

L'elettrolita deve essere stabile ai potenziali applicati ed avere una bassa conducibilità elettronica ed elevata conducibilità ionica.

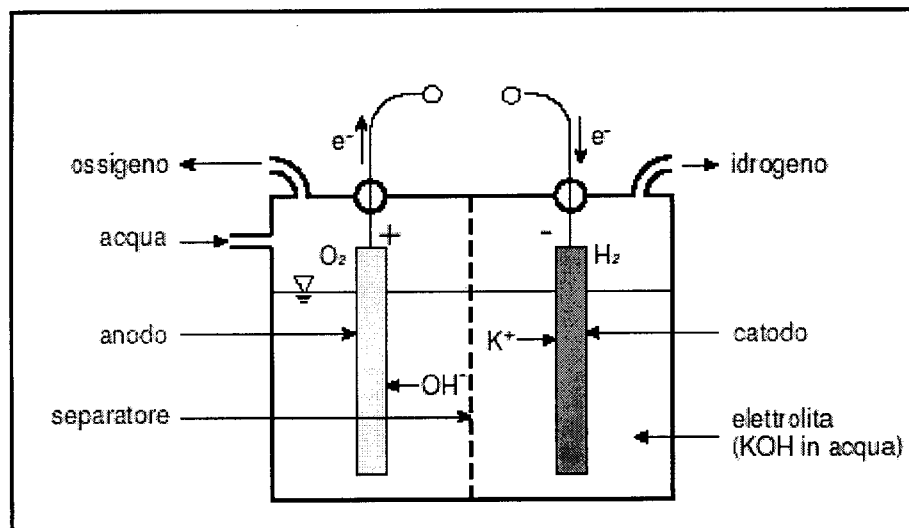


Fig.2: Cella elettrolitica.

Il diaframma deve essere stabile all'azione dell'elettrolita, avere buona conducibilità ionica assorbire l'elettrolita per assicurare il passaggio di corrente, possedere una buona stabilità meccanica ed infine deve separare efficacemente l'idrogeno dall'ossigeno, entrambi disciolti nell'elettrolita, impedendone la ricombinazione [12, 13].

I principali parametri elettrochimici che caratterizzano una cella elettrolitica sono la tensione applicata, misura diretta dell'energia richiesta dal processo e correlata all'efficienza, e la densità di corrente, che è proporzionale alla quantità di idrogeno prodotto per unità di superficie e legata ai costi di impianto.

## 2.2 - Aspetti termodinamici

Il valore minimo, o reversibile, della tensione di cella ( $E$ ) è determinato dal valore minimo dell'energia che deve essere fornita alla cella perché avvenga l'elettrolisi, vale a dire la variazione di energia libera  $\Delta G$ :

$$(6) \quad E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$E$  è la misura della differenza fra i potenziali reversibili di anodo e catodo (differenza di potenziale di equilibrio):

$$(7) \quad E = E_a - E_c$$

in cui  $E_a$  e  $E_c$  sono misurati rispetto allo stesso elettrodo di riferimento. In condizioni standard a 25 °C con  $\Delta G = 237,178$  kJ/mole [14], si ha:

$$(8) \quad E^\circ = \frac{237,178}{2 \cdot 96485} = 1,229 \text{ V}$$

In base alla reazione (1), si ricava:

$$(9) \quad \Delta G = \mu_{H_2} + 0,5\mu_{O_2} - \mu_{H_2O}$$

Dalle eq. (6) e (7) si ricava:

$$(10) \quad E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{2F} \ln \left( p_{H_2} \frac{p_{O_2}^{0,5}}{p_{H_2O}} \right)$$

L'eq. (10) mostra che  $E$  aumenta con la pressione. Il potenziale  $E$  dipende anche dalla temperatura, principalmente attraverso la dipendenza del  $\Delta G$  della temperatura, tenendo conto che la reazione è endotermica (come verrà di seguito spiegato).

La termodinamica quindi suggerisce che le migliori condizioni per l'elettrolisi sono un'alta temperatura ed una bassa pressione. Ciò non è applicabile nella pratica a causa dell'evaporazione del solvente, così che la temperatura può essere mantenuta alta solo lavorando sotto pressione.

Alla reazione di scissione dell'acqua è associata una variazione di entalpia  $\Delta H$  che è in relazione con  $\Delta G$ :

$$(11) \quad \Delta G = \Delta H - \Delta Q_r$$

in cui  $\Delta Q_r = T\Delta S$ .

Affinché l'elettrolisi proceda ad una velocità apprezzabile, la tensione  $E$  applicata alla cella deve superare la f.e.m. reversibile  $E^\circ$ . La differenza  $E - E^\circ$  serve a superare le resistenze (elettrica e di polarizzazione) associate al processo; la corrispondente energia è eventualmente dissipata nella cella come trasferimento di calore irreversibile:

$$(12) \quad E - E^\circ = \frac{\Delta Q_j}{nF}$$

Effettuando alcune sostituzioni nella precedente equazione si ha:

$$(13) \quad E = -\frac{\Delta H - \Delta Q_r + \Delta Q_j}{nF}$$

In altre parole, il calore reversibile associato al processo è bilanciato esattamente da quello liberato irreversibilmente quando la tensione applicata è uguale a  $-\Delta H/nF$ .

Mentre  $\Delta G$  rappresenta il valore di riferimento per considerazioni di tipo cinetico e per calcolare la minima energia elettrica richiesta, il bilancio di energia va riferito al  $\Delta H$ .

L'energia richiesta per rompere e formare i legami molecolari e per portare reagenti e prodotti al loro stato di riferimento è infatti misurata dall'entalpia  $\Delta H$ , che definisce la cosiddetta "differenza di potenziale termoneutra":

$$(14) \quad E_{tn} = \frac{\Delta H}{nF}$$

In condizioni standard a 25 °C si ha  $E_{tn}=1,481$  V [15].

Se l'elettrolisi viene condotta in condizioni non reversibili, a  $E < E_{tn}$ , la cella assorbe calore dall'ambiente (l'elettrolizzatore deve essere raffreddato), mentre è vero l'opposto se  $E > E_{tn}$  (l'elettrolizzatore deve essere riscaldato). A  $E = E_{tn}$  non si ha uno scambio netto di calore tra cella ed ambiente e il termine "elettroneutrale" è stato coniato per enfatizzare tale situazione.

In Fig.3 sono riportati  $\Delta G$  e  $\Delta H$  in funzione della temperatura.

Dall'analisi della figura si ricava che la tensione di equilibrio  $E^\circ$  (legata al  $\Delta G$ ) diminuisce all'aumentare della temperatura, mentre la tensione corrispondente al  $\Delta H$  (cioè al potere calorifico superiore dell'idrogeno prodotto) aumenta leggermente.

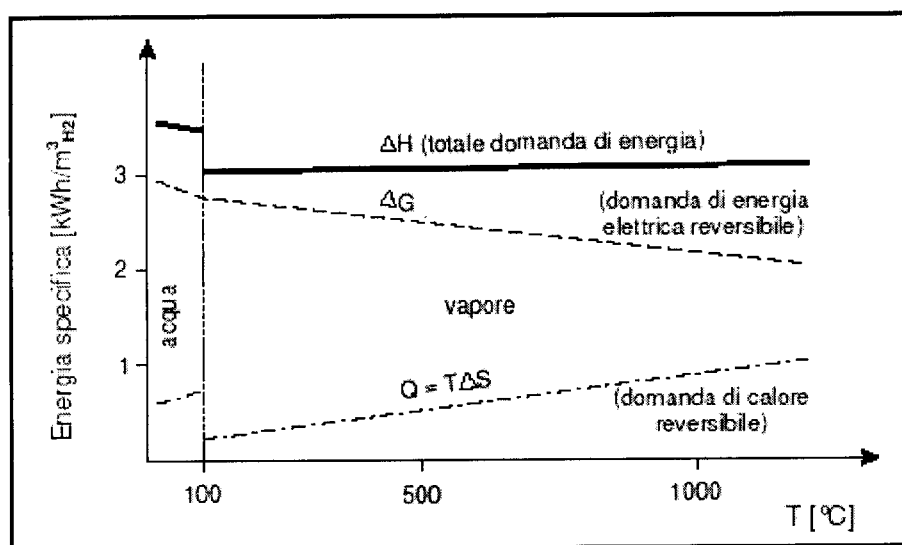


Fig.3: Influenza della temperatura sull'elettrolisi dell'acqua.

L'efficienza del processo è usualmente definita come rapporto tra  $\Delta H$  (potere calorifico superiore) dell'idrogeno prodotto e l'energia elettrica fornita:

$$(15) \quad \varepsilon = \frac{\Delta H}{\Delta G} = \frac{E_{tn}}{E}$$

Dato che l'elettrolizzatore può lavorare a tensioni comprese tra  $E^\circ$  (pari a 1,229V in condizioni standard e a 25°C) ed  $E_{tn}$  (pari a 1,481V in condizioni standard e a 25°C) sono possibili rendimenti teorici superiori al 100% [1].

$E_{tn}$  dipende sostanzialmente dalla temperatura e dalla concentrazione dell'elettrolita, mentre è influenzato in maniera trascurabile dalla pressione. Valori diversi di  $E_{tn}$  possono essere calcolati per scopi pratici a seconda degli stati di riferimento dei reagenti e dei prodotti (gas saturi o secchi; acqua a 25 °C o alle condizioni operative).

Per un trattamento termodinamico dell'elettrolisi dell'acqua, si deve tenere conto solo delle proprietà termodinamiche dell'acqua, dell'idrogeno e dell'ossigeno nelle condizioni effettive di lavoro dell'elettrolizzatore (temperatura e pressione).

La tensione reversibile può quindi essere espressa nella forma [15]:

$$(16) \quad E_{rev,T,P} = -\frac{\Delta G_f^\circ [H_2O(l)]_T}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{(P - P_{H_2O})^{1,5} P_{H_2O}^\circ}{P_{H_2O}} \right)$$

Allo stesso modo, la tensione reversibile di decomposizione corrispondente all'energia standard molare di Gibbs è data da [15]:

$$(17) \quad E_{rev,T}^\circ = 1,5184 - 1,5421 \cdot 10^{-3}T + 9,523 \cdot 10^{-5}T \ln T + 9,84 \cdot 10^{-8}T^2$$

### 2.3 - Aspetti cinetici

Le reazioni agli elettrodi, in realtà, non avvengono nella semplice forma schematizzata nel corso della trattazione termodinamica, ma attraverso una serie di stadi che coinvolgono la diffusione dei reagenti verso l'elettrodo, il processo di trasferimento di carica con conseguente rottura e formazione di legami chimici, l'adsorbimento ed il desorbimento dei prodotti e quindi l'evoluzione dei gas formati.

Tutti questi steps intermedi sono ovviamente causa di dissipazione di energia. Si dovrà perciò tener conto di tre contributi: una sovratensione catodica  $\eta_c$  ed una sovratensione anodica  $\eta_a$ , che rappresentano il surplus di energia elettrica necessaria ad attivare le reazioni elettrodiche e a superare i gradienti di concentrazione, ed un termine  $E_\Omega$  che è la caduta ohmica dovuta alla resistenza opposta alla corrente elettrica da parte dell'elettrolita, della struttura elettrodica, dall'eventuale membrana o diaframma presente e dei circuiti di connessione con l'esterno.

Come conseguenza di ciò, quindi, visto che la differenza di potenziale termodinamica (cioè la semplice differenza dei potenziali elettrodici) non ha un significato pratico, si dovrà esprimere la differenza di potenziale necessaria a guidare la reazione (1) ad una certa velocità come:

$$(18) \quad E = E_a + \eta_a - (E_c - \eta_c) + E_\Omega$$

Inoltre, poiché le reazioni elettrodiche sono processi eterogenei che avvengono all'interfase elettrodo-soluzione, nello studio delle sovratensioni ci si riferisce alla densità di corrente  $i$  (espressa in  $A/m^2$ ), cioè al rapporto tra la corrente totale e la superficie geometrica degli elettrodi.

Sia  $\eta$  che  $E_\Omega$  dipendono dalla densità di corrente. Tale dipendenza è lineare per  $E_\Omega$  (legge di Ohm), mentre per  $\eta$  è logaritmica (legge di Tafel) [16]:

$$(19) \quad E_\Omega = IR$$

$$(20) \quad \eta = \frac{RT}{\alpha_a nF} \ln \frac{i}{i^\circ_a} + \frac{RT}{\alpha_c nF} \ln \frac{i}{i^\circ_c}$$

dove  $RT/\alpha nF = b$  è la pendenza di Tafel,  $\alpha$  il coefficiente di trasferimento della reazione elettrodica,  $i$  la densità di corrente e  $i^\circ$  la densità di corrente di scambio (direttamente proporzionale alla velocità della reazione). Da ciò segue che l'importanza di  $\eta$  dipende dalle condizioni operative pratiche (valore di  $i$ ).

La Fig.4 mostra schematicamente la relazione fra le differenze di potenziale applicate e la corrente ottenuta, cioè la velocità della reazione. È chiaro che  $E_\Omega$  diventa sempre più influente man mano che aumenta la densità di corrente.

L'energia elettrica totale impiegata nel processo di elettrolisi è:

$$(21) \quad nFE = \Delta G + \Delta G_{diss}$$

dove  $\Delta G_{diss}$  è la frazione dissipata.



L'efficienza di energia rispetto a quella elettrica consumata è data da:

$$(22) \quad \varepsilon = \frac{\Delta H}{nF} (E_a - E_c + \Sigma \eta + E_{\Omega})$$

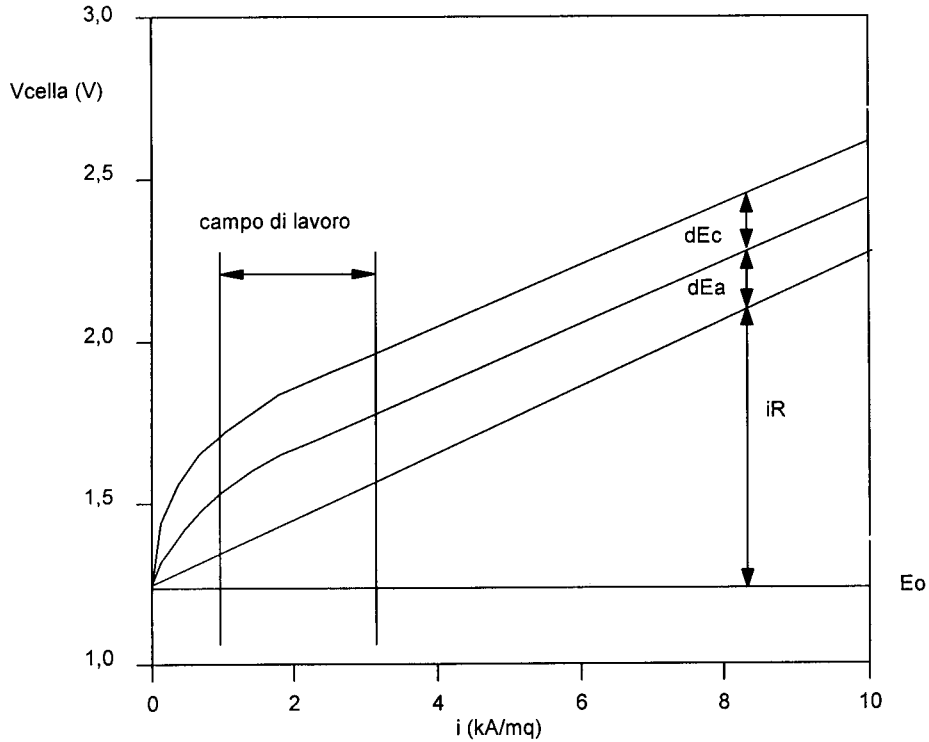


Fig.4: Rappresentazione schematica delle curve corrente-tensione e del campo di lavoro in un elettrolizzatore alcalino convenzionale.

I problemi di risparmio energetico non implicano necessariamente questioni di efficienza di energia. Il risparmio energetico è l'obiettivo dell'elettrocatalisi, mentre l'efficienza di energia implica problemi relativi all'ingegneria della cella. Spesso comunque i due parametri sono interconnessi.

#### 2.4 – Influenza dei parametri operativi

In base a quanto descritto, è possibile trarre delle considerazioni generali sull'influenza di alcuni parametri che contribuiscono a migliorare l'efficienza del processo elettrolitico.

In particolare, rifacendoci alla definizione data dell'efficienza (inversamente proporzionale alla tensione applicata) ed alla Fig.3, si osserva chiaramente che un aumento di temperatura comporta un leggero aumento dell'entalpia, un decremento sensibile dell'energia

libera e quindi anche della tensione reversibile, della tensione da applicare e della quantità di energia elettrica richiesta dall'elettrolisi, con conseguente aumento dell'efficienza.

Un aumento della temperatura inoltre ha anche l'effetto di diminuire le sovratensioni agli elettrodi.

Un altro parametro importante è la densità di corrente, cioè l'intensità di corrente per unità di superficie degli elettrodi, che, fissata la produttività della cella, determina la dimensione degli elettrodi, fattore da cui dipende il costo dell'elettrolizzatore.

L'elettrolizzatore è caratterizzato dalla curva tensione-densità di corrente mostrata nella Fig.5 per diversi valori di temperatura.

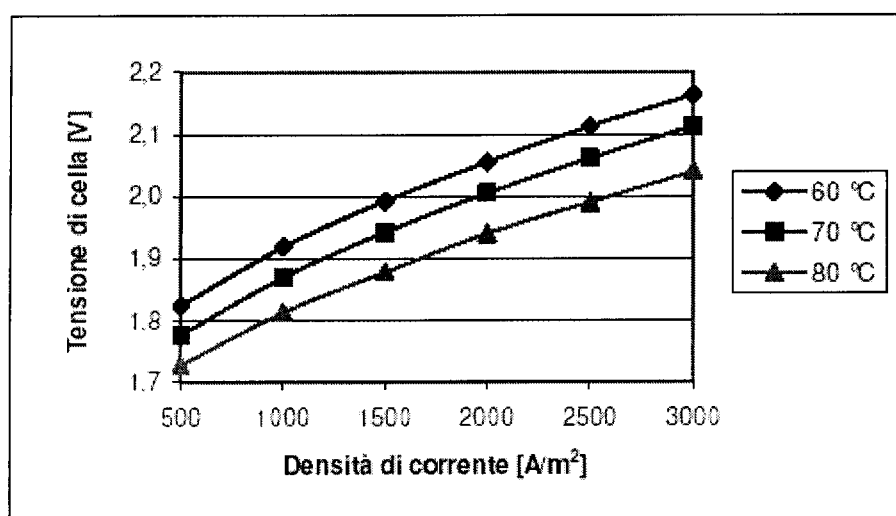


Fig.5: Curva tensione-corrente caratteristica di una cella elettrolitica.

La curva relativa ad ogni singola temperatura mostra chiaramente che, al diminuire della tensione applicata, diminuisce anche la densità di corrente. Per la curva relativa alla temperatura di 60 °C, ad esempio, la diminuzione della tensione pari a 0,1 volt, precisamente da 1,92 V a 1,82 V, comporta un dimezzamento della densità di corrente che, da 1000 A/m<sup>2</sup>, scende a 500 A/m<sup>2</sup>.

Ciò significa che, come è già stato accennato, il tentativo di minimizzare V per massimizzare l'efficienza, a parità di temperatura, comporta una minima densità di corrente e quindi elettrodi molto grandi ed elettrolizzatori molto costosi.

Tra queste due esigenze è obbligatorio trovare un compromesso.

Anche in relazione a questo aspetto, l'intervento da effettuare per migliorare le prestazioni è quello di aumentare la temperatura di funzionamento.

Il diagramma infatti mostra anche come una temperatura di utilizzo più elevata consenta di applicare una tensione minore, lasciando inalterata la densità di corrente.

Agendo sulla temperatura per far diminuire  $V$ , quindi, si può non provocare alcuna diminuzione di densità di corrente.

Per ridurre la tensione applicata  $V$ , aumentare l'efficienza del processo e la produzione del gas idrogeno si utilizzano dei catalizzatori sulla superficie degli elettrodi.

I rivestimenti catalitici hanno proprietà che consentono la ricombinazione rapida dell'idrogeno sulla superficie dell'elettrodo, aumentando la velocità di reazione.

Senza la presenza del catalizzatore, l'idrogeno atomico si concentrerebbe sull'elettrodo riducendo il flusso di corrente e rallentando la produzione del gas idrogeno.

Un'ultima considerazione sugli elettrolizzatori riguarda la pressione di reazione.

L'aumento di questo parametro non porta grandi variazioni alla tensione da applicare all'elettrolizzatore: come conseguenza, operando in pressione, si riduce o si elimina la necessità di uno stadio di compressione a valle dell'elettrolizzatore.

Non sarà quindi più necessario un ulteriore impianto ed inoltre si sostituisce al processo meccanico un processo con efficienza maggiore.

Sono stati realizzati elettrolizzatori capaci di produrre idrogeno a pressioni fino a 150 bar.

### 3. – ELETTROLIZZATORI: STATO DELL'ARTE E MATERIALI IMPIEGATI

#### 3.1 - Caratteristiche principali

In Fig.6 è rappresentato un semplice diagramma di funzionamento di un elettrolizzatore: in grigio è riportato lo stack di elettrolisi dove fisicamente si producono idrogeno ed ossigeno, mentre in nero sono riportati nell'ordine il deossigenatore (deox) e il deumidificatore [13].

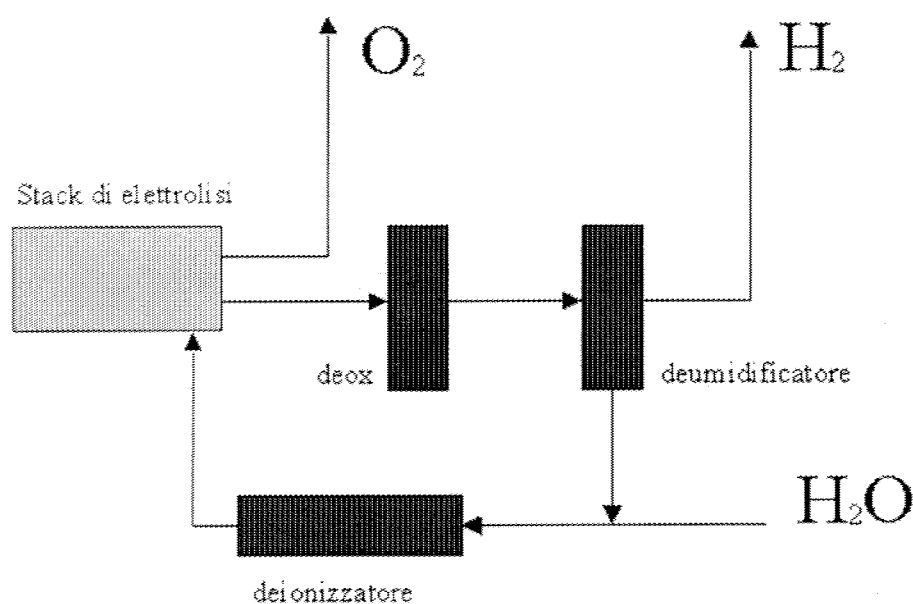


Fig.6: Schema di un elettrolizzatore alcalino.

Il primo ha la funzione di eliminare, tramite una reazione catalitica a formare acqua, le inevitabili tracce di ossigeno presenti all'interno del flusso di idrogeno a causa di fenomeni di cross-over attraverso i diaframmi o le membrane.

Il secondo, invece, serve ad eliminare l'umidità formatasi sia per fenomeni di trascinamento che dopo la fase di deox.

L'acqua raccolta nella fase di deumidificazione viene integrata con altra acqua e mandata ad un deionizzatore che produrrà acqua distillata, inviata successivamente nell'unità di elettrolisi a diluire l'elettrolita che si è concentrato durante il processo elettrolitico.

Gli impianti di elettrolisi dell'acqua presentano i seguenti vantaggi:

- ✓ operano con poche parti in movimento;
- ✓ richiedono poco spazio;

- ✓ non sono inquinanti;
- ✓ la manutenzione e' ridotta;
- ✓ i prodotti di reazione,  $H_2$  e  $O_2$ , vengono separati fisicamente durante il loro sviluppo agli elettrodi.

Tuttavia, per poter diffondere maggiormente un loro utilizzo, vanno ancora risolti vari problemi che riguardano principalmente [5]:

- l'incremento dell'efficienza;
- l'abbattimento dei costi;
- la possibilità di funzionamento in condizioni "intermittenti";
- estensione del campo di applicazione.

### 3.2 - Tipologie costruttive

Attualmente esistono due tipi principali di elettrolizzatori industriali: l'elettrolizzatore "a vasca", o monopolare, e l'elettrolizzatore bipolare.

La principale differenza risiede nella polarizzazione degli elettrodi e nella maniera in cui tali elettrodi sono connessi tra loro nel contenitore dell'elettrolita [17].

L'elettrolizzatore monopolare (Fig.7) è costituito da elettrodi aventi una sola polarità e posizionati in modo da formare una successione alternata di anodi e catodi immersi nell'elettrolita e separati da diaframmi.

Tutti i catodi sono collegati elettricamente tra loro e così pure gli anodi, per cui l'elettrolizzatore risulta un insieme di celle collegate in parallelo e la sua tensione di alimentazione risulta uguale a quella della singola cella composta da un anodo e un catodo (generalmente circa 2V).

Se si collegano in serie due celle multiple per formare un elettrolizzatore più grande, la tensione di alimentazione risulta pari alla tensione di cella moltiplicata per il numero delle celle collegate in serie.

L'elettrolizzatore bipolare, mostrato schematicamente nella Fig.8, è invece formato da elettrodi aventi entrambe le polarità: sulle due facce dello stesso elettrodo, entrambe a contatto con l'elettrolita, avvengono le reazioni di formazione dell'idrogeno da un lato e dell'ossigeno dall'altro.

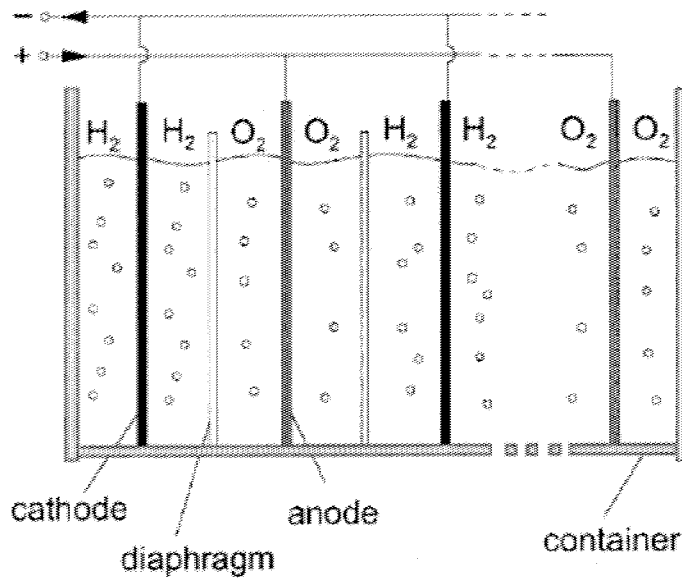


Fig.7: Schema di elettrolizzatore monopolare.

Con questa disposizione le celle sono collegate in serie e la tensione di alimentazione dell'elettrolizzatore è pari a quella della singola cella moltiplicata per il numero di celle (cioè  $2nV$ , dove  $n$  indica il numero degli elettrodi).

Il vantaggio principale dell'elettrolizzatore monopolare è che le eventuali riparazioni possono essere effettuate sulla singola cella poiché, essendo unità separate collegate in parallelo, una cella può essere spenta e riparata senza toccare le altre.

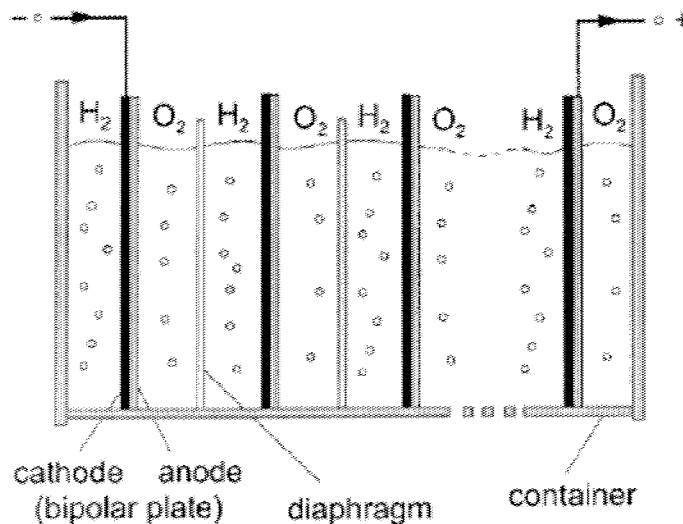


Fig.8: Schema di elettrolizzatore bipolare.

L'elettrolizzatore bipolare, al contrario, ha una forma più compatta e può funzionare a pressioni più alte rispetto al monopolare, con la tipica produzione di piccole bolle. Resta lo svantaggio che in caso di guasto tutto il sistema deve essere fermato.

Questo tipo di elettrolizzatore, inoltre, presenta cadute ohmiche inferiori con conseguente incremento dell'efficienza [5]. L'entità non trascurabile di correnti parassite provoca però problemi di corrosione.

Nonostante la configurazione bipolare sia più costosa e più complessa dal punto di vista costruttivo, quasi tutti gli elettrolizzatori in commercio sono di questo tipo.

Nella Tab.1 sono riassunti i principali aspetti positivi e negativi delle due tipologie di elettrolizzatori descritte.

Monopolare	Bipolare
<b>Vantaggi</b>	
Disegno semplice Parti non costose Tecniche di fabbricazione semplici Poche superfici per uscita gas Facilità di ispezione delle singole celle Facilità di manutenzione sulla singola cella Assenza di correnti parassite Manutenzione sul posto Assenza di pompe e filtri Circolazione dei gas in uscita semplice	Bassa tensione per cella Alta densità di corrente Poche barre portacorrente tra celle Possibilità di lavorare ad alta temperatura e pressione Facile controllo dell'intero sistema Celle individuali molto sottili Possibilità di operare ad alta densità di corrente Bassi costi capitali
<b>Svantaggi</b>	
Difficoltà ad avere piccoli gap tra elettrodi Elevato consumo energetico per cadute di tensione Difficoltà meccaniche per alte temperature e pressioni Ogni cella richiede controllo per temperatura, livello elettrolita e purezza gas Prodotti di corrosione	Correnti parassite Pompe esterne, filtrazione, raffreddamento e sistemi di uscita gas Difficile localizzare mal funzionamento di singola cella Riparazione di singola cella richiede manutenzione elettrolizzatore

Tab.1: Confronto tra elettrolizzatori monopolari e bipolari.

#### 4 – ELETTROLIZZATORI COMMERCIALI: STATO DELL'ARTE E MATERIALI IMPIEGATI

Come si è visto, aumentando la temperatura diminuisce il valore minimo, teorico, della tensione di decomposizione. Ma una importanza ancora più grande ha l'effetto della temperatura sulle sovratensioni e sulle cadute ohmiche: per questo motivo molti elettrolizzatori commerciali operano a temperature comprese tra 70 e 90°C.

Le temperature elevate causano però problemi legati alla corrosione dei materiali ed all'evaporazione (per cui la cella deve essere pressurizzata); ciononostante, l'obiettivo è quello di innalzare ulteriormente la temperatura di lavoro fino a 160÷200°C per migliorare l'efficienza del sistema.

Inoltre, il fatto che le celle debbano lavorare a pressioni superiori a quella atmosferica può tradursi in un vantaggio, dato che in genere i gas prodotti vengono trasportati sotto pressione

Infatti, assumendo di lavorare in condizioni reversibili, l'energia richiesta per comprimere i gas derivanti dalla reazione  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$  è:

$$(23) \quad \Delta E = \frac{3RT}{4F} \ln \frac{P_f}{P_i}$$

dove  $\Delta E$  è la variazione di tensione dovuta alla pressione.

A 25°C, ad esempio,  $\Delta E = 0.044 \log P_f$ : sarebbero necessari cioè 44 mV per portare i gas a 10 atm, 88 mV a 100 atm, etc [16].

In pratica, i valori di polarizzazione sono inferiori al teorico principalmente per due motivi: primo, i processi elettrochimici sono irreversibili ( $\eta_c$  o  $\eta_a$  sono grandi), quindi gran parte dell'energia di attivazione viene trasformata in lavoro PV; secondo, aumentando la pressione diminuisce il volume delle bolle di gas che causano un aumento della resistenza dell'elettrolita.

D'altra parte, pressioni elevate rendono difficoltosi la separazione ed il contenimento dei gas e generano problemi di corrosione ed infragilimento dei materiali causati dall'idrogeno.

Idrogeno ed ossigeno inoltre diffondono più rapidamente attraverso il diaframma causando perdite per ricombinazione, che possono arrivare al 10 % dell'idrogeno prodotto.

Gli elettrolizzatori commerciali sono generalmente di tipo bipolare; l'idrogeno viene generato con una densità di corrente pari a 1÷3 kA/m<sup>2</sup> ed una tensione di cella di 1,9÷2,2V.



Tali condizioni corrispondono ad una efficienza energetica totale del 70÷80 %, considerando la richiesta di energia delle apparecchiature ausiliare.

Nella Tab.2 sono riassunte le caratteristiche dei principali elettrolizzatori commerciali.

[13]

Costruttore	Electrolyser	BBC	Norsk Hydro	De Nora	Bamag	Krebskomo
<b>Tipo</b>	monopolare	bipolare	bipolare	bipolare	bipolare	bipolare
<b>Pressione (MPa)</b>	0.1	0.1	0.1	0.1	30	0.1
<b>Temperatura (°C)</b>	70	80	80	80	90	80
<b>KOH (%)</b>	28	25	25	29	25	25
<b>i (kA/m<sup>2</sup>)</b>	1.34	2.0	1.75	1.5	2.0	2.5÷3.0
<b>Tensione (V)</b>	1.90	2.04	1.75	1.85	1.86	1.85
<b>Rendimento di corrente</b>	99.9	99.9	98	98.5	98.8	98.5
<b>Purezza O<sub>2</sub> (%)</b>	99.7	99.6	99.3÷99.7	99.6	99.3÷99.5	99.5
<b>Purezza H<sub>2</sub> (%)</b>	99.9	99.8	98.8÷99.9	99.9	99.8÷99.9	99.9
<b>Energia (kWh/Nm<sup>3</sup>)</b>	4.9	4.9	4.3	4.6	4.3÷4.6	4.5

Tab.2 - Caratteristiche degli elettrolizzatori commerciali.

Gli elettrolizzatori attualmente disponibili possono essere suddivisi nelle seguenti categorie:

- elettrolizzatori alcalini tradizionali (EAT)
- elettrolizzatori alcalini avanzati per alte densità di corrente (EAHCD)
- elettrolizzatori a polimeri solidi (SPE) o a membrana
- elettrolizzatori ad alta temperatura (HTE)

#### **4.1 - Elettrolizzatori alcalini tradizionali (EAT)**

Sono caratterizzati da concentrazione della soluzione elettrolitica alcalina (solitamente KOH) che va dal 20 al 30%, con temperature operative che vanno da 70 a 100°C: esse assicurano un buon compromesso tra una buona conducibilità dell'elettrolita ed effetti limitati di corrosione [19]. Le pressioni sono tipicamente comprese tra 1 e 30bar. Sono costituiti da un certo numero di celle in configurazione bipolare.

Il catodo è generalmente in acciaio, acciaio inossidabile oppure nichel, mentre l'anodo è in nichel.

La zona catodica viene separata dalla zona anodica da un diaframma di amianto, il quale ha la proprietà di permettere il passaggio per diffusione degli ioni ma non dei gas.

Uno dei produttori di questo tipo di elettrolizzatori è la norvegese Norsk Hydro. Alcuni dei loro elettrolizzatori hanno un'efficienza superiore all'80%.

Altri grandi produttori di elettrolizzatori alcalini sono le tedesche Lurgi e MTU, le canadesi Stuart Energy e Electrolyser Corp., l'italiana De Nora.

Le prime applicazioni destinate all'accoppiamento con le fonti rinnovabili sono state effettuate da Casale-Chemicals (Italia), Tedenyne (USA), GHW e Von Hoerner (Germania).

#### **4.2 Elettrolizzatori alcalini avanzati (EAHCD)**

In Fig.9 è rappresentato uno schema di elettrolizzatore alcalino avanzato.

Rispetto agli elettrolizzatori alcalini tradizionali, la densità di corrente è stata incrementata compatibilmente con la diminuzione della tensione di cella, aumentando così il rendimento del sistema. In questo modo, inoltre, sono diminuiti i costi di investimento.

Tra i tre metalli di transizione più economici (Fe, Co, Ni) che possono essere impiegati come catodi in ambiente fortemente alcalino, il nichel è il più importante perché è quello con la più alta stabilità nei confronti della corrosione.

Il nichel è comunque da preferire a temperature superiori a 90°C e concentrazioni di KOH del 30-40%.

I catodi a base di nichel possono inoltre essere attivati con strati catalitici per aumentarne l'attività elettrochimica e la resistenza a corrosione.

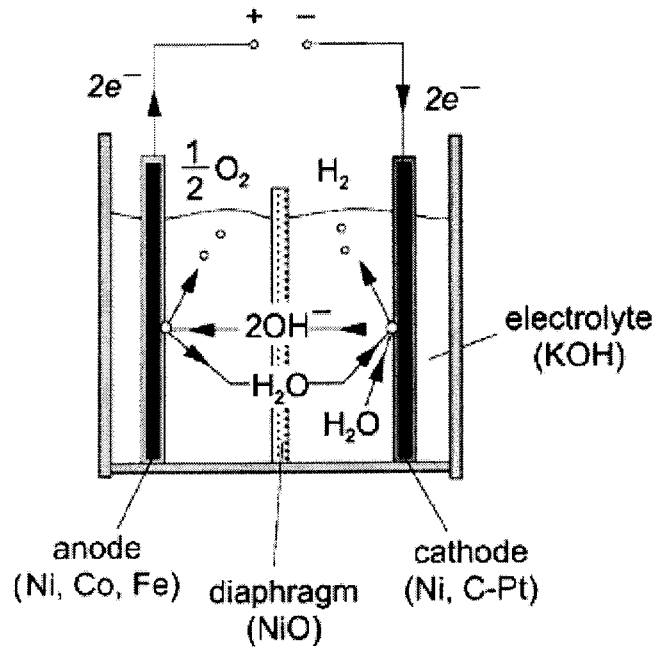


Fig.9: Elettrolizzatore alcalino avanzato ad alta densità di corrente.

Tale processo consente l'utilizzo di elettrodi di acciaio dolce rivestiti di nichel (anche con struttura porosa), elettrodi di nichel rivestiti con solfuri o con metalli ed ossidi del gruppo del platino (Pt, Ru...), attivati con leghe di Brewer, con elettrocatalizzatore disperso in PTFE, catodi di Mo-Ni e Nichel-Raney attivati ed altri ancora.

L'attivazione degli anodi e' ancora più importante di quella dei catodi: infatti l'evoluzione anodica dell'ossigeno (OER) e', da un punto di vista cinetico, maggiormente ostacolata rispetto a quella dell'idrogeno.

Gli studi sullo sviluppo catalitico dell'ossigeno sono concentrati su rivestimenti di ossidi contenenti cobalto, i quali sono cineticamente e termodinamicamente particolarmente adatti per tale reazione.

Possono essere utilizzati tre differenti tipi di rivestimenti:

- a) rivestimenti sottili di ossidi ottenuti per immersione/spalmatura con un precursore e trattamento termico di decomposizione;
- b) rivestimenti molto sottili di  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ottenuti per deposizione in situ nella cella al potenziale di sviluppo anodico dell'ossigeno;
- c) rivestimenti metallici porosi spessi di leghe Ni/Co (essenzialmente  $\text{NiCo}_2$ ), ottenuti mediante sinterizzazione riduttiva di miscele di ossidi di nichel e cobalto.

Per quanto riguarda i diaframmi, si tendono a sostituire quelli in amianto usati negli EA, adatti a temperature inferiori a 100°C. Al di sopra di tale temperatura, infatti, subiscono un forte attacco da parte dell'elettrolita deteriorandosi sensibilmente. Nella Tab.3 sono analizzati alcuni dei materiali alternativi più promettenti da usare come diaframmi.

<b>Materiale</b>	<b>Commenti</b>
Amianto	Ideale per T <100 °C
Nitruro di boro	Stabile per T>100 °C, costoso
Titanato di potassio/Teflon	Molto stabile per T>100 °C, parti non a contatto con KOH infragiliscono
Nafion	Bene in NaOH (<20 %)
Separatori per batterie a base polietilene	Bene come separatore a T basse
Membrane cationiche (escluso Nafion)	Resistenza bassa, ma instabili
Membrane anioniche	Resistenza elevate e vita breve
Membrane porose a base di Teflon	Durata eccellente a T>100 °C, ma elevata resistenza elettrica (2÷10 volte l'amianto)
Membrana in polifenilensolfuro (Ryton)	Resistenza elettrica bassa, stabile fino a 180 °C in KOH 30%

Tab.5 - Analisi di vari materiali da impiegare come separatori per elettrolizzatori alcalini fra 80 e 150 °C [16].

Gli elettrolizzatori EAHCD sono caratterizzati da:

- temperatura operativa: 80 °C;
- densita' di corrente: <3 kA/m<sup>2</sup>;
- tensione di cella: 1,8÷2,1 V;
- consumo di energia (compresi gli ausiliari): 4,3÷4,9 kWh/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>.

Negli ultimi anni gli studi di R&S nel campo degli elettrolizzatori alcalini sono stati incentrati sui seguenti aspetti:

- sviluppo di nuovi diaframmi per temperature superiori a 80 °C, con bassa resistenza elettrica ed elevata resistenza alla corrosione rispetto all'amianto, solitamente impiegato;

- studio sistematico e sviluppo di elettrocatalizzatori per lo sviluppo di idrogeno ed ossigeno, adatti anche per l'impiego per tempi molto lunghi ed in condizioni di depolarizzazione (alimentazione intermittente);
- influenza dell'aumento della temperatura sull'intero sistema, in particolar modo sulla corrosione.

Per un ulteriore sviluppo di tali sistemi, le ricerche dovranno essere condotte lavorando in tre direzioni:

- 1) messa a punto di una nuova configurazione di cella (a “*zero-gap*”), che prevede il posizionamento degli elettrodi direttamente sul diaframma, con caratteristiche di resistenza minori (nonostante la maggiore densità di corrente) e sostituzione dei diaframmi di amianto con diaframmi a base di ossido di nichel non conduttore;
- 2) utilizzo di temperature più elevate (fino a 160°C), che permettono di diminuire la resistenza ohmica globale, aumentare la conducibilità elettrica dell'elettrolita e l'attivazione termica dei processi elettrochimici che ne riduce le sovratensioni;
- 3) realizzazione di nuovi materiali elettrochimici che permettono di ridurre le sovratensioni anodiche e catodiche;

Aumentando la temperatura di processo, l'energia libera di Gibbs per la reazione di decomposizione dell'acqua diminuisce, anche se solo leggermente, ma la perdita irreversibile di energia diminuisce considerevolmente.

L'aumento della conducibilità elettrica dell'elettrolita ( $2\div 3\%/^{\circ}\text{C}$ ) consente un significativo risparmio di energia se la temperatura della cella viene innalzata da 20 a 30°C. Come mostrato in Fig.10, la conducibilità di soluzioni contenenti KOH e NaOH presenta un massimo a circa 160°C, così che temperature di lavoro al di sopra di tale valore non comportano benefici [20].

Inoltre, è meglio mantenere la temperatura di lavoro anche inferiore a 150°C per evitare una eccessiva accelerazione della corrosione.

Tale fenomeno è illustrato in Fig.11, in cui sono riportati i diagrammi di Pourbaix a 25 e 100 °C per il ferro con le corrispondenti zone di corrosione.

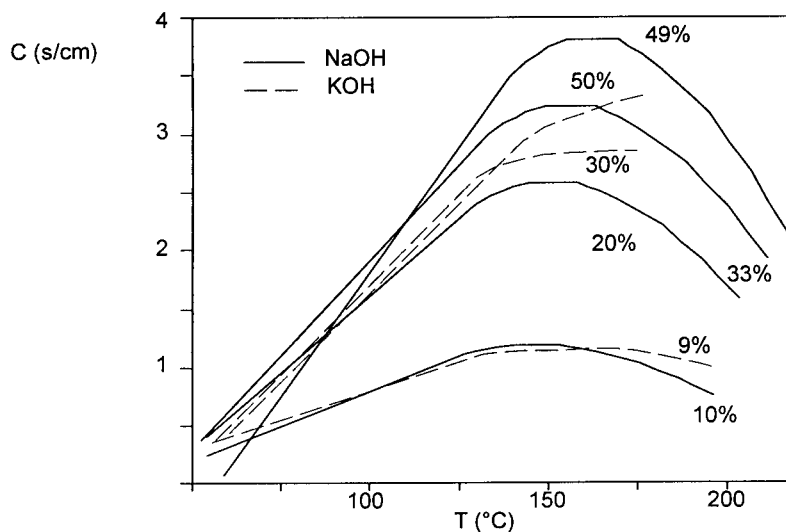


Fig.10: Dipendenza dalla temperatura della conducibilità elettrica di soluzioni acquose di KOH e NaOH a diverse concentrazioni.

Dalla figura e' evidente l'estensione delle zone di corrosione con la temperatura. Il potenziale dell'idrogeno corrisponde alla transizione attivo-passiva del ferro (o dell'acciaio) in cui e' presente una corrosione per rottura da stress intercristallino.

Questa e' la principale ragione per cui in elettrolizzatori alcalini operanti ad elevate temperature il ferro e l'acciaio non possono essere impiegati come materiali strutturali.

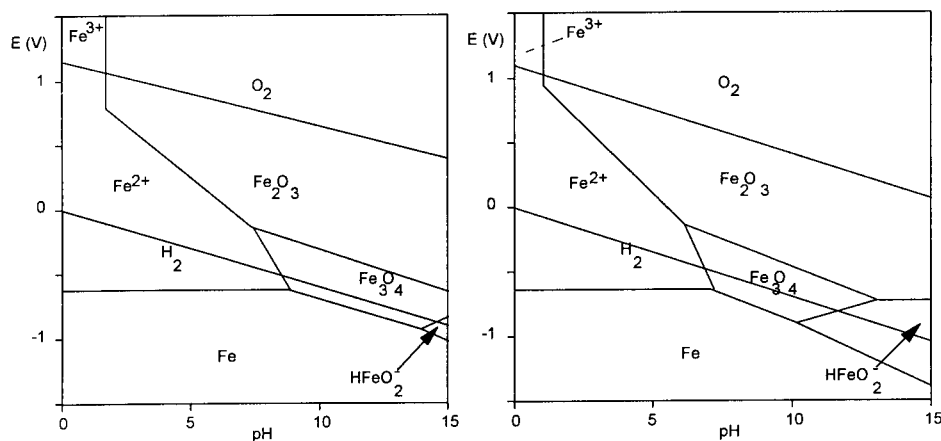


Fig.11: Diagrammi potenziale-pH per il ferro a 25 e 100°C.

L'acciaio infatti diventa meno stabile perché non e' più protetto catodicamente a causa degli effetti elettrocatalitici della riduzione della sovratensione per la scarica dell'idrogeno.

Anche il nichel non è del tutto stabile in soluzioni caustiche, poiché si formano ioni  $\text{HNO}_2^-$  [21], ma la sua resistenza alla corrosione è sicuramente superiore a quella del ferro. La solubilità dell' $\text{HNiO}_2^-$  è circa  $10^4$  volte più bassa di quella dell' $\text{HFeO}_2^-$ .

La Fig.12 mostra le curve tensione-densità di corrente per gli elettrolizzatori tradizionali (EAT) e per quelli avanzati ad alta densità di corrente (EAHCD), da cui risulta chiaro l'aumento di produzione di idrogeno ed il ridotto consumo di energia elettrica.

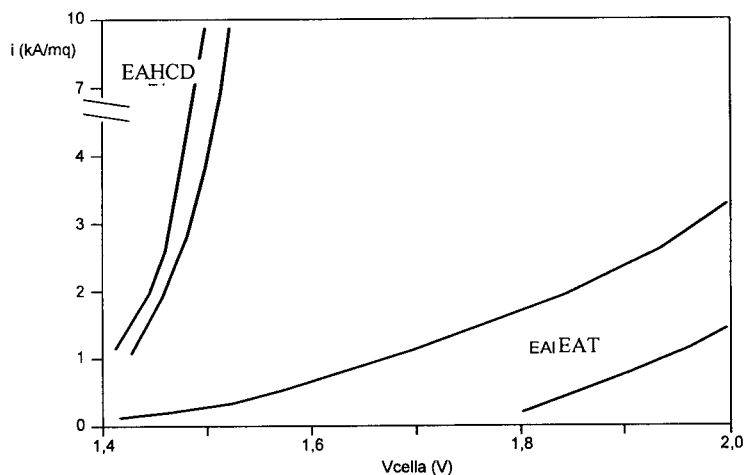


Fig.12: Confronto fra le curve tensione-corrente di elettrolizzatori alcalini tradizionali (EAT) e di tipo avanzato per alte densità di corrente (EADC).

#### 4.3 - Elettrolizzatori a polimero solido (SPE) o a membrana polimerica

In questi elettrolizzatori, detti anche PEM (*Polymer Electrolyte Membrane*) viene utilizzato un elettrolita solido anziché liquido [22, 23].

Rispetto agli elettrolizzatori alcalini, presentano numerosi vantaggi: maggiore sicurezza ed affidabilità per l'assenza di elettroliti liquidi corrosivi, una notevole compattezza, semplicità progettuale, operativa e di manutenzione, possibilità di lavorare ad elevate densità di corrente.

Il polimero usato correntemente per la membrana è il Nafion (Fig.13), sviluppato dalla DuPont Corporation: si tratta di un polimero simile al Teflon formato da un supporto polimerico fluorurato con attaccati gruppi di acido sulfonico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ). Quando viene saturato con l'acqua, questo polimero diventa acido e capace di condurre ioni, cosicché può essere utilizzato allo stesso modo di un elettrolita liquido.

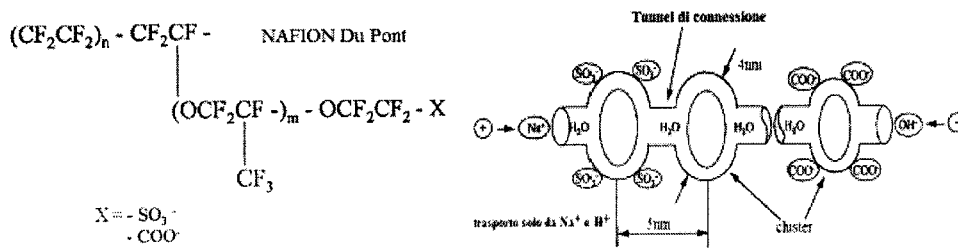


Fig.13: Formula chimica e struttura del Nafion.

Il Nafion può essere formato in fogli sottili di spessore costante ed è resistente al passaggio dei gas, impedendone il mescolamento. Inoltre è in grado di sopportare notevoli differenze di pressione (fino a 4 Mpa) senza danneggiarsi, ed elevate temperature (circa  $80 \div 150^\circ C$ ).

Queste proprietà consentono di realizzare con il Nafion celle elettrolitiche molto sottili (Fig.14), con spessori approssimativamente di 5 mm, e senza alcun diaframma [23].

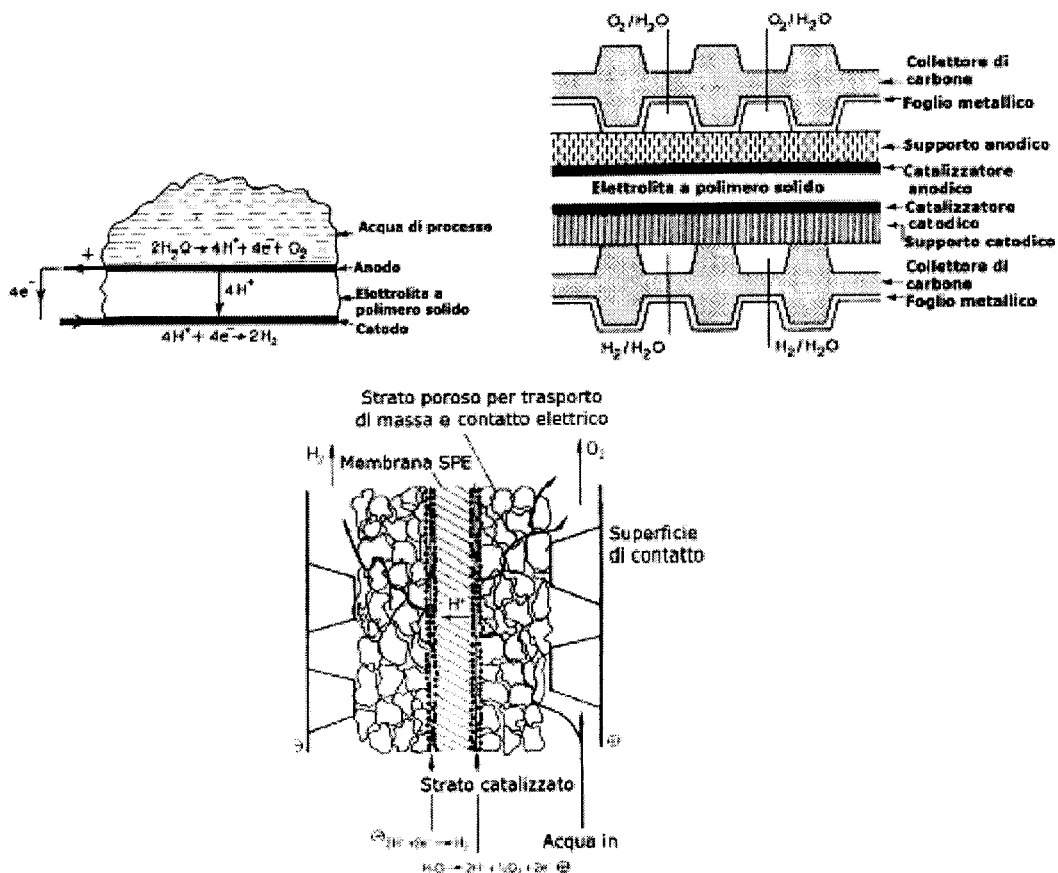


Fig.14: Schema e particolare di elettrolizzatori SPE.

Il catodo è realizzato in supporti carboniosi (in fibre o tessuto) porosi e l'anodo in titanio poroso, più resistente alla corrosione [24]: entrambi sono ricoperti da uno strato di



catalizzatore, generalmente a base di platino o di elementi (e ossidi) dello stesso gruppo [25, 26].

Questi materiali infatti sono in grado di resistere all'elevata acidità della membrana di Nafion.

Gli elettrocatalizzatori utilizzati sono caratterizzati dalla presenza dei metalli, leghe o ossidi, in forma nanometrica ben distribuiti sulla superficie del substrato di supporto. Si è osservato infatti che le dimensioni e la morfologia del deposito influenzano notevolmente le proprietà catalitiche del sistema.

Tradizionalmente questi elettrocatalizzatori vengono preparati mediante riduzione chimica dei precursori del platino stesso (o degli altri metalli) utilizzando due tecniche:

- impregnazione del supporto con una soluzione di un precursore del platino ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in ambiente acido o  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  in ambiente basico) seguita da una riduzione mediante flusso di idrogeno a  $300^\circ\text{C}$  o con altri agenti riducenti;
- adsorbimento di un ossido del platino o platino metallico colloidale sulla superficie del substrato utilizzando complessi di platino-zolfo.

Si è visto però che l'impiego di un campo elettrico (in particolare tecniche di polarizzazione galvanostatica a singolo e a multiplo impulso) per la deposizione delle particelle di catalizzatore permette di ottenere risultati migliori in termini di [27]:

- ➔ localizzazione delle particelle di platino esclusivamente nelle regioni accessibili sia agli elettroni che ai protoni, dove quindi avvengono effettivamente le reazioni, riducendo così il contenuto di platino;
- ➔ elevata purezza dei depositi;
- ➔ uniforme distribuzione del catalizzatore sul supporto;
- ➔ particelle di platino nanostrutturate;
- ➔ semplicità nella preparativa (assenza di agenti riducenti e deflocculanti, assenza di trattamenti in idrogeno ad alta temperatura).

Vi sono però alcuni problemi che devono essere risolti prima che la tecnologia SPE possa diventare commercialmente fattibile: il Nafion è molto costoso ed il suo utilizzo richiede un alto carico di platino nel catalizzatore, anch'esso costoso; inoltre andranno ulteriormente migliorati e messi a punto nuovi metodi di fabbricazione per i collettori di corrente e per gli assemblati elettrodi-membrana.

Recentemente, comunque, anche gli elettrolizzatori con elettrolita polimerico stanno ottenendo buoni risultati di mercato, avvantaggiati dalla ricaduta tecnologica proveniente dal settore delle celle a combustibile di tipo PEM [29, 30].

Concludendo, quindi, gli elettrolizzatori SPE, pur presentando buone prestazioni anche ad elevati valori di densità di corrente e una buona affidabilità, hanno un costo ancora troppo elevato ed è necessario alimentarli con acqua ultrapura; per il momento quindi si tratta di apparecchiature adatte principalmente alla produzione di idrogeno ed ossigeno puri per usi di laboratorio o militari [9, 28].

#### **4.4 - Elettrolisi ad alta temperatura (HTE)**

I vantaggi dell'elettrolisi ad alta temperatura includono la maggiore efficienza ottenibile e l'utilizzo di un elettrolita solido ceramico, in grado di condurre gli ioni ossigeno, che non è corrosivo e che non provoca problemi di perdite liquide o gassose.

L'elevata efficienza che discende dall'utilizzo di una temperatura elevata (il vapore acqueo è a circa 1000 °C) deriva dal fatto che, all'aumentare di questa, diminuisce la tensione di decomposizione e le sovratensioni agli elettrodi.

La tecnica HTE richiede quindi sia una fonte di calore ad alta temperatura che l'utilizzo di materiali e tecniche di fabbricazione costosi.

Materiale a base di ossidi di zirconio e ittrio, avente formula chimica  $Y_2O_3+ZrO_2$ , è comunemente usato come elettrolita.

Per gli elettrodi si utilizzano il nichel, al catodo, e il nichel, gli ossidi di nichel e il lantanio, all'anodo.

La densità di corrente agli elettrodi è circa  $3\div 5 \text{ kA/m}^2$  ed il potenziale di cella di circa  $1,0\div 1,6 \text{ V}$ .

Anche per questa tecnologia, comunque, sono necessari grandi progressi prima di arrivare alla fattibilità commerciale, ma un incentivo sta nel fatto che il rendimento raggiungibile è prossimo al 95%.

Tecnologia	Elettrolizzatori alcalini		Elettrolizzatori a polimero solido	Elettrolizzatori ad alta temperatura
	Elettrolizzatori alcalini convenzionali	Elettrolizzatori alcalini avanzati		
Stadio di sviluppo	Unità di grande scala commerciali	Unità da laboratorio e prototipi	Unità da laboratorio e prototipi	Unità molto piccole da laboratorio
Vtaggio di cella [V]	1.84÷2.25	1.5÷3.0	1.4÷2.0	0.95÷1.3
Densità di corrente [ $A/cm^2$ ]	0.13÷0.25	0.20÷2.0	0.25÷2.0	0.3÷1.0
Temperatura [°C]	70÷90	90÷145	80÷150	920÷1000
Pressione	~ 1 atm ÷ 30 atm (cella Lurgi)	Fino a 40 atm	Fino a 40 atm	Fino a 30 atm
Catodo	Acciaio, acciaio inossidabile o nichel	Nichel, nichel attivato cataliticamente	Foglio di fibra di carbonio porosa con uno strato di Pt catalizzatore	Ni
Anodo	Nichel	Nichel, nichel attivato cataliticamente	Titanio poroso con uno strato di catalizzatore	Ni-NiO o Perovskite (LaNiO <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub> , ecc)
Separatore: materiale e resistenza per unità di superficie	Amianto 1.2÷1.7 $\mu m^2$	A base di amianto sotto i 100 °C; teflon legato, KTi e polibenzimidazole: 0.5÷0.7 $\mu m^2$		
Elettrolita	25÷35% KOH	25÷40% KOH	Membrana di Nafion (acido perfluorosulfonico)	Solido: Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>
Efficienza di cella	77÷80%	80÷90%	85÷90%	90÷100%
Consumo di energia [kWh/(Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> )]	4.3÷4.9	3.8÷4.3		3.5

Tab.3: Panoramica delle tecnologie di elettrolisi attuali e avanzate.

## 5.– CONCLUSIONI

In definitiva, le linee che vengono seguite per il miglioramento delle prestazioni degli elettrolizzatori sono le seguenti:

- aumento della temperatura di esercizio e della densità di corrente, compatibilmente con l'impiego di materiali non eccessivamente costosi ma resistenti alla corrosione;
- significativa riduzione della resistenza della cella, con l'uso di opportune geometrie e di materiali a più alta conducibilità;
- riduzione delle sovratensioni, mediante l'utilizzo di opportuni materiali elettrocatalizzatori;
- aumento della pressione di esercizio.

Inoltre, un confronto tra le tecnologie di elettrolisi è mostrato in Tab.3: come riferimento è stata presa l'elettrolisi alcalina tradizionale.

L'elettrolisi alcalina avanzata (EAHCD) è quella con il maggior potenziale per un'immediata commercializzazione su vasta scala, poiché non è richiesto alcuno sforzo di sviluppo radicale rispetto alla tecnologia di elettrolisi alcalina convenzionale, in quanto il processo è simile ed è potenzialmente applicabile alla produzione industriale attuale. Ricordiamo infatti che la chiave della tecnologia consiste nel far operare le celle a temperatura superiore ai 100 °C per migliorarne l'efficienza, cercando allo stesso tempo di minimizzare i problemi dovuti ai fenomeni corrosivi.

La tecnologia *HTE* è molto interessante dal punto di vista del rendimento energetico, qualora si disponga di energia termica ad alta temperatura, pur richiedendo l'impiego di materiali ceramici particolari.

Infine, gli elettrolizzatori a membrana polimerica o a polimero solido (SPE) sono preferibili per la minor carica corrosiva e la maggiore modularità; in questo caso il problema è rappresentato dai notevoli costi di investimento.

Un ulteriore problema è rappresentato dai materiali impiegati (platino, membrane): anch'essi infatti contribuiscono sensibilmente al costo finale del sistema.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A.Cavallini, D. Del Col, "Appunti del Corso di Energetica",  
[http://tecnologie\\_energetiche\\_die.unipd.it/](http://tecnologie_energetiche_die.unipd.it/).
- [2] *H2P News*, Anno 3, Numero 22 (03/2006).
- [3] <http://etd.adm.unipi.it/>
- [4] [www.asaspa.it](http://www.asaspa.it)
- [5] W.Kreuter, H.Hofmann, "Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy", *Int. J. Hydrogen Energy* **23** No.8 (1998) 661-666.
- [6] [www.etruriainnovazione.it](http://www.etruriainnovazione.it)
- [7] D.Shapiro, J.Duffy, M.Kimble, M.Pien, "Solar-powered regenerative PEM electrolyzer/fuel cell system", *Solar Energy* **79** (2005) 544-550.
- [8] M.Kato, S.Maezawa, K.Sato, "The role of fuel cells in energy storage", *Applied Energy* **59** No.4 (1998) 261-271.
- [9] W.Smith, "The role of fuel cells in energy storage", *Journal of Power Sources* **86** (2000) 74-83.
- [10] [www.micro-vett.it](http://www.micro-vett.it)
- [11] T.Oi, Y.Sakaki, "Optimum hydrogen generation capacity and current density of the PEM-type water electrolyzer operated only during the off-peak period of electricity demand", *Journal of Power Sources* **129** (2004) 229-237.
- [12] [www.chem.polimi.it](http://www.chem.polimi.it)
- [13] L.Giorgi, "Materiali per elettrolizzatori alcalini innovativi", *RT ENEA TEA-ECHI* (1994)
- [14] [www.ulisse.sissa.it](http://www.ulisse.sissa.it)
- [15] *JANAF Thermochemical Tables*, 2<sup>nd</sup> Edition, NBS, Washington, 1971.
- [16] B.V.Tilak, P.W.T.Lu, J.E.Colman, S.Srinivasan, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, J.O'M.Bockris, B.E.Conway, E.Yeager, R.E.White, **2** Plenum Press, New York (1981).
- [17] J.O'M.Bockris, A.K.N.Reddy, *Modern Electrochemistry*, **2** Plenum Press, New York (1970).

- [18] J.Divisek, "Water electrolysis in low- and medium-temperature regime", in *Electrochemical hydrogen technologies-electrochemical production and combustion of hydrogen*, H.Wendt Editor. Oxford Elsevier, (1990).
- [19] H.Wendt, H.Plzak, "Hydrogen production by water electrolysis", *Karntechnik* **56** (1) (1991) 8-22.
- [20] J.Divisek, in *Electrochemical Hydrogen Technologies*, H.Wendt ed., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1990).
- [21] M.Pourbaix, *Atlas d'Equilibries Electrochimiques a 25°C*, Gauthier-Villars & C<sup>le</sup> Editeur, Paris, (1963).
- [22] P.Millet, F.Andolfatto, R.Durand, "Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer", *Int. J. Hydrogen Energy* **21** (2) (1996) 87-93.
- [23] K.Sundmacher, L.K.Rihko-Struckmann, V.Galvita, "Solid electrolyte membrane reactors: Status and trends", *Catalysis Today* **104** (2005) 185-199.
- [24] F.Barbir, "PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources", *Solar Energy* **78** (2005) 661-669.
- [25] S.A.Grigor'ev, V.I.Porembskii, V.N.Fateev, "Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy", *Int. J. Hydrogen Energy* **31** (2006) 171-175.
- [26] P.Millet, M.Pineri, R.Durand, *J. Appl. Electrochem.* **19** 162 (1989).
- [27] A.Cemmi, L.Giorgi, C.Paoletti, G.Papa, M.Pasquali, L.Pilloni, E.Simonetti, "Electrodeposition of platinum on different carbon substrates for application as electrocatalyst in fuel cells", *VII Convegno Nazionale Materiali Nanofasici, Roma, 16-17 Settembre 2004*.
- [28] S.A.Grigor'ev, V.I.Porembskii, "Electrolyzer with solid polymer electrolyte for getting special-purity gases", *Chemical and Petroleum Engineering* **40** (9-10) (2004).
- [29] F. A. de Bruijn, D. C. Papageorgopoulos, E. F. Sitters, and G. J. M. Janssen, "The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes," *J. Power Sources*, **110**, 117–124 (2002).
- [30]. V. N. Fateev, S. Grigoriev, R. Blach, and S. V. Ostrovsky, "Efficiency of different methods of hydrogen production for PEM fuel cells," in: *Proc. 1st Europ. Energy Conf.*, Grenoble, France, September 2–5 (2003), p. 13.

Edito dall' **ENEA**  
Funzione Centrale Relazioni Esterne  
Unità Comunicazione  
Lungotevere Thaon di Revel, 76 - 00196 Roma  
[www.enea.it](http://www.enea.it)  
Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - CR Frascati  
Finito di stampare nel mese di marzo 2008