

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, STROJARSTVA I
BRODOGRADNJE**

**POSLIJEDIPLOMSKI DOKTORSKI
STUDIJISTROJARSTVA**

KVALIFIKACIJSKI ISPIT

**METODE ISPITIVANJA TRAJNOSTI
MEMBRANSKIH ELEKTROLIZATORA**

Andrej Zvonimir Tomić

Split, travanj 2022.

Andrej Zvonimir Tomić

Kvalifikacijski doktorski rad je izrađen na Katedri za termodinamiku i termotehniku, Zavoda za strojarstvo i brodogradnju, Fakulteta elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Splitu.

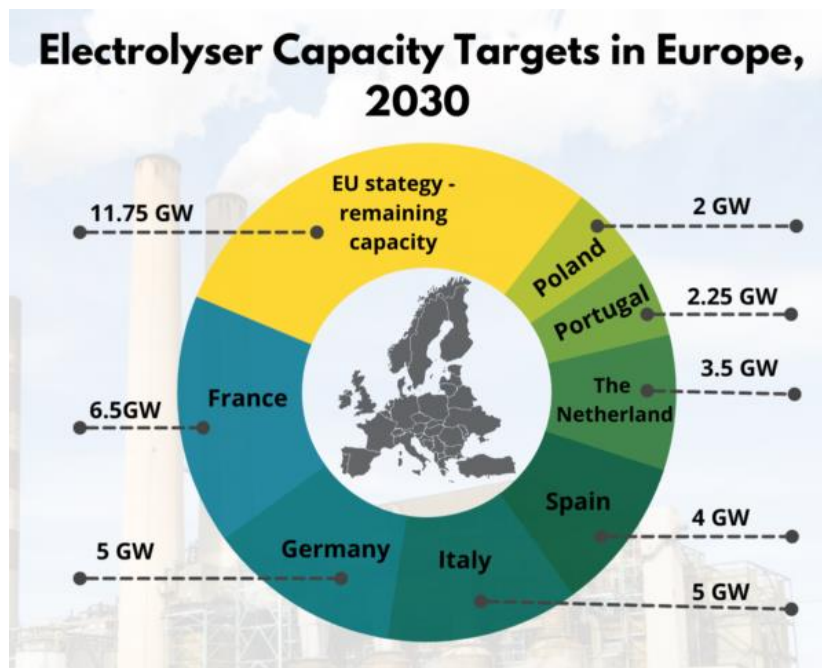
Mentor: prof. dr. sc. Frano Barbir

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PEM elektrolizator	4
2.1. Princip rada	6
2.2. Termodinamika i elektrokemija elektrolize vode	7
2.3. Dijagnostičke metode za karakterizaciju degradacije	10
3. PROCESI DEGRADACIJE PEM ELEKTROLIZATORA	12
3.1. Porijeklo gubitaka radnih performansi.....	12
3.2. Membrana i njeni degradacijski mehanizmi	12
3.3. Katalitički sloj i njegovi degradacijski mehanizmi.....	14
3.4. Bipolarne ploče i njeni degradacijski mehanizmi	17
3.5. Strujna sabirnica i mikroporozni sloj, te njihovi degradacijski mehanizmi.....	18
4. DEGRADACIJSKI PROTOKOLI.....	20
4.1. Protokoli za ispitivanje degradacije PEM elektrolizatora pri konstantnim uvjetima rada.....	20
4.1.1. Protokoli za ispitivanje degradacije MEA pri konstantnim uvjetima rada	20
4.1.2. Protokoli za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri konstantnim uvjetima rada	24
4.1.3. Protokoli za ispitivanje degradacije poroznog transportnog sloja pri konstantnim uvjetima rada.....	28
4.1.4. Protokoli za ispitivanje degradacije bipolarnih ploča pri konstantnim uvjetima rada.....	29
4.1.5. Protokoli za ispitivanje određenih degradacijskih procesa pri konstantnim uvjetima rada	32
4.2. Ispitivanje degradacije pri dinamičkom profilu napajanja.....	37
4.2.1. Protokoli za ispitivanje određenih degradacijskih procesa pri dinamičkom profilu napajanja	37
4.2.2. Protokoli za ispitivanje degradacije poroznog transportnog sloja pri dinamičkom profilu napajanja	49
4.2.3. Protokoli za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri dinamičkom profilu napajanja	51
4.2.4. Protokoli za ispitivanje degradacije MEA pri dinamičkom profilu napajanja	56
4.3. Ubrzani degradacijski protokoli.....	58
ZAKLJUČAK.....	64
LITERATURA	67
POPIS OZNAKA I KRATICA	73
SAŽETAK	76

1. UVOD

Elektrolizator s protonski vodljivom membranom (*engl. Proton Exchange Membrane, PEM*) elektrokemijski je uređaj koji uz pomoć električne energije rastavlja vodu na vodik i kisik. Ovaj tip elektrolizatora izumljen je 60ih godina prošlog stoljeća kada je DuPont razvio prvi kruti elektrolit Nafion, a General Electronics primijenio u elektrolitskom članku. Za razliku od poznatijih PEM gorivih članaka koji su popularizirani još prije 30ak godina, te su razvijani u međuvremenu za automotivne primjene, povećani interes za PEM elektrolizatore dolazi u fokus znanstvenih istraživanja tek posljednjih godina. Ovaj interes dijelom je potaknut inicijativama za prelazak na energent bez emisija štetnih plinova, a dijelom time što je potrebna infrastruktura za već komercijalno dostupna vozila na vodik. Europska Unija predviđa kroz razne projekte i javno-privatna partnerstva do 2030. godine instalirati između 30 i 40 GW snage elektrolizatora i time potaknuti masovnu proizvodnju ovih uređaja (*Slika 1.1.*).

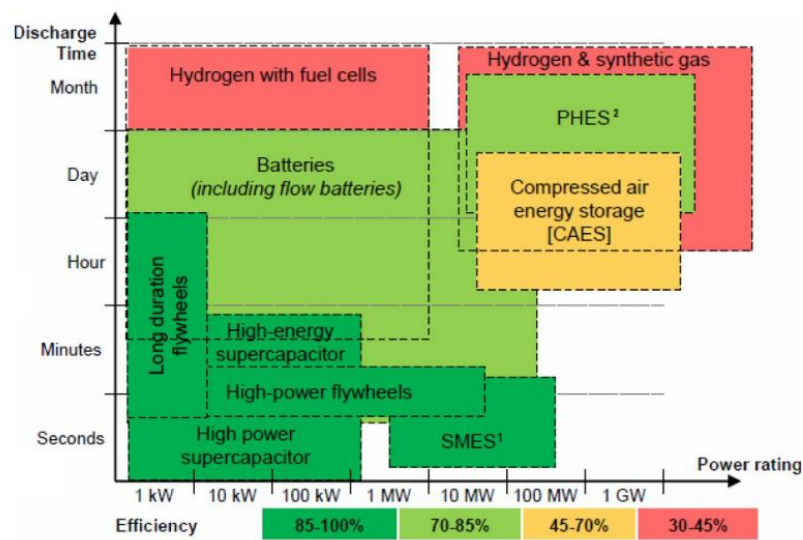


Slika 1.1. Raspodjela planiranih kapaciteta elektrolizatora po državama članica EU [1]

Prijelaz na ekonomiju bez proizvodnje štetnih plinova jedna je od glavnih strategija u borbi s globalnim zatopljenjem, i vodik kao gorivo korišteno za transport tu je našao svoju ulogu. Korištenjem gorivnih članaka iz vodika i kisika dobiva se električna energija bez stakleničkih emisija, dok kao nusprodukt reakcije nastaju voda i toplina. Na Zemlji se vodik ne nalazi u elementarnom stanju, već u spojevima pa je većina vodika koji se danas koristi nastala reformacijom prirodnog plina, zbog čega ukupan proces iako ekonomski isplativ nije ekološki prihvatljiv. Trenutno 95% proizvedenog vodika na svijetu dobivamo pirolizom iz prirodnog plina, a svega 0.1% elektrolizom

vode. PEM elektrolizatori tu nalaze svoje mjesto kao kompaktno rješenje za prijelaz na ekonomiju bez ugljikovog otiska. Ovaj tip elektrolizatora karakterizira visoka efikasnost od 85%, visoka čistoća proizvedenog vodika, jednostavan dizajn bez pomičnih dijelova, i brz odziv na dinamičke izvore napajanja što im omogućava neposredno spajanje s obnovljivim izvorima energije. PEM elektrolizatori zanimljivi su također jer ih se može postaviti na samim punionicama vodika čime bi eliminirali potrebu za transportom energenta.

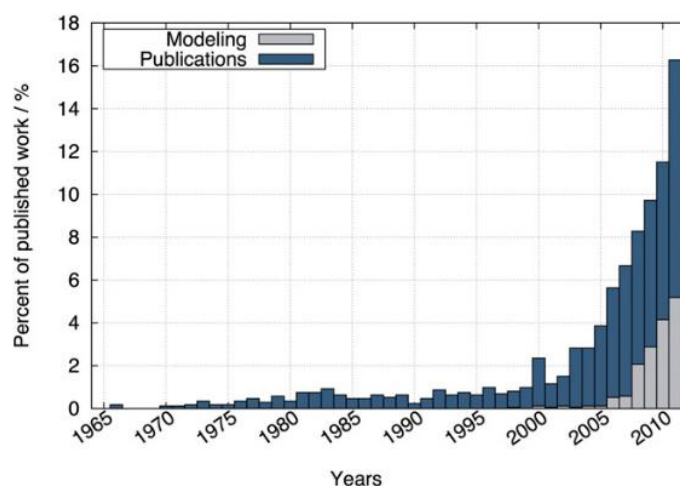
Ovakve punionice vodika mogle bi se postaviti i na nepristupačnim lokacijama gdje ne postoji veza s glavnom mrežom ako ih se napoji obnovljivim izvorima energije. Dok se danas u izoliranim sustavima uglavnom koriste dizel generatori za proizvodnju energije prema potrebi, a za pohranu energije baterije (Slika 1.2.), vodikov sustav mogao bi ponuditi robusno alternativno rješenje, i to ekološki prihvatljivo.



Slika 1.2. Prikaz trenutnih kapaciteta pohrane energije [2]

Međutim, iako PEM elektrolizator može u budućnosti dovesti do energetske tranzicije, potrebno mu je produžiti životni vijek, ali i smanjiti cijenu kako bi postao konkurentna tehnologija na tržištu. Upravo istraživanja ovih tema sve se češće mogu naći i u znanstvenim radovima (Slika 1.3.), ali je područje još uvijek relativno slabo istraženo. Dok su se ranija istraživanja uglavnom bavila karakterizacijom rada uređaja, sve je više radova koji ciljano istražuju različite degradacijske mehanizme PEM elektrolizatora. Također, sve češći su i radovi u kojima se ciljano ispituju svojstva modificiranih komponenti uređaja i njihova trajnost, te neki autori predlažu i određene ubrzane degradacijske testove (*engl. Accelerated Stress Test AST*), uglavnom namijenjene za ispitivanje stabilnosti katalitičkog sloja. Međutim, u literaturi se i dalje koriste značajno različiti načini i pristupi testiranju trajnosti ovih uređaja te stabilnosti njihovog katalitičkog sloja. Ipak, u posljednje vrijeme Europska Unija kroz Joint Research Centar (JRC) i javno privatno partnerstvo The Fuel Cells and

Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) nizom dokumenata poziva na standardizaciju terminologije [3], te metodologije testiranja elektrolizatora [4]. EU harmonizacijski protokol za testiranje niskotemperaturnih elektrolizatora definira procedure testiranja i sekvence mjerenja za svaki od degradacijskih testova. Međutim, PEM elektrolizator je kompleksan elektrokemijski sustav u kojem još uvijek nisu poznati svi procesi koji se odvijaju u određenim radnim uvjetima, a kako i sama elektrokemijska mjerenja mogu utjecati na stanje uređaja, standardizacija protokola za degradaciju elektrolizatora je nužan korak u njihovom daljnjem razvoju. Ipak, čak i najnovija objavljena istraživanja se još uvijek nisu uskladila s ovim dokumentima.



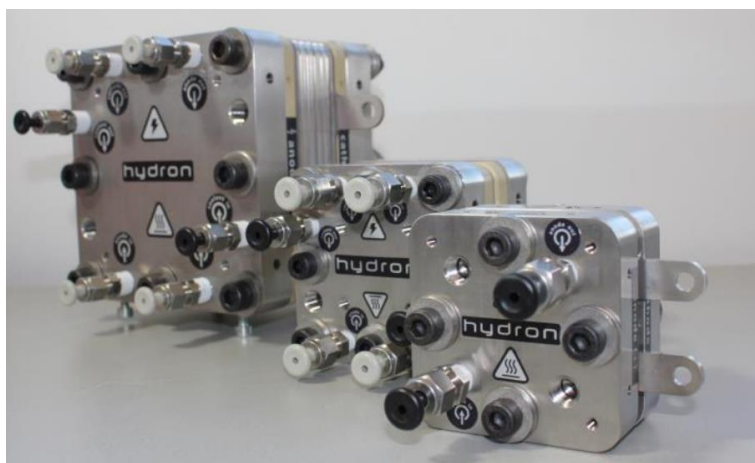
Slika 1.3. Broj publikacija koje istražuju PEM elektrolizatore od 1965. do danas [5]

S druge strane, u dosadašnjim objavljenim preglednim radovima, a koji se bave temom degradacije PEM elektrolizatora, autori daju više općeniti pregled degradacijskih procesa [6], te pregled degradacijskih procesa unutar samog membransko-elektrodnog sklopa elektrolizatora [7], no u tim pregledima fokus nije bio na samim protokolima korištenim u istraživanjima, a za koje se načelno može reći kako su slični, ali postoje i očigledne varijacije u odabiru radnih varijabli, pa čak i sekvenci samih elektrokemijskih mjerenja, koje svakako imaju i svoje reperkusije na dobivene rezultate.

Iz svega navedenoga proizlazi i izravna praktična motivacija za pisanje pregleda literature koji će izravno i sustavno obraditi protokole korištene u stvarnim istraživanjima s njihovim glavnim ciljevima i rezultatima, a koji su nužni iz perspektive istraživača u ovom području za njegov daljnji doprinos. Stoga, ovaj rad je pokušaj sistematizacije dosadašnjih saznanja u području degradacije PEM elektrolizatora, i to s naglaskom na degradacijske protokole korištene pri testiranju trajnosti, uz komparativnu analizu i kritički osvrt autora.

2. PEM elektrolizator

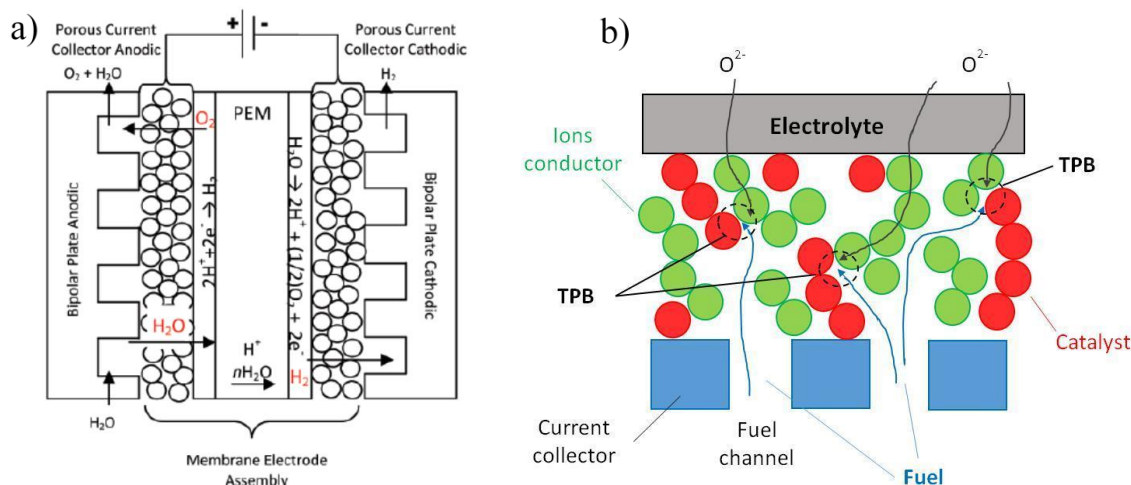
PEM elektrolizator konstrukcijski je jednostavan uređaj bez pomičnih dijelova prikazan na slici 2.1., a shematski prikaz uređaja prikazan je na slici 2.2.a. Centralni dio uređaja je ionomer, protonski vodljiva membrana koja osim dobre protonske vodljivosti je gotovo nepropusna za plinove. Danas je na tržištu najpoznatija i najkorištenija Nafionska membrana, a mnoga su istraživanja usmjerena na pronalazak alternativnih polimera među kojima je Aquivion najpoznatiji. Oba materijala bazirana su na Teflonskoj osnovi, te im je potrebna voda kako bi imali svojstvo ionske vodljivosti. Nafion je trgovačko ime za kruti elektrolit kopolimer koji nastaje dodavanjem sulfatnih grupa na Politetrafluoretilenski Teflonsku osnovu. Iako se sam mehanizam ionske vodljivosti još uvijek istražuje, trenutno se smatra kako hidrofilni dijelovi polimera privlače vodu koja ima svojstvo otapanja ionskih skupina i disocijacije protona iz sulfonske kiseline SO_3H . Na ovaj način unutar Nafiona se formiraju „vodljivi mostovi“, pa se ioni transportiraju kroz Nafion skakanjem s jedne SO_3H skupine na drugu. Protonska vodljivost Nafiona proporcionalna je njegovoj hidrataciji, a povećanjem količine vode unutar ionomera povećava se broj „vodljivih mostova“, čime se smanjuje ionski otpor membrane.



Slika 2.1. Komercijalno dostupni svežnjevi i jedinični članak PEM elektrolizatora [8]

S obje strane membrane nanese su katalitički slojevi na kojem se odvijaju reakcije u kojima se formiraju plinovi. Na tržištu se uglavnom može naći izvedba membrane koja ima direktno nanesen katalitički sloj na Nafion i takva izvedba se naziva membransko-elektrodni sklop (*engl. Membrane Electrode Assemblies, MEA*). Elektrokemijska reakcija odvija se na mjestima gdje postoji dodir ionomera s katalizatorom i porama kojima prolaze plinovi. Mjesta dodira triju faza (*engl. Triple Phase Boundary, TPB*) čine aktivnu površinu PEM elektrolizatora jer na ova mjesta mogu pristupiti svi sudionici reakcije. Protoni prolaze s anode na katodu ionomerom, elektroni električki vodljivim

elementima vanjskim krugom također prema katodi, dok plinovi i voda prolaze porama kroz mikroporozni sloj do kanala. Na slici 2.2.b shematski je prikazano mjesto dodira triju faza (TPB).

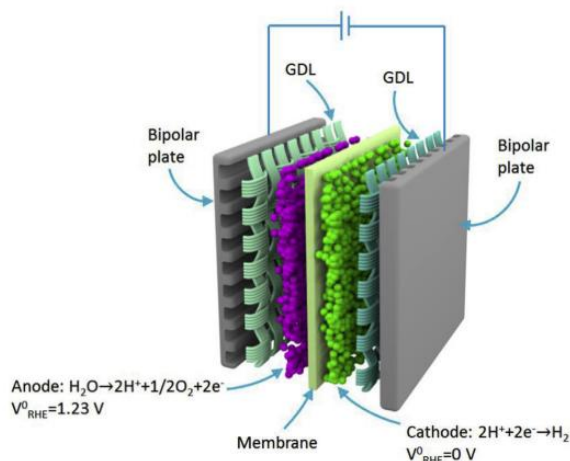


Slika 2.2. a) Shematski prikaz presjeka PEM elektrolizatora [9], i b) shematski prikaz dodira tri faze (TPB) [10]

Kako bi se postigao što bolji električni kontakt katalitičkog sloja s mikroporoznim slojem, često se koristi tzv. potporni katalitički sloj koji također povećava i stabilnost katalizatora, te se u tu svrhu često koriste razni metali visoke vodljivosti. Jedan od najkorištenijih materijala u PEM gorivnim člancima i katodi PEM elektrolizatora je ugljik komercijalnog naziva platinum-black, no koriste se i ispituju različiti metali poput kobalta. Na anodi na kojoj se odvija oksidacija vode pri kojoj nastaje kisik najčešće se koriste kao katalizatori iridij (Ir), rutenij (Ru), te njihovi oksidi. Dok se na katodi gdje se odvija reakcija redukcije vodika pri kojoj nastaje vodik gotovo uvijek koristi platina (Pt). Simetrično na obje strane katalitičkog sloja nastavlja se mikroporozni sloj (engl. micro-porous layer, MPL). Mikroporozni sloj također mora imati svojstva električne vodljivosti i stabilnosti, te propusnost za reaktante. Prilikom rada PEM elektrolizatora na anodi vladaju vrlo korozivni uvjeti zbog relativno visokog napona i kiselosti krutog elektrolita zbog čega se koriste sinterirani titan kao materijal za mikroporozni sloj. Na katodi gdje su povoljniji uvjeti mogu se koristiti karbonska vlakna, kao i kod gorivnih članaka. Tlak kojim se steže svežanj PEM elektrolizatora može jako utjecati na svojstva poroznosti i električne vodljivosti mikroporoznog sloja. Visoki tlak može uzrokovati mehanička oštećenja membrane, zbog čega je optimizacija radnog tlaka česta tema istraživanja. Strukturalnu čvrstoću cijelom uređaju pružaju bipolarne ploče koje također služe za prolaz reaktantana i elektrona. Materijali od kojih se izrađuju bipolarne ploče su najčešće titan i nehrđajući čelik presvučen nekim zaštitnim slojem kako bi se zaštitio čelik od korozije.

2.1. Princip rada

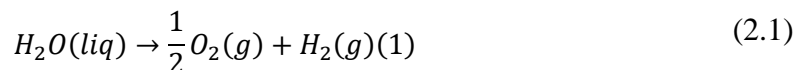
Elektroliza je elektrokemijski proces pri kojem se uz pomoć istosmjerne električne energije voda razlaže na plinoviti vodik i kisik. U PEM elektrolizatoru vodik nastaje na katodi, a kisik na anodi, dok su elektrode odvojene membranom nepropusnom za plinove, shematski je prikazan uređaj na slici 2.3.



Slika 2.3. Shematski prikaz PEM elektrolizatora [6]

Količina proizvedenog vodika i kisika direktno je proporcionalna struji potrošenoj pri elektrolizi vode.

Ukupna kemijska reakcija elektrolize vode:



Elektroliza vode ne odvija se direktno u jednom koraku, već se proces proizvodnje vodika i kisika sastoji od dvije polurakcije koje se istovremeno događaju, tzv. redoks reakcija. Na anodi se voda oksidira pri čemu nastaje kisik, a na katodi se protoni reduciraju s elektronima pri čemu nastaje vodik. Na anodnoj strani PEM elektrolizatora voda kanalima bipolarnih ploča dolazi do porozne strukture elektrode na mjesto dodira triju faza (TPB) i tu se voda rastavlja na 2 protona, 2 elektrona i atom kisika. Polureakcija na anodi PEM elektrolizatora:



Elektroni koji se oslobode oksidacijom vode u katalitičkom sloju anode, privučeni pozitivnim električnim potencijalom, prolaze bipolarnim pločama prema izvoru napajanja. Istovremeno, napajanje gura elektrone prema katodi negativnim električnim potencijalom. Zbog nastale razlike u električnom potencijalu anode i katode, protoni oslobođeni oksidacijom vode privučeni su prema katodi. Kako protoni ne mogu prolaziti električki vodljivim materijalima u PEM elektrolizatoru, protoni prolaze protonski vodljivom membranom koja odvaja anodu i katodu. Kada proton dođe do katalitičkog sloja katode, događa se redukcija s elektronom iz napajanja i nastaje vodik.

Polureakcija na katodi PEM elektrolizatora:



Prilikom rada PEM elektrolizatora uobičajeno je cirkulirati vodu sa visokim stehiometrijskim brojem na anodnoj strani kako bi uvijek postojala dovoljna količina reagensa, te da je membrana uvijek hidrirana. Nastali kisik odvaja se od vode u separatoru. Transportom protona kroz membranu oni za sobom vuku nekoliko molekula vode na katodu (*engl. electro-osmotic drag*), pa je voda generirana na katodi proporcionalna količini proizvedenog vodika. Uglavnom se na katodnoj strani ne koristi cirkulacija vode, već se samo proizvedeni vodik odvaja u separatoru.

2.2. Termodinamika i elektrokemija elektrolize vode

Elektrolizator vode elektrokemijski je uređaj koji pretvara električnu energiju i toplinu u kemijsku energiju u obliku vodika. Pri konstantnom tlaku i temperaturi energija potrebna za elektrolizu vode jednaka je promjeni entalpije ΔH stanja produkata i reaktanata. Promjena entalpije je jednaka:

$$\Delta H(T, P) = \Delta G(T, P) + T\Delta S(T, P) \quad (2.4)$$

Promjena Gibbsove slobodne energije ΔG je energija potrebna da se uništi veza vodika i kisika kojom su vezani u molekuli vode. Za idealan proces ova energija odgovara električnoj energiji za elektrolizu vode. Drugi član u izrazu (2.4) $T\Delta S$ toplinska je energija potrebna za odvijanje reakcije. Ovaj proces je endoterman $\Delta H > 0$ potrebna mu je toplina iz okoline i ne odvija se spontano $\Delta G > 0$.

Teoretski najniži napon pri kojem se odvija proces elektrolize zove se reverzibilni napon članka (*engl. reversible cell voltage*), ili napon otvorenog kruga. Reverzibilni napon članka može se izraziti preko promjene Gibbsove slobodne energije:

$$U_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (2.5)$$

gdje je n broj molova elektrona koji sudjeluju u reakciji jednog mola vodika, a F je Faraday-eva konstanta koja predstavlja naboj jednog mola elektrona (96485C / mol). U slučaju kada toplinska energija $T\Delta S$ dolazi iz električne energije, kao što je slučaj u većini komercijalnih elektrolizatora. Minimalni napon potreban za elektrolizu vode je U_{tn} termo-neutralni napon (*engl. thermo-neutral voltage*). Pri idealnom elektrolitičkom procesu termo-neutralni napon U_{tn} je jednak naponu entalpije $U_{\Delta H}$, jer promjena entalpije između stanja produkata i reaktanata ΔH odgovara ukupnoj energiji procesa. Napon koji odgovara promjeni entalpije je jednak:

$$U_{\Delta H} = \frac{\Delta H}{nF} \quad (2.6)$$

Za realne procese vrijedi $U_{tn} > U_{\Delta H}$ jer realni procesi nisu reverzibilni i članak nije adijabatski izoliranim uvjetima, te nastaje vodena para koja odnosi dio topline s plinovima, dok dio odlazi konvekcijom i zračenjem.

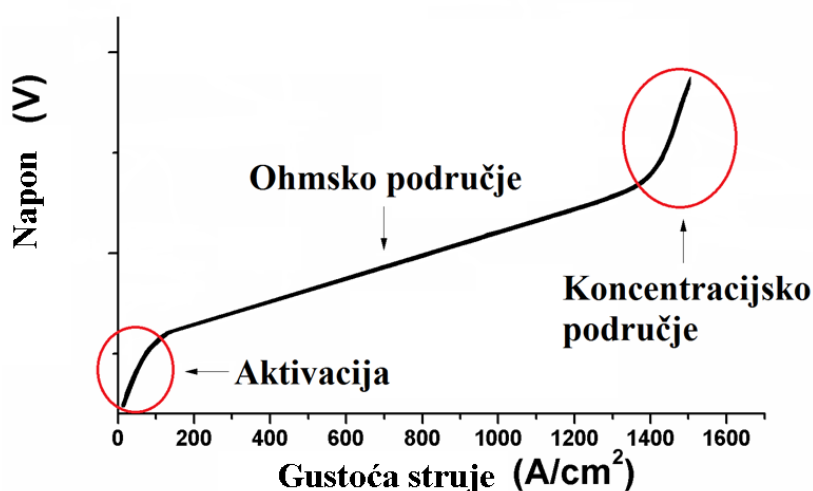
Pri standardnim uvjetima temperature i tlaka (298.15 K i pri 1 atm), vrijednosti termodinamičkih veličina su: $\Delta G^0 = 237.21 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^0 = 0.1631 \text{ kJ / molK}$ i $\Delta H^0 = 285.84 \text{ kJ / mol}$. Reverzibilni i termoneutralni napon članka pri standardnim uvjetima je $U_{rev}^0 = 1.229 \text{ V}$, odnosno $U_{tn}^0 = 1.481 \text{ V}$.

Energija potrebna za proces elektrolize ovisi o temperaturi i tlaku pri kojem se proces odvija. Potreba za električnom energijom opada porastom temperature jer ΔG član opada porastom temperature, dok potreba za toplinom $T\Delta S$ raste s porastom temperature. Ukupna energija potrebna za proces elektrolize ostaje gotovo konstantna promjenom temperature, ono što se mijenja je omjer ta dva izvora energije.

Pri radu elektrolizatora napon članka U_{cell} uvećan je sa teorijskog napona U_{rev} za vrijednost ireverzibilnih procesa koji uključuju aktivaciju, ohmski i koncentracijski prenapon, a nazivaju se još i polarizacijama pa se polarizacija PEM elektrolizatora može izraziti kao suma prenapona:

$$U_{cell} = U_{rev} + \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{con} \quad (2.7)$$

gdje je U_{cell} napon članka pri nekoj struji, U_{rev} teorijski napon elektrolize, a posljednja 3 člana predstavljaju redom aktivacijski, ohmski i koncentracijski prenapon. Korištenjem jednadžbe (2.7) može se opisati polarizacijska krivulja PEM elektrolizatora koja se često koristi za karakterizaciju uređaja. Na slici 2.4. prikazan je primjer polarizacijske krivulje, sa slike se može vidjeti kako krivulja ima tri karakteristična područja koja odgovaraju trima prenaponima.



Slika 2.4. Primjer polarizacijske krivulje s prikazom tri područja polarizacijske krivulje PEM elektrolizatora.

Ohmski prenapon η_{ohm} nastaje kao posljedica električnog i ionskog otpora PEM elektrolizatora i je proporcionalan sa strujom. Ukupni ohmski doprinos suma je pada napona zbog električne otpornosti komponenti članka i ionske otpornosti membrane.

Aktivacijski prenapon η_{act} predstavlja dio energije koji je potreban za savladavanje elektrodne kinetike, odnosno energija potrebna za transfer naboja između reaktanata i elektrode. Ovaj prenapon ovisi o materijalu odnosno električnoj vodljivosti i katalitičkim svojstvima elektrode. U PEM elektrolizatoru aktivacijski prenapon anode mnogo je veći od katodnog i u biti čini većinu ovog doprinosa prenaponu. Razlog visokog anodnog napona je spora polureakcija oksidacije vode na anodi, za razliku od toga katodna redukcija vodika je jako brza reakcija. Aktivacijski prenapon nelinearna je veličina i može se izraziti preko Butler-Volmerove jednadžbe kinetike elektroda:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a}{RT} nFU_{act,a}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c}{RT} nFU_{act,c}\right) \right] \quad (2.8)$$

Gdje je i gustoća struje, i_0 gustoća struje izmjene, α koeficijent prijenosa naboja. Ovi koeficijenti opisuju energetska barijeru koju naboji moraju proći kako bi se ostvarila elektrokemijska reakcija, te svi ovi parametri ovise o temperaturi. Gustoća struje izmjene veličina je koja govori o aktivnosti elektrode odnosno katalizatora. Pri većim vrijednostima aktivacijskog napona drugi član jednadžbe (2.8) može se zanemariti, pa se aktivacijski napon može aproksimirati Tafelovom logaritamskom jednadžbom:

$$U_{act} = 2.3026 \frac{RT}{zF\alpha} \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2.9)$$

Zadnji član jednadžbe (2.7) η_{con} koncentracijski je prenapon, i javlja se uglavnom pri visokim gustoćama struje zbog problema s transportom reaktanata na katalitička mjesta ili kada se produkti nakupe u katalitičkom sloju čime blokiraju daljnju reakciju. U PEM elektrolizatoru ovaj prenapon manji je od preostalih napona.

Efikasnost procesa elektrolize jednaka je omjeru energije dobivene u obliku vodika i električne energije potrebne za njegovo dobivanje. Iznos energije koju ima jedan kilogram vodika jednak je gornjoj ogrjevnoj vrijednosti vodika, dok je električna energija potrebna za njegovu proizvodnju jednaka umnošku napona elektrolize i struje. Efikasnost elektrolize vode:

$$\eta = \frac{HHV_{H_2} \dot{N}_{H_2}}{UI} \quad (2.10)$$

Efikasnost elektrolize se također može dobiti iz omjera radnog napona i teorijskog reverzibilnog napona elektrolize vode. Za idealni elektrolizator pri svakoj struji bi potreban napon bio reverzibilan, al kako se može vidjeti sa slike 2.4. na kojoj je prikazana polarizacijska krivulja PEM elektrolizatora radni napon raste porastom struje. Porast radnog napona posljedica je rasta napona s porastom struje (2.7). Naponska efikasnost elektrolize vode:

$$\eta = \frac{U}{U_{rev}} \quad (2.11)$$

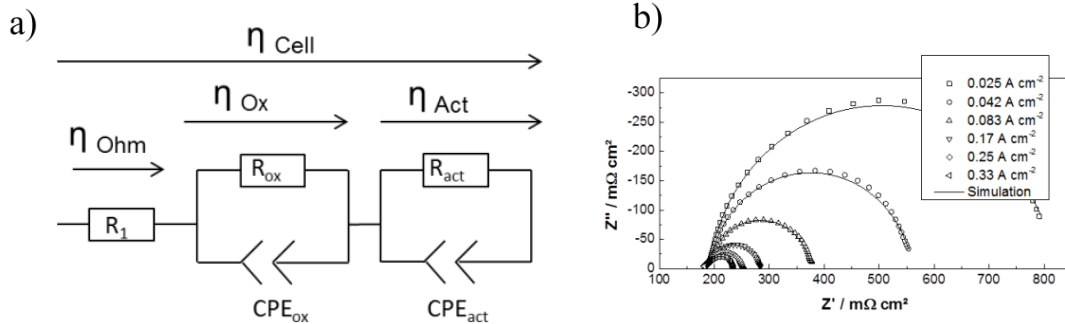
2.3. Dijagnostičke metode za karakterizaciju degradacije

Degradiranjem PEM elektrolizatora dolazi do porasta radnog napona porastom različitih prenapona. Mjerenjem radnog napona lako je utvrditi kolika je ukupna degradacija uređaja, no na ovaj način nije moguće zaključiti koji degradacijski procesi su doveli do porasta napona. Međutim, elektrokemijskim dijagnostičkim metodama moguće je razlučiti različite doprinose degradaciji. Sve ove tehnike su in-situ metode ispitivanja uređaja, a to su najčešće linearna polarizacija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) i ciklička voltametrija (CV).

Najčešće korištena tehnika za karakterizaciju rada i degradacije PEM elektrolizatora je polarizacijska krivulja. Ova ravnotežna ne destruktivna metoda vrlo je jednostavna, i omogućava brzu usporedbu performansi uređaja. Mjerenje polarizacije elektrokemijskog sustava može se vršiti kontroliranjem struje (galvanostatski mod) ili napona (potencijostatski mod), pri čemu se mjeri komplementarna veličina. Pri mjerenju polarizacije elektrolizatora uobičajeno je kontrolirati struju, a mjeriti napon. Prilikom mjerenja mijenja se radna točka, ali nakon svake promjene pričekava se neko određeno vrijeme u kojem sustav uđe u ravnotežno stanje (stabilizacijska faza prije samog mjerenja). Rezultat mjerenja je polarizacijska krivulja, koju daljnjim korištenjem numeričkog prilagođavanja izraza (7) možemo iskoristiti za odrediti ohmski, aktivacijski i koncentracijski doprinos. Ipak, odjeljivanje pojedinog doprinosa u elektrokemijskom sustavu je puno efikasnije ukoliko se paralelno koristi i EIS.

EIS je metoda u kojoj se uređaj postavlja u neku radnu točku, određenu strujom i naponom, a zatim se na istosmjernu struju (ili napon) superponira mala strujna (ili naponska) perturbacija amplitude do 10% iznosa DC struje (ili napona), te se mjeri naponska (ili strujna) promjena. Dakle, EIS je neravnotežna tehnika ispitivanja elektrokemijskog sustava, jer se prilikom mjerenja sustav blago pomiče iz ravnotežnog stanja, zbog čega je važno da perturbacija sustava ne bude prevelika i ne naruši princip linearosti. Prilikom mjerenja se mijenja frekvencija pobude, čime se zapravo mjeri naponski (ili strujni) odziv u spektru frekvencija. Kako se omjer alternirajućeg napona i struje naziva impedancija, tako je ova tehnika i dobila svoje ime. Različiti elektrokemijski procesi odvijaju se na različitim vremenskim skalama zbog čega se snimanjem impedancijskog odziva na različitim frekvencijama može izdvajati različite elektrokemijske procese. Mjerenja visoko frekventnog otpora (HFR) i nisko frekventnog otpora (LFR) mogu se koristiti za karakterizaciju elektrolizatora, iako interpretacija rezultata često nije izravna, već se koriste tzv. nadomjesni modeli kojima se modelira električna shema uređaja, a korištenjem numeričkog prilagođavanja određuju se veličine nadomjesnog modela (*Slika 2.5.a*). Impedancijska spektroskopija najčešće se prikazuje u Nyquistovom dijagramu

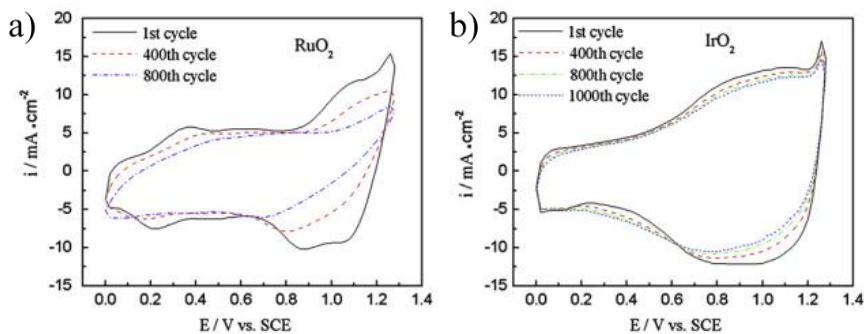
(Slika 2.5.b), gdje je impedancija prikazana u realnim i imaginarnim koordinatama, te u Bode dijagramu u kojem je prikazana apsolutna vrijednost impedancija po frekvencijama. Jedan od glavnih nedostataka ove tehnike je što rezultat numeričke prilagodbe nije jedinstven već ovisi o pretpostavljenom nadomjesnom modelu, pa se zbog toga uvijek koristi u kombinaciji s ostalim elektrokemijskim metodama.



Slika 2.5. a) EIS nadomjesni model, i b) primjer EIS mjerenja prikazanog u Nyquist dijagramu

[11]

Ciklička voltometrija je tehnika koja se najčešće koristi za mjerenje aktivne površine elektrode. Ovom metodom skenira se napon dok se mjeri nastala struja, te se rezultat mjerenja naziva voltamogram (Slika 2.6.). Varijable pri mjerenju su gornja i donja vrijednost napona skeniranja, te brzina kojom se mijenja napon. Mjerenjem cikličke voltetrije može se utvrditi ukupna aktivna površina elektroda, no kao i s prethodnim elektrokemijskim metodama ne mogu se dobiti lokalne informacije o stanju katalizatora ili o procesima. Zbog toga se često koriste i dodatne komplementarne metode karakterizacije, kao na primjer skenirajući elektronski mikroskop (SEM), tunelirajući elektronski mikroskop (TEM), rendgenska kristalografija (XRD) i još mnoge druge. Za razliku od elektrokemijskih metoda, ove metode su uglavnom ex-situ i daju lokalne informacije o sustavu. Recimo, SEM i TEM mogu snimati topološke promjene nastale degradacijom (Slika 2.7.), a XRD omogućava snimanje promjene kristalne strukture katalitičkog sloja.



Slika 2.6. Primjeri voltamograma snimljenih uzastopnim cikliranjem napona za a) RuO₂, i b) IrO₂ [12]

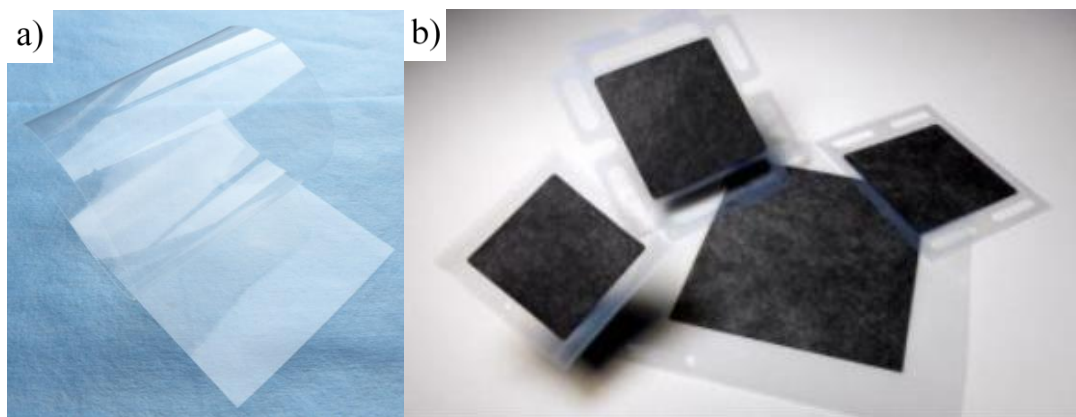
3. PROCESI DEGRADACIJE PEM ELEKTROLIZATORA

3.1. Porijeklo gubitaka radnih performansi

U prethodnom poglavlju opisan je rad elektrolizatora, a iz izraza (2.4) vidi se kako je radni napon jednak reverzibilnom naponu uvećan za napon nastao zbog ireverzibilnih procesa. Ohmski prenapon nastaje kao posljedica toka elektrona kroz električki vodljive dijelove uređaja i toka iona kroz ionomer membrane. Električki otpor najviše se odnosi na kontaktni otpor jer je visoka električna vodljivost korištenih materijala. Ohmskom otporu mnogo više doprinosi ionski otpor membrane, koji znatno raste porastom debljine membrane. Karakteristika ohmskog otpora je da linearno raste porastom struje zbog čega se na polarizacijskoj krivulji područje u kojem linearno raste napon sa strujom također tako naziva, kako je prikazano na slici 2.4. Aktivacijski prenapon ovisi o elektrokemijskim svojstvima katalizatora i može se mijenjati tijekom rada zbog promjena nastalih u katalitičkom sloju. Iznos koncentracijskog prenapona pri uobičajenom radu modernih PEM elektrolizatora do 2 A/cm^2 je uglavnom zanemariv, no dolazi do izražaja pri visokim gustoćama struje. Osim spomenutih uzroka gubitka radnih performansi, elektrokemijska degradacija također doprinosi dodanom padu efikasnosti uređaja. Degradacija elektrolizatora najčešće se izražava kroz porast napona u vremenu ili s brojem ciklusa. Elektrokemijski uvjeti unutar PEM elektrolizatora su vrlo nepovoljni, te su i njegove različite komponente često izložene koroziji, kiselim uvjetima i potencijalnim nečistoćama, zbog čega će u nastavku biti pobliže obrađeni svi glavni elementi PEM elektrolizatora s pripadajućim degradacijskim procesima.

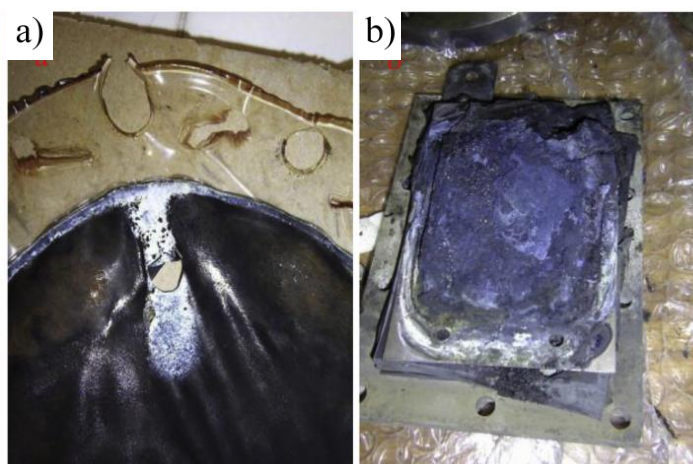
3.2. Membrana i njeni degradacijski mehanizmi

Protonski vodljiva membrana najvažniji je komponenta PEM elektrolizatora jer pri radu uređaja omogućava protok protona, dok u isto vrijeme odvaja nastale plinove i služi kao potpora za elektrode. Zato svojstva koja membrana mora imati su mehanička čvrstoća, visoka termalna i kemijska stabilnost, vrlo niska permeabilnost za plinove, te što veća protonska vodljivost. Kako je ranije spomenuto, najčešće se u praksi koriste Nafionske membrane prikazane na slici 3.1.a i b. U literaturi se također ponekad mogu naći alternativne membrane od kojih trenutno Aquvion pokazuje najveći potencijal. Obe membrane bazirane su na Teflonskoj osnovi na koju se u slučaju Nafiona nižu dugi bočni lanci, a u slučaju Aquviona kratki bočni lanci. Neke od prepreka komercijalizaciji PEM elektrolizatora leže u cijeni membrana i njihovoj trajnosti. Također, potrebno je pravilno odlaganje potrošenih membrana jer se prilikom njihova raspada otpušta fluor i sumpor. Prema uzroku, degradaciju protonski vodljive membrane može se podijeliti na mehaničku, kemijsku i termalnu.



Slika 3.1. a) Polimer Nafion [14], i b) Komercijalne MEA s katalitičkim slojem i plinsko difuznim slojem [15]

Do pucanja membrane uzrokovanog mehaničkom degradacijom u praksi uglavnom dolazi unutar prvih 1000 sati rada elektrolizatora i uzrok mu je najčešće oštećenje koje je nastalo prilikom izrade membrane ili neke nečistoće. Ovakva oštećenja drastično smanjuju životni vijek MEA zato što na mjestima gdje nastanu inicijalne pukotine dođe do miješanja vodika i kisika što rezultira jakom endotermnom reakcijom. Primjer perforirane membrane prikazan je na slici 3.2.a, dok se posljedice mješanja vodika i kisika unutar elektrolizatora mogu vidjeti na slici 3.2.b. Povećanjem radnog tlaka unutar elektrolizatora ovaj problem se pogoršava i povećava prolaz plinova, pogotovo kada postoji razlika radnih tlakova između anode i katode. Hidratizacijom membrane voda ulazi u strukturu ionomera zbog čega dolazi do bubrenja membrane i ona se deformira. Tijekom rada MEA se nalazi između bipolarnih ploča, pri čemu je izložen kompresijskim silama, a bubrenjem membrane može doći do lokalne koncentracije naprezanja i oštećenja na mjestu gdje se membrana dodiruje s rubovima kanala kojima prolaze reaktanti. Do sličnog problema može doći i prilikom nejednolikog pritezanja svih vijaka kojima se uređaj drži na okupu. Cirkulacija vode pri visokom tlaku također može oštetiti membranu, dok prilikom slobodne cirkulacije vode može doći do mjestimičnih sušenja membrane.



Slika 3.2. Fotografije a) perforacije membrane, i b) članka [6]

Kemijsku degradaciju MEA uzrokuju slobodni radikali, kao na primjer vodikov peroksid H_2O_2 i njemu bliski spojevi poput hydroperoxyl ($HO_2\bullet$) i hydroxyl ($HO\bullet$) koji se formiraju na katalitičkim mjestima prolazanjem plinova kroz membranu. Nastali radikali napadaju ionomer čime dolazi do cijepanja lanaca i gubitka funkcionalnih grupa što dovodi do otapanja PTFE, a time i do otpuštanja fluora i sumpora. Upravo mjerenjem koncentracije fluora ili sumpora u izlaznoj vodi može se mjeriti nastala kemijska degradacija membrane u realnom vremenu. Usporedbom debljine membrane na početku i završetku testiranja se također može utvrditi utjecaj radnih uvjeta ili određenih uzročnika degradacije.

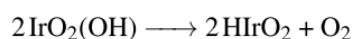
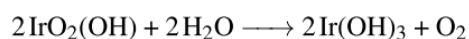
Efikasnost elektrokemijskih reakcija se povećava rastom temperature, pa je uobičajena radna temperatura PEM elektrolizatora između $60\text{ }^\circ\text{C}$ i $80\text{ }^\circ\text{C}$, iako je Nafion stabilan i do $100\text{ }^\circ\text{C}$. Međutim, i pri nižim temperaturama, zbog pojave lokalne dehidracije ili visoke gustoće struje, može doći do lokalnog pregrijavanja i topljenja Nafiona.

3.3. Katalitički sloj i njegovi degradacijski mehanizmi

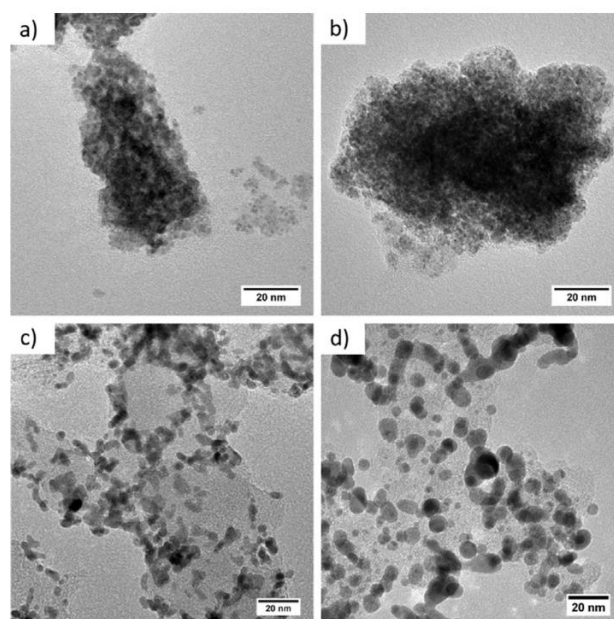
Katalitički sloj porozna je struktura mješavine ionomera i katalizatora. Reakcije evolucije kisika (OER) i evolucije vodika (HER) mogu se odvijati samo na mjestima dodira triju faza TPB i ta mjesta čine aktivnu elektrokemijsku površinu. Katalizatori korišteni u PEM elektrolizatoru uglavnom su elementi iz skupine plemenitih metala. Razlog za korištenje ovih skupih elemenata je to što je prilikom rada katalitički sloj izložen vrlo grubim elektrokemijskim uvjeta – visokom anodnom potencijalu, niskom pH Nafiona, i visokoj temperaturi. Reakcija evolucije kisika na anodi i evolucije vodika na katodi su spori elektroodni procesi, od koji je HER nekoliko redova veličine brža od OER, zbog čega je i katodni prenapon zanemariv u odnosu na anodni. Na katodi za HER koristi se platina kao i kod PEM gorivnih članaka. Prema katalitičkim svojstvima, za evoluciju kisika najbolji su se pokazali rutenij i iridij, no ipak zbog više stabilnosti češće se koriste njihovi oksidi. Usporedbom stabilnosti katalizatora u uvjetima elektrolize vode veću stabilnost pokazuje iridij od rutenija, te je njegov oksid stabilniji od rutenijevog oksida. U praksi se najčešće na anodi koristi mješavina oba oksida u nekom omjeru. Mnoga istraživanja usmjerena su na pronalazak jeftinijih alternativa katalizatoru, no za sada još nije pronađena pogodna zamjena. Iako se može katalitički sloj nanijeti direktno na ionomer membrane, puno veću stabilnost i efikasnost može se postići korištenjem potpornog katalitičkog sloja. Potporni sloj ostvaruje bolju vodljivost i veće disperzije katalizatora čime dolazi do smanjenja količine potrebnog katalizatora. Za ovu funkciju najčešće se koriste oksidi metala i keramički materijali kao na primjer TiO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Sb_2O_5 , TaC, TiC. Potporni slojevi koji uključuju ugljik moguće je koristiti samo na katodi PEM elektrolizatora gdje je radni napon niži od napona korozije ugljika (0.2 V), dok je napon na katodi veći od 1.5 V . Problemu

degradacije katalitičkog sloja u praksi se pristupa povećanjem količine katalizatora (*engl. catalyst loading*). Na katodi je uobičajena količina katalizatora po centimetru kvadratnom od 0.5-1 mg/cm², a na anodi od 2-3 mg/cm². Pošto je cijena PEM elektrolizatora glavna prepreka u komercijalizaciji tehnologije, teži se minimizaciji korištenog katalizatora, ili traženju kompromisa između cijene i degradacije. Aktivnost i stabilnost katalitičkog sloja je korelirana, ipak aktivnost ne mora nužno odražavati stabilnost. Kao primjer može se uzeti slučaj kada prilikom otapanja katalizatora nastaje grublja površina koja ostvaruje veću aktivnu površinu iako je došlo do smanjenja mase katalizatora. Kada se koristi velika količina katalizatora, proces otapanja je često maskiran upravo obrublivanjem aktivne površine iako se degradacija i otapanje konstantno događaju, te na kraju dovode do oštećenja katalitičkog sloja i njegovog odvajanja. Glavni doprinosi procesima degradacije katalitičkog sloja su otapanje čestica katalizatora, trovanje metalnim kationima i pasivacija potpornog sloja.

Otapanje katalizatora manifestira se na dužim vremenskim periodima jer je ovaj kontinuirani proces relativno spor pri radu PEM elektrolizatora. Proces otapanja ubrzan je na višem naponu zbog čega je ugroženiji anodni katalitički sloj od katodnog, jer je radni napon anode viši od 1.5 V. U literaturi (Cherevko et al.) je predložen kemijski proces otapanja iridija:



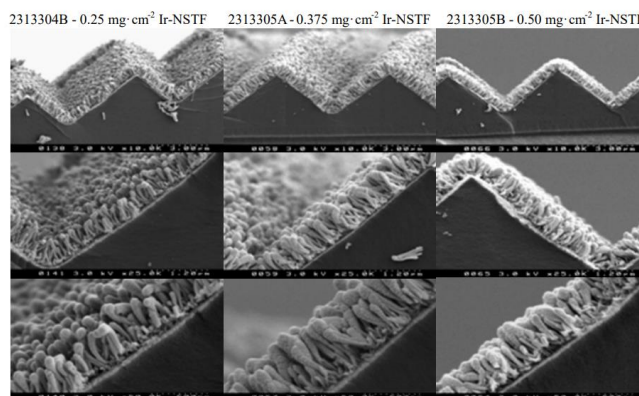
Iridij postaje jako topljiv pri niskom pH u vlažnom okruženju čime nastaju iridijevi (III) kompleksi koji otapaju katalizator. Brzina otapanja anode također je korelirana s oksidabilnošću iridija, pa niža oksidativna stanja pokazuju veću stabilnost, a na nju se može djelovati odabirom materijala potpornog sloja. Poznato je i da na višim gustoćama struje (> 4 A/cm²) dolazi do ubrzanog topljenja katalizatora, te da dio čestica difundira u membranu. TEM slike čestica katalizatora anode i katode prije i poslje degradacijskog testa prikazane su na slici 3.3. Migracija čestica platine zabilježena je i na katodi zbog djelovanjem električnog polja na oksidirane čestice platine. Migracija i aglomeracija čestica katalizatora također su relativno spori degradacijski procesi. Težnja za smanjenjem slobodne Gibbsove energije manifestira nakupljanjem čestica na hrpe čime se zapravo smanjuje aktivna površina i gustoća struja izmjene elektroda. Migracijom čestica kroz membranu može se oformiti vodljivi most i kratki spoj PEM elektrolizatora. Svi ovi procesi degradacije se ubrzavaju povećanjem radnog napona ili struje.



Slika 3.3. TEM slike čestica katalizatora uzetih s anode a), b), i s katode c), d) PEM elektrolizatora. Lijeve slike prikazuju stanje prije početka rada, a desne nakon 1150 sati rada

[16]

Bubrenjem membrane ili nejednolikim pritiskom ćelije može doći do mehaničkog oštećenja i odvajanja katalizatora od ionomera. Mjehuri plina koji nastaju unutar katalitičkog sloja također mogu mehanički degradirati katalitički sloj. Upravo da bi se ostvario bolji kontakt katalizatora s ionomerom i povećala stabilnost katalitičkog sloja, koristi se potporni sloj od titana. Međutim, zbog nepovoljnih elektrokemijskih uvjeta može doći do pasivacije titana, odnosno nastajanja tankog poluvodljivog zaštitnog sloja na površini titana u reakciji s okolišem, čime dolazi do porasta kontaktnog otpora. Stoga, danas se mnoga istraživanja bave upravo materijalima i njihovim strukturama kako bi se mogli riješiti spomenuti problemi. Najveći potencijal povećanju stabilnosti i aktivnosti elektroda pokazuju nanostrukturirani potporni slojevi među kojima je najpopularniji Ir-NSTF “whiskers”, prikazan na slici 3.4.

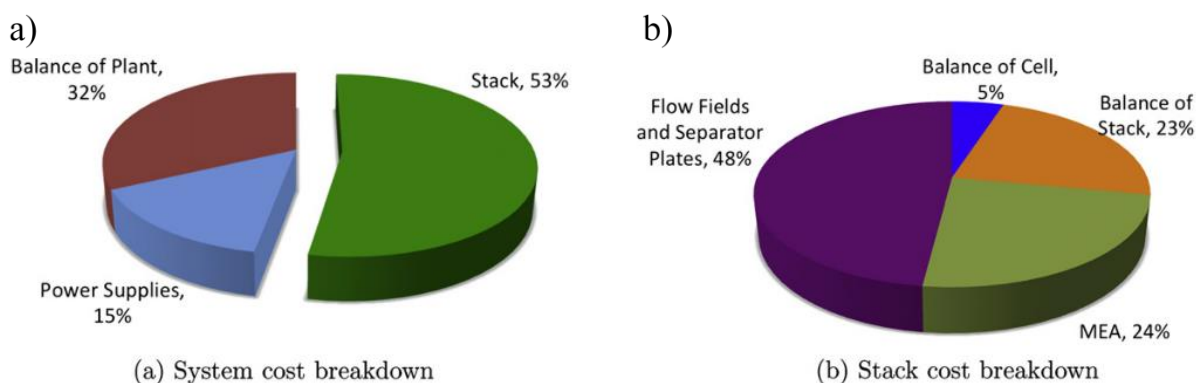


Slika 3.4. SEM slike nanostrukturiranog Ir-NSTF “whiskers” potpornog sloja [17]

Trovanje metalnim kationima još je jedan izvor degradacije katalitičkog sloja i membrane. Nečistoće poput Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , i Fe^{2+} mogu se otopiti u vodi iz cijevi u sustavu i ostalih komponenti elektrolizatora, a i sama voda može biti onečišćena iako se gotovo uvijek koristi demineralizirana voda. Ovi kationi migriraju pod djelovanjem električnog polja te se nakupljaju na katalitičkom sloju i ulaze u ionomer membrane. Unutar membrane povećavaju ohmski prenapon membrane blokiranjem ionskih puteva, dok se trovanje katalitičkog sloja manifestira kroz povećanje otpora prijenosu naboja. Ovaj tip degradacije je reverzibilan. Ispiranjem PEM elektrolizatora sa sumpornom kiselinom mogu se povratiti početne performanse. Osim metalnih kationa, na katalitički sloj mogu se nataložiti i nemetalne nečistoće koje dovode do deaktivacije katalizatora formiranjem nevodljivog filma. Međutim, ovaj tip degradacije je ireverzibilan.

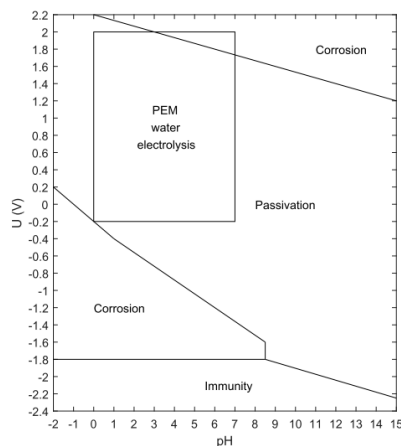
3.4. Bipolarne ploče i njeni degradacijski mehanizmi

Bipolarne ploče PEM elektrolizatora imaju više različitih funkcija. Primarna funkcija bipolarnih ploče je pružanje strukturalne čvrstoće elektrolizatoru, ostvariti prolaz reaktantima, te omogućiti elektronima prolaz na strujnu sabirnicu u vanjski krug. Sekundarna funkcija ploča je odvođenje topline nastale u reakcijama. Sve ove funkcije bipolarne ploče moraju ostvariti u visoko korozivnim uvjetima i pri visokom tlaku. Kako bi bipolarne ploče mogle ostvariti sve postavljene zahtjeve, trebaju biti dobar električni vodič, posjedovati visoku otpornost na koroziju, nisku propusnost za plinove i visoku čvrstoću. U PEM gorivnim člancima uobičajeno je koristiti grafitne bipolarne ploče, no u uvjetima PEM elektrolizatora to nije moguće jer prebrzo korodiraju, a također su i krhke. Materijali koji zadovoljavaju sve postavljene uvjete su titan i nehrđajući čelik presvučen zaštitnim slojem plemenitog metala što dodatno podiže cijenu bipolarnih ploča. Dok cijena svežnja čini oko 50% troškova cijelog sustava za proizvodnju vodika (Slika 3.5.a), bipolarne ploče čine gototvo 50% cijene samog elektrolizatora (Slika 3.5.b).



Slika 3.5. a) Podjela investicijskih troškova PEM elektrolizatora s popratnim sustavom za proizvodnju vodika. b) Podjela troškova komponenti PEM elektrolizatora [6]

Glavni degradacijski mehanizam bipolarnih pločama je tzv. “vodikova bolest”. Titan i nehrđajući čelik u atmosferi bogatom vodikom, kao što je na katodi PEM elektrolizatora, inicijalno samo na površini formiraju metalne hidride. Međutim, molekule vodika su male i lako se apsorbiraju dublje unutar kristalne strukture metala pa nastaju pukotine u materijalu, a ovaj proces je dodatno ubrzan i porastom temperature. S druge strane, karakteristika metalnih hidrida je da su kruti zbog čega pod pritiskom lako može doći do loma materijala. Stoga, bipolarne ploče od ugljika bile bi otpornije na vodikovu bolest, no vrlo su osjetljive na koroziju i ne posjeduju dovoljnu čvrstoću za komercijalne PEM elektrolizatore.



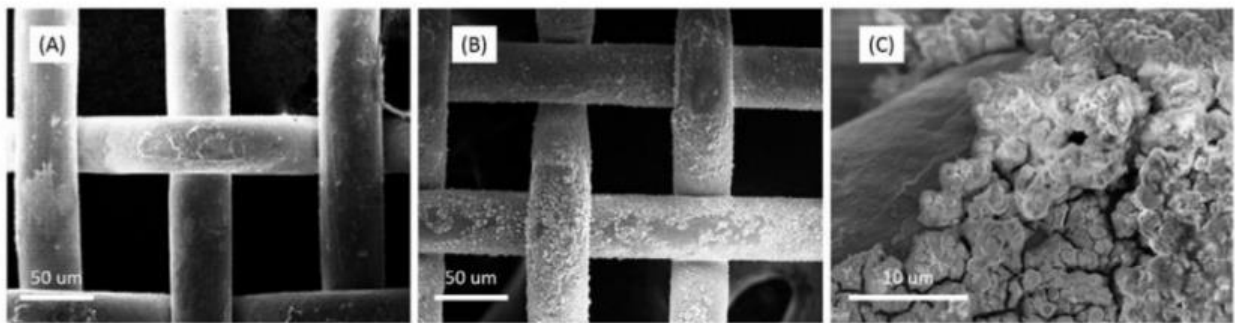
Slika 3.6. Teorijski prikaz uvjeta korozije i pasivacije za titan izložen vodi pri različitim naponima i pH vrijednostima [6]

Do pasivacije titana može doći u uvjetima visoke vlažnosti i potencijala, te u atmosferi bogatoj kisikom, kao što je slučaj na anodi elektrolizatora (Slika 3.6.). Formiranjem sloja oksida dolazi do povećanja kontaktnog otpora jer je taj sloj slabije vodljiv, zbog čega se koriste presvlake na bazi zlata ili platine. Problem s korištenjem plemenitih metala je da dodatno poskupljuju cijenu titanskih bipolarnih ploča kojima je cijena već inicijalno visoka, a i teške su za izradu kompliciranijih polja strujanja. Kao alternativa koristi se presvučeni nehrđajući čelik koji je jednostavniji za obradu i jeftiniji. Mnoga istraživanja su usmjerena na pronalazak alternativnih presvlaka koje nisu na bazi plemenitih metala za ovu namjenu. Kako se može vidjeti sa slike 3.6, osim pasivacije bipolarne ploče su izložene i koroziji kada je radni napon oko 2 V. Korozija titanskih komponenti jedan je od glavnih razloga zašto se izbjegava rad PEM elektrolizatora na ovim naponima.

3.5. Strujna sabirnica i mikroporozni sloj, te njihovi degradacijski mehanizmi

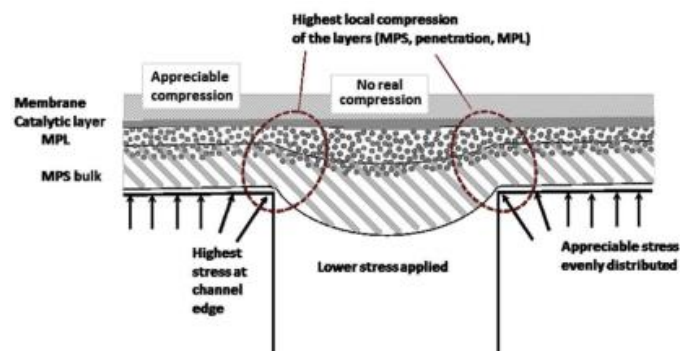
Strujna sabirnica/kolektor i mikroporozni sloj porozni su materijali smješteni između bipolarnih ploča i membrane. Mikroporozni sloj služi kao potpora membrani, te za ostvarenje što boljeg električnog kontakta s katalitičkim slojem, dok ostvaruje prohodnost reaktanata reakcije. Strujne

sabirnice, smještene između mikroporoznog sloja i bipolarnih ploča, osiguravaju transport vode i plinova iz strujnih kanala, te su izvor i ponor elektrona u elektrokemijskoj reakciji. Sinterirani titan koristi se za mikroporozni sloj, dok se za strujne sabirnice osim titana često koristi i nehrđajući čelik presvučen slojem plemenitih metala. SEM slike anodne strujne sabirnice prije i poslje korištenja prikazane su na slici 3.7. Korištenje ne presvučenog nehrđajućeg čelika nije se pokazalo dobro jer dolazi do otapanja željeza i kontaminacije MEA.



Slika 3.7. SEM slike anodne strujne sabirnice od nehrđajućeg čelika. a) svježi primjerak, b) nakon korištenja, c) nakon korištenja s većim povećanjem [6]

Kako se mikroporozni sloj nalazi u istim uvjetima kao i strujne sabirnice, te se izrađuju i od sličnih materijala, tako se i degradacijski procesi u njima ne razlikuju. Kompresijske sile su glavni uzrok mehaničke degradacije ovih komponenti, iako su nužne kako bi sve komponente bile na svom mjestu u dobrom električnom kontaktu, i da bi se spriječilo istjecanje vode i plinova. Međutim, prevelike kompresijske sile dovode do gnječenja poroznih slojeva čime se onemogućuje strujanje reaktanata i blokira rad elektrolizatora. Kao i u slučaju membrane, problem može biti i nehomogeno opterećenje koje dovodi do koncentriranja naprezanja i loma materijala, što je shematski prikazano na slici 3.8. Do koncentracije naprezanja dolazi na mjestu dodira membrane s bridom kanala izrađenih u bipolarnim pločama. Naprezanje ovisi o tvrdoći mikroporoznog sloja i sili kojom je pritegnut članak. Nehomogeni pritisak može povećati efekt koncentracije naprezanja.



Slika 3.8. Shematski prikaz presjeka elektrolizatora [6]

4. DEGRADACIJSKI PROTOKOLI

U ovom poglavlju dan je pregled radova koji korištenjem degradacijskih protokola ispituju trajnost PEM elektrolizatora s ciljem sistematizacije dosadašnjih istraživanja. Radovi odabrani za pregled bave se istraživanjem fundamentalnih degradacijskih procesa ili ispitivanjem stabilnosti određene komponente uređaja isključivo na jediničnom članku ili svežnju PEM elektrolizatora, dok su izostavljeni radovi u kojima su simulirani uvjeti elektrolizatora. Radovi su podijeljeni u tri kategorije po tipu ispitivanja. Prva kategorija su degradacijski testovi pri konstantnom radu u istoj radnoj točki, druga su dinamička ispitivanja, i treća ubrzani degradacijski protokoli. Neki radovi paralelno u istraživanju koriste i više različitih profila napajanja i tipova protokola, pa se ti radovi nalaze u više kategorija. Unutar svake kategorije radovi su podijeljeni prema namjeni istraživanja u svrhu preglednosti korištenih protokola.

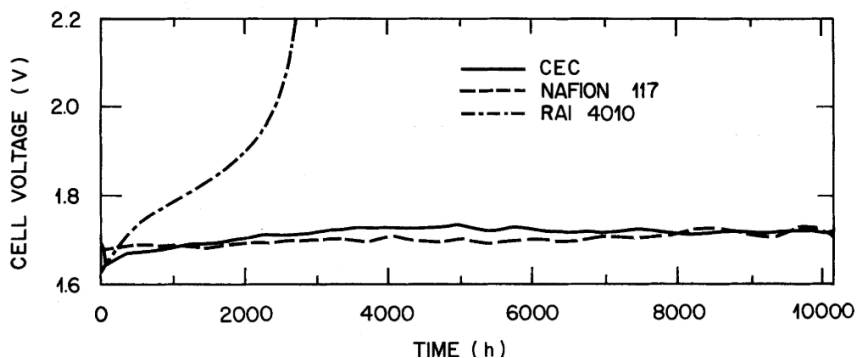
4.1. Protokoli za ispitivanje degradacije PEM elektrolizatora pri konstantnim uvjetima rada

Ispitivanja pri konstantnim radnim uvjetima usmjerena su na istraživanje degradacije PEM elektrolizatora kada ne postoje dodatni doprinosi degradaciji mijenjanjem radne točke. Ovim tipom istraživanja dobiva se uvid u fundamentalne degradacijske procese pri radu elektrolizatora. Dugotrajna ispitivanja pri konstantnim radnim uvjetima najjednostavnija su iz perspektive planiranja eksperimenta. Na rezultat degradacijskog testa utječe samo trajanje ispitivanja, radna točka i temperatura. Ovisno o trajanju testa, ovakva ispitivanja u literaturi se nazivaju ili testovi stabilnosti ili dugotrajna ispitivanja. Radovi koji su ispitivali degradaciju pri konstantnim radnim uvjetima ovdje su grupirani po namjeni istraživanja. Dio radova ispituje trajnost ili stabilnost neke modificirane komponente uređaja, a dio općenito istražuje degradacijske procese pri konstantnom radu.

4.1.1. Protokoli za ispitivanje degradacije MEA pri konstantnim uvjetima rada

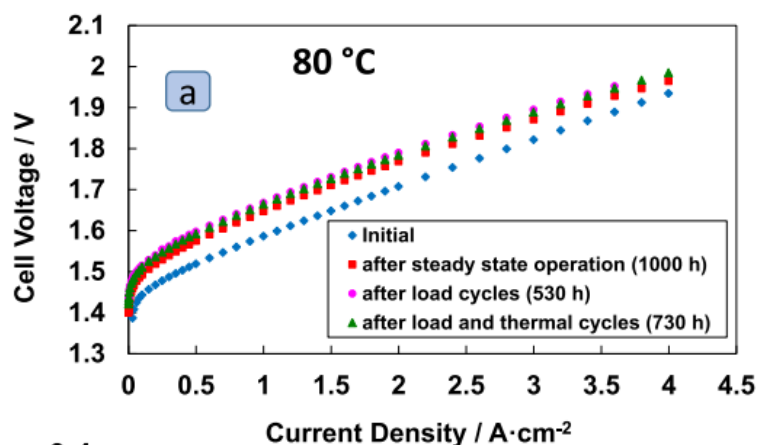
Raniji radovi u kojima se istražuje degradacija MEA elektrolizatora uglavnom se bave karakterizacijom rada uređaja, dok usputno istražuju degradaciju koja nastaju pri kontinuiranom radu. U radu [18] autori istražuju svojstva membrane bazirane na polietilenu razvijenom kao jeftinija alternativa Nafionu. Osim karakterizacije novo razvijenih membrana pri različitim radnim uvjetima, napravljeno je i ispitivanje degradacije pri kontinuiranom radu na 2 A/cm^2 od 3000 sati, rezultat ispitivanja prikazan je na slici 4.1. Prilikom degradacijskog testa mjereno je napon uređaja, koncentracija plinova na elektrodama, te Faradayeva efikasnost. Zaključak autora je kako je za perforaciju membrane odgovorno lokalno pregrijavanje zbog kojeg je došlo do lokalnog topljenja membrane, no da je uzrok mehanički, a ne kemijski. Istraživanje sličnog tipa napravljeno je i u radu [19]. U ovom radu autori uspoređuju performanse Membrel membrane s Nafionom 117 i REI 4010.

Uz karakterizaciju Membrel membrana, autori rade degradacijski test od 10000 sati na sve tri membrane pri konstantnim uvjetima. Alternativna membrana pokazala je nešto veći porast napona u prvih 6000 sati dok se do kraja eksperimenta napon izjednačio s Nafion membranom, dok je RAI 4010 perforiran nakon 2500 sati rada.



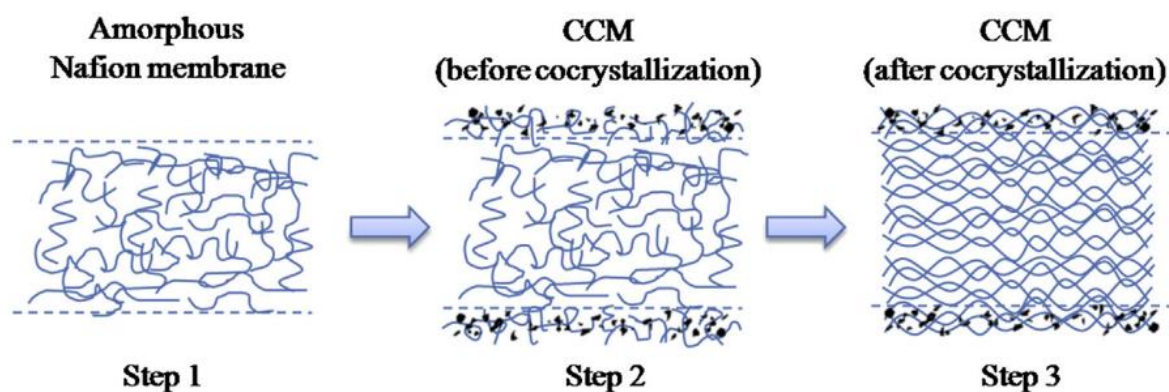
Slika 4.1. Rezultati dugotrajnog testiranja pri gustoći struje od 1 A/cm^2 za tri testirane membrane [19]

Posljednjih 10ak godina u literaturi PEM elektrolizatora dobiva na pozornosti Aquivion membrana kao alternativa Nafionu. Testiranje trajnosti Aquivion membrane u simuliranim i stvarnim uvjetima napravljeno je u radu [20]. Prilikom testa stabilnosti na gustoći struje od 0.3 A/cm^2 i temperaturi $90 \text{ }^\circ\text{C}$, koji je trajao 350 sati, zabilježen je srednji porast napona od 0.82 mV/h . Autori zaključuju kako Aquivion posjeduje veću termalnu stabilnost od Nafiona, i naglašavaju kako ova membrana ima potencijal za rad na temperaturama višim od $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Usporedba performansi i degradacije nastale pri kontinuiranom radu i pri temperaturnom cikliranju napravljena je u radu [21]. U svrhu usporedbe koriste se dvije identične MEA, te se jednu izlaže konstantnom radu, a drugu degradacijskom testu cikliranjem. Autori koriste 0.44 mg/cm^2 mješavine IrO_2 i RuO_2 na anodi, te samo 0.1 mg/cm^2 Pt na katodi. Na ovaj način su autori željeli postići izraženiji efekt degradacije katalitičkog sloja. Dugotrajni test degradacije napravljen je tako da je elektrolizator prvo 200 sati radio na gustoći struje od 1 A/cm^2 , pa preostalih 800 sati na 3 A/cm^2 . Prvi period rada na 1 A/cm^2 period je aktiviranja membrane, dok se degradacijski test provodio na 3 A/cm^2 . U prvom vremenskom periodu, nakon promjene radne točke, srednji porast napona je bio $90 \text{ } \mu\text{V/h}$, dok je degradacija u zadnjih 300 sati bila $33 \text{ } \mu\text{V/h}$. Usporedba polarizacijskih krivulja nakon degradacijskih testova prikazana je na slici 4.2. Zaključak autora je kako kontinuirani rad PEM elektrolizatora ima najveći utjecaj na tanjenje membrane, pogotovo pri radu na gustoćama struje većim od 2 A/cm^2 .



Slika 4.2. Polarizacijske krivulje različitih degradacijskih protokola [21]

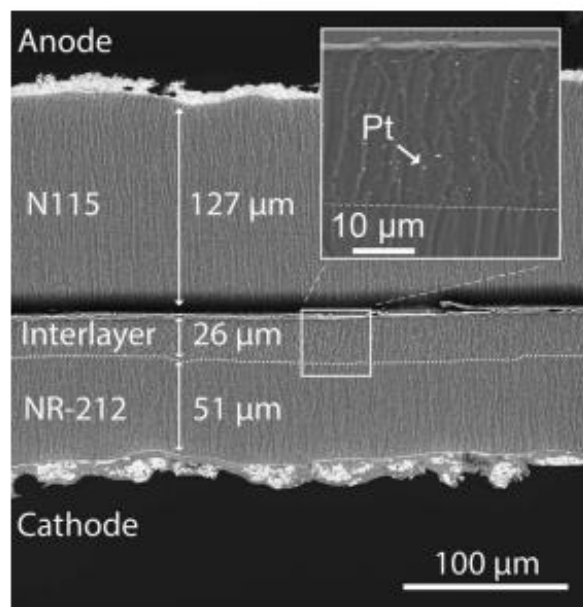
Osim razvoja alternativnih ionomera, u literaturi neki radovi istražuju i modifikacije strukture Nafiona. Obični Nafion je amorfan ionomer jer lanci polimera stvaraju nepravilnu strukturu, zbog toga prilikom bubrenja membrane kod hidratacije ili nepravilne kompresije uređaja može doći nehomogenog opterećenja katalitičkog sloja i njegovog odvajanja. U radovima [22] i [23] autori prezentiraju tehniku djelomične i potpune kokristalizacije Nafiona, te rade karakterizaciju i test stabilnosti kokristalizirane MEA. Predložena tehnika kokristalizacije Nafiona postiže pravilniju strukturu ionomera, i shematski je prikazana na slici 4.3. Test stabilnosti korišten za ispitivanje kokristaliziranih membrana trajao je 200 sati pri kojima je uređaj radio na gustoći struje od 2 A/cm^2 na 80 °C . Autori zaključuju kako se ovom tehnikom postiže bolja kohezija ionomera s katalitičkim slojem čime se postiže smanjenje ohmskog otpora MEA.



Slika 4.3. Shematski prikaz kokristalizacije Nafion membrane [23]

Općenito, prolaz plinova kroz membranu povećava se povećanjem tlaka unutar članka što može dovesti i do sigurnosnih problema na visokim tlakovima. Autori u radu [24] istražuju mogućnost rješenja ovog problema nanošenjem katalitičkog sloja unutar membrane. Plinovi koji prolaze membranom reduciraju se na česticama platine čime se generira voda unutar membrane. Membrana u

radu napravljena je kombiniranjem NR-212 membrane s N115 membrane sa slojem platine među njima kako se može vidjeti sa slike 4.4. Napravljena membrana podvrgnuta je testu stabilnosti u trajanju od 245 sati na gustoći struje od 1 A/cm^2 . Modifikacija membrane pokazala se uspješna iz perspektive sigurnosti, te je drastično smanjen prolaz plinova. Ipak, nedostatak ove modificirane membrane je da se kombiniranjem dvije membrane dobio viši ohmski otpor membrane.



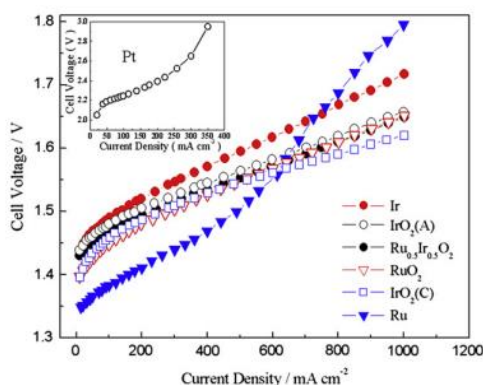
Slika 4.4. SEM slika presjeka membrane [24]

Tablica 4.1. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije MEA pri konstantnim uvjetima rada

	Trajanje [h]	Radna točka [A/cm^2]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]
[18] masson 1982	3000	2	
[19] G. G. Scherer 1988	10000	1	80
[20] Wu 2012	350	0.3	90
[21] Aric et al. 2020	800	3	80
[22], [23] Wang 2013	200	2	80
[24]Klose 2018	245	1	80

4.1.2. Protokoli za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri konstantnim uvjetima rada

Smanjenje količine plemenitih metala kao katalizatora, te povećanje njihove stabilnosti glavni su ciljevi u području istraživanja katalitičkog sloja PEM elektrolizatora. Testovi stabilnosti i dugotrajnija ispitivanja pri konstantnim radnim uvjetima uglavnom se koriste za ispitivanje novih katalitičkih slojeva i nanostrukturiranih potpornih slojeva. Dok se Pt kao katalizator gotovo uvijek koristi na katodi zbog iznimno dobrih katalitičkih svojstava za reakciju evolucije vodika i stabilnosti, fokus znanstvenih radova je na katalizatoru za reakciju evolucije kisika na anodi. U radu [12] autori istražuju elektrokemijska svojstva 5 različitih OER katalizatora korištenjem uzastopne cikličke voltmetrije, mjerenjem polarizacije uređaja, i testom stabilnosti. Karakterizacija aktivnosti katalizatora napravljena je s cikličkom voltmetrijom, dok je test stabilnosti u trajanju od 20 sati izvršen na gustoći struje 0.3 A/cm^2 . Od testiranih katalizatora, autori zaključuju kako IrO_2 pokazuje najveću stabilnost, iako nije pokazao najbolje performanse za OER. Polarizacijske krivulje za različite katalizatore prikazana je na slici 4.5.

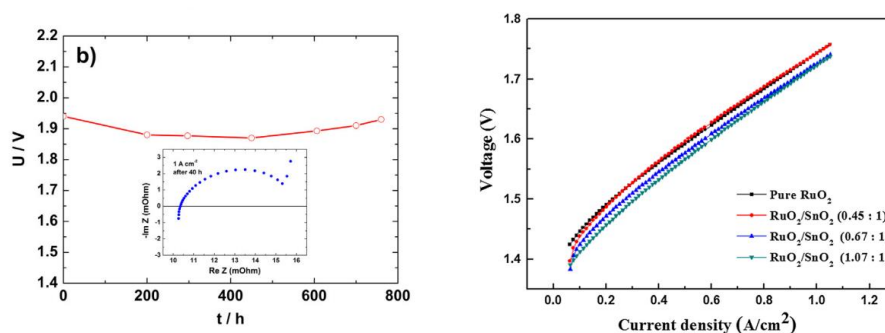


Slika 4.5. Polarizacijske krivulje različitih OER katalizatora [12]

Karakterizaciju i ispitivanje stabilnosti PEM elektrolizatora Ir Black na anodi i Pt Black na katodi napravili su autori u radu [25]. Test stabilnosti proveden je na konstantnom naponu od 1.8 V na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 208 sati. U prvih nekoliko sati dolazi do naglog pada performansi nakon kojeg se pad ublažava. Autori zaključuju kako je onečišćenje vode dovelo do degradacije elektrolizatora, te su ispiranjem MEA u H_2SO_4 povratili performanse uređaja gotovo na početne, čime su pokazali reverzibilnost ovog oblika degradacije.

Korištenjem potpornog katalitičkog sloja moguće je postići veću stabilnost i trajnost elektroda. Funkcija potpornog sloja je također da poveća električnu vodljivost i koheziju katalizatora za membranu. U literaturi se istražuju materijali koji se mogu dodati kao primjese u katalitički sloj, a također postoje i takozvani nanostrukturirani materijali koji se također koriste u svrhu potpornog sloja. U radu [26] autori testiraju trajnost i performanse PEM elektrolizatora s česticama Ti umiješanih u anodu kako bi postigli veću stabilnost katalitičkog sloja. Dugotrajnim ispitivanjem u

trajanju od 6000 sati na gustoći struje od 1 A/cm^2 na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ testirana je MEA s mješavinom Ti s IrO_2 i MEA s čistim IrO_2 . Obje MEA imale su malu količinu katalizatora od 0.1 mg Ir/cm^2 . Iako su prijašnja istraživanja pokazala su da pri količini manjoj od 0.5 mg Ir/cm^2 dolazi do brzog pada performansi, te da je potrebno povećanje vodljivosti unutar katalitičkog sloja, ovo istraživanje je pokazalo da se korištenjem čestica titana postiže 9 puta manja degradacija nego kod katalitičkog sloja bez primjese čestica Ti. Degradacija za modificirani katalitički sloj nakon 6000 sati rada je bila $20 \text{ } \mu\text{V/h}$, dok je degradacija za čisti iridijev oksid bila $180 \text{ } \mu\text{V/h}$. Elektrokemijsku karakterizaciju mješavina kositra (Sn) i Ti s Ir i Ru u svrhu katalitičkog sloja anode napravljena je u radu [27]. Ideja istraživanja slična je kao i u prethodnom radu, tj. korištenjem neplemenitih metala povećati trajnost elektrode i smanjiti količinu plemenitih metala. Različiti omjeri elemenata testirani su pri konstantnim uvjetima na 1 A/cm^2 u trajanju od 800 sati na $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Na slici 4.6.a prikazan je napon mjeren u testu stabilnosti. Sa slike je vidljiv pad napona prvih 200 sati nakon kojeg je napon idućih 200 sati konstantan, a nakon toga počinje rasti. Početni pad napona mogao bi upućivati kako nije izvršena aktivacija membrane prije ispitivanja. Različite omjere IrO_2 sa SnO_2 istražili su autori u radu [28]. Testom stabilnosti od 240 sati na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ispitana su 4 različita omjera katalizatora s metalnim oksidom. Test stabilnosti napravljen je na gustoći struje od 0.25 A/cm^2 , a polarizacijske krivulje različitih katalizatora prikazane su na slici 4.6.b. Istraživanje je pokazalo kako se stabilnost elektrode povećava povećanjem IrO_2 u omjeru sa SnO_2 , te da je moguće postići smanjenje količine (mase) plemenitog metala od 50%.

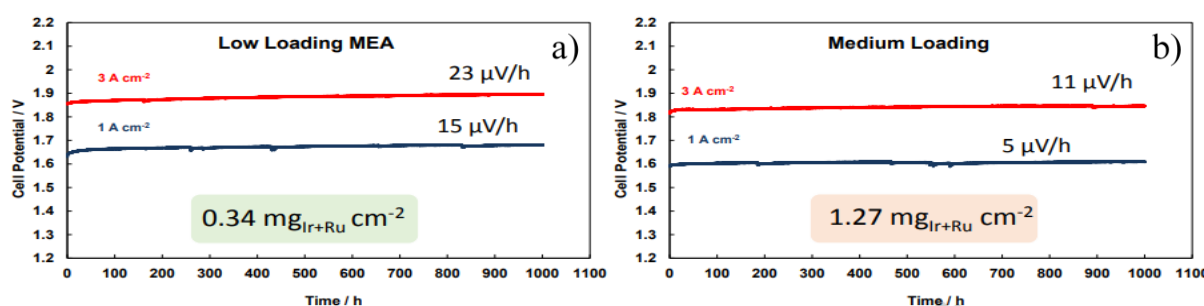


Slika 4.6. a) Izmjereni napon tijekom testa stabilnosti [27]. b) Usporedba polarizacijskih krivulja različitih omjera RuO_2 s SnO_2 [28]

Metodu za formiranje nanoštapića, korištenih kao potpore katalitičkog sloja anode, i karakterizaciju svojstava sintetizirane elektrode prikazuju autori u radu [29]. U istraživanju su sintetizirana 4 različita omjera Ru i Ir spomenutom metodom, te su dobivene elektrode ispitane nizom elektrokemijskih testova i fizikalnih karakterizacija kristalne strukture. Primjerci su također izloženi testu stabilnosti u trajanju od 140 sati na 1 A/cm^2 i $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Istraživanje je pokazalo kako povećanjem udjela Ru dolazi do stvaranja pravilnije nanostrukture i povećanja aktivne površine, te da primjesa IrO_2 povećava stabilnost RuO_2 . Nastavak na ovo istraživanje prikazano je u radu [30]. U ovom radu

autori istražuju svojstva katalitičkog sloja s primjesama SnO_2 u Ir, te uspoređuju svojstva s Ir Black. Test stabilnosti napravljen je na 0.5 A/cm^2 na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 500 sati.

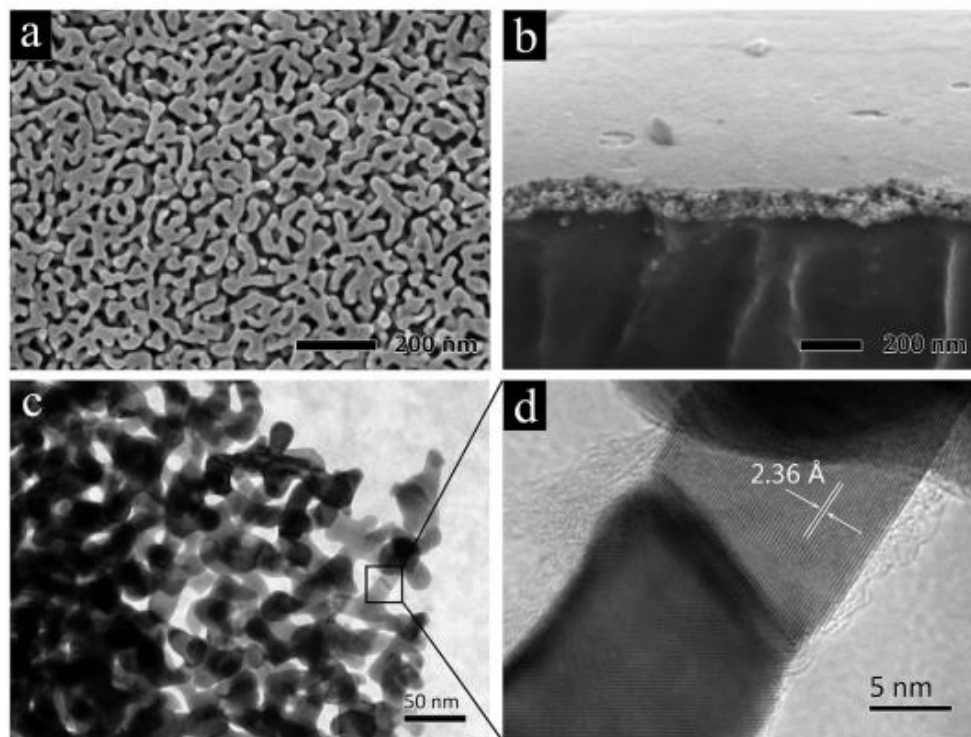
Karakterizaciju nanostrukturiranog katalitičkog sloja napravljenog od mješavine IrO_2 i RuO_2 rade autori u radu [31]. U istraživanju koriste 4 MEA, od čega dvije s 0.34 mg/cm^2 i dvije s 1.27 mg/cm^2 , kako bi ustanovili vezu degradacije i količine korištenog katalizatora pri radu na višim gustoćama struje. Test trajnosti u trajanju od 1000 sati izvršen je na 1 A/cm^2 i na 3 A/cm^2 , a sva ispitivanja su napravljena na $80 \text{ }^\circ\text{C}$, te su rezultati prikazani na slikama 4.7.a i b. Istraživanje je pokazalo kako je na 3 A/cm^2 degradacija 3 puta veća nego na 1 A/cm^2 , neovisno o količini katalizatora korištenog na elektrodi. Nagli pad performansi, koji se dogodio u početku degradacijskog testa, autori objašnjavaju strukturalnom promjenom čestica Ir iz katalitički aktivnije, ali nestabilnije forme u stabilniju, no i manje aktivnu formu zbog promjene oksidativnog stanja.



Slika 4.7. Rezultati dugotrajnog testa a) pri maloj količini katalizatora, i b) pri umjerenoj količini katalizatora [31]

Među nanostrukturiranim potpornim slojevima vjerojatno najpoznatiji je 3M-ov nanostrukturirani tanki film NSTF koji se već koristio i u PEM gorivnim člancima. Ovaj nanostrukturirani sloj formira strukture koje se nazivaju “whiskers” kojima se drastično može povećati aktivna katalitička površina. Veliko istraživanje i karakterizacije NSTF sloja napravljene su u radu [32]. Autori su ispitali niz mješavina različitih plemenitih i neplemenitih metala sintetiziranih u nanostrukturirane slojeve. Ukupno 9 različitih NSTF legura testirano je u 11 kratkih svežnjeva i 14 jediničnih članaka. Svi svežnjevi i jedinični članci testirani su testom stabilnosti koji je napravljen pri konstantnoj gustoći struje od 1.5 A/cm^2 na $80 \text{ }^\circ\text{C}$, te u različitim vremenskim trajanjima, sve do 4600 sati. Zaključak autora je kako NSTF pokazuje visoku stabilnost i kod napona viših od 2.2 V , te da je otapanje rutenija mnogo izraženije od iridija. Istraživanjem NSTF sloja bave se i autori u radu [17]. Razlika od odnosu na prethodni rad je što se u ovom radu autori koriste drugom legurom pri sintezi nanostrukturiranog filma, dok je napravljena slična elektrokemijska karakterizacija PEM elektrolizatora. Dugotrajno ispitivanje trajnosti katalitičkog sloja izvršeno je na gustoći struje od 2 A/cm^2 na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 5000 sati. Autori zaključuju kako NSTF potporni sloj može jako povećati stabilnost anode, te da je Ir najbolji kandidat za razvoj vrlo trajnih elektroda. Nanostrukturiranu strukturu NPUF, koja uključuje zlato, istražuju autori u radu [33]. Ovaj tanki film

razlikuje se od NSTF nanofilma jer stvara 3D poroznu strukturu čime se povećava aktivna površina i otvara put reaktantima, te su na slici 4.8. prikazane SEM slike različitog povećanja nanofilma. Test stabilnosti proveden je u jediničnom članku na 2 A/cm^2 i $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pri količini katalizatora na anodi od 0.1 mg Ir/cm^2 u trajanju od 300 sati. Autori smatraju kako bi se daljnjim razvojem ove metode izrade NPUF moglo doći do povećanja stabilnosti i smanjenja cijene katalizatora, iako se koristi zlato u izradi. Novu tehniku sinteze nanostrukturiranog $\text{IrO}_x/\text{Nafion}$ katalizatora prezentiraju autori rada [34]. Autori smatraju kako bi se ovom tehnikom moglo postići smanjenje količine katalizatora od 1/30 današnje uobičajene količine korištene na anodi PEM elektrolizatora. Stabilnost katalitičkog sloja s 0.08 mg Ir/cm^2 testirali su u dugotrajnom degradacijskom testu pri 1.8 A/cm^2 i $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Tijekom testa nakon 2500 sati test je zaustavljen nakon čega je prilikom ponovnog pokretanja primijećeno poboljšanje performansi, ali isti efekt zabilježen je i na referentnoj MEA, što navodi da je to fenomen neovisan o katalitičkom sloju. Nakon testa zabilježena je srednja degradacija od $11 \text{ } \mu\text{V/h}$, te autori zaključuju kako je katalitički sloj pokazao izvrsnu stabilnost.



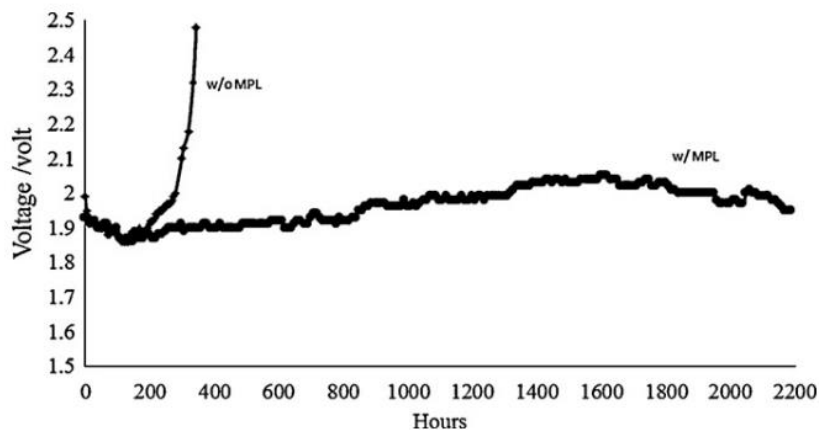
Slika 4.8. a), b), c) SEM slike nanostrukturiranog potpornog filma katalitičkog sloja na nekoliko skala povećanja, i d) TEM slika detalja strukture [33]

Tablica 4.2. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri konstantnim uvjetima rada

	Trajanje [h]	Radna točka [A/cm ² (ili V)]	Temperatura [°C]
[12] song 2008	20	0.3	
[25] Wei 2010	208	1.8 V	60
[11] Rozain et al. 2016	6000	1	80
[27] Kokoh –2014	800	1	60
[28] Lim 2013	240	0.25	80
[29] Li 2012	140	1	80
[30] Li 2013	500	0.5	80
[31] Siracusano 2017	1000	1, 3	80
[32] Debe 2012	4600	1.5	80
[17] Lewinski 2015	5000	2	80
[33] Zeng 2017	300	2	80
[34] Yu 2018	2500	1.8	80

4.1.3. Protokoli za ispitivanje degradacije poroznog transportnog sloja pri konstantnim uvjetima rada

Svrha poroznog transportnog sloja u PEM elektrolizatoru je da ostvari dobar električni kontakt elektroda i prolaz reaktantima. U literaturi se ponekad naziva i plinski difuzni sloj (*engl. Gas Diffusion Layer*, GDL), no to je naziv preuzet iz literature PEM gorivnih članaka gdje je ovaj sloj načinjen od karbonskog vlakna, dok je u PEM elektrolizatoru porozna struktura od sinteriranog titana. Kako PEM elektrolizator i PEM gorivni članak na neki način vrše obrnute elektrokemijske procese, pa su i komponente uređaja slične, u radu [35] autori istražuju mogućnost korištenja jednog uređaja za oba procesa. Zbog nepovoljnih elektrokemijskih uvjeta tijekom elektrolize, autori istražuju mogućnost korištenja zaštićenog plinsko difuznog sloja. Tipični GDL za PEM gorivne članke je carbon black (XC-72), no u ovom radu autori rade modifikaciju i na GDL nanose iridij black s PTFE otopinom. Testom stabilnosti ispitan je modificirani i standardni GDL na gustoći struje od 1.4 A/cm², a rezultat testa se može vidjeti na slici 4.9. GDL bez zaštitne presvlake (w/o MPL) degradirao je unutar 400 sati rada, dok je zaštićeni GDL (w/ MPL) radi preko 2200 sati. Sa slike 4.9. vidljiv je i početni pad napona za oba testirana elektrolizatora koji je trajao 150 sati, a nakon čega dolazi do porasta napona što upućuje da autori nisu napravili prikladnu aktivaciju MEA prije samog testa stabilnosti.



Slika 4.9. Rezultati dugotrajnog ispitivanja mikroporoznog sloja sa i bez zaštitnog sloja [35]

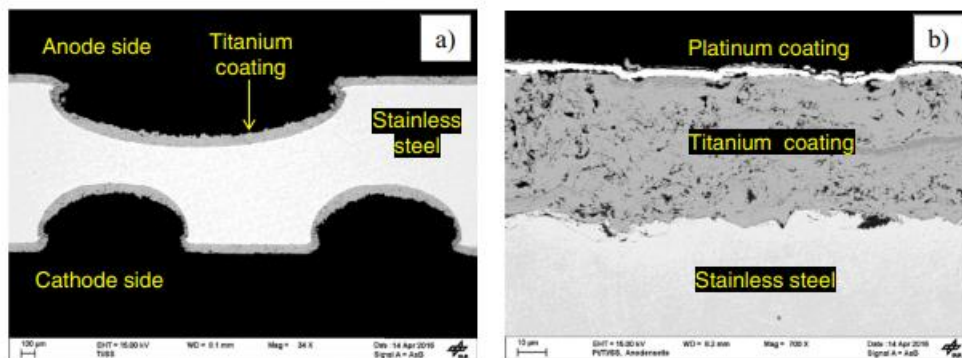
Tablica 4.3. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije poroznog transportnog sloja pri konstantnim uvjetima rada

	Trajanje [h]	Radna točka [A/cm ²]	Temperatura [°C]
[35] Liu 2012	2200	1.4	/

4.1.4. Protokoli za ispitivanje degradacije bipolarnih ploča pri konstantnim uvjetima radaž

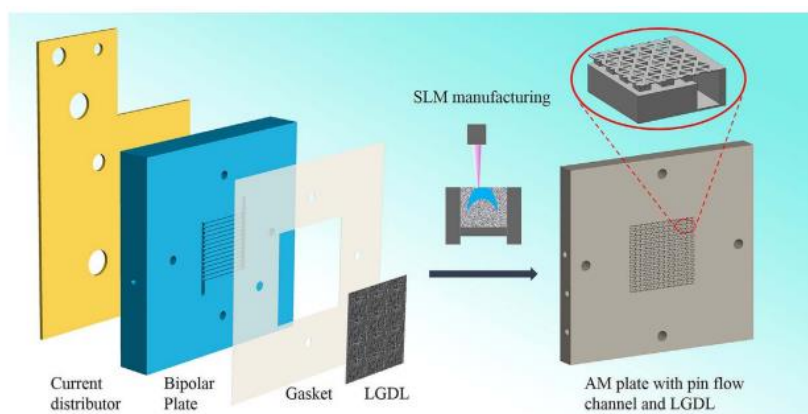
Titanske bipolarne ploče pružaju visoku čvrstoću i dobru električnu vodljivost, no nedostatak im je što ih je teško obrađivati i u njima izraditi kompleksnija polja strujanja, a također su i poprilično skupe. Stoga, kao alternativa titanu koristi se i nehrđajući čelik koji treba dodatno zaštititi od korozije. Zaštitni sloj mješavine titana i platine testirali su autori u radu [36]. Mješavina titana i platine nanosena je s unutarnje strane bipolarne ploče tehnikom magnetronskog sputteringa čime je nastao zaštitni sloj debljine 60 μm. Stabilnost bipolarnih ploča testirana je u jediničnom članku u trajanju od 200 sati na gustoći struje od 1.3 A/cm². Izmjerena je srednja degradacija od 26 μV/h, dok je zaštitni sloj potpuno zaštitio bipolarnu ploču. U radu [37] napravljeno je slično istraživanje. Autori također koriste sloj od 50–60 μm titana i platine u svrhu zaštite bipolarnih ploča od nehrđajućeg čelika, na slici 4.10.a prikazana je fotografija dobivena SEM-om, a na 4.10.b fotografija presjeka s većim povećanjem. Na svežnju sa 6 članaka testirana su 3 para bipolarnih ploča – prve od čistog nehrđajućeg čelika kao referentne, druge samo od sloja titana, a treće od sloja titana presvučenog platinom. Svežanj je testiran u trajanju od 1000 sati na gustoći struje od 1 A/cm². Istraživanje je pokazalo da je zaštitni sloj u potpunosti zaštitio bipolarne ploče na anodi, no na katodi gdje je korišten karbonski GDL je došlo do korozije zaštitnog sloja, ali ne i bipolarnih ploča. Autori zaključuju kako zaštitni premaz nije potreban na katodi elektrolizatora, dok je pokazao dobra svojstva zaštite bipolarne ploče na anodi. Nastavak istraživanja u kojem su plemeniti metal zamijenili niobijem (Nb) prezentiran je u radu [38]. Kao i u prethodnom istraživanju, modificirane bipolarne ploče su izložene testu stabilnosti

od 1000 sati na gustoći struje od 1 A/cm^2 . Također, slično kao i u prethodnom radu, na katodi su autori zapazili degradaciju zaštitnog sloja, no ne i nehrđajućeg čelika.



Slika 4.10. SEM slike presjeka bipolarnih ploča slikane nakon testa trajnosti od 1000 sati pri 1 A/cm^2 . b) Detalj presjekaj zaštitnog sloja od titana i platine [37]

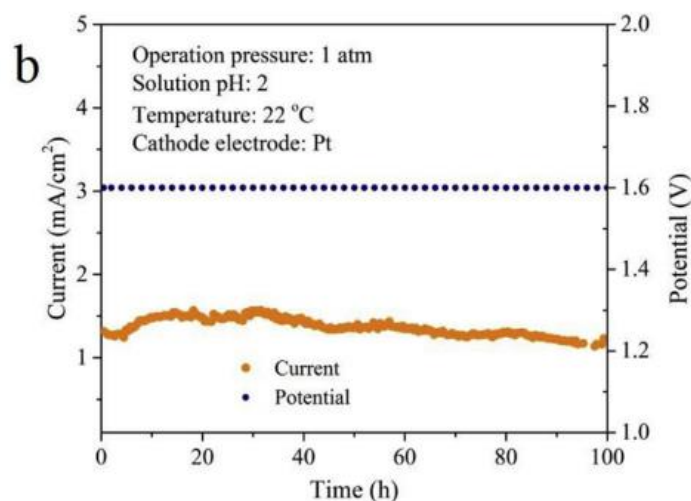
Novi dizajn PEM elektrolizatora u kojem se strujne sabirnice, bipolarne ploče, te mikroporozni sloj integriraju u jednu jedinstvenu komponentu predlažu autori u radovima [39] i [40]. Korištenjem tehnike aditivne proizvodnje ili “3D printanjem” nehrđajućeg čelika, autori izrađuju jedan element koji zamjenjuje sve popratne komponente elektrolizatora osim MEA, te je shematski prikazan na slici 4.11. Ovim dizajnom moglo bi se drastično smanjiti inicijalnu cijenu uređaja i i kontakti ohmski otpor unutar svežnja elektrolizatora. Nakon izrade element je dodatno presvučen i zlatom na strani prema membrani radi zaštite od korozije. Modificirani PEM elektrolizator ispitan je u testu stabilnosti od 100 sati pri konstantnom naponu od 1.6 V.



Slika 4.11. Shematski prikaz dizajna predstavljenog u radovima [39] i [40]

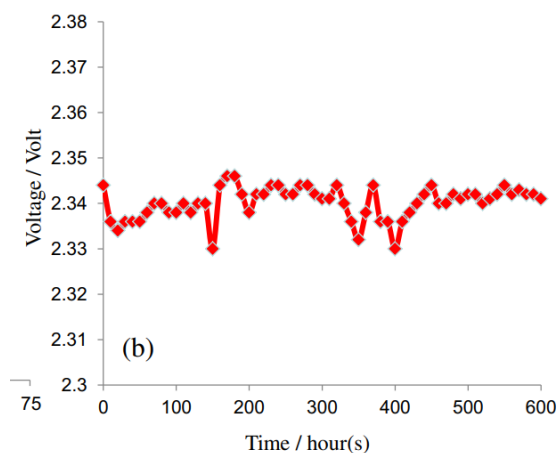
Ista skupina autora godinu dana kasnije objavila je rad [41] u kojem prezentiraju još jedan novi pristup izradi komponenti PEM elektrolizatora. U ovom radu korištenjem tehnike aditivne proizvodnje predlažu dizajn s nevodljivim bipolarnim pločama na kojima se nalazi tanki vodljivi film

kao plinsko difuzni sloj. Autori ističu kako je prednost ove metode izrade komponenti u tome što nije potrebna daljnja obrada ni korištenje zaštitnih premaza, a da je moguće postići drastično smanjenje inicijalne cijene PEM elektrolizatora. Testom stabilnosti autori istražuju 4 različita para bipolarnih ploča na gustoći struje od 0.2 A/cm^2 u trajanju od 100 sati. Na slici 4.12. prikazani su rezultati testa stabilnosti na kojem je vidljivo povećanje gustoće struje pri konstantnom naponu što znači poboljšanje performansi u prvih 10 sati testa stabilnosti. Gustoća struje vraća se na početnu tek nakon 50 sati testa stabilnosti što bi moglo ukazati da autori nisu izvršili proceduru aktivacije membrane.



Slika 4.12. Rezultati testa stabilnosti pri konstantnom naponu od 1.6 V u radu [40]

Integriranjem različitih komponenti u jedan element bave se i autori rada [42]. Autori predlažu pojednostavljenje uređaja integriranjem strujne sabirnice s bipolarnom pločom i tako eliminiraju kontaktni otpor između te dvije komponente. Za mikroporozni sloj u radu koristi se titanski porozni sloj presvučen plemenitim metalom. Elektrolizator je testiran pri konstantnim uvjetima na gustoći struje od 1 A/cm^2 , a test stabilnosti je trajao 600 sati, te je izmjereni napon prikazan na slici 4.13.



Slika 4.13. Rezultat testa stabilnosti pri gustoći od 1 A/cm^2 napravljenog u radu [42]

Tablica 4.4. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije bipolarnih ploča pri konstantnim uvjetima rada

	Trajanje [h]	Radna točka [A/cm ² (ili V)]	Temperatura [°C]
[36] Gago 2016	200	1.3	80
[37] Lettenmeier et al. 2016	1000	1	38
[38] Lettenmeier 2017	1000	1	65
[39], [40] Yang 2018	100	1.6 V	80
[41] Yang 2019	100	0.2	20
[42] Sung 2013	600	1	

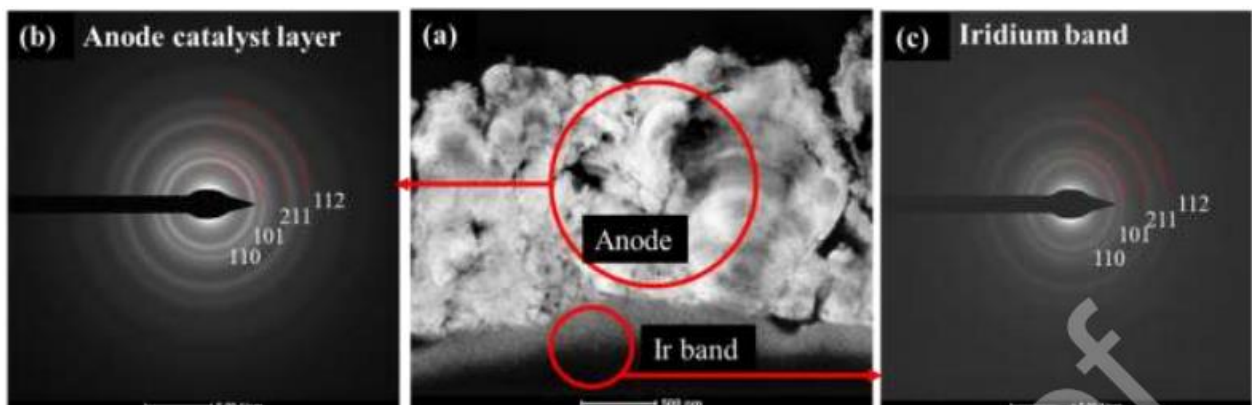
4.1.5. Protokoli za ispitivanje određenih degradacijskih procesa pri konstantnim uvjetima rada

U ovu kategoriju uvršteni su radovi koji su kontinuiranim radom općenito istraživali degradacijske procese pri radu PEM elektrolizatora ili su se fokusirali na neki određeni aspekt degradacije, ali nisu testirali neku konkretnu modifikaciju određene komponente uređaja. Fundamentalna istraživanja procesa degradacije pri kontinuiranom radu važna su kako bi razumjeli koji se procesi odvijaju i kada ne postoje dodatni stresori poput isprekidanog profila napajanja ili ciklusa paljenja i gašenja. Također, rezultati ovih istraživanja mogu se koristiti i kao reference za usporedbu s ispitivanjima pri dinamičkom napajanju i ubrzanim testovima degradacije.

Dugotrajnim ispitivanjem svežnja PEM elektrolizatora snage 500 W pri konstantnoj gustoći struje od 0.5 A/cm², te sobnoj temperaturi i tlaku bavi se rad [43]. Fokus autora je na karakterizaciji uređaja pri dugotrajnom radu, ali se prate i performanse uređaja u cilju izdvajanja dominantnih degradacijskih procesa. U radu je napravljeno ispitivanje svežnja u trajanju od 10000 sati pri čemu je mjeren porast radnog napona uređaja. Istraživanje je pokazalo da je povećanje ohmskog otpora odgovorno za pad performansi elektrolizatora pri kontinuiranom radu. Autori također smatraju kako nehomogena distribucija struje na sučelju elektroda s membranom dovodi na nekim mjestima do lokalnog pregrijavanja koje može otopiti membranu ili katalitički sloj. Iako nije analiziran sastav membrane nakon degradacijskog testa, zapažena je korozija čeličnih cijevi u popratnom sustavu testne stanice elektrolizatora, zbog čega autori pretpostavljaju da je i onečišćenje MEA također moglo utjecati na povećanje ohmskog otpora. U radu [44] isti autor piše o stanju tehnologije, perspektivi PEM elektrolizatora, ali i izlaže rezultate istraživanja svežnja elektrolizatora. Uz karakterizaciju rada uređaja pri različitim gustoćama struje i katodnim pretlacima, svežanj PEM elektrolizatora se testira pri konstantnom radu od 800 sati na 1.88 V i na 40 °C. Zaključak autora je kako na pad performansi utječe kvaliteta vode, te da pri konstantom radu uređaja dolazi do tanjenja membrane.

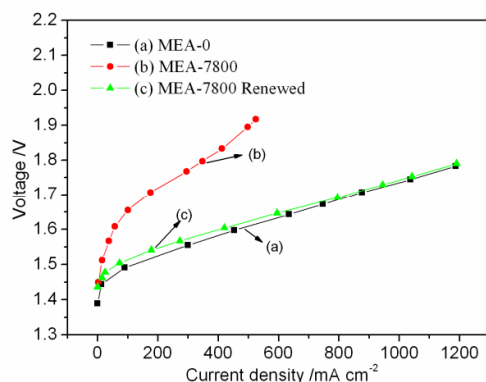
Općenito, rad na što višim gustoćama struje poželjan je iz perspektive korisnika PEM elektrolizatora jer se radom na višim gustoćama struje povećava kapacitet iskoristivosti uređaja. Međutim, poznato je i kako kod PEM gorivnih članaka prilikom rada na višim gustoćama struje može doći do sušenja membrane zbog čega se povećava otpor membrane. Problem dehidracije membrane pri višim gustoćama struje nije izražen kod PEM elektrolizatora jer je MEA uronjena u vodu tijekom uobičajenog rada elektrolize. Ipak, u radu [45] autori istražuju ireverzibilnu degradaciju koja nastaje pri gustoćama struje višim od 4 A/cm^2 . Ispitivanje je provedeno tako da je elektrolizator radio kontinuirano u nekoj radnoj točki, no autori ne pišu koliko dugo. Prilikom rada na 4.5 A/cm^2 izmjeren je napon od 3.75 V koji je uzrokovao formiranje slabo vodljivog sloja na strujnoj sabirnici, pa autori zaključuju kako je potrebno koristiti zaštitne premaze ako elektrolizator radi na višim gustoćama struje.

Degradaciju katalitičkog sloja s malom količinom katalizatora istražuju autori u radu [46]. U istraživanju koriste MEA s 0.08 mg Ir/cm^2 na anodi i 0.3 mg Pt/cm^2 na katodi, dok je elektrolizator izložen dugotrajnom testu u trajanju od 4500 sati i pri gustoći struje od 1.8 A/cm^2 , te je nakon testa napravljena analiza MEA. Istraživanje je pokazalo drastičnu degradaciju anode na kojoj je ostalo samo 30% početne količine katalizatora, a zabilježeno je i blago otapanje Pt na katodi. Čestice oba katalizatora pronađene su unutar membrane (Slika 4.14.) što upućuje na migraciju čestica iz katalitičkog sloja unutar ionomera. Autori su također primijetili značajan pad strukturalne čvrstoće membrane nakon testa trajnosti.



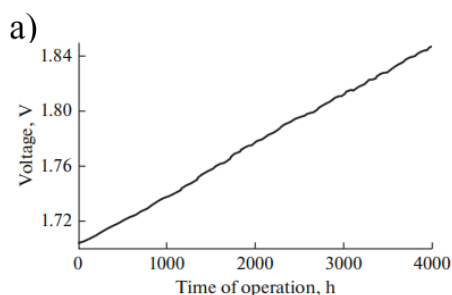
Slika 4.14. a) STEM slike degradirane anode, i b) i c) Ir unutar anode i MEA [46]

Dugotrajnim testom od 7800 sati pri konstantnoj gustoći struje testiran je svežanj od 9 članaka u radu [47]. Nakon testa MEA je analizirana, te su u njoj pronađeni tragovi Ca, Cu i Fe. Autori smatraju kako su upravo ove nečistoće odgovorne za pad performansi blokiranjem ionskih puteva i katalitičkih mjesta. Ispiranjem MEA u H_2SO_4 performanse uređaja gotovo su vraćene na one s početka degradacijskog testa, što se može vidjeti usporedbom polarizacijskih krivulja na slici 4.15.



Slika 4.15. Polarizacijske krivulje na početku eksperimenta (crno), nakon 7800 h rada (crveno), i nakon ispiranja u H_2SO_4 (zeleno) [47]

Slično istraživanje u trajanju od 4000 sati provode autori u radu [48]. Prilikom testa zapažen je kontinuirani porast napona od $35.5 \mu V/h$ (Slika 4.16.a), a elektrolizator je nakon testa rastavljen i analiziran. Unutar membrane i elektroda pronađen je niz elementa Ti, Fe, Si, Ir, Pt i Ni za koje autori smatraju da su odgovorni za porast napona prilikom kontinuiranog rada zbog čega preporučuju korištenje filtera. Kao i u prethodnom radu, nakon ispiranja MEA u H_2SO_4 povraćene su performanse uređaja, čime su pokazali kako je najveći dio degradacije zapravo reverzibilan. Utjecaj kontaminacije PEM elektrolizatora s Fe^{3+} ionima pri konstantnim radnim uvjetima istražuju autori u radu [49]. Prije početka testa kontaminacije, uređaj je prvo radio 72 sata u deioniziranoj (DI) vodi na $0.5 A/cm^2$ i $60^\circ C$, nakon čega se u napojnu vodu pustio 1 ppm (parts per million) Fe^{3+} , a uređaj je tako radio pri konstantnim uvjetima 830 sati. Plan eksperimenta te rezultati dobiveni numeričkom prilagodbom prikazani su na slici 4.16.b. Tijekom testa je izmjerena srednja degradacija od $129 \mu V/h$. Zapaženo je i kako bi se nakon svakog EIS mjerenja performanse uređaja malo popravile, a autori pripisuju taj efekt oscilacijama struje i napona pri mjerenju. Također, autori smatraju kako se čestice željeza pronađene na katodi nakon degradacijskog testa ponašaju kao katalizator za formiranje slobodnih radikala koji uništavaju ionomer.



b)

Test condition	$R_{ohm}/\Omega cm^2$	$R_1/\Omega cm^2$	$R_2/\Omega cm^2$
DI water	0.203	0.105	0.022
After 1 ppm Fe^{3+} introduced immediately	0.202	0.106	0.027
24 h after 1 ppm Fe^{3+} introduced	0.204	0.111	0.043
72 h after 1 ppm Fe^{3+} introduced	0.204	0.117	0.041
288 h after 1 ppm Fe^{3+} introduced	0.201	0.129	0.068
672 h after 1 ppm Fe^{3+} introduced	0.199	0.147	0.086
768 h after 1 ppm Fe^{3+} introduced	0.201	0.165	0.137

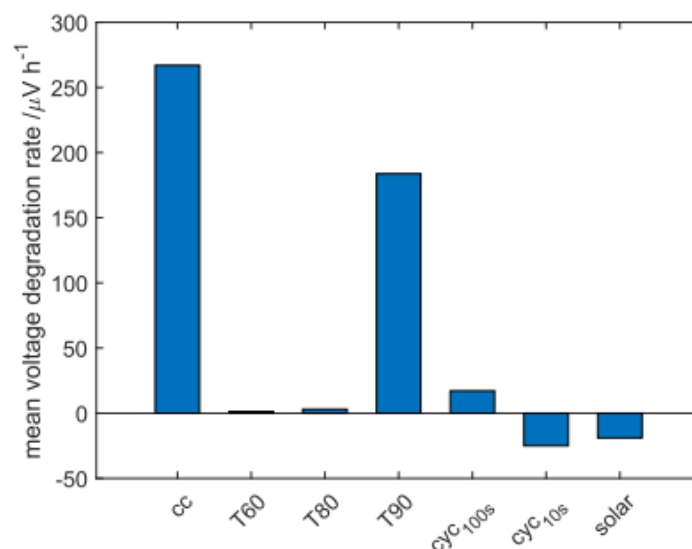
Slika 4.16. a) rezultat dugotrajnog testa iz rada [48], i b) plan eksperimenta s rezultatima numeričke prilagodbe [49]

Istraživanjem utjecaja čestica željeza i vodikovog peroksida na degradaciju membrane PEM elektrolizatora bave se autori rada [50]. U istraživanju je rađen test stabilnosti od 500 sati pri 2 A/cm^2 i na nekoliko temperatura, pri čemu je mjerena koncentracija otpuštenog fluora (F) u vodu. U radu je prezentiran i jednostavan model degradacije membrane baziran na Fentonovom procesu koji povezuje otpušteni F s debljinom MEA. Autori zaključuju kako otpuštanje F ovisi o koncentraciji vodikovog peroksida, i da se željezo ponaša kao katalizator za formiranje vodikovog peroksida. Zanimljiv rezultat istraživanja je i brža degradacija MEA na nižim gustoćama struje (0.5 A/cm^2), a objašnjena je maksimalnom proizvodnjom vodikovog peroksida na toj gustoći struje.

Utjecaj svojstava materijala i radnih uvjeta na degradaciju PEM elektrolizatora istraživali su autori rada [51]. U istraživanju su koristili 4 jedinična članka, dva s membranom Nafion 115, a ostala dva s Nafion 117. Anodni PTL slojevi su bili isti u svim člancima, dok su se katodni razlikovali. Test stabilnosti izvršen je na gustoći struje od 2 A/cm^2 na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 300 sati. Nakon testa pri konstantnim radnim uvjetima autori su primijetili kako krući PTL može gnječenjem uzrokovati lokalnu varijaciju poroznosti katalitičkog sloja i dovesti do stvaranja lokaliziranog pregrijavanja.

Utjecaj profila napajanja na degradaciju PEM elektrolizatora prezentirali su autori rada [52]. U radu je testirano 5 identičnih članaka s 5 različitih protokola, od kojih su 2 bila pri konstantnim uvjetima i služili su kao referentni za kasnija dinamička ispitivanja. Oba protokola pri konstantnim uvjetima rada trajala su 1000 sati, dok je prvi protokol izvršen na 1 A/cm^2 , a drugi na 2 A/cm^2 . Autori nisu zapazili nikakvu degradaciju pri radu na 1 A/cm^2 , dok je na 2 A/cm^2 zabilježena degradacija kroz povećanje ohmskog otpora i smanjene aktivnosti elektroda uslijed trovanja.

Degradacijom nastalom prilikom korištenja PEM elektrolizatora u svrhu balansiranja energetske mreže istražili su autori rada [53]. U ovom istraživanju elektrolizator se izlagao kroz 7 različitih protokola degradacije od kojih su 4 pri konstantnim radnim uvjetima. Prvi protokol izvršen je na gustoći struje od 2 A/cm^2 i $80 \text{ }^\circ\text{C}$, dok su preostala tri protokola izvršena na 2 V i temperaturama $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ i $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Svi testovi su trajali 500 sati pri čemu je mjeran napon članaka i količina ispuštenog F, te su rezultati istraživanja prikazani na slici 4.17. Autori zaključuju kako je rad na višim temperaturama povoljan iz perspektive efikasnosti procesa, dok povećanjem temperature dolazi i do ubrzavanja degradacijskih procesa.



Slika 4.17. Srednja naponska degradacija za svih 7 testiranih protokola [53]

Tablica 4.5. Usporedba protokola za ispitivanje određenih degradacijskih procesa pri konstantnim uvjetima rada

	Cilj	Trajanje [h]	Radna točka [A/cm ² (ili V)]	Temperatura [°C]	Rezultat	Zapažanje
[43] Millet 1996	a)	10000	0.5		A)	I), II)
[44] Millet 2010	a)	800	1.8 V	40	B)	II)
[45] Gago 2018	b)		3, 3.5, 4, 4.5	80	C)	III)
[46] Yu et al. 2019	c)	4500	1.8	80	D)	IV), V)
[47] Sun et al. 2014	a)	7800	0.5	60	E)	II)
[48] Grigoriev 2017	a)	4000	0.5	60	E)	II)
[49] Li 2019	d)	830	1	60	E)	VI)
[50] Serre et al. – 2019	d)	500	2	60, 80, 90	B)	VI)
[51] Ugljesa 2020	e)	300	2	60	A), B)	I)
[52] Rakousky 2017	b)	1000	1, 2	80	E), F)	II)
[53] Frensch 2019	b)	500	2, 2 V	60, 80, 90	B), E)	III)

CILJ: a) karakterizacija rada uređaja, b) utjecaj gustoće struje, c) degradacijski procesi pri maloj količini katalizatora, d) utjecaj kontaminacije, e) utjecaj krutosti PTL

REZULTAT: A) perforacija membrane, B) tanjenje membrane, C) visoki radni napon, D) značajan gubitak aktivne površine, E) povećanje ohmskog otpora, F) smanjenje aktivnosti elektroda

UZROK / ZAPAŽANJE: I) nehomogen pritisak članka i nastanak lokaliziranog napreznja, II) kontaminacija, III) formiranje slabo vodljivog sloja na metalnim komponentama uređaja, IV) topljenje katalitičkog sloja, V) migracija čestica katalizatora, VI) čestice Fe³⁺ kao katalizatori za formiranje slobodnih radikala

4.2. Ispitivanje degradacije pri dinamičkom profilu napajanja

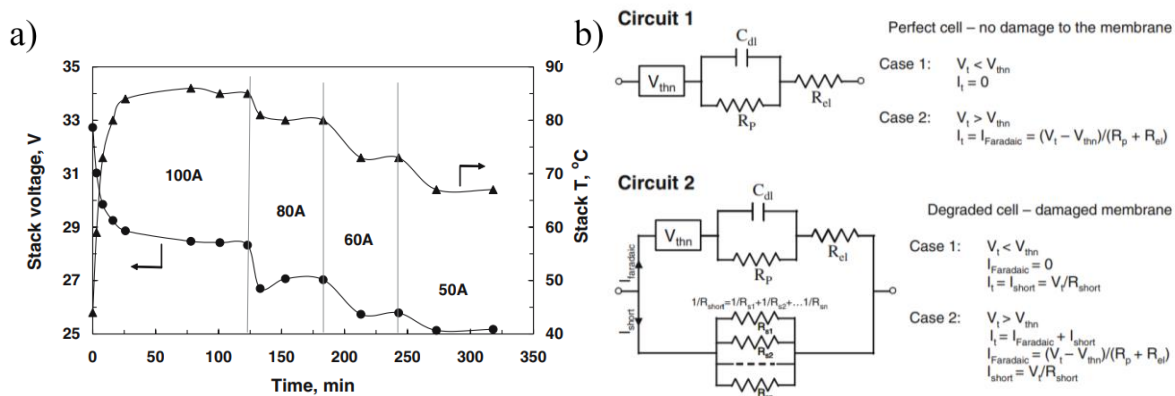
PEM elektrolizator može brzo mijenjati radnu točku, nije inertan i lako može pratiti dinamičan izvor napajanja kao što su obnovljivi izvori energije. Iz tog razloga ima perspektivu u korištenju u balansiranju energetske mreže, unutar mikrogrid sustava, te samoodrživih punionica vodika. Upravo sprega vodika sa zelenim tehnologijama omogućava energetski neovisnu budućnost bez štetnih emisija stakleničkih plinova. Dok su ispitivanja degradacije pri konstantnim radnim uvjetima dobra za identificiranje degradacijskih procesa koji se odvijaju bez dodatnih stresora, dinamička ispitivanja usmjerena su na istraživanje degradacijskih procesa pri realnom radu elektrolizatora. Poznato je kako su obnovljivi izvori energije isprekidan i nepredvidiv izvor energije zbog čega je nužno ispitati utjecaj koji imaju na performanse PEM elektrolizatora. Utjecaj dinamičkog rada ispituje se različitim profilima napajanja, a koje bi mogli podijeliti na jednostavna, u kojima uređaj radi neko vrijeme nakon čega je ugašen i taj ciklus se pravilno ili nepravilno ponavlja, i ispitivanja u kojima profil napajanja simulira proizvodnju obnovljivih izvora energije ili nekakav dinamički profil. Ipak, najveći dio radova u literaturi, koji koristi dinamički profil, bavi se istraživanjem samih procesa koji se odvijaju unutar elektrolizatora tijekom ovakvog rada, a tek zatim degradacijom određenih komponenti – poroznog transportnog sloja, katalitičkog sloja i MEA.

4.2.1. Protokoli za ispitivanje određenih degradacijskih procesa pri dinamičkom profilu napajanja

Porastom interesa za PEM elektrolizatorima, u literaturi se može naći sve više radova koji istražuju kako određeni profili napajanja utječu na performanse i degradaciju uređaja, dok se ranija istraživanja više bila usmjerena na općeniti utjecaj promjenjivih radnih uvjeta. Recimo, u radu [54] autori tako analiziraju 2 svežnja PEM elektrolizatora od 100 kW nakon dugotrajnog rada u realnim uvjetima. Oba svežnja korištena su za proizvodnju vodika u industrijske svrhe i rade s prekidima. Prilikom testa mjeren je napon svakog individualnog članka i koncentracije plinova na elektrodama. Test je prekinut kada je zabilježena povišena koncentracija vodika na anodi. U svrhu smanjenja korozije u periodima prekida rada, elektrolizator bi nastavio raditi na vrlo malim gustoćama struje od 0.34 m A/cm^2 . Jedan svežanj radio je ukupno 15000 sati, a drugi samo 2300 u periodu od 6 godina unutar kojih je provedeno istraživanje, te su nakon prestanka rada uređaji rastavljeni za daljnju analizu. Kod elektrolizatora koji je radio samo 2300 sati je otkrivena perforacija 22 membrane, zbog čega autori smatraju da je membrana najslabija komponenta uređaja pri dugotrajnom radu. Također, autori smatraju kako mehanički stres nad membranom, koji nastaje zbog nehomogenog pritiska svežnja, dovodi do topljenja membrane na sučelju s elektrodama, ali i da je potrebno daljnje istraživanje kako bi se dao jasniji konačni zaključak.

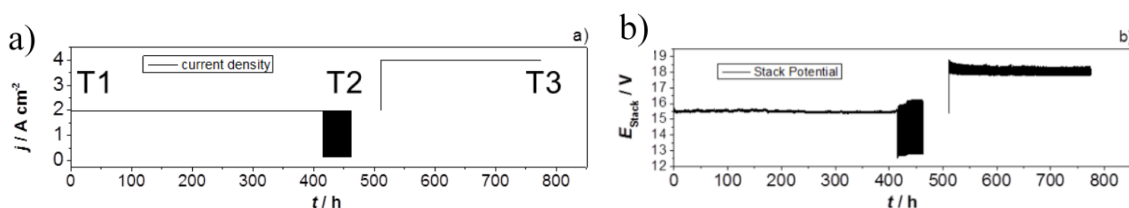
Istraživanjem korištenja PEM elektrolizatora u izoliranim energetskim sustavima bavili su se autori u radu [55]. U istraživanju su koristili svežnjeve i jedinične PEM elektrolizatore različitih veličina aktivne površine. Kako bi istražili utjecaj isprekidanog napajanja, dio elektrolizatora je radio

kontinuirano 100 sati tjedno, nakon čega nisu radili 2 dana, dok je drugi dio radio 6 sati dnevno (Slika 4.18.a) tijekom 5 dana u tjednu. Profil sa 6-satnom proizvodnjom simulira rad elektrolizatora kada je napojen izravno iz fotonaponskog modula. Degradaciju elektrolizatora autori su modelirali i EIS ekvivalentnim krugom, prikazanim na slici 4.18.b. Istraživanje je pokazalo kako je membrana najslabiji element uređaja, jer je u više testova otkrivena njena perforacija. Prilikom probijanja membrane, vodik s katode prelazi na katodu, a taj je proces u radu modeliran otporom kratkog spoja unutar EIS ekvivalentnog modela.



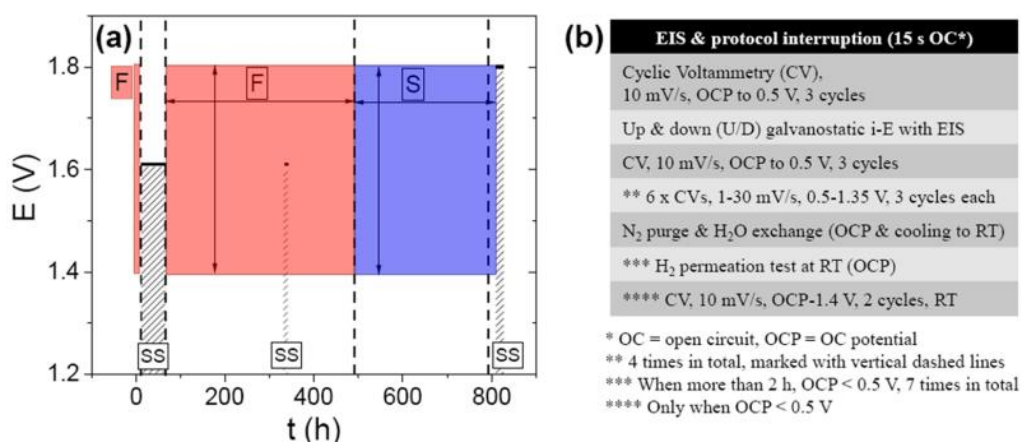
Slika 4.18. a) Dinamički profil napajanja, i b) EIS nadomjesni modeli [55]

Utjecaj gustoće struje na performanse elektrolizatora istražili su autori u radu [11]. Istraživanje je provedeno na svežnju od 8 članaka u kojima su autori testirali 4 različite komercijalne membrane radom u dvije točke. Prije početka testiranja provedena je aktivacija MEA u trajanju od 300 sati, dok nisu postignute stabilne performanse elektrolizatora, ali sama procedura kondicioniranja nije opisana. Protokol mjerenja degradacije izvršen je u tri koraka, a prikazan je na slici 4.19.a. Prije početka degradacijskog testa napravljen je EIS za svaki od članaka pri gustoći struje od 0.25 A/cm^2 nakon čega je uređaj radio 400 sati na 2 A/cm^2 . U drugom koraku je elektrolizator radio 50 sati u dinamičkom profilu između gustoća struje 2 i 0.15 A/cm^2 , te se ponovo mjerio EIS. U posljednjem koraku je uređaj radio 250 sati na 4 A/cm^2 , nakon čega se posljednji put snimao EIS, te se uređaj rastavio za post mortem analizu. Autori zaključuju kako degradacija elektrolizatora ovisi o gustoći struje i vremenu rada, te da rad na višim gustoćama struje dovodi do povećanja ohmskog otpora, dok će dugi rad dovesti do deaktivacije anode.



Slika 4.19. a) Dinamički profil napajanja, i b) rezultat degradacijskog testa [11]

Utjecaj dinamičkog rada na performanse elektrolizatora radom u dvije radne točke istražuju i autori rada [56]. Degradacijski protokol u trajanju od 830 sati s prekidima, korišten u ovom radu, sastoji se od dva dinamička ciklusa između kojih uređaj radi pri konstantnim uvjetima na 1.8 V, dok je sekvenca mjerenja prikazana na slici 4.20.a. Prvo uređaj radi pri konstantnim uvjetima 20 sati, nakon čega slijedi period od 430 sati u kojem elektrolizator radi 1.5 min na naponu 1.4 V, a zatim 2.5 min na naponu 1.8 V. U drugom dijelu dinamičkog ispitivanja elektrolizator radi po 15 min u obje radne točke, a ova sekvenca traje 315 sati. Autori nisu zapazili drastičan pad performansi uređaja tijekom testa, pa zaključuju da su suvremene MEA vrlo robusne, te da je potrebno razviti testove kojima bi se moglo testirati stabilnost elektroda tijekom 1000 sati rada.

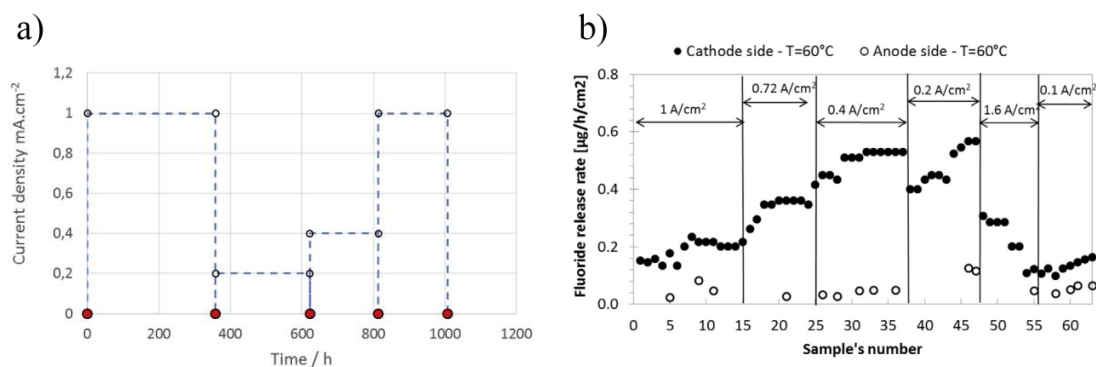


Slika 4.20. a) Dizajn eksperimenta s dinamički profilom napajanja, i b) plan mjerenja [56]

Utjecajem radne točke i temperature na degradaciju elektrolizatora bave se autori u radu [13]. Istraživanje je provedeno na dvije membrane u jediničnim člancima, od kojih jedan radi na 60 °C, a drugi na 80 °C. Prije degradacijskog testa izvršena je aktivacija membrana na 80 °C u trajanju od 16 sati. Utjecaj radne točke ispitan je profilom napajanja prikazanim na slici 4.21.a. Nakon svakog ciklusa u trajanju od 1000 sati mjerena je polarizacija elektrolizatora, dok se koncentracija F u vodi mjerila tijekom cijelog testa. Autori su primijetili kako temperatura ima veći utjecaj na tanjenje membrane od gustoće struje, te da na 60 °C dolazi do pada radnog napona s vremenom, dok na 80 °C radni napon raste s vremenom. Ovo zapažanje objašnjavaju time da je porastom temperature proces rasta oksida na titanu brži od procesa tanjenja. Stoga, na 60 °C prevladava proces tanjenje membrane koji se manifestira padom radnog napona, dok je na 80 °C brži proces rasta oksida kojim raste ohmski otpor. Mjerenja su pokazala da se F pojavljuje samo u katodnoj vodi, zbog čega autori smatraju kako je formiranje slobodnih radikala odgovorno za tanjenje membrane, te da se mjerenjem koncentracije F može predvidjeti stanje membrane.

Utjecajem temperature i gustoće struje bave se također i autori u radovima [57] i [58] Fokus istraživanja je bio na kemijskoj degradaciji MEA koja nastaje zbog formiranja slobodnih radikala i

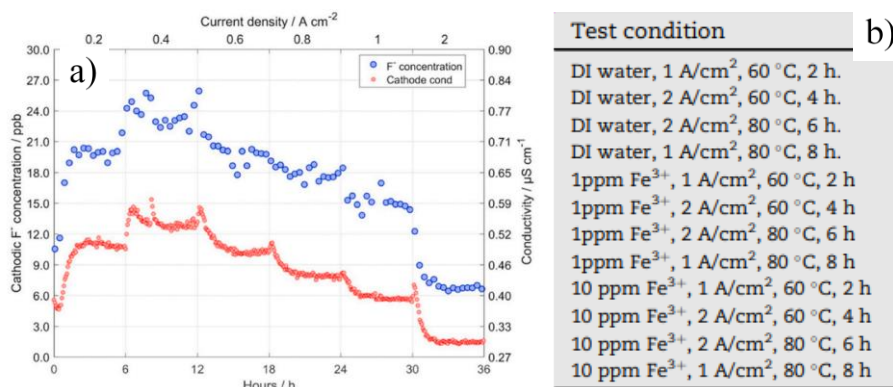
vodikovog peroksida, te utvrđivanju na koji način radna točka utječe na njihovo formiranje. Istraživanje je provedeno tako da je elektrolizator radio u različitim radnim točkama između 200 i 300 sati, pri čemu je mjereno napon i količina F u vodi na obje elektrode (Slika 4.21.b).



Slika 4.21. a) Dinamički profil napajanja korišten u radu [13], b) rezultat mjerenja u degradacijskom testu [57]

Slično istraživanje provode i autori u radu [59]. U istraživanju provedenom na jediničnom članku i svežnju PEM elektrolizatora istražen je utjecaj radne točke i temperature na degradaciju uređaja. Procedura degradacijskog testa ista je kao i u prethodna dva rada, a autori su također kontinuirano mjerili koncentraciju F u vodi tijekom degradacijskog testa (Slika 4.22.a). Prije početka degradacijskog testa napravljena je aktivacija MEA u trajanju od oko 2 dana. Proceduru aktivacije dijele na proces hidratizacije i “break-in” procedure. Prilikom hidratizacije MEA, uređaj je pritegnut na pola konačnog iznosa momenta i uređajem cirkulira DI voda na 40 °C pri protoku od 0.2 l/min, te ovaj proces traje jedan dan. Nakon hidratizacije uređaj se pritegne do konačnog momenta, te se mjeri polarizacija elektrolizatora u koracima od 0.1 A/cm² svakih 5 minuta. Mjerenje se ponavlja na temperaturama 60 °C, 70 °C, i 80 °C, a traje dok uređaj ne dosegne radni napon od 2 V. Nakon “break-in” procedure elektrolizator ostaje u otvorenom krugu preko noći na temperaturi od 40 °C. Rezultati istraživanja potvrđuju rezultate prethodnih radova.

Utjecaj vode kontaminirane Fe³⁺ ionima na performanse elektrolizatora istražili su autori u radu [60]. Istraživanje je provedeno tako da se pri kontinuiranom radu u različitim radnim točkama elektrolizatora pušta Fe³⁺ u napojnu vodu pri različitim koncentracijama (Slika 4.22.b). Nakon perioda rada mjeri se utjecaj degradacije uzrokovane kontaminiranom vodom elektrokemijskim mjerenjima. Pri koncentracijama iona u vodi od 10 ppm i više, zapažena je drastična degradacija performansi elektrolizatora. Zanimljiv rezultat istraživanja je vremenski ograničeno smanjenje ohmskog otpora pri višim temperatura i koncentracijama Fe³⁺.

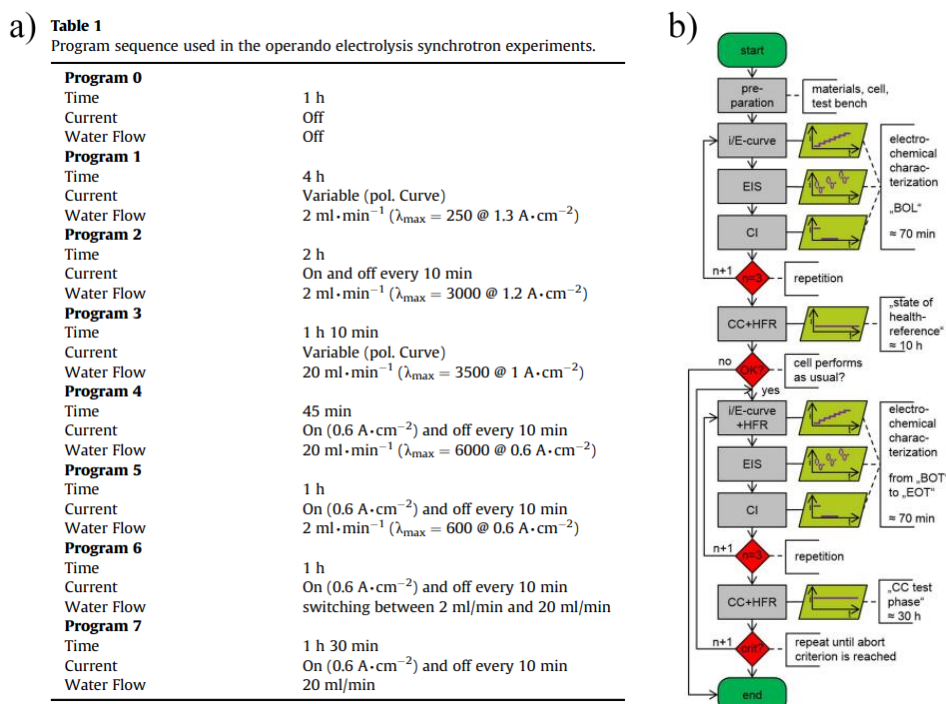


Slika 4.22. a) Prikaz rezultata mjerenja iz [59], i b) procedura degradacijskog testa s nečistoćama [60]

Istraživanje degradacijskih procesa pri dinamičkom radu korištenjem sinkrotronske radiografije rade autori rada [61]. Ova metoda omogućila je autorima vizualizaciju degradacijskih procesa u realnom vremenu tijekom rada uređaja, što nije moguće s tehnikama uobičajeno korištenim za ispitivanje PEM elektrolizatora. Procedura korištena pri istraživanju prikazana je na slici 4.23.a, a sastoji se od 7 koraka u kojima se mijenjaju i radne točke i periodi rada elektrolizatora. Nakon degradacijskog protokola uređaj je rastavljen i analiziran. Autori zaključuju kako je do degradacije katalitičkog sloja došlo unutar prvih 8 sati rada uređaja, i to za vrijeme “break-in” procedure, ali koju ne objašnjavaju detaljnije. Nakon početne degradacije zabilježeno je daljnje odvajanje čestica katalizatora, iako se aktivna površina više nije drastično smanjila. Korištenjem sinkrotronske radiografije autori su uspjeli snimiti formiranje mjehurića plina u katalitičkim slojevima, te su primijetili da se vodik formira unutar membrane prema katodi, te da samo dio aktivne površine sudjeluje u reakciji. Na anodi se kisik formira između katalitičkog sloja i PTL-a, te da je upravo formiranje mjehurića glavni razlog odvajanja čestica katalizatora. Post mortem analiza pokazala je migraciju čestica katalizatora s jedne elektrode na drugu, iako nije formiran film unutar membrane. Također, zapaženo je tanjenje membrane na anodi, što je u suprotnosti s ostalim istraživanjima, a što naglašavaju i sami autori ove studije.

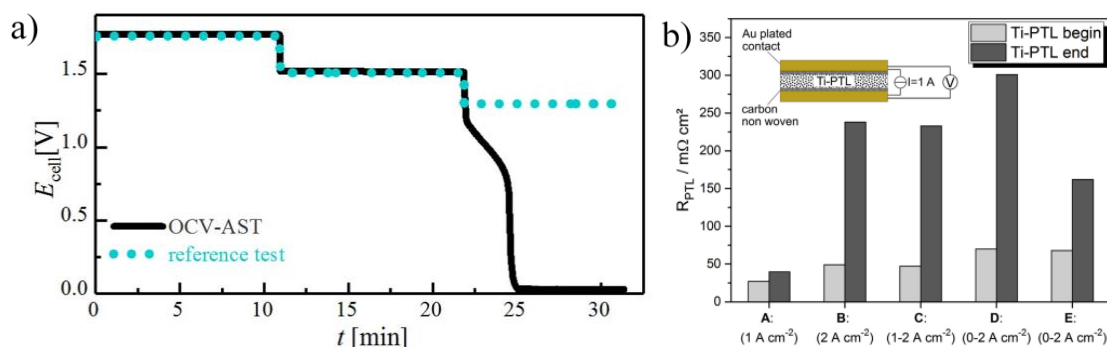
Dok se snimanjem napona prilikom degradacijskog testa može odrediti globalni pad performansi, autori rada [62] smatraju kako je potrebno razviti ciljana mjerenja koja bi se koristila za razvoj i optimizaciju samih komponenti elektrolizatora. U svrhu razvoja protokola za ubranu degradaciju autori provode istraživanje na 2 elektrolizatora na 60 °C, pri čemu jedan radi na 4 A/cm², a drugi na 1 A/cm² s prekidima u radu ukupnog trajanja od 350 sati. Protokol ispitivanja prikazan je na slici 4.23.b, a uključuje elektrokemijsku karakterizaciju na početku eksperimenta nakon koje slijedi provjera stanja uređaja mjerenjem visokofrekventnog otpora svakih 15 minuta prilikom kontinuiranog rada od 10 sati. Ako uređaj nije pokazao kritičan pad performansi, slijedi ponovo sekvenca elektrokemijskih mjerenja u trajanju od 70 min koja se ponavlja 3 puta. Nakon karakterizacije slijedi

test pri konstantnim radnim uvjetima u trajanju od 30 sati, a zatim se posljednja sekvenca ponavlja sve dok uređaj ne zadovolji kriterij za prestanak eksperimenta. Autori zaključuju kako je degradacija, nastala pri konstantnom radu na gustoći struje od 1 A/cm^2 , u konačnici reverzibilna, jer je posljedica promjene oksidativnog stanja katalizatora, ali smanjenje radnog napona vraća katalizator u prvotno stanje, a čime mu se vraća i prividno izgubljena elektrokemijska aktivnost. Međutim, rad na 4 A/cm^2 dovodi do značajnog povećanja ohmskog otpora za kojeg autori kažu kako je ireverzibilan.



Slika 4.23. a) Plan degradacijskog testiranja [61]. b) Dizajn eksperimenta [62]

Degradaciju koja nastaje prilikom rada elektrolizatora napojenog direktno iz obnovljivih izvora energije istražili su autori rada [63]. U svrhu istraživanja autori su predstavili protokol koji simulira isprekidano napajanje kakvo karakterizira obnovljive izvore energije, a prikazano je na slici 4.24.a. Protokol počinje radom elektrolizatora na 3 A/cm^2 tijekom 10 min, zatim 10 min radi na 0.1 A/cm^2 , a nakon toga se dovodi u otvoreni krug. Za usporedbu, autori su napravili i referentni slučaj u kojem su prve dvije radne točke identične, ali u trećem koraku napon uređaja je na 1.3 V umjesto otvorenog kruga. Istraživanje za profil napajanja s otvorenim krugom je pokazalo smanjenje radnog napona od 50 mV nakon prvih 10 ciklusa, dok daljnji rad dovodi do ubrzane degradacije i povećanja unutarnjeg otpora. Početno poboljšanje performansi prilikom promjene napona autori pripisuju promjeni strukture IrO_2 iz kristalne u amorfnu. U amorfnoj formi IrO_2 posjeduje veću aktivnost, ali nižu stabilnost, dok učestala promjena strukture ima za posljedicu ubrzano otapanje katalizatora. U referentnom slučaju nije zabilježena degradacija pa autori zaključuju kako je period rada u otvorenom krugu odgovoran za nastalu degradaciju.



Slika 4.24. Dinamički profil korišten u [63]. b) Otpor mikroporoznog sloja prije i poslje degradacijskog testa [52]

Utjecaj profila napajanja na degradaciju elektrolizatora istražili su autori u radu [52]. Autori koriste 5 različitih profila napajanja kojima izlažu 5 identičnih članaka kojima prate napon tijekom testa i rade povremene elektrokemijske karakterizacije elektrolizatora. Prva dva profila su pri konstantnim radnim uvjetima, dok u preostala tri uređaji naizmjenice rade u dvije radne točke. Istraživanje je pokazalo da je najveća degradacija zabilježena pri konstantnom radu na 2 A/cm², a zatim pri dinamičkom radu između 1 i 2 A/cm². Nešto niža degradacija izmjerena je pri dinamičkom radu između otvorenog kruga i 2 A/cm² u intervalima po 10 min, dok je najmanja degradacija izmjerena pri dinamičkom radu između istih radnih točaka, ali u dužim vremenskim intervalima. Prilikom rada na 1 A/cm² nije došlo do mjerljivog pada performansi. Objašnjenja rezultata kontinuiranih ispitivanja na tragu su ostalih radova koji su radili slična istraživanja. Otpor mikroporoznog sloja prije i poslje degradacijskih testova prikazan je na slici 4.24.b. Iz dinamičkih ispitivanja autori zaključuju kako promjena radne točke elektrolizatora uzrokuje manju degradaciju nego konstantan rad pri višim gustoćama struje. Periodičkim gašenjem uređaja moguće je postići još manju degradaciju elektrolizatora ako ciklusi rada nisu prekratki, jer pri kratkim ciklusima može doći do degradacije katode. Rezultat ovog istraživanja na neki način je u kontradikciji s prethodnim radom u kojem su autori pokazali da je upravo napon otvorenog kruga uzročnik ubrzane degradacije uređaja.

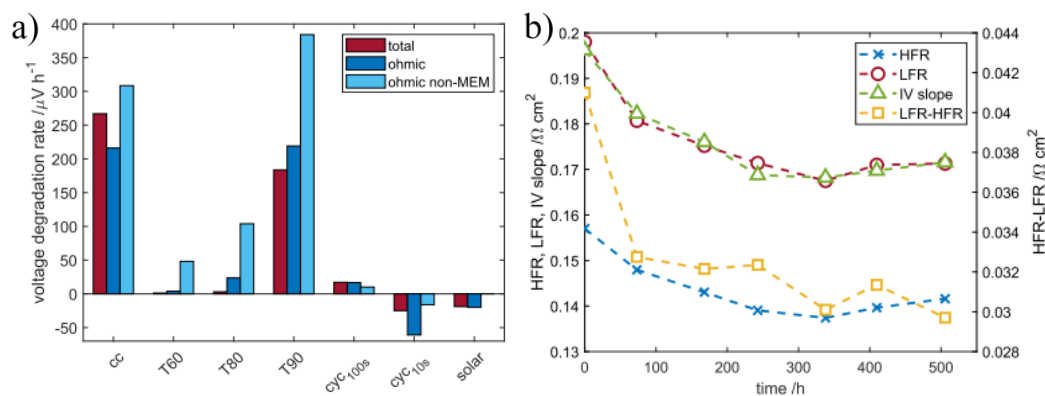
Protocol for durability testing.

Mode	Type	$j/\text{A cm}^{-2}$	Interval
A	Const.	1	1009 h
B	Const.	2	1009 h
C	Dyn.	2-1	6 h-6 h
D	Dyn.	2-0	6 h-6 h
E	Dyn.	2-0	10 min - 10 min

Slika 4.25. Opis degradacijskih protokola korištenih u [52]

Degradacijske procese pri korištenju PEM elektrolizatora u svrhu balansiranja energetske mreže istražili su autori rada [53]. U tu svrhu korišteno je 7 profila napajanja, od kojih su 3 s dinamičkim profilom napajanja u trajanju od 500 sati, dok su prestala 4 pri konstantnim radnim uvjetima. Prije

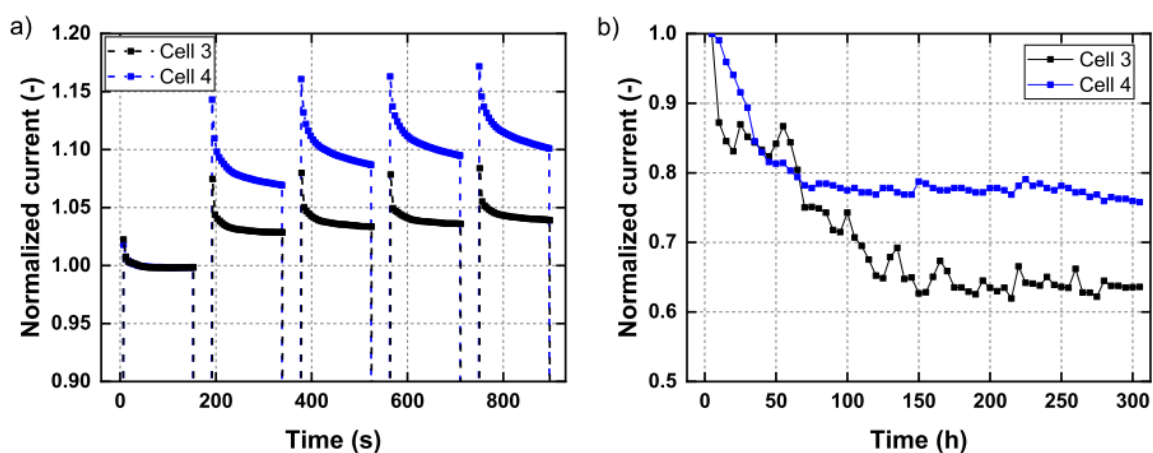
degradacijskih testiranja napravljena je “break-in” procedura koja se sastojala od strujnog cikliranja pri različitim frekvencijama u različitim radnim točkama nakon čega je uslijedio rad pri konstantnim uvjetima. Cijela sekvenca je trajala 40 min i ponavljala se ukupno 60 sati. Dva dinamička profila rade naizmjenice na 2 A/cm^2 i otvorenom krugu u jednakim vremenskim intervalima. U prvom su intervali dugi 100 s, a u drugom 10 s. Posljednji dinamički profil simulira rad elektrolizatora napojenog iz fotopanela sa simuliranim sunčevim profilom stvorenim iz stvarnih podataka o sunčevom zračenju, pri čemu je srednja vrijednost gustoće struje 1 A/cm^2 . Autori zaključuju kako je efikasnost uređaja na višim temperaturama viša, no kako su svi degradacijski procesi ubrzani. Iz degradacijskih protokola pri dinamičkim uvjetima rada vidljivo je da ovakav način rada ne potiče ubranu degradaciju, već da dolazi do poboljšanja performansi kroz smanjenje ohmskog otpora. Također, pri bržim promjenama radne točke izmjereno je veće otpuštanje F, iako nije uočeno značajno tanjenje membrana, pa autori smatraju kako je F otpušten s katode. Na slici 4.26.a prikazana je degradacija za svaki od protokola, a zanimljivo je kako i nakon 500 sati rada posljednja 2 profila napajanja postižu performanse bolje nego na početku degradacijskog testa. Na slici 4.26.b prikazana je vremenska promjena vrijednosti različitih otpora dobivenih EIS-om za protokol koji je postigao najveće poboljšanje performansi (cikliranjem s periodom od 10 s). Vidljivo je kako prvih 300 sati degradacijskog testa otpori padaju, a zatim tek počinju rasti. Autori napominju kako su ta dva profila napajanja slična profilu korištenom u “break-in” proceduri, te kako je to onda vjerojatan razlog dugog perioda poboljšanja performansi. Međutim, moguće je i da proces aktivacije nije u potpunosti dovršen za vrijeme “break-in” procedure koju su izvršili autori studije.



Slika 4.26. a) Ukupna degradacija izmjerena za svih 7 degradacijskih protokola. b) Prikaz promjene različitih otpora dobivenih numeričkom prilagodbom EIS modela prilikom degradacijskog testa s cikliranjem s periodom od 10 s [53]

Utjecaj radnih uvjeta i odabira materijala na trajnost PEM elektrolizatora istražili su autori rada [51], uz ispitivanje utjecaja kompresije članka korištenjem poroznih transportnih slojeva različite krutosti. U istraživanju provedenom na 4 članka koriste se dvije različite MEA i dva različita PTL-a. Dva članka rade pri konstantnim, a dva pri dinamičkim radnim uvjetima. Dinamički protokoli

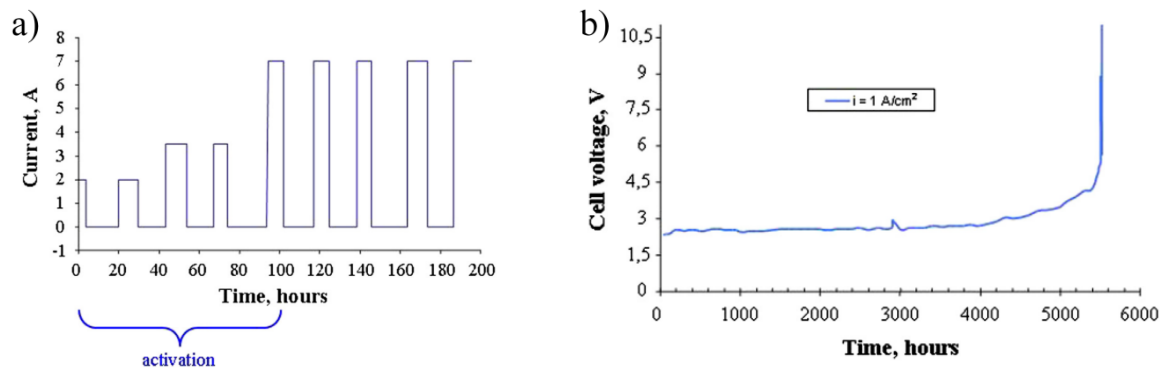
korišteni u degradacijske svrhe namijenjeni su da potaknu bržu degradaciju katalitičkog sloja, zbog čega autori koriste cikluse paljenja i gašenja uređaja u jednakim vremenskim intervalima od 1 minute. U prvom degradacijskom protokolu uređaj radi naizmjenice na 1.8 V, pa na naponu otvorenog kruga, dok u drugom naizmjenice na 2.2 V i otvorenom krugu. Oba protokola traju 300 sati i provode se na temperaturi od 60 °C. Istraživanje je pokazalo kako isprekidano napajanje u početku stvara poboljšanje performansi uređaja, što autori objašnjavaju formiranjem aktivnog Ir-hidroksid sloja na anodi. Ipak, prilikom dužeg rada na ovom profilu napajanja dolazi do ubrzanog otapanja katalizatora, te su autori našli tragove Ir unutar membrane. Za članak koji je pri cikliranju radio na višem naponu, unutar membrane pronađeno je više katalizatora, dok je količina otopljenog Ir bila slična za oba članka. Rezultati degradacijskih testova prikazani su na slici 4.27.



Slika 4.27. a) Izmjerena struja za dvije membrane pri cikliranju s periodom od 60 s na početku testa, i b) tijekom 300 h [51]

Utjecaj dinamičkog načina rada na degradacijske procese MEA istražili su autori rada [64]. Specifično za ovaj rad je da autori koriste Pt na obje elektrode kako bi postigli viši radni napon i time ubrzali degradaciju uređaja, a pretpostavljaju da su procesi degradacije katalitičkog sloja Ir ili Ru analogni. Degradacijski protokol korišten u istraživanju sastoji se od perioda aktivacije MEA u trajanju od 100 sati, nakon čega slijedi degradacijski test do prestanka rada uređaja. Procedura aktivacije MEA sastoji se od 4 perioda rada na nižim gustoćama struje, kao što je prikazano na slici 4.28.a, gdje su prva dva perioda rada na 0.3 A/cm², a druga dva na 0.5 A/cm². Autori ne ističu koliko točno traje koji period, ali sa slike se čini kako u aktivacijskom periodu uređaj radi oko 50% vremena. U degradacijskom testu, koji je slijedio nakon aktivacijskog protokola, elektrolizator radi prvo na 1 A/cm², a onda u otvorenom krugu, i taj ciklus se ponavlja sve do prestanka rada uređaja nakon 5500 sati. Zbog korištenja Pt na anodi, početni radni napon elektrolizatora je bio 2.3 V (inače, u praksi se uglavnom prekida s radom kada napon uređaja prijeđe 2 V). Tijekom eksperimenta mjereno je napon uređaja pri radu, a rezultat mjerenja je prikazan na slici 4.28.b. Prvih 4000 sati vidljiv je blagi porast

napona, nakon čega se degradacija počinje ubrzavati što dovodi do naglog povećanja napona nakon 5500 sati. Post mortem analiza je pokazala kako je topljenje čestica katalizatora primarni degradacijski mehanizam pri dinamičkom radu, te da se paralelno s njim događa povećanje ohmskog otpora migracijom čestica katalizatora u MEA. Autori su također zapazili kako je nakon degradacijskog testa membrana izgubila čak 75% početne debljine, te da je upravo tanjenje membrane dovelo do prestanka rada elektrolizatora.



Slika 4.28. a) Profil napajanja korišten u prvih 200 sati degradacijskog testa, dok u prvih 100 sati autori vrše aktivaciju membrane, i b) mjereni napon tijekom degradacijskog testa [64]

Utjecaj kontaminacije PEM elektrolizatora Na^+ ionima pri dinamičkom radu istražili su autori rada [65]. U istraživanju ne koriste stvarni dinamički protokol, već ga provode puštanjem Na^+ iona u različitim radnim točkama, dok se mjere naponi anode i katode. Istraživanje je pokazalo kako kontaminacija Na^+ ionima uzrokuje veliki pad performansi uređaja u kratkom vremenu, te da je pad performansi proporcionalan koncentraciji iona, dok je degradacija anode puno veća od katode. Brzina protoka vode i temperatura također doprinose degradaciji, dok gustoća struje nije pokazala vidljiv utjecaj. Autori pad performansi uređaja pripisuju smanjenju kinetičke aktivnosti do koje je došlo trovanjem katalizatora ionima. Ipak, ispiranjem elektrolizatora u čistoj DI vodi, dio izgubljenih performansi s početka eksperimenta se povratio.

Utjecaj kontaminacije na performanse uređaja pri isprekidanom radu istražuju i autori rada [66]. U testiranju nije korišten nikakav specifični protokol, već je uređaj radio svaki dan u prosjeku 6 sati, a nakon čega je ugašen. Ukupno trajanje ispitivanja je bilo 4000 sati. Istraživanje je pokazalo kako prilikom rada dolazi do korozije cijevi u popratnom sustavu uređaja, čime dolazi do kontaminacije MEA s nizom elemenata. Kemijskom analizom unutar MEA su pronađeni Fe, Si, Ni, Cr, Pt, Ir, a najviše Ti, zbog čega autori preporučuju korištenje ionskih filtera.

Istraživanje utjecaja kompresije članka na performanse i degradaciju elektrolizatora prezentiraju autori u radu [67], a provode ga uz pomoć razvijenog testnog stola za dinamičku kontrolu kompresije. Autori koriste dva tipa dinamičkih profila za ispitivanje 3 različita dizajna elektrolizatora. Prvi profil je pri konstantnom naponu, a mjeri se struja, dok se u različitim vremenskim intervalima mijenja

pritisak članka (Slika 4.29.). Drugi profil je definiran s vremenskim intervalima od sat vremena rada uređaja, nakon čega je uređaj u otvorenom krugu, uz promjene pritiska članka. U ispitivanju od 75 sati na različitim pritiscima, mehanički stres je uzrokovao 17.4% ukupne degradacije. Najbolje performanse uređaja postignute su pri kompresijskom tlaku između 2 i 3 MPa nad aktivnom površinom, dok je prilikom promjene pritiska zabilježena varijacija gustoće struje od 30%. Ipak, autori napominju kako nakon hidratizacije membrane dolazi do njenog bubrenja zbog čega je preporučljivo stegnuti uređaj nešto nižim tlakom od optimalnog. Međutim, autori zaključuju i da pritisak članka opada s vremenom, te je djelomičan uzrok degradacija katalitičkog sloja, a kako bi se izbjeglo relaksiranje pritiska uređaja, autori preporučuju korištenje PTL-a s većim porama.

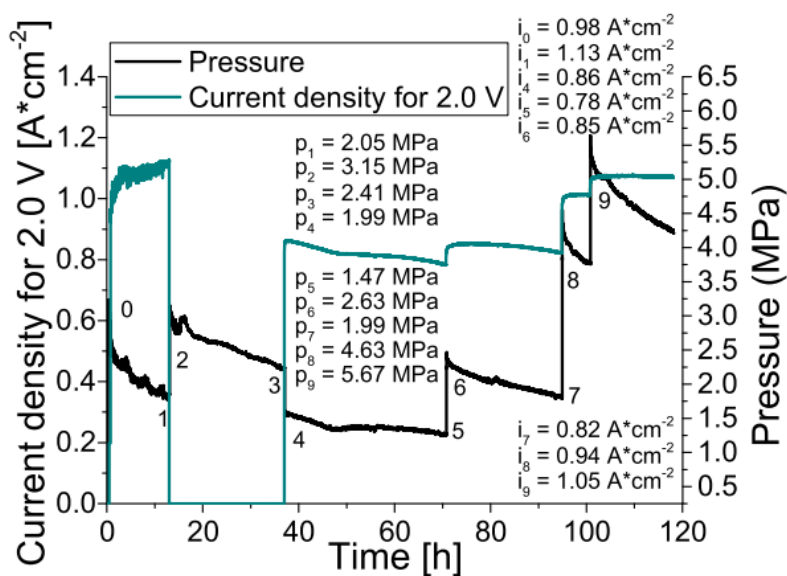


Table 1 – Meaning of the points in Fig. 8.

Point	Action
1–2	Current off
2–3	No current
3–4	Current on
5–6	Pressure increased manually
7–8	Pressure increased manually
8–9	Pressure increased manually

Slika 4.29. Dio dinamičkog profila napajanja i tablica s pojašnjenjem točaka na profilu [67]

Tablica 4.6. Usporedba protokola za ispitivanje određenih degradacijskih procesa pri dinamičkom profilu napajanja

	Cilj istraživanja	Rad s prekidima	Dinamički profil	Stepenasti profil	Cikliranje	Period	Rezultat	Zapažanje
[54] Stucki 1998	a)	15000 h					A), B)	I)
[55] Badwal 2006 [11]	e)		4.18.a				A), B)	II), III)
Lettenmeier 2016 [56]	b), e)		4.19.a				B), F)	IV)
Papakonstantinou et al. 2020	b)		4.20.a				X)	VII)
[13] Fouda-Onana 2016 [57],[58]	b), e), f)		4.21.a				B), E)	III), VI)
Chandesris et al. 2015 [59]	b)		4.21.b				B), E)	VI)
Marocco 2021	b), f)		4.22.a				B), E)	VI)
[60] Li 2019 [61]	d)		4.22.b				E)	VI)
Panchenko et al. 2020 [62]	b), e)		4.23.a				B),	IV), V)
Suermann 2019	b), e), g)	350 h					E)	VII)
[63] Weiß 2019	e)		4.24.a				E)	VIII)
[53] Frensch 2019	b), e)			sunce	0 – 2 A/cm ²	10, 100 s	E)	IX)
[51] Babic 2020 [64]	b), e), f)				0 – 1.8, 0 – 2.2	60 s	E), G)	X)
Grigoriev et al. 2014	a), b)				0 – 1 A/cm ²	10 h	E), F)	IV), V), VII)
[65] Zhang 2013 [66]	d)		da				E), F)	II)
Grigoriev 2018 [67]	d)	4000 h					E), F)	II)
Borgardt 2019	b), h)		4.29.				C)	D), IV)

CILJ: a) karakterizacija rada uređaja, b) utjecaj radne točke, c) degradacijski procesi pri maloj količini katalizatora, d) utjecaj kontaminacije, e) utjecaj dinamičkog profila napajanja, f) utjecaj temperature, g) istraživanje u svrhu razvoja ubrzanih degradacijskih testova, h) utjecaj kompresije članka

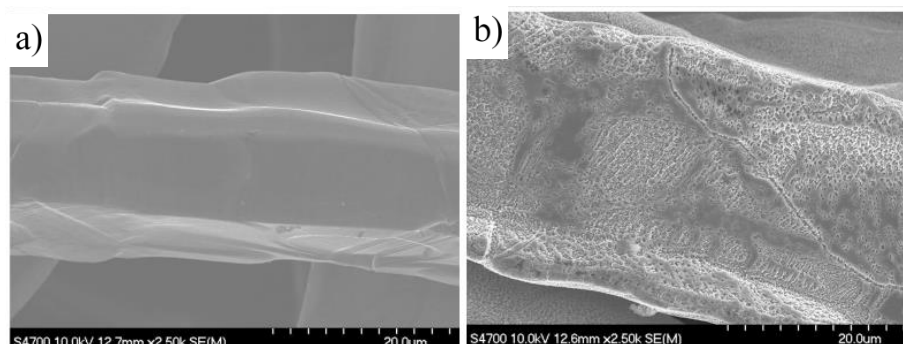
REZULTAT / OPAŽANJE: A) perforacija membrane, B) tanjenje membrane, C) povećanje radnog napona, D) značajan gubitak aktivne površine, E) povećanje ohmskog otpora, F) smanjenje aktivnosti elektroda, G) smanjenje ohmskog otpora, X) nije zabilježena značajna degradacija

UZROK / ZAPAŽANJE: I) nehomogen pritisak članka i nastanak lokaliziranog naprezanja, II) kontaminacija / trovanje

elektrode, III) formiranje slabo vodljivog sloja na metalnim komponentama uređaja, IV) topljenje katalitičkog sloja, V) migracija čestica katalizatora, VI) formiranje slobodnih radikala, VII) potrebno je razviti bolje degradacijske testove, VIII) otvoreni krug je uzročnik ubrzane degradacije, IX) periodi gašenja imaju povoljan efekt na degradaciju, X) cikliranje ima povoljan efekt na degradaciju elektrolizatora

4.2.2. Protokoli za ispitivanje degradacije poroznog transportnog sloja pri dinamičkom profilu napajanja

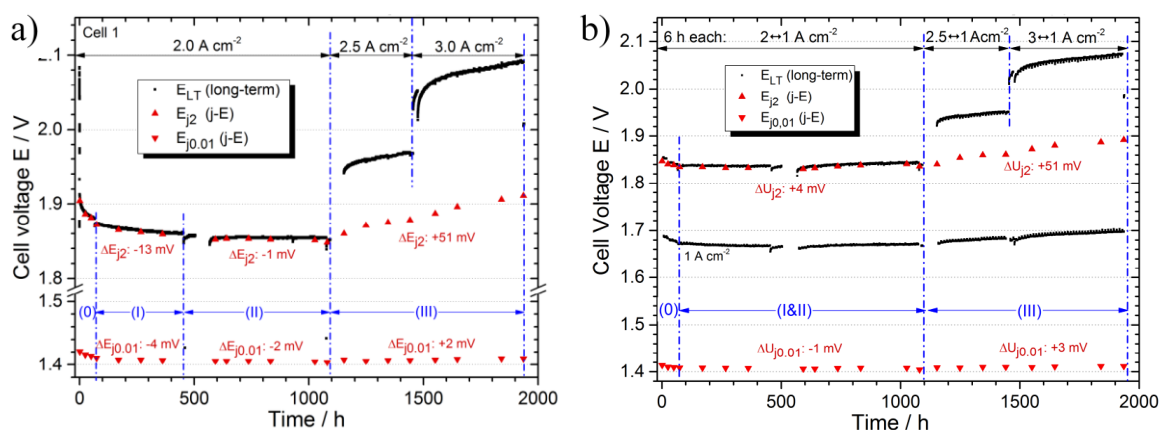
Presvlačenje mikroporoznog sloja plemenitim metalima pruža relativno efikasnu zaštitu od pasivacije titana i formiranja nevodljivog sloja, no korištenje tako skupih materijala povećava već ionako visoku inicijalnu cijenu PEM elektrolizatora. Jednu zanimljivu jeftiniju alternativu istražuju autori u radu [68]. Zaštitu od pasivacije autori su postigli umakanjem mikroporoznog sloja u klorovodičnoj kiselini čime se na površini titana formirao sloj titanovog hidrida. SEM slike površine titana prije i poslije obrade prikazane su na slici 4.30. Takav mikroporozni sloj su testirali dinamičkim profilom napajanja koji se sastojao od 1 h rada na naponu od 1.8 V, nakon čega se radni napon 5.5 min mijenjao od 1.3 do 1.8 V, a ukupno vrijeme trajanja testa iznosilo je 100 sati. Istraživanje je pokazalo kako se na vodljivom sloju titanovog hidrida formira slabo vodljivi film titanovog oksida, no debljina sloja ostaje tanka pa dolazi do porasta kontaktnog otpora, ali je on mnogo manji nego u slučaju netretiranog titana.



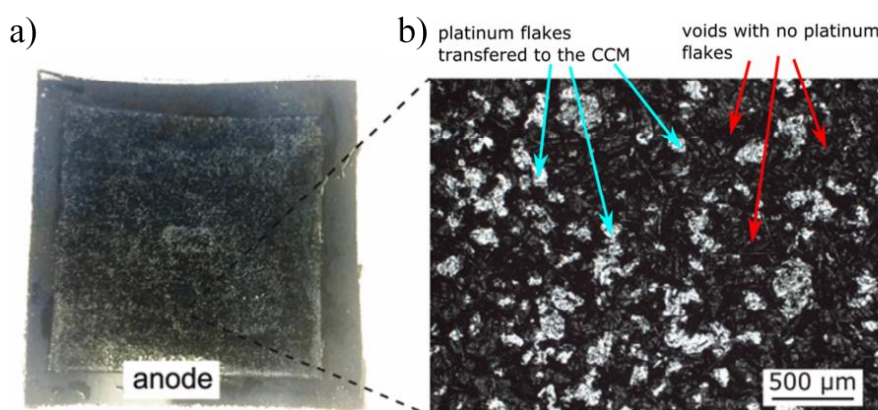
Slika 4.30. a) SEM slike titana prije obrade i b) nakon obrade u 35%-tnom HCl-u [68]

Smanjenje inicijalne cijene PEM elektrolizatora radom na višim gustoćama struje, te pripadajućim degradacijskim procesima pri dinamičkom radu istražuju autori rada [69]. U istraživanju koriste 2 identična jedinična članka PEM elektrolizatora koja izlažu degradacijskom testu u trajanju od 2000 sati na temperaturi od 80 °C. Prvi članak radio je 1100 sati na gustoćama struje od 2 A/cm², zatim na 2.5 A/cm² i do kraja eksperimenta na 3 A/cm². Drugi članak imao je sličan profil napajanja, no nakon 6 sati rada na visokoj gustoći struje slijedio je period od 6 sati rada na 1 A/cm². Porozni transportni sloj korišten u elektrolizatorima zaštićen je presvlakom na bazi Pt zbog poznatog problema pasivacije Ti u uvjetima elektrolize vode. Napon izmjeren tijekom degradacijskog testa za oba članka prikazan je na slikama 4.31.a i 4.31.b. Autori su mjerenja podijelili u tri faze. U prvoj i drugoj fazi, pri radu na 2 A/cm², oba članka pokazuju poboljšanje performansi, nakon čega slijedi period stabilnog

rada. U trećoj fazi, pri višim gustoćama struje, zapažen je pad performansi i degradacija uređaja neovisno o profilu napajanja. Glavni doprinosi degradaciji nastaju povećanjem ohmskog otpora i koncentracijskih otpora prenaponom. Zaključak istraživanja je kako premazi efikasno štite od degradacije do 2 A/cm^2 , dok pri višim gustoćama struje dolazi do odvajanja zaštitnog premaza, te on završava na katalitičkom sloju blokirajući reaktantima pristup elektrodi (Slika 4.32.). Također, autori spominju početno poboljšanje performansi, ali ga ne komentiraju i ne daju objašnjenja za njega. Međutim, kako u radu nije spomenuta aktivacija, moguće je da je autori nisu ni napravili prije degradacijskog testa. Također, sa slike 4.31. vidljivo je kako članak koji radi s promjenom radne točke svakih 6 sati b) u kraćem periodu postiže stabilnost nego pri konstantnom radu u istoj točki a), dok je srednji radni napon u prve dvije faze rada također niži pri isprekidanom radu. Iz spomenutih zapažanja može se zaključiti kako procedura aktivacije MEA ima vrlo važnu ulogu u kontekstu analize i interpretacije rezultata degradacijskih testova.



Slika 4.31. a) Mjereni naponi tijekom degradacijskog testa s protokolom bez perioda rada na nižoj gustoći struje, i b) protokol u kojem uređaj svakih 6 sati radi na 1 A/cm^2 [69]

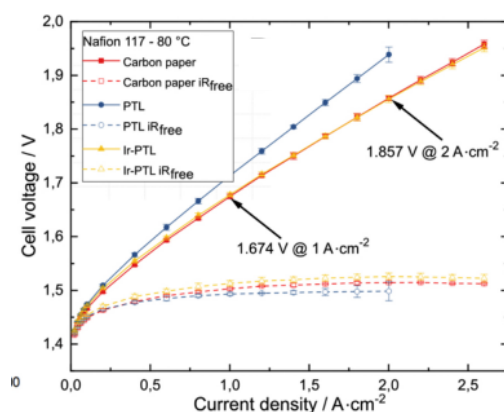


Slika 4.32. a) MEA nakon degradacijskog testa s anodne strane, b) povećanje dijela na kojem se mogu vidjeti tragovi Pt [69]

Dugotrajnim ispitivanjem od 1000 sati rada s prekidima pri 2 A/cm^2 i $80 \text{ }^\circ\text{C}$, autori rada [16] istražuju degradaciju PEM elektrolizatora. Kako bi odredili utjecaj degradacije mikroporoznog sloja,

usporedno su testirana dva PEM elektrolizatora od kojih jedan koristi obični PTL, a drugi PTL presvučen s Pt. Autori su identificirali 3 izvora degradacije performansi, i to povećanje ohmskog otpora, smanjenje katalitičke aktivnosti i kontaminaciju nečistoćama. Kontaminacija česticama titana pokazala se kao reverzibilan tip degradacije jer je ispiranjem MEA u kiselini vraćeno 61% početne performanse uređaja. Pasivacija anodnog poroznog sloja dovodi do ireverzibilne degradacije povećanjem ohmskog otpora, dok je PTL-u zaštićenom s platinom izmjerena degradacija red veličine manja nego za nezaštićeni.

Upravo zato, budući da oksidi platine nisu stabilni u uvjetima elektrolize, presvlaku mikroporoznog sloja iridijem istražuju autori u radu [70], jer iridij kao plemeniti metal može pružiti i zaštitu od pasivacije titana. Presvučeni mikroporozni sloj testiran je s dinamičkim profilom u rasponu od 0.1 do 1 A/cm², a polarizacijske krivulje izmjerene nakon testa prikazane su na slici 4.33.



Slika 4.33. Polarizacijske krivulje testiranih elektrolizatora s različitim mikroporoznim slojevima [70]

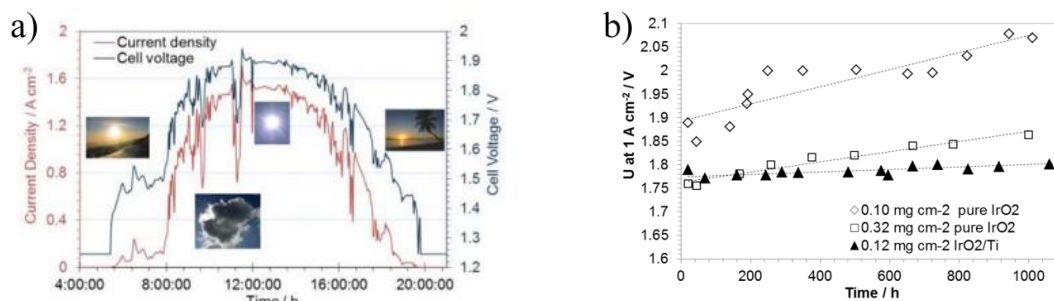
Tablica 4.7. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije poroznog transportnog sloja pri dinamičkom profilu napajanja

	Rad s prekidima	Dinamički profil
[68] Bystron 2018		1.3 – 1.8 V
[69] Rakousky et al. 2018		4.31.
[16] Rakousky et al. - 2016	1000 h	4.33.a
[70] Liu et al. – 2018		0.1 – 1 A/cm ²

4.2.3. Protokoli za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri dinamičkom profilu napajanja

Pri kontinuiranom radu u istoj radnoj točki napon je konstantan ili se mijenja s vremenom zbog degradacije elektrolizatora, ali jako sporo. Pri dinamičkim radnim uvjetima promjena napona može uzrokovati promjenu oksidativnog stanja katalizatora, a uzastopna promjena utječe na ubrzano otapanje čestica katalizatora. Korištenje Ti u svrhu potpornog anodnog sloja pri niskoj količini katalizatora istražili su autori rada [26]. U svrhe istraživanja autori su izradili više identičnih MEA

koje se samo razlikuju po količini katalizatora na anodi. Na svim MEA korišten je potporni katalitički sloj od Ti, u 50%-tnom masenom omjeru s katalizatorom. Uz ove MEA autori su testirali i membrane bez Ti u potpornom sloju kao referentne za daljnju usporedbu. Degradacijski testovi provedeni su na 60 i 80 °C pri atmosferskom tlaku na jediničnim člancima elektrolizatora. U svrhe degradacijskog testa korištena su dva profila napajanja u trajanju od 1500 sati. Prvim profilom testirala se stabilnost pri izmjeničnom radu u dvije radne točke po 30 min. U drugom testu koristio se sunčev profil napajanja sa srednjom vrijednosti gustoće struje od 1 A/cm², prikazan na slici 4.34.a. Prije degradacijskog testa napravljena je aktivacija MEA kroz 12-satno mjerenje polarizacijskih krivulja u rasponu od 0.04 do 2 A/cm² s korakom od 0.2 A/cm² svakih 10 min. Rezultati mjerenja degradacijskih testova prikazani su na slici 4.34.b, gdje je vidljivo kako korištenje Ti povećava stabilnost katalitičkog sloja. Autori naglašavaju kako MEA s 0.1 mg Ir/cm² posjeduje veću stabilnost nego čisti IrO₂ pri količini od 0.5 mg Ir/cm². Čisti IrO₂ zabilježio je degradaciju napona od 180 μV/h, dok je modificirani katalitički sloj imao degradaciju od samo 20 μV/h. Čestice Ti ostvaruju bolji električni kontakt katalitičkog sloja sa strujnim kolektorom čime umanjuju ohmski otpor uređaja. Rezultate istraživanja autori objašnjavaju već ranije spomenutim procesima tanjenja membrane i otapanja katalizatora, te ovisnosti degradacijskih procesa o temperaturi. Također, na slici 4.34.b može se primijetiti i poboljšanje performansi u prvih 30-ak sati. Interesantno je da autori pišu da je izvršena aktivacija membrana, no iz njihovih rezultat izgleda kao da proces aktivacije nije dovršen i da se aktivacija dovršila tijekom samog degradacijskog testa.

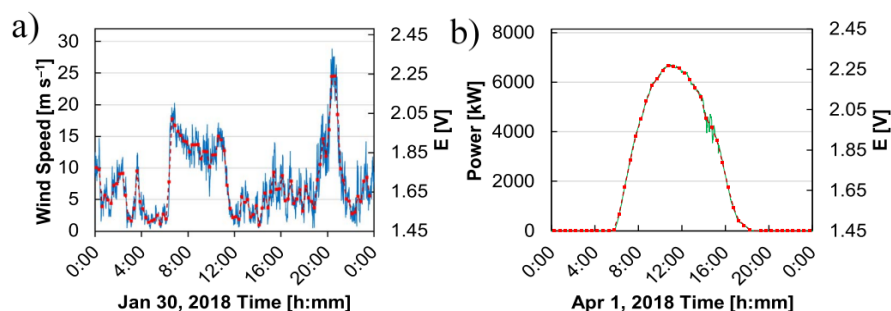


Slika 4.34. a) Primjer profila struje i napona sunčevog profila za jedan dan. b) Rezultati ubrzanog degradacijskog testa [26]

Kratki pregled trenutnog stanja tehnologije PEM elektrolizatora i literature s fokusom na stabilnost katalizatora za reakciju evolucije kisika, dan je u radu [71]. Kao glavnu prepreku komercijalizaciji PEM elektrolizatora autori smatraju korištenje plemenitih metala u svrhu katalize reakcija na anodi i katodi. Također, trenutnu količinu od 2 mg Ir/cm² na anodi potrebno je smanjiti na 0.05 mg Ir/cm² kako bi PEM elektrolizatori postali komercijalno pristupačni. Kako bi se postiglo ovako drastično smanjenje količine katalizatora autori smatraju kako je potrebno razviti ciljanje ubrzane testove kojima bi se brzo i pouzdano mogla ispitati stabilnost novih katalizatora. Prema njima, najveći potencijal povećanju iskoristivosti i stabilnosti katalizatora pokazuju nanostrukturirani

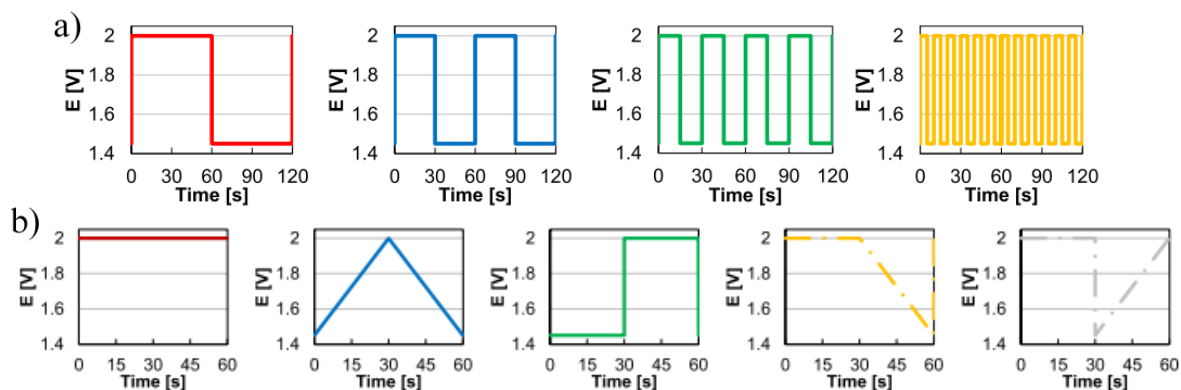
potporni filmovi, kojima je postignuta stabilnost i pri 8 puta manjoj količini katalizatora od uobičajenih. Istraživanjem nanostrukturiranog Ir i IrRu u svrhu OER anode PEM elektrolizatora bave se autori [72]. Autori predstavljaju modificiranu polyol metodu kojom talože Ir i IrRu na potporni sloj od SnO_2 dopiranog sa Sb. U istraživanju se koristi jedinični članak elektrolizatora koji je izložen degradacijskom testu i elektrokemijskom ispitivanju. Dinamički protokol korišten u istraživanju trajao je 100 sati, te se radna točka elektrolizatora mijenjala svakih 10 minuta između gustoće struje 0.1 i 1 A/cm^2 . Nakon degradacijskog testa zabilježena je degradacija od 50 mV prilikom korištenja potpornog sloja, a autori zaključuju da korištenje potpornog anodnog sloja povoljno djeluje na stabilnost katalitičkog sloja.

Utjecaj dinamičkih uvjeta rada na degradaciju PEM elektrolizatora s niskom količinom katalizatora istražuju i autori rada [73] i to prilikom direktnog napajanja elektrolizatora obnovljivim izvorima energije. U istraživanju se koriste različitim profilima napajanja s različitim naponskim oblicima i periodima. Kako bi istražili utjecaj obnovljivih izvora energije, autori koriste eksperimentalne podatke za profile vjetra (Slika 4.35.a), čiji je profil isprekidan i nepredvidljiv (stohastičan), i sunca (Slika 4.35.b), koji karakterizira kontinuirana promjena radne točke.



Slika 4.35. Primjer profila napajanja jednog dana za a) vjetar i b) sunce [73]

Kako bi odredili utjecaj perioda cikliranja na proces degradacije, autori u istraživanju koriste pravokutne valne oblike različitih frekvencija (Slika 4.36.a), dok različite valne oblike s periodom od 1 minute (Slika 4.36.b) koriste da bi ustanovili utjecaj brzine promjene napona.



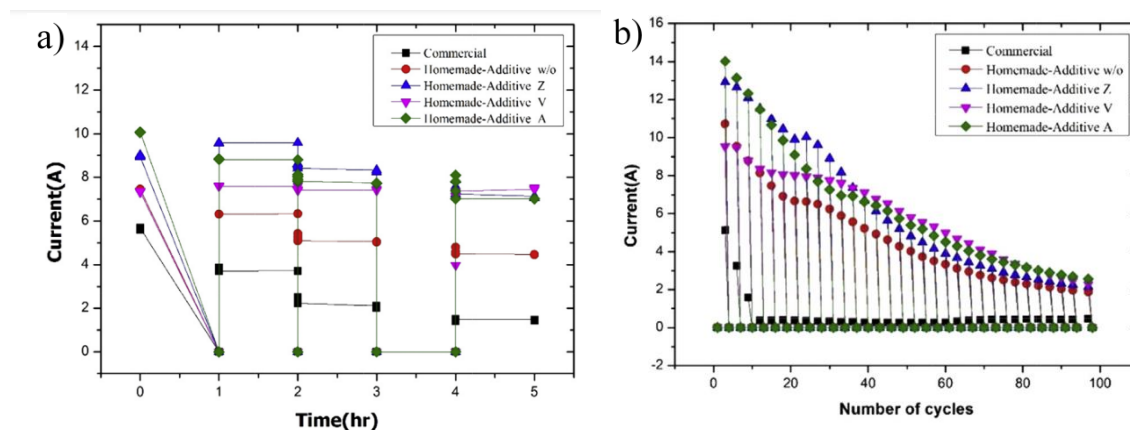
Slika 4.36. a) Pravokutni valni oblici različitih frekvencija, i b) korišteni naponski profili [73]

Iz rezultata na slici 4.37. vidljivo je da pri konstantnom naponu dolazi do najvećeg otapanja katalizatora, dok u ostalim slučajevima otopljena količina katalizatora čini se ovisi o srednjem naponu tijekom testa, iako se može vidjeti i da nagla promjena pravokutnog oblika ima nešto veći efekt od trokutastog oblika pri kojem se napon kontinuirano mijenja. Autori zbog ovog rezultata preporučuju testiranja na višim naponima ako je namjena testa utvrditi trajnost ili stabilnost katalitičkog sloja u što kraćem vremenu. Kod katalitičkih slojeva s malom količinom katalizatora, u ovom istraživanju je izmjerena značajna degradacija nakon 525 sati rada. Iz dinamičkih ispitivanja autori zaključuju kako je profil vjetra doveo do većeg pada performansi od sunčevog profila napajanja. Također, općeniti zaključak istraživanja je da viši naponi i frekvencije cikliranja imaju izraženiji utjecaj na degradaciju katalitičkog sloja.

f)	Upper Potential [V]	Average Potential [V]	RDE Dissolution [ng cm ⁻² h ⁻¹]
Hold	2	2	20.1
Triangle	2	1.725	7.1
Square	2	1.725	10.2
Sawtooth Up	2	1.863	13.6
Sawtooth Down	2	1.863	13.6

Slika 4.37. Prikaz rezultata degradacijskog testa s različitim naponskim oblicima i pripadajućim brzinama topljenja katalitičkog sloja [73]

U radu [74] autori karakteriziraju MEA s različitim mješavinama PbO₂ na anodi i provode test stabilnosti. Uz modificirane MEA autori testiraju i jednu komercijalnu membranu kao referentnu za daljnju usporedbu. Zanimljivost ovog rada je što se istraživanje stabilnosti katalizatora provodi za vrijeme generiranja vodika i ozona. U degradacijskim ispitivanjima koriste se dva profila napajanja s prekidima od kojih je jednom ciklus u trajanju od 5 sati (Slika 4.38.a), a drugom 3 min, uz rad od 1 min nakon čega ne radi 2 min, dok ukupno mjerenje traje 100 ciklusa (Slika 4.38.b). Autori zaključuju kako su dodaci anodi značajno povećali stabilnost u usporedbi s komercijalnom MEA.



Slika 4.38. a) Duži dinamički profil napajanja, i b) kraći degradacijski protokol [74]

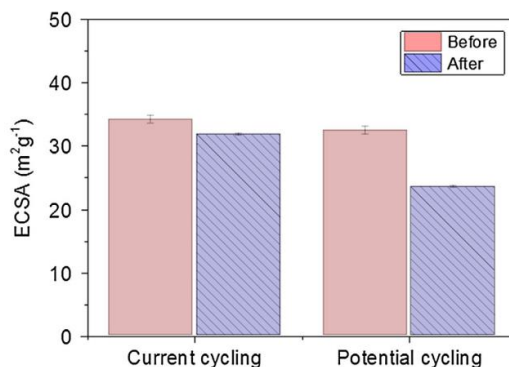
Utjecaj male količine katalizatora na performanse uređaja, korištenjem jediničnog članka mijenjajući količinu katalizatora, istražili su autori rada [75]. U ovom radu nije rađen nikakav specifični degradacijski protokol, već je rad uređaja karakteriziran u različitim radnim točkama što bi odgovaralo nekom dinamičkom profilu napajanja. Prije početka istraživanja svaka MEA je prošla proceduru aktivacije. Procedura je trajala 12 sati prilikom čega su snimljene 4 polarizacijske krivulje u intervalu gustoća struja od 0.4 do 2 A/cm² s korakom od 0.2 A/cm². Istraživanje je pokazalo kako anodni katalitički sloj nije homogen jer katalitička mjesta unutar volumena ne sudjeluju ravnomjerno u OER. Također, istraživanje pokazuje kako napon uređaja ovisi o količini katalizatora kada se koristi manje od 0.5 mg Ir/cm², dok pri višim količinama ova ovisnost nestaje, pa autori smatraju kako je potrebno razviti potporne katalitičke slojeve ako se želi smanjiti količinu katalizatora ispod 0.5 mg Ir/cm².

Elektrokemijsku karakterizaciju katalitičkih svojstava i testiranje stabilnosti uobičajeno korištenih anodni katalizatora istražili su autori u radu [12]. Svojstva Ir, Ru, IrO₂, RuO₂ i Ir₂Ru₂O₄ ispitana su u jediničnom članku u testu stabilnosti, ali i uzastopnom cikličkom voltametrijom, jer je poznato da naponsko cikliranje ima učinak ubrzane degradacije katalitičkog sloja PEM elektrolizatora zbog čega se može koristiti i kao metoda za ispitivanje stabilnosti katalizatora u kraćem vremenu. Cikliranje napona ovdje je rađeno u rasponu od 0 do 1.4 V vs RHE, te se test sastojao od 1000 ciklusa nakon kojih su MEA evaluirane. U testiranju je IrO₂ pokazao najveću stabilnost dok autori smatraju kako je CV vrlo korisna tehnika u istraživanju novih katalizatora.

Ispitivanjem stabilnosti Ir nanočestica za OER korištenjem dinamičkog profila rada i povremenim cikliranjem napona bave se autori rada [76]. Ispitivanje vrše na jediničnom članku elektrolizatora, dok mjerenja svojstava katalizatora vrše rotirajućom disk elektrodom. Test stabilnosti sastojao se od perioda u kojima uređaj radi pri konstantnom naponu nakon čega se vrši naponsko cikliranje. Naponska zadržavanja trajala su 13.5 sati, te su napravljena na naponima 1.4, 1.5, 1.55, 1.6, 1.8 i 2.0 V vs RHE. Naponsko cikliranje vršeno je pri brzini skeniranja napona od 500 mV/s, a u rasponu napona od 1.4 V do 2 V vs RHE, te je izvršeno 30000 ciklusa. Istraživanje je pokazalo kako u rasponu napona od 1.4 do 1.6 vs RHE dolazi do aglomeracije čestica katalizatora, dok na naponima višim od 1.8 dolazi do ubrzanog otapanja. Autori smatraju kako formiranje mjehurića plina unutar katalitičkog sloja doprinosi topljenju čestica Ir. Inače, veću stabilnost katalizator je pokazao pri radu u PEM elektrolizatoru, nego u testovima na rotirajućoj disk elektrodi pri simuliranim uvjetima.

Autori rada [77] razvili su novu referentnu elektrodu za elektrokemijska mjerenja PEM elektrolizatora, te je koriste za istraživanje degradacije uređaja pri dinamičkom radu. Ova referentna elektroda omogućava in-situ mjerenja kojima je moguće pratiti odvojeno procese anode i katode. U radu koriste dva degradacijska protokola, i u oba elektrolizator naizmjenice radi u dvije radne točke pri pravokutnom profilu napajanja s periodima zadržavanja u radnoj točki od 30 sekundi. U prvom

protokolu kontrolira se gustoća struje između 1 A/cm^2 i otvorenog kruga, dok se u drugom kontrolira napon između 0.3 V i 1.75 V , te se oba izvršavaju u 1000 ciklusa. Iz rezultata istraživanja autori naglašavaju kako postoji degradacija katode, iako se u literaturi često pretpostavlja kako je sav gubitak aktivne površine nastao na anodi. Također, istraživanje je pokazalo da naponsko cikliranje ima veći efekt na degradaciju katalitičkog sloja od strujnog (Slika 4.39.).



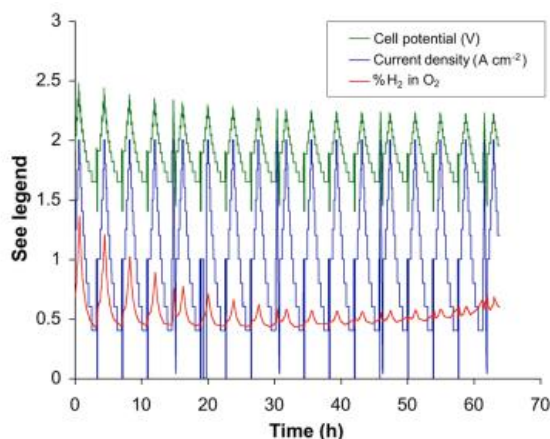
Slika 4.39. Usporedba aktivne elektrokemijske površine na početku i na kraju degradacijskog testa s cikliranjem napona i struje [77]

Tablica 4.8. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri dinamičkom profilu napajanja

	Dinamički profil	Stepenasti profil	Cikliranje	Period ciklusa
[26] Rozain et al. 2016		$0.04 - 2 \text{ A/cm}^2$		30 min
[72] Thomassen 2011			$0.1 - 1 \text{ A/cm}^2$	10 min
[73] Alia 2019		sunce, vjetar	$1.45 - 2 \text{ V}$	120, 60, 30, 10 s
[74] Yu 2018	$4.38.a$		$0 - 1.5 \text{ A/cm}^2$	1 min on, 2 min off
[75] Rozain 2016	$0.04 - 2 \text{ A/cm}^2$			
[12] song2008			$0 - 1.4 \text{ V}$	1 s
[76] Alia 2016			$1.4 - 2 \text{ V}$	500 mV/s
[77] Brightman 2015			$0 - 1 \text{ A/cm}^2$, $0.3 - 1.75 \text{ V}$	1 min

4.2.4. Protokoli za ispitivanje degradacije MEA pri dinamičkom profilu napajanja

Danas je na tržištu najpoznatija i najkorištenija Nafionska membrana, ali mnoga su istraživanja usmjerena i na pronalazak alternativnih polimera. Tako je jedan novi i jeftini ionomer na bazi poly(ether-ketone) razvijen i testiran u radu [78]. Uz detaljnu elektrokemijsku karakterizaciju ionomera, napravljen je i niz fizikalnih karakterizacija i test stabilnosti u trajanju od 62 sata na $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Profil napajanja korišten u testu je dinamičkog tipa, te je prikazan na slici 4.40. Za vrijeme testa u trajanju od 5 sati, uređaj kontinuirano mijenja radnu točku u intervalu od 0 do 2 A/cm^2 . Autori zaključuju kako njihov novi ionomer ima vodljivost blisku vrijednosti Nafiona, a pokazuje i dobra mehanička svojstva, te relativno malo bubrenje u kontaktu s vodom, zbog čega smatraju kako ima potencijal za komercijalno korištenje u PEM elektrolizatorima.

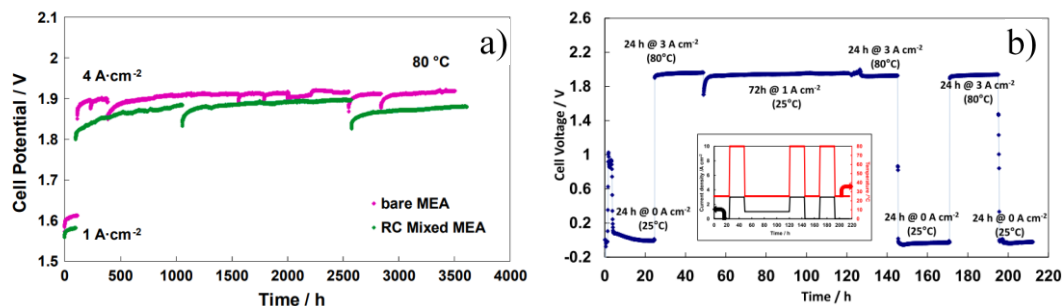


Slika 4.40. Dinamički profil i izmjereni napon tijekom degradacijskog protokola [78]

S druge strane, prolazak vodika kroz membranu predstavlja problem u radu elektrolizatora, a posebno kod tanjih membrana koje imaju niži ohmski otpor, zbog čega se u praksi i koriste uglavnom deblje membrane iz sigurnosnih razloga. Ipak, jedan od mogućih načina rješenja ovog problema je u korištenju rekombinacijskih slojeva unutar tanjih membrana koji bi osiguravali nisku koncentraciju vodika na anodi. Autori rada [79] istražili su korištenje rekombinacijskog sloja na bazi Pt i Co na anodi, a s ciljem da se na rekombinacijskom sloju odvije oksidacija vodika koji prolazi kroz membranu s katode, a također i da poveća stabilnost anode. Trajnost modificirane MEA ispitana je u testu stabilnosti u trajanju od 3500 sati s prekidima, pri čemu je uređaj prvih 100 sati radio na 1 A/cm², nakon čega je radio na 4 A/cm² do kraja ispitivanja (Slika 4.41.a). Istraživanje je pokazalo kako modificirana MEA ima 30 mV niži radni napon od komercijalne MEA, te da je koncentracija vodika na anodi zanemariva. Autori su zapazili poboljšanje performansi uređaja nakon perioda u otvorenom krugu. Rekombinacijski sloj pokazao se stabilnim na otapanje, iako je zabilježena njegova aglomeracija.

Istraživanje na Aquivion membrani pri dinamičkim uvjetima napajanja, uz različite radne temperature i s malom količinom katalizatora, radili su autori u radu [21] s ciljem utvrđivanja glavnih degradacijskih procesa u ovoj membrani. U istraživanju koriste dvije identične MEA koje se izlažu na dva različita degradacijska testa, te protokolu koji uključuje cikliranje radnih parametar, a o čijim će rezultatima biti više govora u idućoj cjelini. U prvom degradacijskom testu uređaj je radio na 1 A/cm² 200 sati, nakon čega je 800 sati radio na 3 A/cm² pri temperaturi od 80 °C. Drugi degradacijski protokol u trajanju od 730 sati nešto je kompleksnijeg profila napajanja, koji uključuje promjene radne točke i temperature, te je prikazan na slici 4.41.b. Iz rezultata dinamičkih ispitivanja autori zaključuju kako su glavni degradacijski mehanizmi Aquivion membrane isti kao i kod Nafionske membrane, dok dominantan doprinos padu performansi ima proces topljenja katalitičkog sloja i tanjenje membrane. Prilikom kontinuiranog rada na višim gustoćama struje izmjerena je manja degradacija nego pri dinamičkom radu prilikom korištenja MEA s niskom količinom katalizatora, a

autori objašnjavaju ovaj blaži rast napona brzinom tanjenja membrane pri konstantnom radu koja kompenzira efekt topljenja katalizatora.



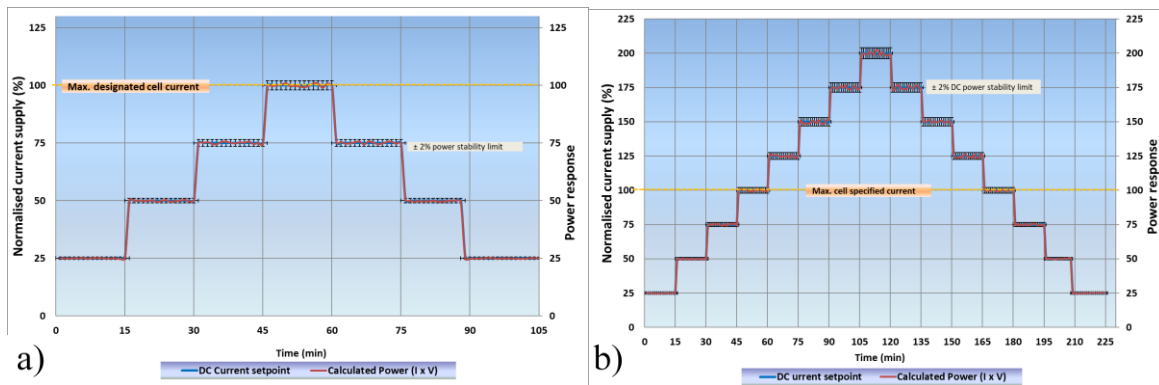
Slika 4.41. a) Rezultat dugotrajnog testa trajnosti s prekidima na 1 i 4 A/cm² [79], i b) dinamički profil napajanja korišten u [21]

Tablica 4.9. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije MEA pri dinamičkom profilu napajanja

	Rad s prekidima	Dinamički profil
[78] Smith 2013		0 – 2 A/cm ²
[79] Panto`2020	1, 4 A/cm ²	
[21] Aric et al. 2020		4.51.b

4.3. Ubrzani degradacijski protokoli

U kategoriju ubrzanih degradacijskih protokola uvršteni su radovi koji se bave istraživanjima izdvajanja glavnih stresora prilikom rada u svrhu standardizacije degradacijskih protokola za ispitivanje elektrolizatora ili rade ispitivanje trajnosti protokolom kojeg autori nazivaju ubrzanim degradacijskim testom (*engl. Accelerated Stress Test, AST*). Cilj ovih testova je u što kraćem vremenu uzrokovati degradaciju elektrolizatora ili neke njegove komponente, te tako omogućiti brzu usporedbu stabilnosti i trajnosti. Harmonizirani europski protokol za standardizaciju mjerenja [4] predlaže dva AST s nespecifičnom namjenom, ali koji testiraju performanse cijelog uređaja, a prikazani su na slici 4.42. Oba protokola koriste stepenasti strujni profil s vremenskim korakom od 15 minuta, no jedan radi do 100%, a drugi do 200% dizajnirane snage uređaja.



Slika 4.42. Ubrzani degradacijski protokoli predloženi u EU harmoniziranom protokolu za testiranje niskotemperaturnih elektrolizatora do a) 100% predviđene snage, i b) do 200% predviđene snage elektrolizatora [4]

Veći dio radova u nastavku bavi se općenitom analizom različitih uzročnika ubrzane degradacije elektrolizatora, ili rade pregled literature i na temelju toga daju svoje prijedloge za formiranje ubrzanih degradacijskih testova, dok ostali radovi koriste određeni ubrzani degradacijski test, čiji su rezultati ispitivanja već prikazanih u prethodnoj cjelini, dok su ovdje izdvojeni samo njihovi korišteni protokoli. Radovi koji se bave istraživanjem ključnih degradacijskih procesa u svrhu osmišljavanja ubrzanih degradacijskih protokola, te oni koji koriste određeni radni profil i nazivaju ga AST počinju se pojavljivati u literaturi tek u posljednjih 10-ak godina. U ranijim radovima autori na temelju dotadašnjih saznanja osmišljavaju radne profile napajanja koji uključuju neke od utjecaja koji za posljedicu imaju ubranu degradaciju uređaja. Takve radne profile uglavnom karakterizira naizmjeničan rad u dvije točke u jednakim vremenskim periodima. Radovi objavljeni u posljednjih nekoliko godina detaljnije se bave samim uzrocima degradacije, te načinima analize nastale degradacije pri testiranju.

Istraživanje u kojem je glavni cilj utvrditi glavne uzročnike degradacije PEM elektrolizatora, a kako bi se osmislio AST, prikazano je u radu [62]. Autori u ovome radu smatraju kako samo mjerenje radnog napona tijekom degradacijskih testiranja ne daje dovoljno informacija o uzrocima degradacije i kako je potrebna komplementarna analiza različitim elektrokemijskim metodama kako bi se izdvojili pojedinačni doprinosi povećanju radnog napona. Njihovo istraživanje je pokazalo kako veliki dio izmjerene degradacije, odnosno porasta radnog napona prilikom testiranja je zapravo reverzibilan, pa snižavanjem radnog napona dolazi do oporavka performansi uređaja. Ova prividna degradacija nastaje prilikom kontinuiranog rada u istoj radnoj točki, a posljedica je promjene oksidativnog stanja Ir u katalitičkom sloju. Ireverzibilna degradacija nastaje pri višim gustoćama struje i prilikom dugog rada, a manifestira se povećanjem ohmskog otpora i koncentracijskih gubitaka. Povećanje kinetičkog prenapona, koje odgovara smanjenju aktivne površine elektrolizatora, sporiji je proces, pa se manifestira u dužim vremenskim periodima i pri uobičajenim radnim naponima, dok će se ubrzati

povećanjem napona. Također, u ovome radu autori ne predlažu napon otvorenog kruga kao uzročnika ubrzane degradacije, ali i smatraju kako postoji još uvijek dosta nepoznanica u području degradacije PEM elektrolizatora, te kako je potrebno daljnje istraživanje u području fundamentalnih degradacijskih procesa pri dinamičkom radu.

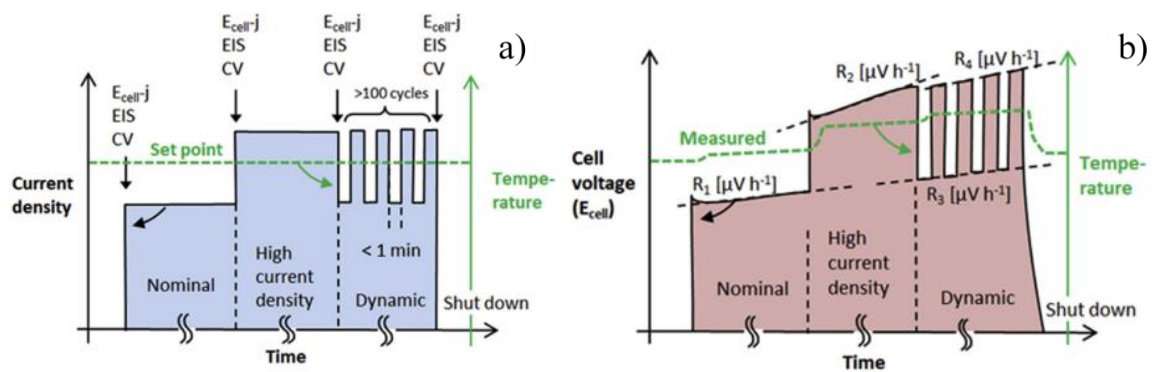
Pregledom dosadašnje literature i izdvajanjem glavnih degradacijskih procesa, a u svrhu osmišljavanja ubranog degradacijskog testa, bave se autori u radu [80]. Pregledom literature autori zaključuju kako su topljenje katalitičkog sloja, tanjenje membrane i formiranje poluvodljivog sloja oksida na metalnim dijelovima elektrolizatora glavni mehanizmi degradacije performansi elektrolizatora. Objašnjavaju da do topljenja Ir, koji se najčešće koristi kao katalizator na anodi, dolazi zato što prilikom OER stabilni Ir^{2+} prelazi u nestabilni Ir^{3+} , kako je shematski prikazano na slici 4.43. Također, autori naglašavaju kako različite kombinacije elemenata korištenih u svrhu OER mogu imati sasvim različita svojstva stabilnosti i pripadajuće procese degradacije, a napominju i kako se stabilnost može povećati dodavanjem potpornog sloja na bazi vodljivih metalnih oksida katalitičkom sloju anode.



Slika 4.43. Predloženi proces otapanja Ir pri reakciji OER [80]

S druge strane, tanjenje membrane i gubitak ionomera dovodi do smanjenja ohmskog otpora, dok se prolaz plinova također povećava zbog čega može doći do sigurnosnih problema ako nastane eksplozivna mješavina vodika i kisika na nekoj od elektroda. U literaturi se mogu naći radovi koji mjerenjem F u vodi pokušavaju prognozirati trajnost membrane, no istraživanja su pokazala kako otpuštanje F nije linearno s promjenom radne točke [50], zbog čega je potrebno daljnje istraživanje u tom području kako bi se moglo prognozirati stanje MEA mjerenjem F u vodi. Unutar membrane mogu migrirati različite nečistoće koje nastaju korozijom cijevi i ostalih komponenti popratnog sustava od kojih autori izdvajaju Fe^{3+} , Ca^{2+} i Cu^{2+} kao najčešće. Kada se ovi metalni ioni nađu u membrani, oni blokiraju ionske puteve i katalitički aktivna mjesta. Međutim, ispiranjem MEA u H_2SO_4 moguće je očistiti membranu i povratiti je u prvotno stanje, zbog čega se degradacija uzrokovana nečistoćama i smatra reverzibilnom. Posljednji degradacijski mehanizam kojeg autori izdvajaju je pasivacija titanskih komponenti uređaja koja nastaje rastom sloja oksida na njima, a kao posljedicu ima povećanje ohmskog otpora uređaja. Pasivacija se može spriječiti korištenjem zaštitnih premaza koji stvaraju tanki film i čuvaju titan od oksidacije, a najčešće se koriste plemeniti metali.

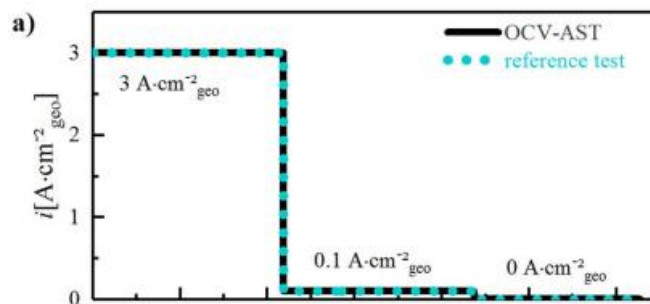
Spomenuti degradacijski mehanizmi mogu se ubrzati radom na visokim gustoćama struje, procedurama gašenja i određenim profilima dinamičkog rada. Dinamički profil rada s periodima u kojim je elektrolizator na naponu otvorenog kruga od 1.42 V dovodi do porasta napona na katodi, pa dolazi i do otapanja karbonske potpore Pt koja gubi stabilnost već i na naponima višim od 0.2 V. U ranijim istraživačkim projektima bilo je već nekih prijedloga određenih ubrzanih degradacijskih testova, ali su protokoli kombinirali različite faktore ubrzane degradacije zbog čega se rezultate takvih testiranja nije moglo dovesti u vezu s realnim radom uređaja. Ipak, na temelju analize literature i ranijih preporuka, autori u radu [80] daju prijedlog ubrzanog degradacijskog protokola za kojeg smatraju da se može dovesti u vezu sa stvarnim radom elektrolizatora. U predloženom protokolu uređaj se ispituje u 4 koraka. Test počinje radom pri nominalnoj snazi, kako bi se utvrdila degradacija pri kontinuiranom radu, nakon čega slijedi rad pri visokoj gustoći struje od kojeg se očekuje da će se manifestirati kroz degradaciju ionomera i pasivaciju Ti komponenti. U trećem koraku vrši se dinamičko ispitivanje strujnim cikliranjem s periodima trajanja do minute, a namijenjen je ispitivanju stabilnosti katalitičkog sloja. Posljednji korak trebao bi uključivati procedure gašenja ili rad pri naponu otvorenog kruga. Nacrt prijedloga profila namijenjenog za ubrzani degradacijski test prikazan je na slici 4.44.a, dok je na slici 4.44.b prikazano kada se vrše elektrokemijska mjerenja i kojim redoslijedom. Nakon svakog koraka mjeri se porast otpora uređaja, koji se izražava u obliku $\mu\text{V}/\text{h}$ za svaki od načina testiranja. Autori smatraju kako bi se na ovaj način moglo jednim degradacijskim testiranjem utvrditi stabilnost različitih ključnih komponenti i time prognozirati stanje PEM elektrolizatora. Međutim, predloženi protokol nije eksperimentalno verificiran.



Slika 4.44. a) Predloženi ubrzani degradacijski test, i b) profil pretpostavljenog napona tijekom AST, uz plan mjerenja [80]

Općenito, protokoli namijenjeni za ubrzanu degradaciju, a koji se mogu naći u literaturi i koji su na neki način eksperimentalno verificirani, načelno su uglavnom jednostavniji od AST-a predloženog u radu [80] i ne miješaju različite uzročnike ubrzane degradacije. U radu [63] autori su istraživali degradaciju pri radu elektrolizatora napojenog obnovljivim izvorima energije. U istraživanju su koristili 2 dinamička profila napajanja kojima su simulirali dinamičke uvjete rada koji su posljedica

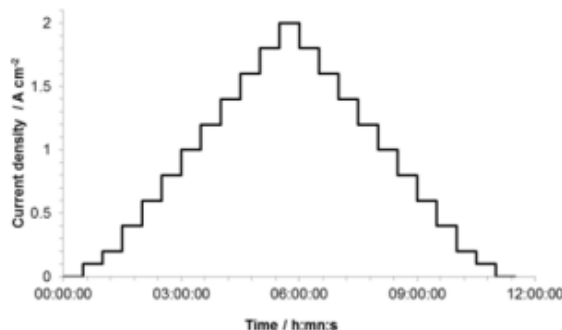
isprekidane proizvodnje obnovljivih izvora energije. Nakon istraživanja autori su izdvojili period u kojem je elektrolizator na naponu otvorenog kruga, kao jedan od izvora ubrzane degradacije, pa predlažu AST koji koristi protokol prikazan na slici 4.45., a koji koristi profil napajanja s tri točke u trajanju od 10 minuta. Prva radna točka je pri visokoj gustoći struje od 3 A/cm^2 , nakon čega slijedi period rada na 0.1 A/cm^2 , a zatim napon otvorenog kruga. Predloženim ubrzanim degradacijskim testom može se usporediti općenita stabilnost različitih elektrolizatora i nije namijenjen za testiranje neke određene komponente uređaja.



Slika 4.45. Ubrzani degradacijski protokol korišten u [63]

Ubrzani degradacijski test za istraživanje degradacijskih mehanizama MEA, koji se sastojao od ciklusa rada elektrolizatora s prekidima, ispitali su autori u radu [64]. Posebnost ovog rada je što autori koriste Pt na anodi kako bi postigli viši radni napon i time dodatno ubrzali degradacijske procese. Ubrzani test sastojao se od perioda rada na 1 A/cm^2 i napona otvorenog kruga u intervalima od oko 10 sati, a test je prekinut nakon 5500 sati nakon što je izmjeren kratki spoj unutar uređaja.

Autori u radu [26] koriste protokol koji se sastoji od stepenastog strujnog profila od 0 do 2 A/cm^2 (Slika 4.46.) s ciljem testiranja stabilnosti katalitičkog sloja s primjesom mikročestica Ti na anodi s 0.1 mg Ir/cm^2 . Ubrzani degradacijski test vrše na $80 \text{ }^\circ\text{C}$, dok je ciklus stepenastog profila iznosio 1 sat. Korišteni AST je vrlo sličan protokolu predloženom u [4], uz razliku da ovdje ima i period rada na 0 A/cm^2 .



Slika 4.46. Stepenasti profil korišten u svrhu ubrzanog degradacijskog testa [26]

Ostali protokoli korišteni za ubrzanu degradaciju katalitičkog sloja sastoje se od cikliranja radne točke, no raspon, način i period cikliranja se znatno razlikuju u istraživanjima. Strujno cikliranje pravokutnim valnim oblikom u rasponu od 0.1 do 1 A/cm² u intervalima od 10 minuta, ukupnog trajanja od 100 sati, predlažu autori u radu [72]. Ispitivanje stabilnosti katalitičkog sloja strujnim i naponskim cikliranjem pravokutnim valnim oblikom napravljeno je u radu [77]. Ovdje autori koriste 2 ubrzana degradacijska testa kako bi utvrdili koji ima veći učinak na pad performansi. Prvi protokol je strujno cikliranje između 1 A/cm² i otvorenog kruga, a drugi naponsko cikliranje između 0.3 i 1.75 V, te je u oba trajanje ciklusa 1 minuta. Njihovo istraživanje je pokazalo kako naponsko cikliranje ima veći učinak na otapanje katalitičkog sloja od strujnog, te da postoji degradacija katode elektrolizatora iako je često zanemarena. U radu [76] autori također predlažu AST koji se koristi naponskim cikliranjem s periodom od minute, ali u rasponu napona od 1.45 i 2 V na 80 °C.

Tablica 4.10. Usporedba ubrzanih degradacijskih protokola za ispitivanje elektrolizatora

	Svrha	Dinamički profil	Stepenasti profil	cikliranje	Period ciklusa
[63] Weiß 2019	a)	4.45.			30 min
[64] Grigoriev et al. 2014	b)			0 – 1 A/cm ²	10 h
[26] Rozain et al. 2016	c)		stepenasti	0 – 2 A/cm ²	1 h
[72] Thomassen 2011	c)			0.1 – 1 A/cm ²	10 min
[77] Brightman 2015	c)			0 – 1 A/cm ² , 0.3 – 1.75 V	1 min
[76] Alia 2016	c)			1.45 – 2 V	1 min

Svrha: a) simuliranje napajanja obnovljivim izvorima energije, b) ubrzana degradacija MEA, c) stabilnost katalitičkog sloja

ZAKLJUČAK

Elektrolizator s protonski vodljivom membranom je tehnologija koja omogućava decentraliziranu proizvodnju i skladištenje energije iz obnovljivih izvora, a također bi mogao odigrati važnu ulogu u kontekstu energetske tranzicije i postizanja klimatske neutralnosti u budućnosti. Trenutno još postoji niz prepreka koje je potrebno svladati da PEM elektrolizator ostvari svoj potpuni potencijal i postane komercijalno pristupačan. Visoka cijena uređaja, korištenje plemenitih metala, te nedovoljna trajnost komponenti uređaja mogu se izdvojiti kao glavni nedostaci i prepreke komercijalizaciji ove tehnologije. Povećani interes za proizvodnjom zelenog vodika i inicijativa javno-privatnih partnerstva unutar Europske Unije mogli bi potaknuti masovnu proizvodnju komponenti, a time i drastično smanjiti cijenu uređaja. Istovremeno, trajnost PEM elektrolizatora, pa tako i degradacija, postaje sve češća tema znanstvenih istraživanja, zbog čega dolazi do potrebe za standardizacijom degradacijskih testova i ubrzanih protokola za ispitivanje stabilnosti njegovih komponenti.

Kao najvažnije degradacijske procese može se izdvojiti topljenje katalitičkog sloja, tanjenje membrane, rast sloja oksida na metalnim komponentama uređaja i kontaminacija membrane. Dominantni procesi tanjenja membrane i gubitka aktivne katalitičke površine manifestiraju se suprotnim učinkom na napon uređaja – tanjenjem pada radni napon, a gubitkom katalizatora se povećava zbog čega nekolicina autora smatra kako nije dovoljno samo mjeriti radni napon elektrolizatora prilikom utvrđivanja radnih performansi. Na proces tanjenja membrane najviše utječe kontinuirani rad na višim gustoćama struje, koji može dovesti do perforacije membrane, pa tako i do miješanja vodika i kisika ili kratkog spoja unutar uređaja. Na otapanje katalitičkog sloja najviše utječe ciklička promjena radne točke visoke frekvencije, dok naponsko cikliranje ima veći efekt na ovaj proces degradacije od strujnog. Na proces gubitka aktivne površine, osim topljenja, utječe i aglomeracija čestica katalizatora, kao i njihova migracija. Zbog nepovoljnih elektrokemijskih uvjeta, tekuće vode, niskog pH i visoke gustoće struje, na metalnim komponentama uređaja u mikroporoznom sloju, bipolarnim pločama i strujnim sabirnicama dolazi do pasivacije metala, pri čemu nastaje slabo vodljivi sloj oksida. Ovaj degradacijski proces može se spriječiti na gustoćama struje do 2 A/cm^2 korištenjem zaštitnih premaza. Kontaminacija u PEM elektrolizator može doći nečistoćama u vodi ili korozijom cijevi u sustavu, a manifestira se povećanjem ohmskog otpora elektrolizatora jer čestice blokiraju ionske puteve i katalitička mjesta na membrani. Ovaj oblik degradacije je reverzibilan, ili barem djelomično reverzibilan ispiranjem membrane elektrolizatora u H_2SO_4 , kao što je to pokazalo nekoliko autora.

Radovi koji se bave trajnošću modificiranih membrana većinom se koriste protokolima pri kontinuiranom radu u istoj radnoj točki, te se autori slažu kako je rad do 2 A/cm^2 uobičajen i ne uzrokuje ubrzanu degradaciju membrane. Na višim gustoćama struje zabilježena je ubrzana

degradacija membrane u oba režima rada. Pri kontinuiranom radu na gustoći struje od 1 A/cm^2 u nekim testovima nije izmjereno povećanje radnog napona, no daljina analiza je pokazala kako su se izbalansirali efekti tanjenja membrane s gubitkom katalitičke površine. Modifikacije katalitičkog sloja, koje uključuju korištenje metala na anodi ili potpornih slojeva elektroda, u literaturi se istražuju otprilike podjednako kontinuiranim i dinamičkim radom. Pri kontinuiranom radu širok je raspon radnih točaka, dok je maksimalna gustoća struje pri kojoj su se testirale modifikacije 2 A/cm^2 . Dinamički profili korišteni za ispitivanje modifikacija katalitičkog sloja uglavnom su cikliranja radne točke, i to podjednako strujno i naponsko cikliranje, dok se rasponi cikliranja bitno razlikuju. Što se tiče perioda cikliranja, raspon je od 1 s do 30 min, no većina autora koristi periode od minute prilikom ispitivanja stabilnosti. Degradacija bipolarnih ploča i poroznog transportnog sloja odnosi se uglavnom na pasivaciju komponenti i porast kontaktnog otpora. Modifikacije na bipolarnim pločama ispituju se kontinuiranim degradacijskim testovima, najčešće na 1 A/cm^2 , dok su modifikacije poroznog transportnog sloja ispitivane isprekidanim i dinamičkim profilom napajanja, te radom u nekoliko radnih točaka. U istraživanjima fundamentalnih degradacijskih procesa pri kontinuiranim uvjetima uglavnom se istražuje utjecaj radne točke i kontaminacije na degradaciju uređaja, a mnogi radovi bave se i karakterizacijom uređaja pri dugotrajnom radu. Pri dugotrajnom radu dolazi do otapanja ionomera, te se povećanjem gustoće struje i temperature ovaj proces dodatno ubrzava. Kontaminacijom membrane i elektroda dolazi do ubrzanog povećanja radnog napona elektrolizatora. Dinamičkim profilima napajanja najviše je istražen utjecaj promjene radne točke na performanse elektrolizatora, ali i degradacija pri maloj količini katalizatora, te utjecaj radne temperature. Dinamički profili napajanja i cikliranje radne točke imaju najveći efekt na smanjenje aktivne elektrokemijske površine, dok se u velikom broju radova spominje i rast sloja oksida na bipolarnim pločama i mikroporoznom sloju, pogotovo na višim gustoćama struje. Temperature u degradacijskim testovima su uglavnom na $80 \text{ }^\circ\text{C}$, no veliki dio radova je radio usporedna testiranja na 60 i $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Općenito, viša temperatura uzrokuje bržu degradaciju, ali i bolje performanse uređaja.

Cilj u nekim radovima bio je i izdvajanje glavnih uzročnika degradacije kako bi se osmislili ubrzani degradacijski testovi namijenjeni za testiranje performansi uređaja ili stabilnosti modifikacija komponenti. Visoka gustoća struje i kratak period pri cikliranju izdvojeni su kao glavni uzročnici degradacije, što se može vidjeti i na protokolima korištenim za ubranu degradaciju. Zanimljivo je kako dio autora izdvaja period rada pri otvorenom krugu kao izvor ubrzane degradacije elektrolizatora, dok je dio autora zabilježio poboljšanje performansi nakon rada pri naponu otvorenog kruga. Samo u jednom radu autori su opazili poboljšanje performansi u prvih 10 ciklusa pri naponu otvorenog kruga, te je daljnjim cikliranjem zabilježena ubrzana degradacija, što su autori objasnili prijelazom Ir iz stabilnijeg i manje aktivnog Ir^{2+} u Ir^{3+} koji je aktivniji, ali posjeduje manju stabilnost.

Prilikom pregleda radova zapaženo je i da samo manji dio autora u radovima spominje aktivaciju membrane, a vrlo rijetko je uopće opisana i sama njena procedura. Naime, za sada ne postoji

propisana procedura aktivacije membrane, iako se ona spominje kao prvi korak prije degradacijskih testova i u Harmoniziranom Protokolu za ispitivanje degradacije nisko-temperaturnih elektrolizator]. Također je zanimljivo da se na rezultatima mnogih degradacijskih testova može vidjeti početno poboljšanje performansi uređaja, a nakon kojih tek slijedi kontinuirani pad. Možda najzanimljiviji primjer je istraživanje gdje je izmjereno poboljšanje performansi uređaja nakon degradacijskog testa od 500 sati pri cikliranju s periodom od 10 s. Dakle, iako proceduri aktivacije membrane do sada nije dana veća pozornost u literaturi, iz ovog pregleda se može vidjeti da nedovršena aktivacija membrane utječe na rezultate degradacijskih testiranja, a samim time i na zaključke istraživanja. Stoga, prije samih degradacijskih testova nužno je prvo definirati i izvršiti prikladnu proceduru aktivacije kako bi se sa sigurnošću uopće moglo uspoređivati dobivene rezultate različitih degradacijskih testiranja, te doći do ispravnih zaključaka, pa će to ujedno biti i predmet daljnjih istraživanja.

LITERATURA

- [1] “Web page 2030.” <https://www.prosperoevents.com/why-electrolysers-are-a-big-deal-in-todays-world/>.
- [2] B. Decourt and R. Debarre, “Factbook electricity storage,” *Http//En-Ergystorage.org/resources/sbc-energy-institute-electricity-storage-factb.*, vol. 1, no. September, p. 98, 2013, [Online]. Available: http://www.sbc.slb.com/SBCInstitute/Publications/~media/Files/SBC_Energy_Institute/SBC_Energy_Institute_Electricity_Storage_Factbook_vf.ashx.
- [3] K. T. Malkow, *J R C V A L I D A T E D M E T H O D S , R E F E R E N C E M E T H O D S A N D M E A S U R E M E N T S R E P O R T E U h a r m o n i s e d t e r m i n o l o g y f o r h y d r o g e n g e n e r a t e d b y e l e c t r o l y s i s . 2 0 2 1 .*
- [4] G. Tsotridis and A. Pilenga, *Eu H2 Protocols LTWE*. 2021.
- [5] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, “A comprehensive review on PEM water electrolysis,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901–4934, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.
- [6] Q. Feng *et al.*, “Review article A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies,” *J. Power Sources*, vol. 366, pp. 33–55, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.09.006.
- [7] A. B. LaConti, M. Hamdan, and R. C. McDonald, “Mechanisms of membrane degradation,” *Handb. Fuel Cells*, 2010, doi: 10.1002/9780470974001.f303055.
- [8] “Hydrogen technology for a sustainable energy future Content High performance and cost effective PEM electrolyser stack technology by Hydron Energy → Introduction → Company → Technology → NEXTGENP2H2 project → Future → Summary.”
- [9] A. H. Abdol Rahim, A. S. Tijani, S. K. Kamarudin, and S. Hanapi, “An overview of polymer electrolyte membrane electrolyzer for hydrogen production: Modeling and mass transport,” *J. Power Sources*, vol. 309, pp. 56–65, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.012.
- [10] “Triple phase boundry.” <https://www.researchgate.net/profile/Valentina-Zaccaria/publication/316880110/figure/fig2/AS:493176889843713@1494593941142/Schematic-representation-of-triple-phase-boundary.png>.
- [11] P. Lettenmeier *et al.*, “Durable Membrane Electrode Assemblies for Proton Exchange Membrane Electrolyzer Systems Operating at High Current Densities,” *Electrochim. Acta*, vol. 210, pp. 502–511, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.04.164.
- [12] S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z. Shao, R. T. Baker, and B. Yi, “Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers,” vol. 33, pp. 4955–4961, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.06.039.
- [13] F. Fouda-Onana, M. Chandresris, V. Médeau, S. Chelghoum, D. Thoby, and N. Guillet, “Investigation on the degradation of MEAs for PEM water electrolyzers part I: Effects of testing conditions on MEA performances and membrane properties,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 38, pp. 16627–16636, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.125.
- [14] “Membrane-Electrode-Assembly.” <https://www.esticastresearch.com/wp-content/uploads/2018/04/Membrane-Electrode-Assembly-Market-300x180.jpg>.
- [15] “Nafion 117.” https://frontis-energy.com/wp-content/uploads/2021/04/FE010603_Nafion_117-scaled.jpg.
- [16] C. Rakousky, U. Reimer, K. Wippermann, M. Carmo, W. Lueke, and D. Stolten, “An analysis of degradation phenomena in polymer electrolyte membrane water electrolysis,” *J. Power Sources*, vol. 326, pp. 120–128, 2016, doi:

- 10.1016/j.jpowsour.2016.06.082.
- [17] K. A. Lewinski, D. van der Vliet, and S. M. Luopa, "NSTF Advances for PEM Electrolysis - the Effect of Alloying on Activity of NSTF Electrolyzer Catalysts and Performance of NSTF Based PEM Electrolyzers," *ECS Trans.*, vol. 69, no. 17, pp. 893–917, 2015, doi: 10.1149/06917.0893ecst.
- [18] J. P. Masson, R. Molina, E. Roth, G. Gaussens, and F. Lemaire, "Obtention and evaluation of polyethylene-based solid polymer electrolyte membranes for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 7, no. 2, pp. 167–171, 1982, doi: 10.1016/0360-3199(82)90143-4.
- [19] G. G. Scherer, T. Momose, and K. Tomiie, "Membral-Water Electrolysis Cells with a Fluorinated Cation Exchange Membrane," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, no. 12, pp. 3071–3073, 1988, doi: 10.1149/1.2095491.
- [20] X. Wu, K. Scott, and V. Puthiyapura, "Polymer electrolyte membrane water electrolyser with Aquivion® short side chain perfluorosulfonic acid ionomer binder in catalyst layers," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 18, pp. 13243–13248, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.06.093.
- [21] A. S. Aric, S. Siracusano, S. Trocino, N. Briguglio, and F. Pant, "Analysis of performance degradation during steady-state and load-thermal cycles of proton exchange membrane water electrolysis cells," vol. 468, no. May, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228390.
- [22] X. Wang *et al.*, "A cocrystallized catalyst-coated membrane with high performance for solid polymer electrolyte water electrolysis," *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 525–529, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.069.
- [23] X. Wang *et al.*, "Preparation and characterization of partial-cocrystallized catalyst-coated membrane for solid polymer electrolyte water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 22, pp. 9057–9064, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.095.
- [24] C. Klose *et al.*, "Membrane Interlayer with Pt Recombination Particles for Reduction of the Anodic Hydrogen Content in PEM Water Electrolysis," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. F1271–F1277, 2018, doi: 10.1149/2.1241814jes.
- [25] G. Wei, Y. Wang, C. Huang, Q. Gao, Z. Wang, and L. Xu, "The stability of MEA in SPE water electrolysis for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 9, pp. 3951–3957, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.01.153.
- [26] C. Rozain, E. Mayousse, N. Guillet, and P. Millet, "Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part II - Advanced oxygen electrodes," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 123–131, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.09.011.
- [27] K. B. Kokoh *et al.*, "Efficient multi-metallic anode catalysts in a PEM water electrolyzer," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 5, pp. 1924–1931, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.11.076.
- [28] J. Sarkar and S. Bhattacharyya, "Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices Minghui," *Arch. Thermodyn.*, vol. 33, no. 4, pp. 23–40, 2012, doi: 10.1002/er.
- [29] G. Li *et al.*, "Zeolite-templated Ir_xRu_{1-x}O₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in solid polymer electrolyte water electrolyzers," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 22, pp. 16786–16794, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.087.
- [30] G. Li *et al.*, "Highly effective Ir_xSn_{1-x}O₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in the solid polymer electrolyte water electrolyser," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 8, pp. 2858–2866, 2013, doi: 10.1039/c2cp44496h.
- [31] S. Siracusano *et al.*, *New insights into the stability of a high performance nanostructured catalyst for sustainable water electrolysis*, vol. 40. Elsevier Ltd, 2017.

- [32] M. K. Debe *et al.*, “Initial Performance and Durability of Ultra-Low Loaded NSTF Electrodes for PEM Electrolyzers,” vol. 159, no. 6, 2012, doi: 10.1149/2.065206jes.
- [33] Y. Zeng *et al.*, “A cost-effective nanoporous ultrathin film electrode based on nanoporous gold/IrO₂ composite for proton exchange membrane water electrolysis,” *J. Power Sources*, vol. 342, pp. 947–955, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.021.
- [34] A. H. Yu *et al.*, “Nano-size IrO_x catalyst of high activity and stability in PEM water electrolyzer with ultra-low iridium loading,” *Applied Catal. B, Environ.*, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.07.064.
- [35] C. Y. Liu, L. H. Hu, and C. C. Sung, “Micro-protective layer for lifetime extension of solid polymer electrolyte water electrolysis,” *J. Power Sources*, vol. 207, pp. 81–85, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.045.
- [36] A. S. Gago *et al.*, “Protective coatings on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane (PEM) electrolyzers,” *J. Power Sources*, vol. 307, pp. 815–825, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.071.
- [37] P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, F. Burggraf, A. S. Gago, and K. A. Friedrich, “FOR INCREASED Coated Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers,” vol. 163, no. 11, 2016, doi: 10.1149/2.0141611jes.
- [38] P. Lettenmeier *et al.*, “Low-cost and durable bipolar plates for proton exchange membrane electrolyzers,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. January, pp. 1–12, 2017, doi: 10.1038/srep44035.
- [39] G. Yang *et al.*, “Fully printed and integrated electrolyzer cells with additive manufacturing for high-efficiency water splitting,” *Appl. Energy*, vol. 215, no. February, pp. 202–210, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.02.001.
- [40] G. Yang *et al.*, “Bipolar plate development with additive manufacturing and protective coating for durable and high-efficiency hydrogen production,” *J. Power Sources*, vol. 396, no. March, pp. 590–598, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.06.078.
- [41] G. Yang *et al.*, “A novel PEMEC with 3D printed non-conductive bipolar plate for low-cost hydrogen production from water electrolysis,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 182, no. September 2018, pp. 108–116, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2018.12.046.
- [42] C. C. Sung and C. Y. Liu, “A novel micro protective layer applied on a simplified PEM water electrolyser,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 24, pp. 10063–10067, 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.06.034.
- [43] P. Millet, F. Andolfatto, and R. Durand, “Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 21, no. 2, pp. 87–93, 1996, doi: 10.1016/0360-3199(95)00005-4.
- [44] P. Millet, R. Ngameni, S. A. Grigoriev, N. Mbemba, F. Brisset, and A. Ranjbari, “PEM water electrolyzers : From electrocatalysis to stack development,” vol. 35, pp. 5043–5052, 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.015.
- [45] E. C. S. Transactions and T. E. Society, “Degradation of Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolysis: The Influence of Current Density A. S. Gago,” vol. 86, no. 13, pp. 695–700, 2018.
- [46] H. Yu, L. Bonville, J. Jankovic, and R. Maric, “Microscopic insights on the degradation of a PEM water electrolyzer with ultra-low catalyst loading Haoran,” *Applied Catal. B, Environ.*, p. 118194, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118194.
- [47] S. Sun, Z. Shao, H. Yu, G. Li, and B. Yi, “Investigations on degradation of the long-term proton exchange membrane water electrolysis stack,” *J. Power Sources*, vol. 267, pp. 515–520, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.117.
- [48] S. A. Grigoriev, D. G. Bessarabov, and V. N. Fateev, “Degradation Mechanisms of MEA Characteristics during Water Electrolysis in Solid Polymer Electrolyte Cells,”

- vol. 53, no. 3, pp. 318–323, 2017, doi: 10.1134/S1023193517030065.
- [49] N. Li, S. S. Araya, and K. Kær, “Long-term contamination effect of iron ions on cell performance degradation of proton exchange membrane water electrolyser,” vol. 434, no. May, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.226755.
- [50] G. Serre, F. Fouda-onana, H. Casper, M. Lykkegaard, S. Simon, and S. Knudsen, “Impact of iron and hydrogen peroxide on membrane degradation for polymer electrolyte membrane water electrolysis : Computational and experimental investigation on fluoride emission,” vol. 420, no. October 2018, pp. 54–62, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.076.
- [51] U. Babic, M. Tarik, T. J. Schmidt, and L. Gubler, “Understanding the effects of material properties and operating conditions on component aging in polymer electrolyte water electrolyzers,” *J. Power Sources*, vol. 451, no. February, p. 227778, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227778.
- [52] C. Rakousky *et al.*, “Polymer electrolyte membrane water electrolysis: Restraining degradation in the presence of fluctuating power,” *J. Power Sources*, vol. 342, pp. 38–47, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.118.
- [53] S. H. Frensch, F. Fouda-Onana, G. Serre, D. Thoby, S. S. Araya, and S. K. Kær, “Influence of the operation mode on PEM water electrolysis degradation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 57, pp. 29889–29898, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.169.
- [54] S. Stucki, G. G. Scherer, S. Schlagowski, and E. Fischer, “PEM water electrolyzers: Evidence for membrane failure in 100 kW demonstration plants,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, no. 10, pp. 1041–1049, 1998, doi: 10.1023/A:1003477305336.
- [55] S. P. S. Badwal, S. Giddey, and F. T. Ciacchi, “Hydrogen and oxygen generation with polymer electrolyte membrane (PEM)-based electrolytic technology,” *Ionics (Kiel)*, vol. 12, no. 1, pp. 7–14, 2006, doi: 10.1007/s11581-006-0002-x.
- [56] G. Papakonstantinou, G. Algara-siller, D. Teschner, T. Vidakovi, and R. Schl, “Degradation study of a proton exchange membrane water electrolyzer under dynamic operation conditions,” vol. 280, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115911.
- [57] M. Chandesris, V. Médeau, N. Guillet, S. Chelghoum, and D. Thoby, “Numerical modelling of membrane degradation in PEM water electrolyzer : Influence of the temperature and current density,” pp. 1–8, 2015.
- [58] M. Chandesris, V. Médeau, N. Guillet, S. Chelghoum, D. Thoby, and F. Fouda-Onana, “Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 3, pp. 1353–1366, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.11.111.
- [59] P. Marocco *et al.*, “Online measurements of fluoride ions in proton exchange membrane water electrolysis through ion chromatography,” *J. Power Sources*, vol. 483, no. November 2020, p. 229179, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229179.
- [60] N. Li, S. S. Araya, and S. Knudsen, “ScienceDirect The effect of Fe³⁺ contamination in feed water on proton exchange membrane electrolyzer performance,” vol. 4, pp. 5–10, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.015.
- [61] U. Panchenko, T. Arlt, I. Manke, M. Mu, D. Stolten, and W. Lehnert, “Synchrotron Radiography for a Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer ~,” no. 0, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1002/fuce.201900055.
- [62] M. Suermann, B. Bensmann, and R. Hanke-rauschenbach, “Degradation of Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolysis Cells : Looking Beyond the Cell Voltage Increase,” vol. 166, no. 10, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1149/2.1451910jes.
- [63] A. Weiß, A. Siebel, M. Bernt, T.-H. Shen, V. Tileli, and H. A. Gasteiger, “Impact of

- Intermittent Operation on Lifetime and Performance of a PEM Water Electrolyzer,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 8, pp. F487–F497, 2019, doi: 10.1149/2.0421908jes.
- [64] S. A. Grigoriev, K. A. Dzhus, D. G. Bessarabov, and P. Millet, “Failure of PEM water electrolysis cells: Case study involving anode dissolution and membrane thinning,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 35, pp. 20440–20446, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.043.
- [65] L. Zhang, X. Jie, Z. G. Shao, X. Wang, and B. Yi, “The dynamic-state effects of sodium ion contamination on the solid polymer electrolyte water electrolysis,” *J. Power Sources*, vol. 241, pp. 341–348, 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.049.
- [66] S. A. Grigoriev, D. G. Bessarabov, A. S. Grigoriev, N. V. Kuleshov, and V. N. Fateev, “On the contamination of membrane-electrode assemblies of water electrolyzers based on proton exchange membrane in the course of operation,” *Bulg. Chem. Commun.*, vol. 50, pp. 102–107, 2018.
- [67] E. Borgardt *et al.*, “Impact of clamping pressure and stress relaxation on the performance of different polymer electrolyte membrane water electrolysis cell designs,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 42, pp. 23556–23567, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.075.
- [68] T. B. M. Vesely, M. P. G. Papakonstantinou, and B. Benschmann, “Enhancing PEM water electrolysis efficiency by reducing the extent of Ti gas diffusion layer passivation,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 0, no. 0, p. 0, 2018, doi: 10.1007/s10800-018-1174-6.
- [69] C. Rakousky, G. P. Keeley, K. Wippermann, and M. Carmo, “The stability challenge on the pathway to high-current-density polymer electrolyte membrane water electrolyzers,” *Electrochim. Acta*, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.154.
- [70] C. Liu *et al.*, “Performance enhancement of PEM electrolyzers through iridium-coated titanium porous transport layers,” *Electrochem. commun.*, p. #pagerange#, 2018, doi: 10.1016/j.elecom.2018.10.021.
- [71] M. Bernt *et al.*, “Current Challenges in Catalyst Development for PEM Water Electrolyzers,” *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 92, no. 1–2, pp. 31–39, 2020, doi: 10.1002/cite.201900101.
- [72] E. C. S. Transactions and T. E. Society, “Supported Nanostructured Ir and IrRu Electrocatalysts for Oxygen Evolution in PEM,” vol. 35, no. 34, pp. 271–279, 2011.
- [73] S. M. Alia, S. Stariha, and R. L. Borup, “Electrolyzer Durability at Low Catalyst Loading and with Dynamic Operation,” vol. 166, no. 15, pp. 1164–1172, 2019, doi: 10.1149/2.0231915jes.
- [74] J. W. Yu *et al.*, “Proton exchange membrane water electrolysis system-membrane electrode assembly with additive,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 30, pp. 15721–15726, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.192.
- [75] C. Rozain, E. Mayousse, N. Guillet, and P. Millet, “Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I-Pure IrO₂-based anodes,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 153–160, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.09.013.
- [76] S. M. Alia, S. Pylypenko, K. C. Neyerlin, S. S. Kocha, and B. S. Pivovar, “Activity and Durability of Iridium Nanoparticles in the Oxygen Evolution Reaction,” *ECS Trans.*, vol. 69, no. 17, pp. 883–892, 2015, doi: 10.1149/06917.0883ecst.
- [77] E. Brightman, J. Dodwell, N. Van Dijk, and G. Hinds, “In situ characterisation of PEM water electrolyzers using a novel reference electrode,” *Electrochem. commun.*, vol. 52, pp. 1–4, 2015, doi: 10.1016/j.elecom.2015.01.005.
- [78] D. W. Smith *et al.*, “A microblock ionomer in proton exchange membrane electrolysis for the production of high purity hydrogen,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 4, pp. 1504–

- 1511, 2013, doi: 10.1021/ma3026145.
- [79] F. Pantò, S. Siracusano, N. Briguglio, and A. S. Aricò, “Durability of a recombination catalyst-based membrane-electrode assembly for electrolysis operation at high current density,” *Appl. Energy*, vol. 279, no. September, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115809.
- [80] P. Aßmann, A. S. Gago, P. Gazdzicki, K. A. Friedrich, and M. Wark, “ScienceDirect Electrochemistry Toward developing accelerated stress tests for proton exchange membrane electrolyzers,” *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 21, no. March, pp. 225–233, 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2020.02.024.

POPIS OZNAKA I KRATICA

Kratice

AST	ubrzani degradacijski test (<i>engl. Accelerated Degradation Test</i>)
CV	ciklička voltometrija (<i>engl. Cyclic Voltammetry</i>)
CCM	membrana obložena katalizatorom (<i>engl. Catalyst-Coated Membrane</i>)
DC	istosmjerna struja (<i>engl. Direct Current</i>)
EIS	elektrokemijska impedancijska spektroskopija (<i>engl. Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
EU	Europska Unija (<i>engl. European Union</i>)
FCH JU	The Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking
GDL	plinsko difuzni sloj (<i>engl. Gas Diffusion Layer</i>)
HFR	visokofrekventni presjek realne osi (<i>engl. High Frequency intercept</i>)
HER	reakcija evolucije vodika (<i>engl. Hydrogen Evolution Reaction</i>)
JRC	Joint Research Centre
LFR	niskofrekventni presjek realne osi (<i>engl. Low Frequency intercept</i>)
MEA	sklop membranske elektrode (<i>engl. Membrane Electrode Assembly</i>)
MPL	mikroporozni sloj (<i>engl. Microporous Layer</i>)
NSTF	nanostrukturirana tankofilna elektroda (<i>engl. Nanostructured Thin Film electrode</i>)
NPUF	nanoporozni ultratanki film (<i>engl. Nanoporous Ultrathin Film</i>)
OER	reakcija evolucije kisika (<i>engl. Oxygen Evolution Reaction</i>)
PEM	polimerna membrana (<i>engl. Polymer Electrolyte Membrane</i> ili <i>Proton Exchange Membrane</i>)
PTFE	politetrafluoroetilen
RHE	reverzibilna vodikova elektroda (<i>engl. Reversible Hydrogen Electrode</i>)
SEM	skenirajući elektronski mikroskop (<i>engl. Scanning Electron Microscope</i>)
STEM	skenirajuća transmisijska elektronska mikroskopija (<i>engl. Scanning Transmission Electron Microscopy</i>)
TPB	dodir triju faza, trofazna granica (<i>engl. Triple Phase Boundary</i>)

TEM transmisiona elektronska mikroskopija (*engl. Transmission Electron Microscopy*)

XRD Rentgenska kristalografija (*engl. X-ray Crystallography*)

Oznake

F Faraday-eva konstanta

G Gibbsova slobodna energija

G^0 vrijednost Gibbsove slobodne energije pri standardnim termodinamičkim uvjetima

H entalpija

HHV_{H_2} gornja ogrjevna vrijednost vodika

H^0 vrijednost entalpije pri standardnim termodinamičkim uvjetima

I struja

i gustoća struje

i_0 gustoća struje izmjene

n broj elektrona koji sudjeluje u reakciji

\dot{N}_{H_2} maseni protok vodika

R univerzalna plinska konstanta

S entropija

S^0 vrijednost entropije pri standardnim termodinamičkim uvjetima

T temperature

U napon

U_{act} napon aktivacije

$U_{act,a}$ napon aktivacije anode

$U_{act,c}$ napon aktivacije katode

U_{cell} napon aktivacije članka

$U_{\Delta H}$ napon za realni proces elektrolize vode

U_{rev} reverzibilni napon

U_{rev}^0 vrijednost reverzibilnog napona pri standardnim termodinamičkim uvjetima

U_{tn} teoretski napon za elektrolizu vode

U_{tn}^0 vrijednost teoretskog napona elektrolize vode pri standardnim termodinamičkim uvjetima

α	koeficijent prijenosa naboja
α_a	koeficijent prijenosa naboja anode
α_c	koeficijent prijenosa naboja katode
Δ	prirast, inkrement
η_{act}	aktivacijski prenapon
η_{con}	koncentracijski prenapon
η_{ohm}	ohmski prenapon

SAŽETAK

PEM elektrolizator je uređaj koji vodu rastavlja na vodik i kisik uz pomoć električne energije. Klimatske promjene i potreba za energijom bez proizvodnje štetnih emisija plinova u posljednje vrijeme dovele su elektrolizatore u fokus javnosti, a također ih se sve češće razmatra kao alternativni način pohrane energije za izolirane energetske sustave koji su napajani obnovljivim izvorima energije. Jedan od glavnih problema komercijalizacije je degradacija uređaja, zbog čega se u zadnje vrijeme sve češće istražuju degradacijski procesi PEM elektrolizatora u znanstvenoj literaturi. Iako postoje protokoli namijenjeni za istraživanje trajnosti i dalje se u literaturi može naći različite načine ispitivanja elektrolizatora. U ovom radu dan je pregled radova koji su se eksperimentalno bavili degradacijom PEM elektrolizatora. Radovi su podjeljeni po tome da li su rađena ispitivanja degradacije uređaja pri konstantnim ili dinamičkim radnim uvjetima, te na radove koji razvijaju protokole za ubrzane degradacijske testove. Radovi koji su radili testove trajnosti dalje su podjeljeni prema namjeni istraživanja na modifikacije komponenti uređaja i na one koji se bave fundamentalnim degradacijskim procesima.