

Andrej Zvonimir Tomić

**UTJECAJ RADNIH PARAMETARA NA
AKTIVACIJU MEMBRANSKOG
ELEKTROLIZATORA**

DOKTORSKI RAD

Andrej Zvonimir Tomić

***Utjecaj radnih parametara na aktivaciju membranskog
elektrolizatora***

DOKTORSKI RAD

Doktorski rad je izrađen na Katedri za termodinamiku i termotehniku, Zavoda za strojarstvo i brodogradnju, Fakulteta elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Splitu, u okviru znanstvenoistraživačkog projekta „STIM-REI“ (KK.01.1.1.01.0003), kojeg je financirala Europska unija kroz Europski fond za regionalni razvoj - Operativni program Konkurentnost i kohezija 2014-2020 (KK.01.1.1.01), i "Projekta razvoja karijera mladih istraživača - izobrazba novih doktora znanosti" (DOK-2018-01-7027), kojeg je financirala Hrvatska zaklada za znanost (HRZZ).

Mentor: Prof. emer. dr. sc. Frano Barbir

Rad br. yyy

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KRATICU

Ključne riječi: xxxxx, yyyyy

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: strojarstvo

Znanstvena grana: procesno-energetsko strojarstvo

Institucija na kojoj je rad izrađen: Sveučilište u Splitu, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje

Mentor rada: Prof. emer. dr. sc. Frano Barbir Broj stranica: yyy

Broj slika: yyy Broj tablica: yyy

Broj korištenih bibliografskih jedinica: yyy

Povjerenstvo za ocjenu doktorskog rada:

1. XXXX. dr. sc. XXXX YYYYY, Naziv ustanove i grad
2. XXXX. dr. sc. XXXX YYYYY, Naziv ustanove i grad
3. XXXX. dr. sc. XXXX YYYYY, Naziv ustanove i grad
4. XXXX. dr. sc. XXXX YYYYY, Naziv ustanove i grad
5. XXXX. dr. sc. XXXX YYYYY, Naziv ustanove i grad

Povjerenstvo za obranu doktorskog rada:

1. XXXX. dr. sc. XXXX YYYYY, Naziv ustanove i grad
2. XXXX. dr. sc. XXXX YYYYY, Naziv ustanove i grad
3. XXXX. dr. sc. XXXX YYYYY, Naziv ustanove i grad
4. XXXX. dr. sc. XXXX YYYYY, Naziv ustanove i grad
5. XXXX. dr. sc. XXXX YYYYY, Naziv ustanove i grad

Doktorski rad obranjen dana: xx. mjesec 20xx.

Utjecaj radnih parametara na aktivaciju membranskog elektrolizatora

Sažetak

U ovom doktorskom radu prikazani su i analizirani rezultati istraživanja kojemu je cilj bio utvrditi utjecaj radnih parametara na aktivaciju membranskog elektrolizatora i vrijeme potrebno da se postignu stabilni radni uvjeti prilikom prvog korištenja membransko-elektrodnog sklopa. Poznato je da pri aktivaciji membransko-elektrodnog sklopa dolazi do formiranja ionskih puteva unutar ionomera i formiranja elektrokemijske aktivne površine, a što za posljedicu ima poboljšanje performansi uređaja. Sve dostupne informacije o aktivaciji membransko-elektrodnog sklopa dolaze iz istraživanja PEM gorivnih članaka, i za sada je aktivacija membranskog elektrolizatora potpuno neistražena, pa ne postoje ni službene preporuke kako obaviti postupak. Za istraživanje su korišteni komercijalno dostupni membransko-elektrodni sklopovi i jedinični elektrolizator, a utjecaj radnih parametara na aktivaciju membranskog elektrolizatora je istražen testiranjem aktivacijskih postupaka dobivenih kombiniranjem različitih radnih profila i temperatura. Na temelju rezultata je utvrđeno da svi aktivacijski postupci postižu aktivaciju unutar 32 sata, ali da dinamika mjerenih veličina i iznos promjene ovise o korištenom aktivacijskom postupku. Najveće povećanje performansi i stabilnost radnih parametara postignuti su profilima napajanja s kraćim zadržavanjem u jednoj radnoj točki, i ovim postupcima aktivacija je postignuta između 10. i 12. sata testiranja. Također je uočeno da viša radna temperatura ubrzava proces aktivacije membransko-elektrodnog sklopa i povećava stabilnost.

Ključne riječi:

PEM elektrolizator, membransko-elektrodni sklop, aktivacija, elektroliza vode, aktivacijski postupak, utjecaj radnih parametara

The influence of operating parameters on the activation of the membrane electrolyzer

Abstract

This study presents the results of a research that aimed to establish the influence of operating parameters on the activation of the membrane electrolyzer and the time required to achieve stable operating conditions during the first use of the membrane electrode assembly. It is known that there is an increase in performance when the membrane electrode assembly is activated, which is a consequence of the formation of ion channels within the ionomer and the growth of the electrochemically active surface. Activation of the membrane electrolyzer has not been investigated and there is no official recommended activation procedure. In the research, a commercial unit electrolyzer and membrane electrode assemblies were used to test the effects of different power supply profiles and operating temperatures. Research has shown that all activation procedures achieve activation within 32 hours and that the dynamics of the measured quantities and the amount of change depend on the activation procedure used. Power profiles with shorter periods of operation at a single operating point achieved the greatest increase in performance and stability, and activation was achieved between the 10th and 12th hours of testing, while the same procedures at a higher operating temperature required less time to achieve activation.

Keywords:

PEM electrolyzer, membrane-electrode assembly, activation, electrolysis of water, activation procedure, influence of operating parameters

Zahvale

Sadržaj

Sažetak.....	iv
Abstract.....	v
Sadržaj.....	vii
Popis tablica.....	x
Popis slika.....	xii
Popis kratica.....	xvi
1. UVOD.....	1
1.1. PEM elektrolizator.....	4
1.2. Princip rada.....	6
1.3. Termodinamika i elektrokemija elektrolize vode.....	7
1.4. Struktura rada.....	11
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA.....	12
2.1. Porijeklo gubitaka radnih performansi.....	12
2.1.1. Membrana i njeni degradacijski mehanizmi.....	12
2.1.2. Katalitički sloj i njegovi degradacijski mehanizmi.....	15
2.1.3. Bipolarne ploče i njeni degradacijski mehanizmi.....	18
2.1.4. Strujna sabirnica i mikroporozni sloj, te njihovi degradacijski mehanizmi.....	20
2.2. Protokoli za ispitivanje degradacije PEM elektrolizatora pri konstantnim uvjetima rada.....	22
2.2.1. Protokoli za ispitivanje degradacije MEA pri konstantnim uvjetima rada.....	22
2.2.2. Protokoli za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri konstantnim uvjetima rada.....	25
2.2.3. Protokoli za ispitivanje degradacije poroznog transportnog sloja pri konstantnim uvjetima rada.....	28
2.2.4. Protokoli za ispitivanje degradacije bipolarnih ploča pri konstantnim uvjetima	

rada.....	29
2.2.5. Protokoli za ispitivanje određenih degradacijskih procesa pri konstantnim uvjetima rada.....	31
2.3. Ispitivanje degradacije pri dinamičkom profilu napajanja.....	36
2.3.1. Protokoli za ispitivanje određenih degradacijskih procesa pri dinamičkom profilu napajanja.....	36
2.3.2. Protokoli za ispitivanje degradacije poroznog transportnog sloja pri dinamičkom profilu napajanja.....	49
2.3.3. Protokoli za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri dinamičkom profilu napajanja.....	52
2.3.4. Protokoli za ispitivanje degradacije MEA pri dinamičkom profilu napajanja.....	57
2.4. Ubrzani degradacijski protokoli.....	59
2.5. Postupak aktivacije.....	64
2.5.1. Mehanizmi aktivacije MEA.....	64
2.5.2. Pregled načelnih principa aktiviranja membransko-elektrodnog sklopa PEM gorivnih članaka.....	69
2.5.3. Protokoli aktivacija membransko-elektrodnog sklopa PEM elektrolizatora.....	73
3. HIPOTEZA.....	76
4. OPIS I METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA.....	77
4.1. Ciljevi istraživanja.....	77
4.1.1. Provođenje prve faze istraživanja.....	78
4.1.2. Provođenje druge faze istraživanja.....	81
4.2. Eksperimentalna postavka.....	85
4.2.1. PEM elektrolizator.....	85
4.2.2. Membransko-elektrodni sklop.....	87
4.2.3. Testna stanica.....	89
4.2.4. Potenciostat.....	91
4.3. Elektrokemijske dijagnostičke metode.....	92

4.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS).....	92
4.3.2. Polarizacijska krivulja.....	94
4.3.3. Ciklička voltometrija (CV).....	95
4.4. Analiza podataka.....	96
5. REZULTATI I DISKUSIJA.....	99
5.1. Prva faza istraživanja (preliminarna ispitivanja).....	99
5.2. Prva faza istraživanja.....	104
5.2.1. Aktivacijski postupci pri konstantnom radu.....	105
5.2.2. Aktivacijski postupci pri cikliranju radne točke.....	106
5.2.3. Usporedba rezultata aktivacijskih postupaka 1. faze istraživanja.....	110
5.3. Druga faza istraživanja.....	113
5.3.1. Aktivacijski postupci pri konstantnom radu.....	113
5.3.2. Aktivacijski postupci pri cikliranju radne točke.....	115
5.3.3. Aktivacijski postupci pri dinamičkim radnim uvjetima.....	116
5.3.4. Usporedba rezultata aktivacijskih postupaka 2. faze istraživanja.....	118
5.4. Usporedba rezultata 1. i 2. faze istraživanja.....	122
5.5. Utjecaj aktivacijskih postupaka na performanse elektrolizatora.....	124
5.6. Utjecaj radne temperature elektrolizatora na aktivacijske postupke.....	126
6. ZNANSTVENI DOPRINOS.....	127
7. ZAKLJUČAK.....	128
7.1. Smjernice za daljnja istraživanja.....	130
LITERATURA.....	132
ŽIVOTOPIS.....	146

Popis tablica

<i>Tablica 2.1. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije MEA pri konstantnim uvjetima rada.....</i>	<i>24</i>
<i>Tablica 2.2. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri konstantnim uvjetima rada.....</i>	<i>28</i>
<i>Tablica 2.3. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije poroznog transportnog sloja pri konstantnim uvjetima rada.....</i>	<i>29</i>
<i>Tablica 2.4. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije bipolarnih ploča pri konstantnim uvjetima rada.....</i>	<i>31</i>
<i>Tablica 2.5. Usporedba protokola za ispitivanje određenih degradacijskih procesa pri konstantnim uvjetima rada.....</i>	<i>35</i>
<i>Tablica 2.6. Usporedba protokola za ispitivanje određenih degradacijskih procesa pri dinamičkom profilu napajanja.....</i>	<i>48</i>
<i>Tablica 2.7. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije poroznog transportnog sloja pri dinamičkom profilu napajanja.....</i>	<i>52</i>
<i>Tablica 2.8. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri dinamičkom profilu napajanja.....</i>	<i>56</i>
<i>Tablica 2.9. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije MEA pri dinamičkom profilu napajanja.....</i>	<i>59</i>
<i>Tablica 2.10. Mehanizmi aktivacije membransko-elektrodnog sklopa PEM gorivnog članka s pripadajućim vremenskim skalama.....</i>	<i>69</i>
<i>Tablica 2.11. Aktivacijski postupci korišteni za PEM gorivne članke.....</i>	<i>72</i>
<i>Tablica 4.1. Inicijalno zamišljeni aktivacijski postupci I. faze istraživanja.....</i>	<i>79</i>
<i>Tablica 4.2. Aktivacijski postupci provedeni u 1. fazi istraživanja.....</i>	<i>81</i>
<i>Tablica 4.3. Aktivacijski postupci ispitani u 2. fazi istraživanja.....</i>	<i>83</i>
<i>Tablica 4.4. Tehničke karakteristike MEA korištenih u istraživanju.....</i>	<i>87</i>
<i>Tablica 4.5. Parametri korišteni prilikom mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....</i>	<i>94</i>
<i>Tablica 4.6. Parametri korišteni prilikom mjerenja polarizacijske krivulje.....</i>	<i>95</i>
<i>Tablica 4.7. parametri korišteni prilikom mjerenja cikličke voltometrije.....</i>	<i>96</i>
<i>Tablica 5.1. Relativne promjene otpora tijekom aktivacijskih postupaka 1. faze.....</i>	<i>111</i>

<i>Tablica 5.2. Relativne promjene elektrokemijski aktivne površine tijekom aktivacijskih postupaka 1. faze.....</i>	<i>111</i>
<i>Tablica 5.3. Relativne promjene performansi (struje) tijekom aktivacijskih postupaka 1. faze.....</i>	<i>112</i>
<i>Tablica 5.4. Relativne promjene otpora tijekom aktivacijskih postupaka 2. faze.....</i>	<i>118</i>
<i>Tablica 5.5. Relativne promjene elektrokemijski aktivne površine tijekom aktivacijskih postupaka 2. faze.....</i>	<i>119</i>
<i>Tablica 5.6. Relativne promjene performansi (struje) tijekom aktivacijskih postupaka 2. faze.....</i>	<i>120</i>

Popis slika

<i>Slika 1.1. Raspodjela planiranih kapaciteta elektrolizatora po državama članica EU [1].....</i>	<i>2</i>
<i>Slika 1.2. Shematski prikaz jediničnog članaka PEM elektrolizatora</i>	<i>4</i>
<i>Slika 1.3. a) Shematski prikaz presjeka PEM elektrolizatora [9], i b) shematski prikaz dodira tri faze (TPB)</i>	<i>5</i>
<i>Slika 1.4. Primjer polarizacijske krivulje s prikazom tri područja polarizacijske krivulje PEM elektrolizatora.....</i>	<i>9</i>
<i>Slika 2.1. a) Polimer Nafion [14], i b) Komercijalne MEA s katalitičkim slojem i plinsko difuznim slojem [15].....</i>	<i>13</i>
<i>Slika 2.2. Fotografije a) perforacije membrane, i b) članka [6].....</i>	<i>14</i>
<i>Slika 2.3. TEM slike čestica katalizatora s anode a), b), i s katode c), d) PEM elektrolizatora. prije početka rada (lijeva), nakon 1150 sati rada (desna) [16].....</i>	<i>16</i>
<i>Slika 2.4. SEM slike nanostrukturiranog Ir-NSTF “whiskers” potpornog sloja [17].....</i>	<i>17</i>
<i>Slika 2.5. a) Podjela investicijskih troškova PEM elektrolizatora s popratnim sustavom za proizvodnju vodika. b) Podjela troškova komponenti PEM elektrolizatora [6].....</i>	<i>19</i>
<i>Slika 2.6. Teorijski prikaz uvjeta korozije i pasivacije za titan izložen vodi pri različitim naponima i pH vrijednostima [6].....</i>	<i>19</i>
<i>Slika 2.7. SEM slike anodne strujne sabirnice od nehrđajućeg čelika. a) svježi primjerak, b) nakon korištenja, c) nakon korištenja s većim povećanjem [6].....</i>	<i>20</i>
<i>Slika 2.8. Shematski prikaz presjeka elektrolizatora [6].....</i>	<i>21</i>
<i>Slika 2.9. SEM slika presjeka membrane [15].....</i>	<i>24</i>
<i>Slika 2.10. Rezultati dugotrajnog ispitivanja mikroporoznog sloja sa i bez zaštitnog sloja [27].....</i>	<i>29</i>
<i>Slika 2.11. Prikaz dinamičkog profila napajanja korištenog u radu [49].....</i>	<i>38</i>
<i>Slika 2.12. Prikaz dinamičkog profila napajanja korištenog u radu [50].....</i>	<i>38</i>
<i>Slika 2.13. Prikaz dinamičkog profila napajanja korištenog u radu [51].....</i>	<i>39</i>
<i>Slika 2.14. Prikaz dinamičkog profila napajanja korištenog u radu [54].....</i>	<i>40</i>
<i>Slika 2.15. Prikaz dinamičkog profila napajanja korištenog u radu [56].....</i>	<i>41</i>
<i>Slika 2.16. Prikaz dinamičkih profila napajanja korištenih u radu [59].....</i>	<i>43</i>
<i>Slika 2.17. Prikaz dinamičkog profila napajanja korištenog u radu [66].....</i>	<i>49</i>
<i>Slika 2.18. a) SEM slike titana prije obrade i b) nakon obrade u 35%-tnom HCl-u [66].....</i>	<i>50</i>

<i>Slika 2.19. Prikaz dinamičkih profila napajanja korištenih u radu [67]</i>	<i>50</i>
<i>Slika 2.20. a) Pravokutni valni oblici različitih frekvencija, i b) korišteni naponski profili [73].....</i>	<i>54</i>
<i>Slika 2.21. Prikaz protokola sa specifičnim dinamičkim profilom napajanja za ispitivanje degradacije MEA PEM elektrolizera.....</i>	<i>58</i>
<i>Slika 2.22. a) Predloženi ubrzani degradacijski test, i b) profil pretpostavljenog napona tijekom AST, uz plan mjerenja [81].....</i>	<i>62</i>
<i>Slika 2.23. Aktivacijski mehanizmi membransko-elektrodnog sklopa: a) mehanizmi protonski vodljive membrane, b) mehanizmi katalitičkog sloja, c) čišćenje katalitičkog sloja</i>	<i>65</i>
<i>Slika 2.24. Usporedba gustoće snage prije i nakon aktivacije membransko-elektrodnog sklopa za različite postupke aktivacije, preuzeto iz [9]</i>	<i>73</i>
<i>Slika 4.1. Protokol za praćenje aktivacijskog postupka 1. faze istraživanja.....</i>	<i>80</i>
<i>Slika 4.2. Protokol za praćenje aktivacijskog postupka 2. faze istraživanja.....</i>	<i>82</i>
<i>Slika 4.3. Ciklički (a i c) i dinamički (b i d) profili napajanja korišteni u istraživanju, uz prikaz vremena zadržavanja u određenoj radnoj točki cikličkih (e) i dinamičkih (f) profila.....</i>	<i>84</i>
<i>Slika 4.4. Testni jedinični PEM elektrolizator korišten u istraživanju (a), uz prikaz njegove unutrašnjosti (b).....</i>	<i>85</i>
<i>Slika 4.5. Shematski prikaz presjeka testnog PEM elektrolizatora (1 – membransko-elektrodni sklop; 2 – silikonske brtve; 3 – mikroporozni (titanski) sloj; 4 – strujni kanali u (titanskom) rasteru; 5 – unipolarna (polikarbonatna) ploča, ujedno i okvir za strujne kanale; 6 – stezna (čelična) ploča s vijcima).....</i>	<i>86</i>
<i>Slika 4.6. Postavljanje membransko-elektrodnog sklopa u elektrolizator.....</i>	<i>87</i>
<i>Slika 4.7. Membransko-elektrodni sklopovi nakon korištenja u 1. fazi istraživanja, proizvođača Fuel cell Store (lijevo), i u 2. fazi istraživanja, proizvođača Ion Power – HYDRion (desno)</i>	<i>88</i>
<i>Slika 4.8. Testna stanica.....</i>	<i>89</i>
<i>Slika 4.9. Shematski prikaz testne stanice</i>	<i>90</i>
<i>Slika 4.10. BioLogic SP-150 potencijostat s pripadajućim pojačalom signala VMP3B-10.....</i>	<i>91</i>
<i>Slika 5.1. Mikroporozni sloj nakon korištenja na katodi (lijevo) i degradiran nakon korištenja na anodi (lijevo).....</i>	<i>100</i>
<i>Slika 5.2. Impedancijski spektri i neke karakteristične točke prije (crveno) i nakon degradacije (plavo).....</i>	<i>101</i>
<i>Slika 5.3. Prikaz čišćenja mikroporoznog sloja u ultrazvučnoj kadi (početak otapanja sloja</i>	

oksida).....	102
Slika 5.4. Mikroporozni slojevi korišteni na katodi (lijevo) i anodi (lijevo) nakon provedenog čišćenja.....	103
Slika 5.5. Inicijalni impedancijski spektri tijekom postupka A (pri $0,2 \text{ A/cm}^2$), tj. prije degradacije PTL-a (crveno), i postupka D (pri $1,75 \text{ V}$), tj. nakon odstranjivanja sloja oksida (plavo).....	104
Slika 5.6. Relativne promjene otpora membrane (lijevo) i elektrokemijski aktivne površine (desno) tijekom aktivacijskih postupaka pri konstantnim radnim uvjetima.....	105
Slika 5.7. Relativne promjene otpora membrane (lijevo) i elektrokemijski aktivne površine (desno) tijekom aktivacijskih postupaka pri cikliranju radne točke.....	106
Slika 5.8. Polarizacijske krivulje tijekom aktivacijskog postupka G (lijevo) i F (desno)	107
Slika 5.9. Impedancijski spektri na početku i kraju aktivacijskog postupka G (gornji) i F (donji)	108
Slika 5.10. Voltamogrami na početku i kraju aktivacijskog postupka G.....	109
Slika 5.11. Promjena efikasnosti tijekom 12 sati provedbe aktivacijskih postupaka G i F na 2 V (lijevo), te na različitim radnim točkama prije i nakon provedbe aktivacijskog postupka G (desno)	110
Slika 5.12. Promjene mjerenih veličina tijekom aktivacijskih postupaka pri konstantnim radnim uvjetima 2. faze istraživanja, otpor membrane a), elektrokemijska aktivna površina b), maksimalna struja c).....	114
Slika 5.13. Promjene mjerenih veličina tijekom aktivacijskih postupaka pri cikliranju radne točke 2. faze istraživanja, otpor membrane a), elektrokemijska aktivna površina b), maksimalna struja c).....	116
Slika 5.14. Promjene mjerenih veličina tijekom aktivacijskih postupaka pri dinamičkim radnim uvjetima 2. faze istraživanja, otpor membrane a), elektrokemijska aktivna površina b), maksimalna struja c).....	117
Slika 5.15. Usporedba promjene otpora membrane tijekom aktivacijskih postupaka 1. faze (iscrtkane linije) i 2. faze (pune linije) pri konstantnim radnim uvjetima (lijevo) i pri cikliranju radne točke (desno)	122
Slika 5.16. Usporedba promjene elektrokemijski aktivne površine tijekom aktivacijskih postupaka 1. faze (iscrtkane linije) i 2. faze (pune linije) pri konstantnim radnim uvjetima (lijevo) i pri cikliranju radne točke (desno).....	123
Slika 5.17. Usporedba promjene srednje vrijednosti otpora membrane (lijevo) i elektrokemijski	

<i>aktivne površine (desno) tijekom aktivacijskih postupaka pri konstantnim radnim uvjetima, cikliranju radne točke i dinamičkom radu elektrolizatora.....</i>	<i>124</i>
<i>Slika 5.18. Usporedba inicijalne brzine promjene mjerenih veličina u prvih 9 h provedbe postupaka (lijevo) i brzine promjene mjerenih veličina nakon postignute maksimalne vrijednosti do kraja provedbe različitih aktivacijskih postupaka elektrolizatora (desno).....</i>	<i>125</i>
<i>Slika 5.19. Usporedba promjene otpora membrane (lijevo) pri 60 °C (pune linije) i 75 °C (iscrtkane linije), te razlika inicijalne brzine promjene mjerenih veličina u prvih 9 sati provedbe različitih aktivacijskih postupaka elektrolizatora pri 60 °C i 75 °C (desno).....</i>	<i>126</i>

Popis 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>)
ECSA	elektrokemijska aktivna površina (<i>engl. Electrochemical active surface</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 trode)	nanostrukturirana tankofilna elektroda (<i>engl. Nanostructured Thin Film elec-</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 ili 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 (<i>engl. Transmission Electron Microscopy</i>)
XRD	Rentgenska kristalografija (<i>engl. X-ray Crystallography</i>)

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	temperatura
U	napon
U_{act}	napon aktivacije
$U_{act,a}$	napon aktivacije anode
$U_{act,c}$	napon aktivacije katode

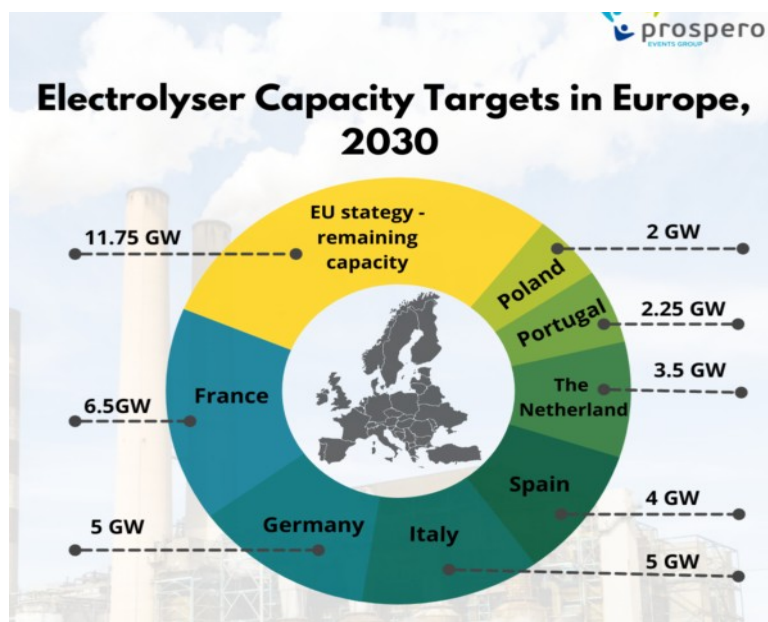
Popis kratica

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
$\Delta ECSA$	relativna promjena elektrokemijske aktivne površine [%]
$\Delta ECSA_{max}$	maksimalna relativna promjena elektrokemijske aktivne površine [%]
$\Delta ECSA_{in.}$	inicijalna brzina promjene elektrokemijske aktivne površine [%/h]
$\Delta ECSA_{ko.}$	konačna brzina promjene elektrokemijske aktivne površine [%/h]
ΔI	relativna promjena performanse [%]
ΔI_{max}	maksimalna relativna promjena performanse [%]
$\Delta I_{in.}$	inicijalna brzina promjene performanse [%/h]
$\Delta I_{ko.}$	konačna brzina promjene performanse [%/h]
ΔR_{MEA}	relativna promjena otpora membransko-elektrodnog sklopa [%]
ΔR_{min}	maksimalna relativna promjena otpora membransko-elektrodnog sklopa [%]
$\Delta R_{in.}$	inicijalna brzina promjene otpora membransko-elektrodnog sklopa [%/h]
$\Delta R_{ko.}$	konačna brzina promjene otpora membransko-elektrodnog sklopa [%/h]
η_{act}	aktivacijski prenapon
η_{con}	koncentracijski prenapon
η_{ohm}	ohmski prenapon

1. UVOD

Globalno zatopljenje i rast cijena energenata potakli su energetska tranziciju s fosilnih goriva na ekološki prihvatljive energente koji pri korištenju ne proizvode stakleničke plinove. Korištenje obnovljivih izvora energije sunca i vjetra pogodno je u stacionarnim energetske sustavima, dok se u dekarbonizaciji transporta vodik ističe kao potencijalno rješenje kao gorivo za PEM gorivne članke. Vodik se također može koristiti kao način pohrane energije, a u izoliranim energetske sustavima korištenjem elektrolizatora za proizvodnju vodika može se ostvariti energetska neovisnost [1]. Elektroliza vode je tehnologija koja omogućava proizvodnju vodika bez emisije stakleničkih plinova ukoliko se koristi električna energija proizvedena iz obnovljivih izvora energije za rastavljanje molekula vode [2]. Na tržištu se mogu naći tri vrste elektrolizatora koji koriste različite tehnike za proizvodnju vodika iz vode [3]. Najstarija tehnologija su alkalijski elektrolizatori koji koriste tekući elektrolit, najčešće od otopine kalijevog hidroksida ili natrijevog hidroksida [4]. Elektrolizatori s protonski vodljivom membranom (engl. Proton exchange membrane, PEM) koriste kruti elektrolit ili ionomer, i izumljeni su 60-ih godina kada je i otkrivena protonski vodljiva membrana i prvi PEM gorivni članci [2]. Visoko temperaturni ili elektrolizatori s krutim oksidom također koriste kruti elektrolit, ali je ovaj ionomer od cirkonija stabiliziranog itrijem koji posjeduje svojstvo protonske vodljivosti na temperaturama iznad 500 °C [5]. Od spomenutih tehnologija elektrolizatora, PEM elektrolizatori su najpogodniji za rad u sprezi s obnovljivim izvorima energije koje karakterizira isprekidana i nepredvidljiva isporuka električne energije. PEM elektrolizator također ima najvišu efikasnost, i postiže najveće gustoće snage po površini aktivnoj površini u usporedbi s ostalim tipovima elektrolizatora što im omogućava vrlo kompaktnu izvedbu. Trenutno glavni problem komercijalizaciji PEM elektrolizatora je visoka tržišna cijena koja je posljedica korištenja platinske skupine metala u katalitičke svrhe. Ovi rijetki metali za sada jedini posjeduju dovoljno dobra katalitička svojstva i dovoljnu stabilnost u vrlo nepovoljnim elektrokemijskim uvjetima koji nastaju tijekom elektrolize vode. Mnoga istraživanja usmjerena su na povećanje trajnosti uređaja pri smanjenoj količini katalizatora. Javno-privatno partnerstvo Joint Research Center Europe osnovano da bi se potakao razvoj vodikovih tehnologija u zadnjih nekoliko godina poziva istraživače na standardizaciju korištene terminologije [6], i

protokola za testiranja nisko temperaturnih elektrolizatora [7]. Europska Unija namjerava instalaciju 40 GW elektrolizatora za proizvodnju zelenog vodika do 2030. godine i na ovaj način potaknuti masovnije proizvodnje elektrolizatora što bi također doprinijelo smanjenju cijene uređaja.



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

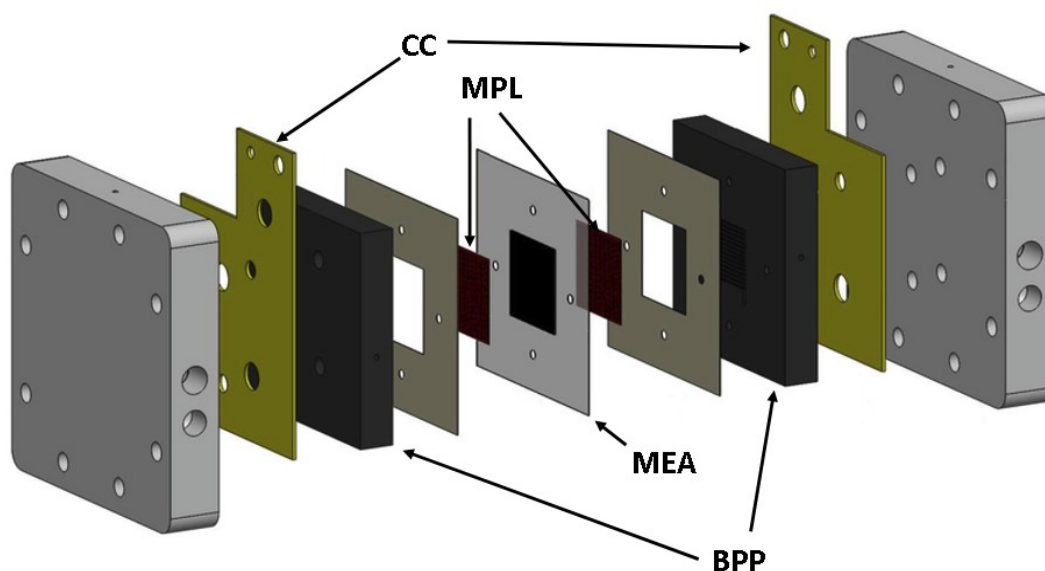
U sklopu kvalifikacijskog rada u cilju sistematizacije napravljen je pregled literature [8] provedenih istraživanja degradacijskih procesa i protokola korištenih u ispitivanjima PEM elektrolizatora. Ustanovljeno je da su u literaturi poznati glavni uzročnici degradacije performansi uređaja, ali i da postoje neka oprečna tumačenja degradacijskih ispitivanja, te da se istraživači često referiraju na literaturu PEM gorivnih članaka prilikom analize rezultata zbog sličnosti ova dva uređaja. Iako oba uređaja koriste membransko-elektrodni sklop elektrokemijski procesi koje vrše su obrnuti, zbog čega su uvjeti tijekom rada različiti u ova dva uređaja. Posljedica različitih radnih uvjeta je da se za funkcionalno iste komponente uređaja koriste različiti materijali, pa se degradacijski procesi PEM gorivnih članaka i elektrolizatora razlikuju. Poznato je da rad pri visokim gustoćama struje ($>2 \text{ A/cm}^2$) ili naponima ($>2 \text{ V}$) može dovesti do ubrzane degradacije PEM elektrolizatora i pada performansi. Radom na višim temperaturama ($>75 \text{ }^\circ\text{C}$) postiže se viša efikasnost procesa elektrolize vode, no visoka radna temperatura ima negativan učinak na životni

vijek uređaja. Također je poznato da kontaminacija uređaja može u jako kratkom vremenu uzrokovati vrlo veliku degradaciju performansi, te da je ova vrsta degradacije djelomično reverzibilna ispiranjem uređaja s H_2SO_4 .

Iako je općenito poznat utjecaj radnih parametara na degradaciju PEM elektrolizatora, postoje neki dvosmisleni rezultati poput utjecaja otvorenog kruga na životni vijek uređaja. U pregledu je također zapaženo da samo manji dio autora navodi postupak aktivacije (engl. Activation) membransko-elektrodnog sklopa prije ispitivanja trajnosti elektrolizatora, iako je to preporuka procedure Joint Research Centera za testiranje nisko temperaturnih elektrolizatora [9]. Ovaj postupak je uobičajen za PEM gorivne članke i njime se postižu stabilni radni uvjeti, koji su nužni za valjana degradacijska ispitivanja. U rezultatima degradacijskih ispitivanja radova koji nisu aktivirali membransko-elektrodni sklop prije testiranja uočeno je poboljšanje radnih karakteristika koje je trajalo i do nekoliko stotina sati. U dijelu pregledanih radova autori smatraju da je aktivacija dovršena, no iz rezultata ispitivanja je također vidljivo poboljšavanje performansi elektrolizatora na početku degradacijskog ispitivanja, što može upućivati da aktivacijski postupak ipak nije dovršen. U radovima u kojima autori navode postupak aktivacije može se vidjeti da su korišteni različiti postupci s različitim trajanjima postupka. Nekonzistentna upotreba aktivacijskog postupka u literaturi ukazala je na to da aktivacija membranskog elektrolizatora nije istražena, a što je potvrđeno pregledom literature. Za sada ne postoji sustavno istraživanje aktivacije PEM elektrolizatore, pa nije poznato da li se aktivacija realizira istim mehanizmima kao u PEM gorivnim člancima. Također nije poznat utjecaj radnih parametara na aktivaciju, odnosno dinamika elektrokemijskih parametara elektrolizatora prilikom aktivacije, ni vrijeme da se aktivacija dovrši i postignu stabilni radni uvjeti. Za PEM gorivne članke u literaturi se može naći više standardiziranih postupaka i patenata [10], [11], [12], dok za PEM elektrolizatore ne postoje službeni protokoli ni preporuke za aktivacijski postupak. Na temelju nedostataka uočenih u metodologiji i razumijevanju aktivacije membranskog elektrolizatora u dostupnoj literaturi proizašla je motivacija za istraživanjem kojim bi se utvrdio utjecaj radnih parametara na aktivaciju PEM elektrolizatora, i vrijeme potrebno za dovršavanje postupka.

1.1. PEM elektrolizator

PEM elektrolizator konstrukcijski je jednostavan uređaj bez pomičnih dijelova i shematski je prikazan na slici 1.2, Središnji dio uređaja je ionomer, protonski vodljiva membrana koja ima svojstvo protonske vodljivosti i gotovo je nepropusna za plinove. Danas je na tržištu najpoznatija i najkorištenija Nafion™ membrana, a mnoga su istraživanja usmjerena na pronalazak alternativnih polimera među kojima je Aquivion™ najpoznatiji. Oba materijala bazirana su na Teflonskoj osnovi, a potrebna im je voda da postignu svojstvo ionske vodljivosti. Nafion™ je trgovačko ime za kruti elektrolit ko-polimer koji nastaje dodavanjem sulfatnih grupa na politetrafluoretilensku Teflonsku osnovu.

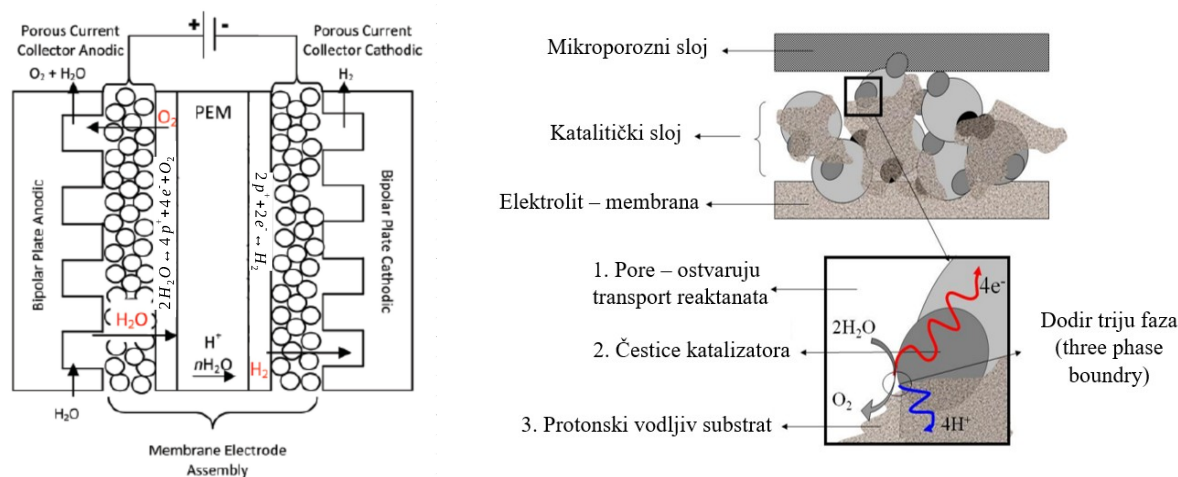


Slika 1.2. Shematski prikaz jediničnog člana PEM elektrolizatora

PEM elektrolizator se sastoji od:

- Membransko-elektrodni sklop (*engl. Membrane Electrode Assemblies, MEA*)
- Mikro-porozni sloj (*engl. Micro-Porous Layer, MPL*)
- Bipolarne ploče (*engl. Bipolar Plates, BPP*)
- Strujne sabirnice (*engl. Current Collectors, CC*)
- Zatezna ploče (*engl. End Plates, EP*)

S obje strane membrane nanoseni su katalitički slojevi na kojem se odvijaju reakcije pri kojima se formiraju vodik i kisik. Na tržištu se uglavnom može naći izvedba membrane koja ima izravno nanosen 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 i samo na ova mjesta mogu pristupiti svi sudionici reakcije. Protoni prolaze s anode na katodu ionomerom, elektroni električki vodljivim elementima vanjskim krugom prema katodi, dok plinovi i voda prolaze porama kroz mikroporozni sloj i transportiraju se kanalima prema izlazu. Na slici 1.3.a shematski je prikazan presjek PEM elektrolizatora na kojem se može vidjeti tok reaktanata prilikom rada uređaja, a na slici 1.3.b je prikazano mjesto dodira triju faza (TPB).



Slika 1.3. a) Shematski prikaz presjeka PEM elektrolizatora [13], i b) shematski prikaz dodira triju faza (TPB)

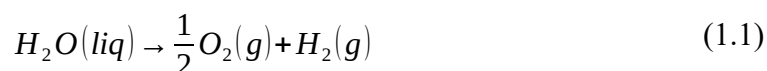
Da bi se postigao što bolji električni kontakt katalitičkog sloja s mikroporoznim slojem, često se koristi tzv. potporni katalitički sloj koji također povećava i stabilnost katalizatora, a u tu svrhu često se koriste razni metali s visokom električkom vodljivošću. Na anodi se odvija oksidacija vode pri kojoj nastaje kisik, i najčešće se kao katalizator koriste iridij (Ir), rutenij (Ru), i njihovi oksidi. Na katodi se odvija reakcija redukcije vodika pri kojoj nastaje vodik, i gotovo uvijek se koristi platina (Pt) kao katalizator. Simetrično na obje strane katalitičkog sloja nastavlja se mikroporozni sloj (*engl. micro-porous layer, MPL*). Tijekom rada PEM elektrolizatora na anodi vladaju vrlo korozivni uvjeti zbog relativno visokog napona i

kiselosti krutog elektrolita, zbog čega se za mikroporozni sloj koriste sinterirani titan. Na katodi su znatno povoljniji uvjeti pa se mogu koristiti ugljikovi mikroporozni slojevi kao i kod gorivnih članaka. Zatezni moment članka 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, a koje također služe za prolaz reaktantana i elektrona.

1.2. 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.

Količina proizvedenog vodika i kisika izravno je proporcionalna struji potrošenoj pri elektrolizi vode. Ukupna kemijska reakcija elektrolize vode:



Elektroliza vode ne odvija se izravno 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 elektroda na mjesto dodira triju faza (TPB) gdje 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. Protoni ne mogu prolaziti električki vodljivim komponentama PEM elektrolizatora, već prolaze protonski vodljivom membranom koja odvaja anodu i

katodu. Kada proton dođe do katalitičkog sloja katode, događa se redukcija s elektronom iz napajanja pri čemu nastaje vodik.

Polureakcija na katodi PEM elektrolizatora:



Prilikom rada PEM elektrolizatora uobičajeno je cirkulirati vodu na anodnoj strani s visokim stehiometrijskim brojem da bi uvijek postojala dovoljna količina reaktanta na elektrodi, i da se osigura dobra hidratacija membrane. Nastali kisik odvaja se od vode u separatoru. Prolaskom protona kroz membranu oni za sobom povlače nekoliko molekula vode na katodu (engl. electro-osmotic drag), zbog čega je voda generirana na katodi proporcionalna količini proizvedenog vodika. Na katodnoj strani uglavnom se ne koristi cirkulacija vode, već se samo proizvedeni vodik odvaja u separatoru.

1.3. 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:

$$\Delta H(T, P) = \Delta G(T, P) + T \Delta S(T, P) \quad (1.4)$$

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:

$$U_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (1.5)$$

gdje je n broj molova elektrona koji sudjeluju u reakciji jednog mola vodika, a F je Faradayeva 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:

$$U_{\Delta H} = \frac{\Delta H}{nF} \quad (1.6)$$

Za realne procese vrijedi $U_{tn} > U_{\Delta H}$ jer realni procesi nisu reverzibilni i članak nije u adijabatski izoliranim uvjetima, i 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: $\Delta G = 237,21$ kJ/mol, $\Delta S = 0,1631$ kJ/molK i $\Delta H = 285,84$ kJ/mol. Reverzibilni i termoneutralni napon članka pri standardnim uvjetima je $U_{rev} = 1,229$ V, odnosno $U_{tn} = 1,481$ V.

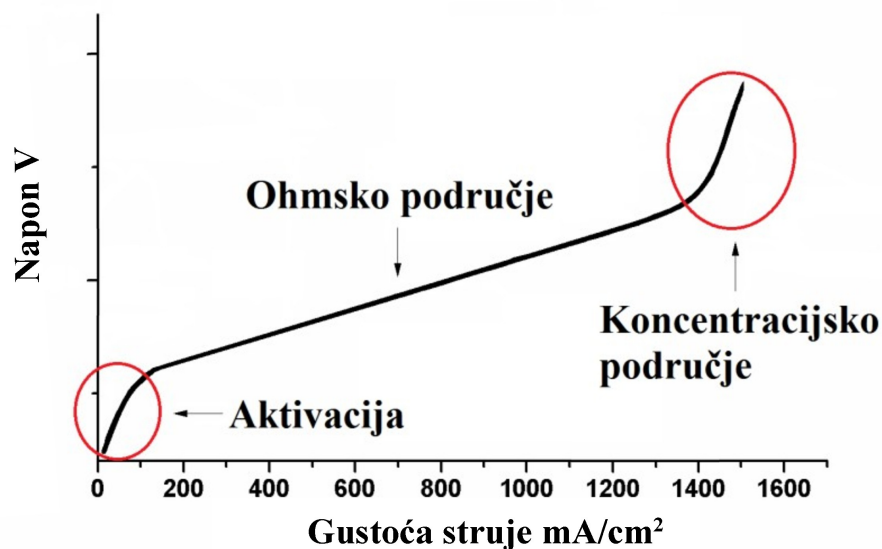
Energija potrebna za proces elektrolize ovisi o temperaturi i tlaku pri kojem se proces odvija. Potreba za električnom energijom opada porastom temperature jer ΔG član opada porastom temperature, dok potreba za toplinom $T\Delta S$ raste s porastom temperature. Ukupna energija potrebna za proces elektrolize 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:

$$U_{cell} = U_{tn} + \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{con} \quad (1.7)$$

gdje je U_{cell} napon članka pri nekoj struji, U_{tn} teorijski napon elektrolize pri kojem nije potrebna topline iz okoline, a posljednja 3 člana predstavljaju redom aktivacijski, ohmski i koncentracijski prenapon. Korištenjem jednadžbe (1.7) može se opisati polarizacijska krivulja

PEM elektrolizatora koja se često koristi za karakterizaciju uređaja. Na slici 1.4. prikazan je primjer polarizacijske krivulje, sa slike se može vidjeti da krivulja ima tri karakteristična područja koja odgovaraju trima prenaponima.



Slika 1.4. 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 prenapona je spora polureakcija oksidacije vode na anodi, dok je katodna redukcija vodika jako brza reakcija i uzrokuje znatno manji prenapon. Aktivacijski prenapon nelinearna je veličina i može se izraziti preko Butler-Volmerove jednadžbe kinetike elektroda:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a}{RT} nF U_{\text{act},a}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c}{RT} nF U_{\text{act},c}\right) \right] \quad (1.8)$$

Gdje je i gustoća struje, i_0 gustoća struje izmjene, α koeficijent prijenosa naboja. Ovi koeficijenti opisuju energetska barijeru koju naboji moraju proći da bi se ostvarila elektrokemijska reakcija, i svi ovi parametri ovise o temperaturi. Gustoća struje izmjene veličina je koja govori o aktivnosti elektrode odnosno katalizatora. Pri većim vrijednostima aktivacijskog prenapona drugi član jednadžbe (1.8) može se zanemariti, pa se aktivacijski napon može aproksimirati Tafelovom logaritamskom jednadžbom:

$$U_{act} = 2.3026 \frac{RT}{zF\alpha} \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (1.9)$$

Zadnji član jednadžbe (1.7) η_{con} koncentracijski je prenapon, i javlja se uglavnom pri visokim gustoćama struje zbog problema s transportom reaktanata na katalitička mjesta ili prilikom nakupljanja produkata u katalitičkom sloju čime blokiraju daljnju reakciju. U PEM elektrolizatoru ovaj prenapon manji je od preostalih prenapona pri uobičajenom radu.

Efikasnost procesa elektrolize jednaka je omjeru energije dobivene u obliku vodika i električne energije potrebne za njegovu proizvodnju. 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:

$$\eta = \frac{HHV_{H_2} \dot{N}_{H_2}}{UI} \quad (1.10)$$

Efikasnost elektrolize se također može dobiti iz omjera radnog napona i teorijskog reverzibilnog napona elektrolize vode. Za idealni elektrolizator pri svakoj radnoj struji potreban napon bio jednak reverzibilnom, no sa slike 1.5. koja prikazuje polarizacijsku krivulju PEM elektrolizatora radni napon raste porastom struje se može vidjeti promjena radnog napona s promjenom struje. Porast radnog napona posljedica je rasta prenapona s porastom struje (1.7), a koji ima efekt otpora. Naponska efikasnost elektrolize vode:

$$\eta = \frac{U}{U_{tn}} \quad (1.11)$$

1.4. Struktura rada

U uvodnom poglavlju doktorske disertacije predstavljen je kontekst korištenja membranskog elektrolizatora, trenutni izazovi koje je potrebno savladati za komercijalizaciju uređaja, te je objašnjen princip rada.

U drugom poglavlju doktorske disertacije je prezentiran pregled literature dosadašnjih istraživanja na području degradacije membranskih elektrolizatora s fokusom na korištenim protokolima pri testiranju. U nastavku je također prezentiran pregled literature vezan uz aktivaciju membransko-elektrodnog sklopa.

U trećem poglavlju postavljena je hipoteza znanstvenog istraživanja.

U četvrtom poglavlju prezentirana je metodologija istraživanja pri čemu su objašnjeni ciljevi istraživanja, opisana je eksperimentalna postavka i mjerne tehnike korištene u istraživanju, te način na koji su izračunate veličine za analizu.

U petom poglavlju predstavljeni su rezultate 1. i 2. faze istraživanja, a također su uspoređeni kako bi se mogao odrediti utjecaj radnih parametara na aktivaciju membranskog elektrolizatora.

U šestom poglavlju je predstavljen znanstveni doprinos doktorske disertacije.

U sedmom poglavlju su dani zaključci istraživanja i smjernice za buduća istraživanja.

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

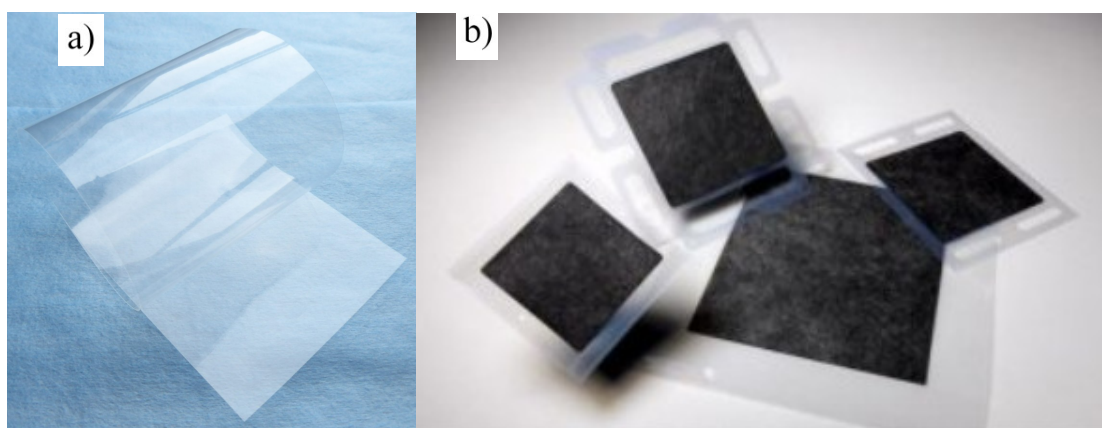
2.1. Porijeklo gubitaka radnih performansi

U prethodnom poglavlju opisan je rad elektrolizatora, a iz izraza (1.4) vidi se da 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, kao što je prikazano na slici 1.5. 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/cm² 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.

2.1.1. 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 toplinska i kemijska stabilnost, vrlo niska permeabilnost za plinove, te što veća protonska vodljivost. Kako je ranije spomenuto, najčešće se u praksi koriste Nafionske membrane

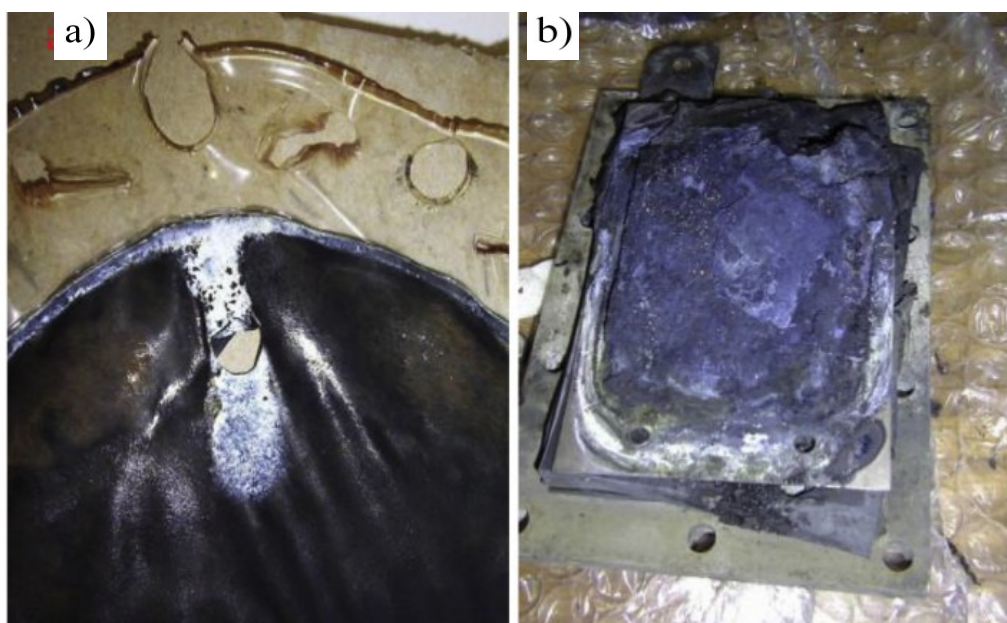
prikazane na slici 2.1.a i b. U literaturi se također ponekad mogu naći alternativne membrane od kojih trenutno Aquvion pokazuje najveći potencijal. Obe membrane bazirane su na Teflonskoj osnovi na koju se u slučaju Nafiona nižu dugi bočni lanci, a u slučaju Aquviona kratki bočni lanci. Neke od prepreka 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 toplinsku.



Slika 2.1. 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 2.2.a, dok se posljedice miješanja vodika i kisika unutar elektrolizatora mogu vidjeti na slici 2.2.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

ošteti membranu, dok prilikom slobodne cirkulacije vode može doći do mjestimičnih sušenja membrane.



Slika 2.2. Fotografije a) perforacije membrane, i b) članka [16]

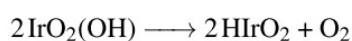
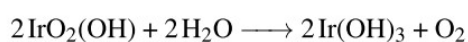
Kemijsku degradaciju MEA uzrokuju slobodni radikali, kao na primjer vodikov peroksid H_2O_2 i njemu bliski spojevi poput hidroperoksila ($\text{HO}_2\bullet$) i hidroksila ($\text{HO}\bullet$) koji se formiraju na katalitičkim mjestima prolaženjem plinova kroz membranu. Nastali radikali napadaju ionomer 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.

2.1.2. Katalitički sloj i njegovi degradacijski mehanizmi

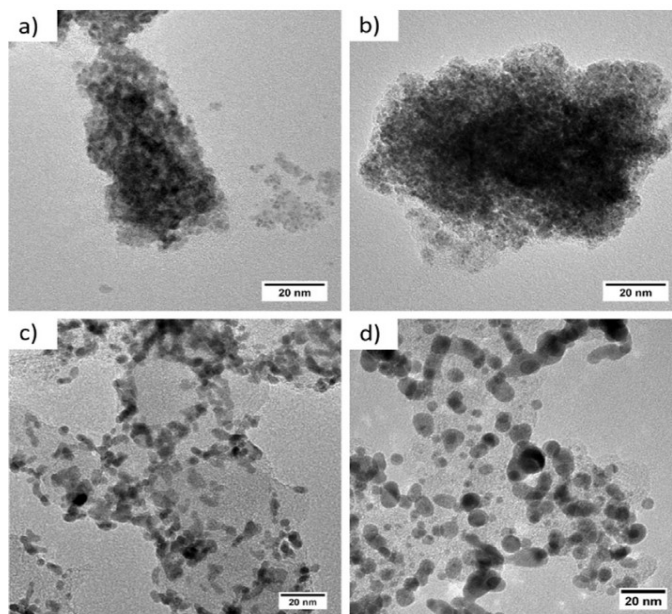
Katalitički sloj porozna je struktura mješavine ionomera i katalizatora. Reakcije evolucije kisika (OER) i evolucije vodika (HER) mogu se odvijati samo na mjestima dodira triju faza TPB i ta mjesta čine aktivnu elektrokemijsku površinu. Katalizatori korišteni u PEM elektrolizatoru uglavnom su elementi 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 katalitički sloj može nanijeti izravno 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 anodi 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/cm^2 , a na anodi od 2-3 mg/cm^2 [2]. 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 i sur.) je predložen kemijski proces otapanja iridija:



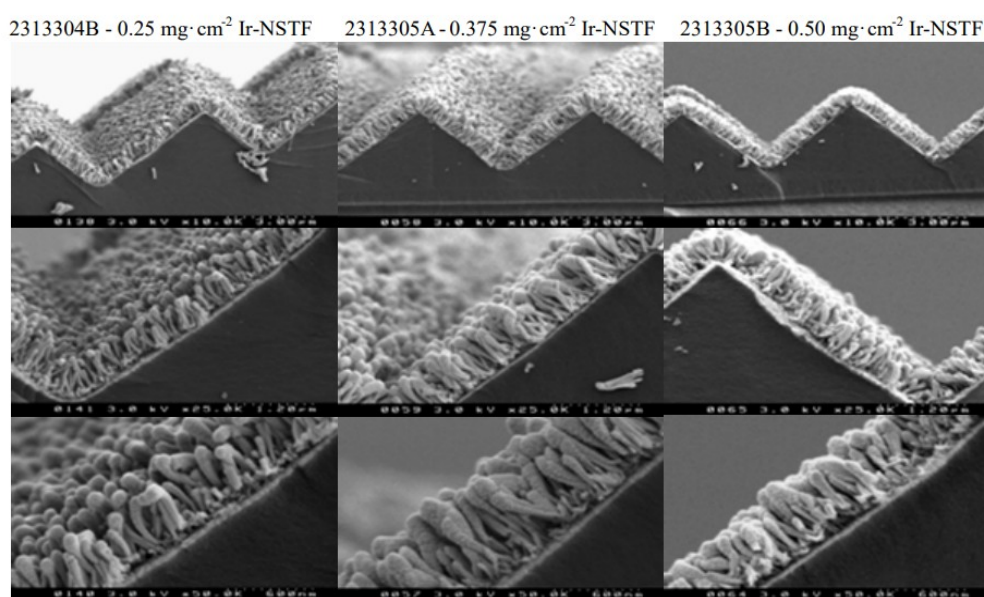
Iridij postaje jako topljiv pri niskom pH u vlažnom okruženju čime nastaju iridijevi (III) kompleksi koji otapaju katalizator. Brzina otapanja anode također je korelirana s oksidabilnošću iridija, pa niža oksidativna stanja pokazuju veću stabilnost, a na nju se može djelovati odabirom materijala potpornog sloja.



Slika 2.3. TEM slike čestica katalizatora s anode a), b), i s katode c), d) PEM elektrolizatora. prije početka rada (lijeva), nakon 1150 sati rada (desna) [17]

Poznato je i da na višim gustoćama struje ($> 4 \text{ A/cm}^2$) 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 2.3. 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.

Bubrenjem membrane ili nejednolikim pritiskom može doći do mehaničkog oštećenja i odvajanja katalizatora od ionomera. Mjehuri plina koji nastaju unutar katalitičkog sloja također mogu mehanički degradirati katalitički sloj. Potporni sloj od titana korišten je da bi se ostvario bolji kontakt katalizatora s ionomerom i time povećala stabilnost katalitičkog sloja. 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 da 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 2.4.

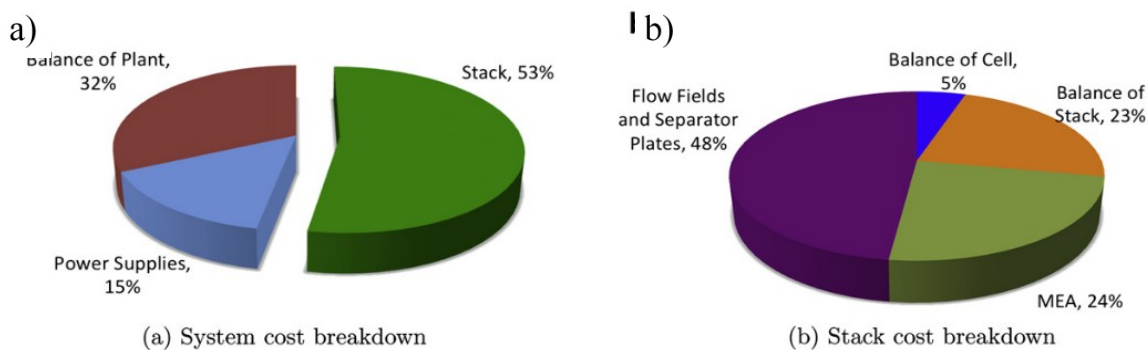


Slika 2.4. SEM slike nanostrukturiranog Ir-NSTF “whiskers” potpornog sloja [18]

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.

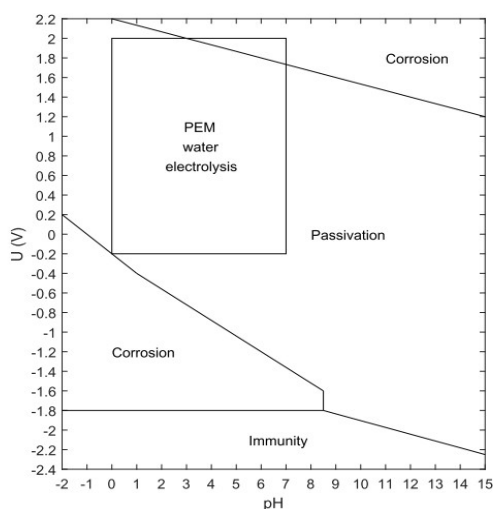
2.1.3. Bipolarne ploče i njeni degradacijski mehanizmi

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. Da bipolarne ploče mogu ostvariti sve postavljene zahtjeve one moraju 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 2.5.a*), bipolarne ploče čine gototvo 50% cijene samog elektrolizatora (*Slika 2.5.b*).



Slika 2.5. a) Podjela investicijskih troškova PEM elektrolizatora s popratnim sustavom za proizvodnju vodika. b) Podjela troškova komponenti PEM elektrolizatora [2]

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 otpornije su na vodikovu bolest, no vrlo su osjetljive na koroziju i ne posjeduju dovoljnu čvrstoću za komercijalne PEM elektrolizatore.

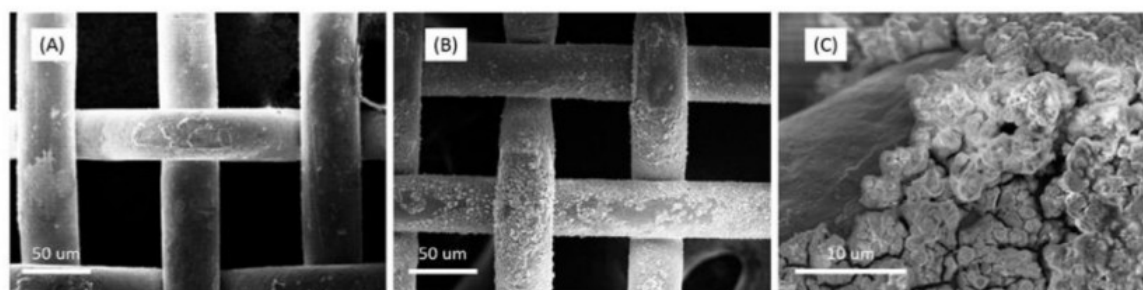


Slika 2.6. Teorijski prikaz uvjeta korozije i pasivacije za titan izložen vodi pri različitim naponima i pH vrijednostima [2]

Do pasivacije titana može doći u uvjetima visoke vlažnosti i potencijala, te u atmosferi bogatoj kisikom, kao što je slučaj na anodi elektrolizatora (*Slika 2.6.*). 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. Sa slike 2.6 se može vidjeti da 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.

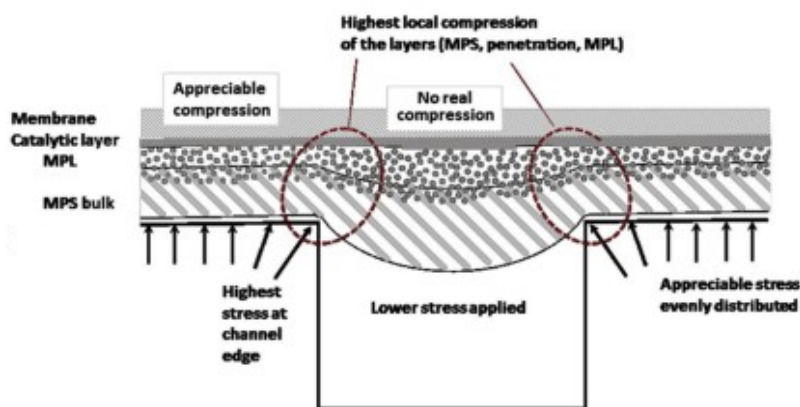
2.1.4. Strujna sabirnica i mikroporozni sloj, te njihovi degradacijski mehanizmi

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 2.7. Korištenje ne presvučenog nehrđajućeg čelika nije se pokazalo dobrim jer dolazi do otapanja željeza i kontaminacije MEA.



Slika 2.7. SEM slike anodne strujne sabirnice od nehrđajućeg čelika. a) svježi primjerak, b) nakon korištenja, c) nakon korištenja s većim povećanjem [16]

Mikroporozni sloj nalazi u istim uvjetima kao i strujne sabirnice, a također se izrađuju i od sličnih materijala, pa su i degradacijski procesi u njima identični. Sila kompresije glavni je uzrok mehaničke degradacije ovih komponenti, iako je kompresija vrlo važna i jer se njome postiže da sve komponente budu na svom mjestu i u dobrom električnom kontaktu, te da se spriječi 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 2.8. 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 2.8. Shematski prikaz presjeka elektrolizatora [16]

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 svežnji 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.

2.2. 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.

2.2.1. 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 nastaje pri kontinuiranom radu. U radu [19], Masson i sur. 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} u trajanju od 3000 sati. Prilikom degradacijskog testa mjeren je napon uređaja, koncentracija plinova na elektrodama, te Faradayeva efikasnost. Autori zaključuju 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 napravili su Scherer i sur. [20], gdje uspoređuju performanse Membrel membrane s Nafionom 117 i REI 4010. Uz karakterizaciju Membrel membrana, autori rade i degradacijski test od 10000 sati na sve tri membrane pri konstantnim uvjetima na 1 A cm^{-2} pri $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Alternativna membrana pokazala je nešto veći porast napona u prvih 6,000 sati, a do kraja eksperimenta se napon izjednačio s Nafion membranom, dok je RAI 4010 perforiran nakon 2500 sati rada.

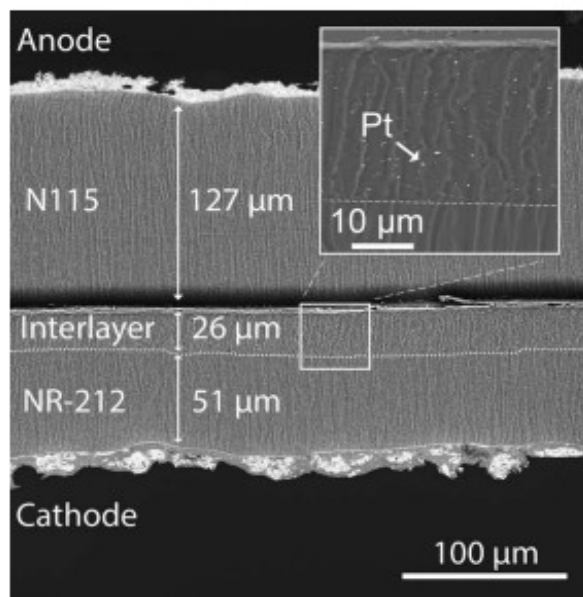
Posljednjih 10ak godina u literaturi PEM elektrolizatora fokus istraživanja je uglavnom na Aquivion membrani kao alternativni Nafionu. Testiranje trajnosti Aquivion membrane u simu-

liranim i stvarnim uvjetima napravili su Wu i sur. [21]. Prilikom testa stabilnosti na gustoći struje od $0,3 \text{ A cm}^{-2}$ i temperaturi $90 \text{ }^\circ\text{C}$, koji je trajao 350 minuta, zabilježen je srednji porast napona od $820 \text{ } \mu\text{V/h}$. Autori zaključuju kako Aquivion posjeduje veću toplinsku stabilnost od Nafiona, i naglašavaju kako ova membrana ima potencijal za rad na temperaturama višim od $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Usporedbu performansi i nastale degradacije na dvije identične MEA pri kontinuiranom i dinamičkom radu napravili su Siracusano i sur. [22]. U istraživanju su koristili $0,44 \text{ mg/cm}^2$ mješavine IrO_2 i RuO_2 na anodi, te samo $0,1 \text{ mg/cm}^2$ Pt na katodi, jer su na ovaj način željeli postići izraženiji efekt degradacije katalitičkog sloja. Dugotrajni degradacijski test napravljen je tako da je elektrolizator prvo 200 sati radio na gustoći struje od 1 A cm^{-2} , i to zovu periodom kondicioniranja membrane, dok je daljnjih 800 sati proveden degradacijski test na 3 A cm^{-2} . Tijekom testa zabilježen je ukupni srednji porast napona od $90 \text{ } \mu\text{V/h}$ (u posljednjih 300 sati smanjen je na $33 \text{ } \mu\text{V/h}$). 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} .

Osim razvoja alternativnih ionomera, u literaturi neki radovi istražuju i modifikacije strukture Nafiona. Uobičajeni Nafion je amorfni ionomer jer lanci polimera stvaraju nepravilnu strukturu, pa zbog toga prilikom bubrenja membrane kod hidratacije ili nepravilne kompresije uređaja može doći do nehomogenog opterećenja katalitičkog sloja i njegovog odvajanja. Wang i sur. [23] i [24] su prezentirali tehniku djelomične i potpune kokristalizacije Nafiona, te rade karakterizaciju i test stabilnosti kokristalizirane MEA. 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 $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Predložena tehnika kokristalizacije Nafiona postigla je pravilniju strukturu ionomera, a autori zaključuju kako se ovom tehnikom postiže bolja kohezija ionomera s katalitičkim slojem čime se postiže smanjenje ohmskog otpora MEA.

Općenito, kako se prolaz plinova kroz membranu povećava s povećanjem tlaka unutar elektrolizatora, tako može doći i do sigurnosnih problema na visokim tlakovima. Klose i sur. [25] su istraživali mogućnost rješavanja 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, i SEM slika presjeka membrane prikazana je na slici 2.9. 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 ukupno viši ohmski otpor.



Slika 2.9. SEM slika presjeka membrane [25]

Usporedba svih protokola korištenih za ispitivanje degradacije MEA pri stalnim radnim uvjetima sažeto je prikazana u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije MEA pri konstantnim uvjetima rada

	Trajanje [h]	Radna točka [A cm^{-2}]	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	Brzina degradacije [$\mu\text{V/h}$]
[19] Masson i sur. 1982	3000	2	/	/
[20] Scherer i sur. 1988	10000	1	80	9, 190
[21] Wu i sur. 2012	6	0,3	90	820
[22] Siracusano i sur. 2020	800	3	80	90
[23,24] Wang i sur. 2013	200	2	80	/
[25] Klose i sur. 2018	245	1	80	190, 260

2.2.2. 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 istraživanja je na katalizatoru za reakciju evolucije kisika na anodi. Song i sur. [26] su istraživali elektrokemijska svojstva 5 različitih OER katalizatora (Ir, Ru, IrO₂, RuO₂ i Ir₂Ru₂O₄) mjerenjem polarizacije uređaja i testom stabilnosti u trajanju od 20 sati na gustoći struje od 0,3 A cm⁻² i 80 °C. Od testiranih katalizatora, IrO₂ je pokazao najveću stabilnost, iako nije pokazao najbolje performanse za OER.

Karakterizaciju i ispitivanje stabilnosti PEM elektrolizatora Ir Black na anodi i Pt Black na katodi napravili su Wei i sur. [27]. Test stabilnosti proveden je na konstantnom naponu od 1,8 V na 60 °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 H₂SO₄ povratili performanse uređaja gotovo na početne, čime su pokazali reverzibilnost ovog oblika degradacije.

U literaturi se istražuju i 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 da bi se postigla veća stabilnost i trajnost elektroda, a njegova funkcija je i da poveća električnu vodljivost i koheziju katalizatora i membrane. Recimo, elektrokemijsku karakterizaciju mješavina kositra (Sn) i Ti s Ir i Ru, u svrhu potpore katalitičkog sloja anode, napravili su Kokoh i sur. [28] kako bi korištenjem neplemenitih metala povećali trajnost elektrode i smanjili količinu plemenitih metala. Različiti omjeri elemenata testirani su pri konstantnim uvjetima na 1 A cm⁻² u trajanju od 800 sati na 60 °C. U testu stabilnosti izmjeren je primjetan pad napona u prvih 200 sati, nakon kojeg je u idućih 200 sati konstantan, a nakon toga počinje rasti. Početni pad napona mogao bi upućivati na zaključak kako nije izvršena aktivacija membrane prije samog ispitivanja, a o kojoj u radu nema nikakvih informacija. Nadalje, različite omjere IrO₂ sa SnO₂ istražili su Lim i sur. [29]. Testom stabilnosti na gustoći struje od 0,25 A cm⁻² u trajanju od 250 sati na 30 °C ispitana su 4 različita omjera katalizatora s metalnim oksidi-

dom. Istraživanje je pokazalo kako se stabilnost elektrode povećava s povećanjem IrO_2 u omjeru sa SnO_2 , te da je time moguće postići smanjenje količine (mase) plemenitog metala od 50%.

Li i sur. [30] su prikazali metodu za formiranje nanoštapića, kao potpore katalitičkom sloju anode, i karakterizaciju svojstava sintetizirane elektrode. 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 $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ 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 . U daljnjem radu [31], istražili su svojstva katalitičkog sloja s primjesama SnO_2 u Ir, te su usporedili svojstva s Ir Black. Test stabilnosti napravljen je na $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 500 sati.

Karakterizaciju nanostrukturiranog katalitičkog sloja napravljenog od mješavine IrO_2 i RuO_2 napravili su Siracusano i sur. [32]. U istraživanju koriste 4 MEA, od čega dvije s $0,34 \text{ mg/cm}^2$ i dvije s $1,27 \text{ mg/cm}^2$, kako bi ustanovili vezu degradacije i količine korištenog katalizatora pri radu na višim gustoćama struje. Test trajnosti u trajanju od 1,000 sati izvršen je na 1 A cm^{-2} i na 3 A cm^{-2} , a sva ispitivanja su napravljena na $80 \text{ }^\circ\text{C}$. 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.

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 tzv. "whiskers" strukture kojima se drastično može povećati aktivna katalitička površina. Veliko istraživanje i karakterizacija NSTF sloja napravili su Debe i sur. [33]. 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. Istraživanje je provedeno u periodu od 3 godine te su svi svežnjevi i jedinični članci testirani u usporednim testovima stabilnosti pri konstantnoj gustoći struje. U različitim testovima korištene su različite radne točke ($0,7 - 1,86 \text{ A cm}^{-2}$) i temperature ($50 - 95 \text{ }^\circ\text{C}$), te u različitim vremenskim trajanjima, sve do 4600 sati. Zaključak autora je kako NSTF pokazu-

je visoku stabilnost i kod napona viših od 2,2 V, te da je otapanje Ru mnogo izraženije od Ir. Istraživanjem NSTF sloja bavili su se i Lewinski i sur. [18]. 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 °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, istražili su Zeng i sur. [34]. Ovaj tanki film razlikuje se od NSTF nanofilma jer stvara 3D poroznu strukturu čime se dodatno povećava aktivna površina i otvara put reaktantima. Test stabilnosti proveden je ovdje u trajanju od 300 sati na jediničnom članku pri $0,25 \text{ A cm}^{-2}$ i 80 °C , dok je količina katalizatora na anodi iznosila $0,1 \text{ mg Ir/cm}^2$. Autori zaključuju kako bi se daljnjim razvojem ove metode izrade NPUF moglo doći do povećanja stabilnosti i smanjenja cijene katalizatora, iako se u izradi koristi zlato. Novu tehniku sinteze nanostrukturiranog IrOx/Nafion katalizatora prezentirali su Yu i sur. [35], a s konačnim ciljem i željom za smanjenjem količine katalizatora na 1/30 današnje uobičajene količine korištene na anodi PEM elektrolizatora. Stabilnost katalitičkog sloja s $0,08 \text{ mg Ir/cm}^2$ testirali su u dugotrajnom degradacijskom testu pri $1,8 \text{ A cm}^{-2}$ i 80 °C . Interesantno, nakon 4500 sati test je zaustavljen nakon čega je prilikom ponovnog pokretanja primijećeno poboljšanje performansi, ali isti efekt zabilježen je i na referentnoj MEA, što sugerira da je to fenomen neovisan o katalitičkom sloju. Prilikom testa zabilježena je srednja degradacija od $11 \text{ } \mu\text{V/h}$, te autori zaključuju kako je katalitički sloj pokazao izvrsnu stabilnost.

Usporedba svih protokola korištenih za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri stalnim radnim uvjetima sažeto je prikazana u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri konstantnim uvjetima rada

	Trajanje [h]	Radna točka [A cm ⁻² (ili V)]	Temperatura [°C]	Brzina degradacije [μV/h]
[26] Song i sur. 2008	20	0,3	80	/
[27] Wei i sur. 2010	208	1,8 V	60	/
[28] Kokoh i sur. 2014	800	1	60	/
[29] Lim i sur. 2013	250	0,25	80	/
[30] Li i sur. 2012	140	0,5	30	21, 47
[31] Li i sur. 2013	500	0,5	80	50
[32] Siracusano i sur. 2017	1000	1, 3	80	15, 23
[33] Debe i sur. 2012	275 - 4600	0,7 – 1,86	50 - 95	/
[18] Lewinski i sur. 2015	5000	2	80	6,8
[34] Zeng i sur. 2017	300	0,25	80	52
[35] Yu i sur. 2018	4500	1,8	80	11

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

Svrha (mikro)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 ugljikovog 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, Liu i sur. [36] su istraživali mogućnost korištenja jednog uređaja za oba procesa. Zbog nepovoljnih elektrokemijskih uvjeta tijekom elektrolize, autori istražuju mogućnost korištenja zaštićenog plinskog difuznog sloja. Tipični GDL za PEM gorivne članke je carbon black (XC-72), no u ovom radu autori rade njegovu modifikaciju i na GDL nanose iridij black s PTFE otopinom. Testom stabilnosti ispitana su oba GDL-a na gustoći struje od 1,4 A cm², gdje je GDL bez zaštitne presvlake degradirao unutar 400 sati rada, dok je zaštićeni GDL radio preko 2200 sati (Tablica 2.3). Također, u početnoj fazi testa vidljiv je i početni pad napona za oba testirana

elektrolizatora koji je trajao oko 150 sati, a nakon čega dolazi do porasta napona što upućuje da autori nisu napravili prikladnu aktivaciju MEA prije samog testa stabilnosti (slika 2.10).

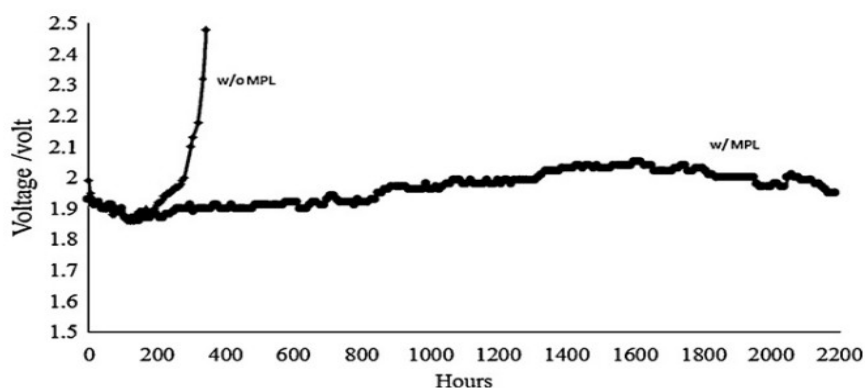


Fig. 7 Time-voltage curves measured at current density 1400 mA cm^{-2} . The life-

Slika 2.10. Rezultati dugotrajnog ispitivanja mikroporoznog sloja sa i bez zaštitnog sloja [36]

Tablica 2.3. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije poroznog transportnog sloja pri konstantnim uvjetima rada

	Trajanje [h]	Radna točka [A cm ⁻²]	Temperatura [°C]	Brzina degradacije [μV/h]
[36] Liu i sur. 2012	2200	1,4	/	/

2.2.4. Protokoli za ispitivanje degradacije bipolarnih ploča pri konstantnim uvjetima rada

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 Gago i sur. [37]. 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 $1,2 \text{ A cm}^{-2}$. Izmjerena je srednja degradacija od 26 μV/h, dok je zaštitni sloj potpuno zaštitio bipolarnu ploču. Slično istraživanje su napravili Lettenmeier i sur. [38], gdje su također koristili sloj od 50–60 μm titana i platine u svrhu zaštite bipolarnih ploča od nehrđajućeg čelika. 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 1,000 sati na gustoći struje od 1 A cm^{-2} . Istraživanje je pokazalo da je zaštitni sloj u potpunosti zaštitio bipolarne ploče na anodi, no na katodi, gdje je korišten ugljikov 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 [39]. Kao i u prethodnom istraživanju, modificirane bipolarne ploče izložili su testu stabilnosti od 1,000 sati na gustoći struje od 1 A cm^{-2} . Također, slično kao i u prethodnom radu, na katodi su zapazili degradaciju zaštitnog sloja, no ne i nehrđajućeg čelika.

Novi dizajn PEM elektrolizatora u kojem se strujne sabirnice, bipolarne ploče, te mikroporozni sloj integriraju u jednu jedinstvenu komponentu predlažu Yang i sur. [40] i [41]. Korištenjem tehnike aditivne proizvodnje ili “3D printanjem” nehrđajućeg čelika, autori su izradili jedan element koji zamjenjuje sve popratne komponente elektrolizatora, osim MEA, a s ciljem drastičnog smanjenja inicijalne cijene uređaja, te kontaktnog ohmskog otpora unutar svežnja elektrolizatora. Nakon izrade, element su dodatno presvukli i zlatom na strani membrane radi zaštite od korozije [41]. Modificirani PEM elektrolizator ispitan je u testu stabilnosti u trajanju od 120 sati pri gustoći struje od $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ i 80 °C [40]. Prilikom prvih 10 sati testa zabilježena je intenzivna degradacija od $1375 \mu\text{V/h}$, koja se do kraja testa postupno spustila do $466 \mu\text{V/h}$.

Ista skupina autora godinu dana kasnije objavila je rad [42] 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 plinski 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 su ispitivali 4 različita para bipolarnih ploča na gustoći struje od $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ u trajanju od 100 sati.

Integriranjem različitih komponenti u jedan element bave se i Sung i Liu [43]. Predlažu pojednostavljenje uređaja integriranjem strujne sabirnice s bipolarnom pločom i tako eliminiraju kontaktni otpor između te dvije komponente. Za mikroporozni sloj koristili su titanski porozni

sloj presvučen plemenitim metalom. Elektrolizator je testiran pri konstantnim uvjetima okolnog tlaka i temperature, na gustoći struje od 1 A cm^{-2} , a test stabilnosti je trajao 600 sati. Zanimljivo, rezultati su pokazali početno poboljšanje performansi u prvih 20-ak sati testa, što ukazuje da autori vjerojatno nisu do kraja izvršili proceduru aktivacije membrane, iako su elektrolizator aktivirali pri $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ i 40 °C u trajanju od 24 sata.

Usporedba svih protokola korištenih za ispitivanje degradacije bipolarnih ploča pri stalnim radnim uvjetima prikazana je u tablici 2.4.

Tablica 2.4. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije bipolarnih ploča pri konstantnim uvjetima rada

	Trajanje [h]	Radna točka [A cm ⁻²]	Temperatura [°C]	Brzina degradacije [μV/h]
[37] Gago i sur. 2016	200	1,2	80	26
[38] Lettenmeier i sur. 2016	1000	1	38	/
[39] Lettenmeier i sur. 2017	1000	1	65	0
[40] Yang i sur. 2018	120	0,2	80	920
[42] Yang i sur. 2019	100	0,2	20	1160
[43] Sung i Liu 2013	600	1	sobna	/

2.2.5. 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 $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, te sobnoj temperaturi i tlaku bave se Millet i sur. [44]. Fokus autora je na

karakterizaciji uređaja pri dugotrajnom radu, ali prate i performanse uređaja u cilju izdvajanja dominantnih degradacijskih procesa. U radu je napravljeno ispitivanje svežnja u trajanju od 10000 sati pri čemu je mjereno 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 [45], osim stanja tehnologije i perspektive PEM elektrolizatora, izloženi su i rezultati istraživanja svežnja elektrolizatora. Uz karakterizaciju rada uređaja pri različitim gustoćama struje i katodnim pretlacima, svežanj PEM elektrolizatora je testiran pri konstantnom radu od 800 sati na 1,88 V i 40 °C. Zaključak autora je kako na pad performansi utječe kvaliteta vode, te da pri konstantnom radu uređaja dolazi do tanjenja membrane s vremenom.

Općenito, rad na 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 uronjen u vodu tijekom uobičajenog rada elektrolize. Ipak, Gago i sur. [46] 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 pre-maze ako elektrolizator radi na tako visokim gustoćama struje.

Degradaciju katalitičkog sloja s malom količinom katalizatora istražuju Yu i sur. [47]. U istraživanju koriste MEA s 0,08 mg Ir/cm² na anodi i 0,3 mg Pt/cm² 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, što upućuje na migraciju čes-

tica iz katalitičkog sloja unutar ionomera. Autori su također primijetili značajan pad strukturne čvrstoće membrane nakon provođenja testa trajnosti.

Svežanj od 9 članaka testirali su Sun i sur. [48], i to dugotrajnim testom od 7800 sati rada pri konstantnoj gustoći struje. Nakon provedbe testa, u MEA su 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 H₂SO₄ performanse uređaja gotovo su vraćene na one s početka degradacijskog testa.

Utjecaj kontaminacije PEM elektrolizatora s Fe³⁺ ionima pri konstantnim radnim uvjetima istražuju Li i sur. [49]. Prije početka testa kontaminacije, uređaj je prvo radio 72 sata u deioniziranoj (DI) vodi na 0,5 A cm⁻² i 60 °C, nakon čega se u napojnu vodu pustio 1 ppm (parts per million) Fe³⁺, te je uređaj tako radio pri konstantnim radnim uvjetima 830 sati. Tijekom testa je izmjerena srednja degradacija od 129 μV/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.

Istraživanjem utjecaja čestica željeza i vodikovog peroksida na degradaciju membrane PEM elektrolizatora bave se Frensch i sur. [50]. U istraživanju je rađen test stabilnosti u trajanju 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, te 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 kontaminacije PEM elektrolizatora Na⁺ ionima pri dinamičkom radu istražili su Zhang i sur. [51], gdje nisu koristili stvarni dinamički protokol, već ga provode puštanjem Na⁺ iona pri 0,5 A cm⁻² i različitim temperaturama, dok se mjere naponi anode i katode tijekom 30 sati trajanja testa. 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 tako-

đer doprinose degradaciji. 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 do kraja testiranja.

Utjecaj svojstava materijala i radnih uvjeta na degradaciju PEM elektrolizatora istraživali su Babić i sur. [52]. U istraživanju su koristili 4 jedinična članka, dva s membranom Nafion 115, a 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 Rakousky i sur. [53]. 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 1,000 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 smanjenje aktivnosti elektroda uslijed trovanja. Degradaciju nastalu prilikom korištenja PEM elektrolizatora u svrhu balansiranja energetske mreže istražili su Frensch i sur. [54]. 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 mjereno napon članaka i količina ispuštenog H_2 . Autori zaključuju kako je rad na višim temperaturama povoljan iz perspektive efikasnosti procesa, dok povećanjem temperature dolazi i do ubrzavanja degradacijskih procesa.

Detaljnu analizu i karakterizaciju degradacije katalitičkog sloja anode istražili su Zaccarine i sur. [55]. U radu istražuju promjene na 2 komercijalna katalizatora IrO_2 i Ir Black koja izlažu konstantnom radu i naponskom cikliranju. Nakon perioda od 72 h pri konstantnom naponu od 2 V i $80 \text{ }^\circ\text{C}$, napravljen je niz mjerenja korištenjem skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), skenirajuće transmisijske elektronske mikroskopije s energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (STEM/EDS), rendgenske fotoelektronske spektroskopije

(XPS), rendgenske apsorpcijske spektroskopije (XAS) i transmisijske rendgenske mikroskopije (TXM) kako bi se mogle utvrditi morfološke promjene na katalizatoru. Autori zaključuju kako do veće degradacije katalitičkog sloja dolazi pri konstantnom naponu nego pri naponskom cikliranju. Također, IrO₂ posjeduje veću stabilnost od Ir u OER, no zbog tendencije da IrO₂ aglomerira, ostvaruje manje aktivnih mjesta i manju aktivnu površinu od Ir black.

Tablica 2.5. 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
[44] Millet i sur. 1996	a)	10000	0,5	sobna	A)	I), II)
[45] Millet i sur. 2010	a)	800	1,8 V	40	B)	II)
[46] Gago i sur. 2018	b)		3, 3,5, 4, 4,5	80	C)	III)
[47] Yu i sur. 2020	c)	4500	1,8	80	D)	IV), V)
[48] Sun i sur. 2014	a)	7800	0,5	60	C)	II)
[49] Li i sur. 2019	d)	830	0,5	60	C)	VI)
[50] Frensch i sur. 2019	d)	500	2	60, 80, 90	B)	VI)
[51] Zhang i sur. 2013	d)	30	0,5	30, 45, 60	C), E)	II)
[52] Babic i sur. 2020	e)	300	2	60	A), B)	I)
[53] Rakousky i sur. 2017	b)	1000	1, 2	80	C), E)	II)
[54] Frensch i sur. 2019	b)	500	2, 2 V	60, 80, 90	B), C)	III)
[55] Zaccarine i sur. 2019	c)	72	2 V	80	B)	IV), V)

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 naprezanja, 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

2.3. 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 za korištenje u balansiranju energetske mreže, unutar mikrogrid sustava, te samoodrživih punionica vodika. Upravo sprega vodika sa zelenim tehnologijama omogućava energetske 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.

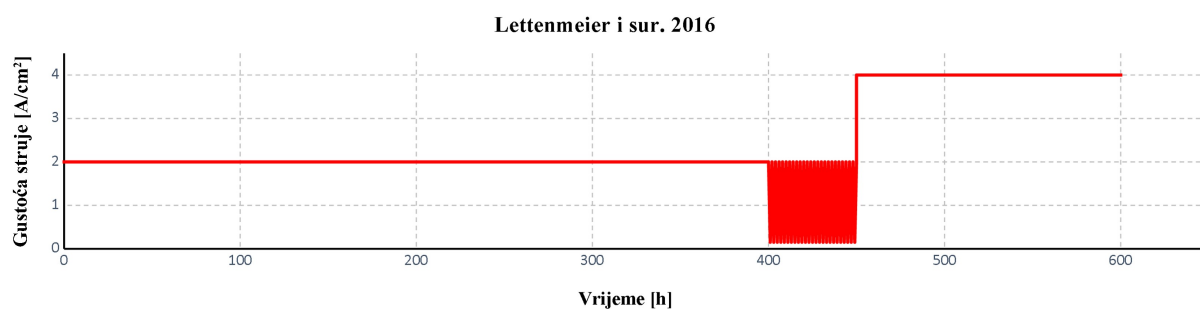
2.3.1. Protokoli za ispitivanje određenih degradacijskih procesa pri dinamičkom profilu napajanja

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 su ranija istraživanja više bila usmjerena na općeniti utjecaj promjenjivih radnih uvjeta. Recimo, Stucki i sur. [56] 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 $0,34 \text{ mA cm}^{-2}$. 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 otkrivena je 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.

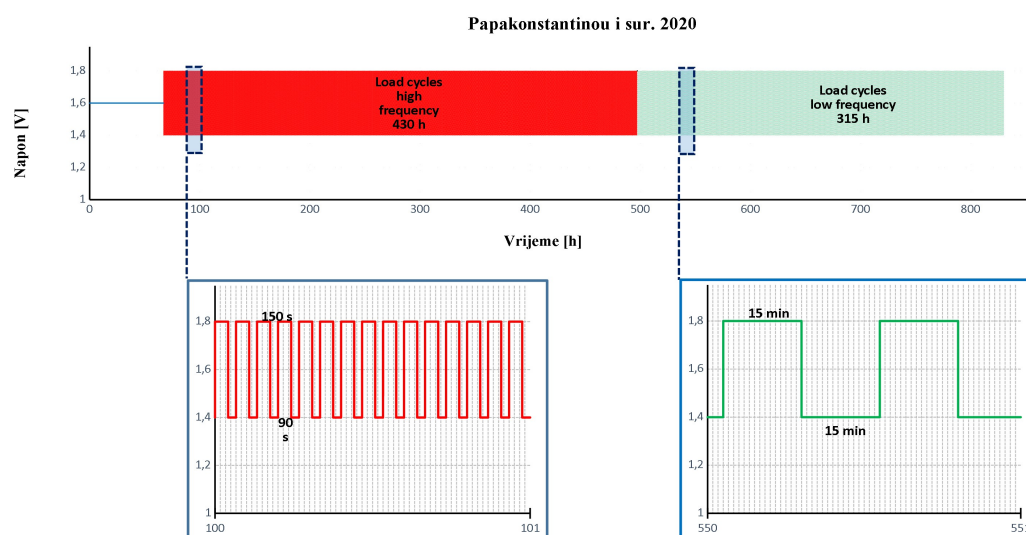
Istraživanjem korištenja PEM elektrolizatora u izoliranim energetske sustavima bavili su se Badwal i sur. [57]. U istraživanju su koristili svežnjeve i jedinične PEM elektrolizatore različitih veličina aktivne površine. Kako bi istražili utjecaj isprekidanog napajanja, dio elektrolizatora je radio kontinuirano 100 sati tjedno, nakon čega nisu radili 2 dana, dok je drugi dio radio 6 sati dnevno tijekom 5 dana u tjednu. Profil sa 6-satnom proizvodnjom simulirao je rad elektrolizatora kada je napojen izravno iz fotonaponskog modula. Degradaciju elektrolizatora autori su modelirali i s impedancijskim ekvivalentnim nadomjesnim krugom. 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 impedancijskog ekvivalentnog modela.

Utjecaj gustoće struje na performanse elektrolizatora istražili su Lettenmeier i sur. [58]. 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 aktivacije nije opisana. Protokol mjerenja degradacije izvršen je u tri koraka (slika 2.11). Prije početka degradacijskog testa napravljen je EIS za svaki od članaka pri gustoći struje od $0,25 \text{ A cm}^{-2}$ 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 $0,15 \text{ A cm}^{-2}$, 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 dugotrajni rad dovodi do deaktivacije anode.



Slika 2.11. Prikaz dinamičkog profila napajanja korištenog u radu [58]

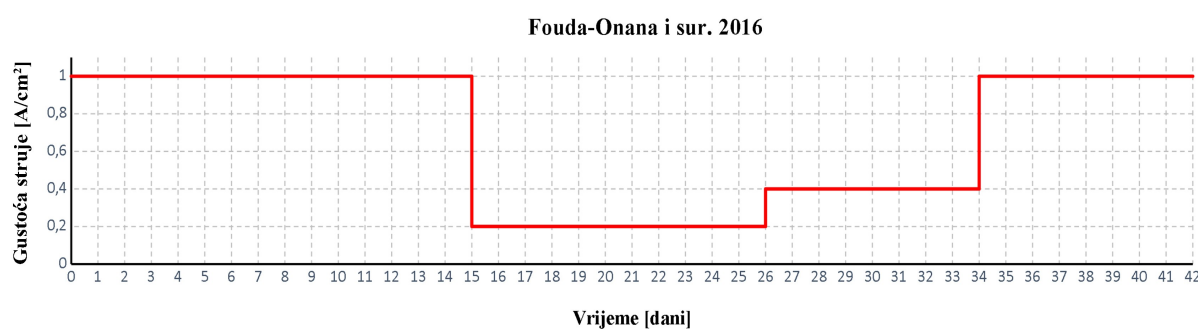
Utjecaj dinamičkog rada na performanse elektrolizatora radom u dvije radne točke istražili su i Papakonstantinou i sur. [59]. U istraživanju su koristili degradacijski protokol u trajanju od 830 sati s prekidima (slika 2.12) koji se sastoji od dva dinamička ciklusa između kojih uređaj radi pri konstantnim uvjetima na 1,8 V. U početnoj fazi uređaj uglavnom radi na 1,6 V, i to oko 67 sati (slika 2.12, plava linija), a nakon čega slijedi period od 430 sati u kojem elektrolizator radi naizmjenično 1,5 min na naponu 1,4 V, a zatim 2,5 min na naponu 1,8 V (Figure 2b, red line). U drugom dijelu dinamičkog ispitivanja, elektrolizator radi po 15 min u obje radne točke, a ova sekvenca traje 315 sati (slika 2.12, zelena linija). Između ove dvije faze dinamičkog cikliranja napona, uređaj radi pri konstantnim uvjetima oko 18 h. Autori nisu zapažili 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 2.12. Prikaz dinamičkog profila napajanja korištenog u radu [59]

Utjecajem radne točke i temperature na degradaciju elektrolizatora bavili su se Fouda-Onana i sur. [60]. Istraživanje je provedeno na dvije membrane u jediničnim člancima, od kojih je jedan radio 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 specifičnim dinamičkim profilom napajanja (slika 2.13), a uključuje 15-dnevno održavanje gustoće struje na 1 A cm⁻², zatim 11-dnevno održavanje na 0,2 A cm⁻², pa 8-dnevno održavanje na 0,4 A cm⁻², te 8-dnevno održavanje ponovo na 1 A cm⁻². Nakon svakog ciklusa u trajanju od tih 42 dana,

odnosno 1008 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.

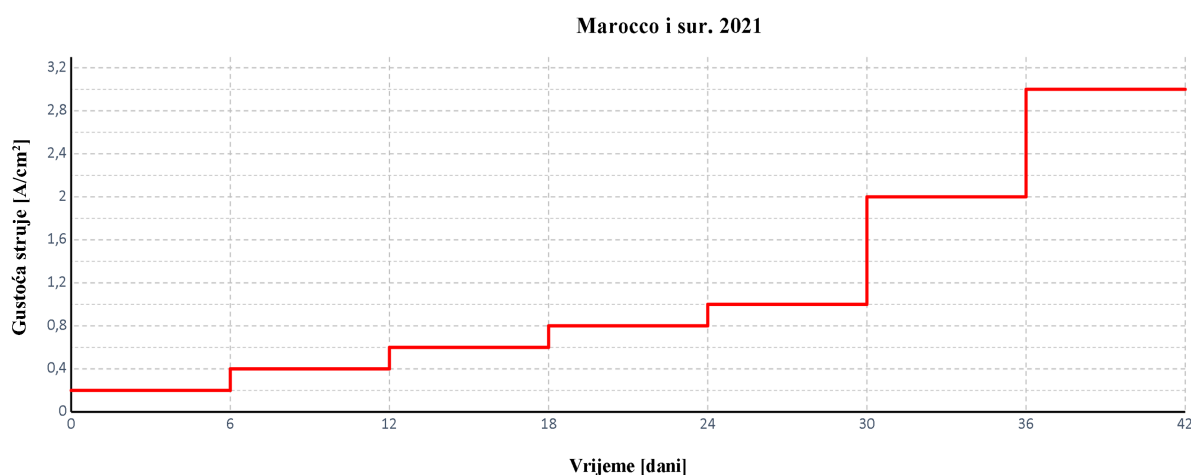


Slika 2.13. Prikaz dinamičkog profila napajanja korištenog u radu [60]

Utjecajem temperature i gustoće struje bavili su se također i Chandesris i sur. [61] i [62]. 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 više različitih radnih točaka u trajanju između 200 i 300 sati, pri čemu je mjereno napon i količina F u vodi na obje elektrode.

Slično istraživanje provode i Marocco i sur. [63]. U istraživanju provedenom na jediničnom članku i svežnju PEM elektrolizatora istražen je utjecaj radne točke i temperature na degradaciju uređaja. Procedura degradacijskog testa slična je kao i u prethodna dva rada, a autori su također kontinuirano mjerili koncentraciju F u vodi tijekom degradacijskog testa u kojem su mijenjali gustoću struje svakih 6 sati (slika 2.14). Prije početka degradacijskog testa napravljena je aktivacija MEA u trajanju od oko 2 dana. Proceduru aktivacije dijele na proces hidratacije i “break-in” procedure. Prilikom hidratacije MEA, uređaj je pritegnut na pola konač-

nog iznosa momenta, dok je uređajem cirkulirala DI voda na 40 °C pri protoku od 0,2 l/min, te je ovaj proces trajao 1 dan. Nakon hidratizacije uređaj se pritegnuo do konačnog momenta, te se mjerila polarizacija elektrolizatora u koracima od 0,1 A cm⁻² svakih 5 minuta. Mjerenje se ponavljalo na temperaturama 60 °C, 70 °C, i 80 °C, a trajalo je sve dok uređaj nije dostigao radni napon od 2 V. Nakon “break-in” procedure elektrolizator je ostavljen u otvorenom krugu (OCV) preko noći na temperaturi od 40 °C. Rezultati istraživanja potvrđuju rezultate prethodnih radova.

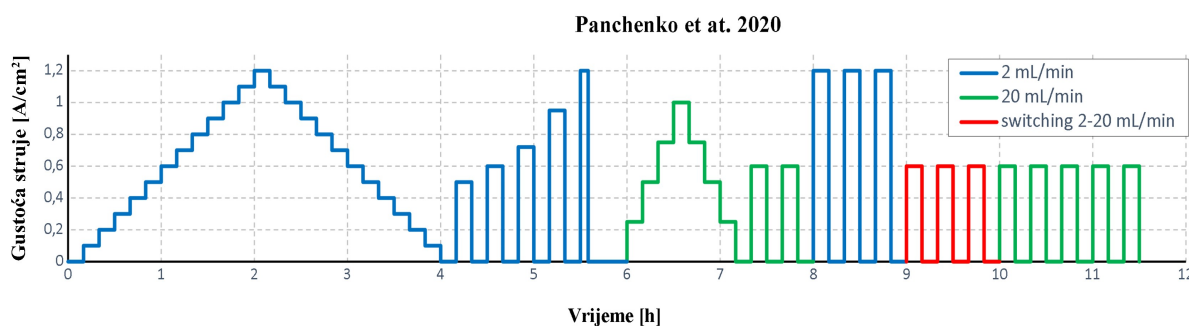


Slika 2.14. Prikaz dinamičkog profila napajanja korištenog u radu [63]

Utjecaj vode kontaminirane Fe³⁺ ionima na performanse elektrolizatora istražili su Li i sur. [64]. Istraživanje je provedeno tako da se pri kontinuiranom radu elektrolizatora u različitim radnim točkama (pri 1 i 2 A cm⁻², te 60 i 80 °C) puštao Fe³⁺ u napojnu vodu pri različitim koncentracijama. Nakon određenog perioda rada (2, 4, 6 ili 8 sati) mjerio 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 temperaturama i koncentracijama Fe³⁺.

Istraživanje degradacijskih procesa pri dinamičkom radu korištenjem sinkrotronske radiografije rade Panchenko i sur. [65]. Ova metoda omogućila im je vizualizaciju degradacijskih procesa u realnom vremenu tijekom rada uređaja, što nije moguće s tehnikama uobičajeno korištenim za ispitivanje PEM elektrolizatora. Procedura korištena pri istraživanju sastoji se od 7 koraka u trajanju od oko 12 sati, u kojima se mijenjaju i gustoća struje i protok vode, te periodi rada elektrolizatora (slika 2.15), a 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, a upravo je 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.



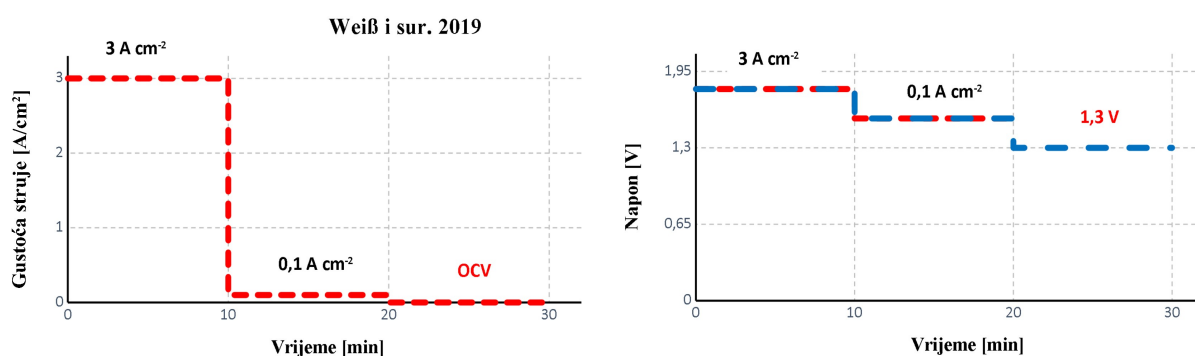
Slika 2.15. Prikaz dinamičkog profila napajanja korištenog u radu [65]

Dok se snimanjem napona prilikom degradacijskog testa može odrediti globalni pad performansi, Suermann i sur. [66] 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 dva elektrolizatora pri 60 °C, i to dok jedan radi na 4 A cm⁻², a drugi na 1 A cm⁻² s prekidima u radu, ukupnog trajanja od 350 sati. Protokol ispitivanja 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 kataliza-

tora, ali smanjenje radnog napona vraća katalizator u prvotno stanje, 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.

Spöri i sur. [67], u svrhu razvoja protokola za ubrzanu degradaciju, predlažu degradacijski protokol za ispitivanje stabilnosti OER katalizatora koji se sastoji od naponskog cikliranja između napona otvorenog kruga i $1,75 \text{ V}$ s periodom od 3 sekunde po točki, s ukupno 15000 ciklusa na $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Za usporedbu, napravljeno je i testiranje naponskim cikliranjem u istom rasponu, ali s periodom od 10 s po točki, te kontinuirano testiranje samo pri konstantnom naponu od $1,75 \text{ V}$, oba u trajanju od 24 h. Sva tri degradacijska protokola korištena su za ispitivanje katalizatora u PEM elektrolizatoru i u rotirajućoj disk elektrodi (RDE). Autori su uočili da otapanje katalizatora ovisi o naponu elektroda, te je zabilježeno veće otapanje pri cikliranju nego pri konstantnom naponu. Također, autori smatraju i kako pri konstantnom naponu u 24 h nije moguće dobiti informacije o stabilnosti katalizatora za OER.

Degradaciju koja nastaje prilikom rada elektrolizatora napojenog izravno iz obnovljivih izvora energije istražili su Weiß i sur. [68]. U svrhu istraživanja predstavili su protokol(e) kojim(a) žele simulirati isprekidano napajanje kakvo karakterizira obnovljive izvore energije (slika 2.16). Protokol počinje radom elektrolizatora na 3 A cm^{-2} tijekom 10 min, zatim 10 min radi na $0,1 \text{ A cm}^{-2}$, a nakon toga se dovodi u otvoreni krug, što čini jedan ciklus u trajanju od 30 min (slika 2.16, lijevo). Za usporedbu, autori su napravili i referentni slučaj u kojem su prve dvije radne točke identične, ali u trećem koraku napon uređaja drže na $1,3 \text{ V}$ umjesto otvorenog kruga (slika 2.16, desno). Istraživanje za profil napajanja s otvorenim krugom je pokazalo smanjenje radnog napona od 50 mV nakon prvih 10 ciklusa, dok daljnji rad (sve do 718 ciklusa) 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 2.16. Prikaz dinamičkih profila napajanja korištenih u radu [68]

Rad PEM elektrolizatora izravno napojenog sa solarnim panelima istražili su Cai i sur. [69]. Iz mjerenja napravljenih na fotonaponskom panelu tijekom 10 dana, autori su simulirali satni „sunčev“ profil napajanja kako bi mogli utvrditi utjecaj fluktuacija napajanja na degradaciju elektrolizatora. Prije samog testiranja napravljena je aktivacija MEA radom na 1 A cm⁻² u trajanju od 6 h, sve dok fluktuacije napona nisu bile manje od 2 mV unutar 3 min. Istraživanje utjecaja nestabilnog napajanja provodilo se 10 dana, i to na način da je elektrolizator radio svaki dan 10 h na 60 °C po „sunčevom“ profilu, a nakon čega su rađena elektrokemijska mjerenja, te bi se zatim elektrolizator ponovno pokrenuo i radio na 1 A cm⁻² tijekom 30 minuta. Za usporedbu, provedeno je i ispitivanje degradacije pri konstantnim radnim uvjetima, a istraživanje je pokazalo da je rad sa sunčevim profilom nakon 100 h doveo do porasta radnog napona od 40%, što je i dvostruko više nego za referentni slučaj pri konstantnoj gustoći struje. Kasnijim ispiranjem MEA u H₂SO₄ povraćen je dio izgubljenih performansi, te je degradation rate za sunčev profil iznosio 3,5 mV/h, dok je za konstantnu gustoću struje iznosio 2,05 mV/h. Autori smatraju kako je za ovu degradaciju odgovoran povremeni vrlo visoki napon koji postižu fotonaponski paneli, a koji tada dovodi do otapanja katalitičkog sloja. Također, napominju i kako je kontaminacija membrane odgovorna za pola izmjerene degradacije, te kako je kontrola kvalitete vode tijekom rada nužna.

Utjecaj profila napajanja na degradaciju elektrolizatora istražili su Rakousky i sur. [53], gdje su koristili 5 različitih profila napajanja kojima su izložili 5 identičnih članaka, dok su tijekom testa pratili napon, uz povremene elektrokemijske karakterizacije. Prva dva profila su pri konstantnim radnim uvjetima (1 i 2 A cm⁻²) u trajanju od 1009 sati, dok u preostala tri uređaji naizmjenice rade u dvije radne točke, između 2 i 1 A cm⁻² (6 sati), te između 2 A cm⁻² i otvorenom krugu u dužem (6 sati) i kraćem intervalu (10 min). Istraživanje je pokazalo da je najveća

degradacija zabilježena pri konstantnom radu na 2 A cm^{-2} , a zatim pri dinamičkom radu između 2 i 1 A cm^{-2} . Nešto niža degradacija izmjerena je pri dinamičkom radu između otvorenog kruga i 2 A cm^{-2} 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 cm^{-2} nije došlo do mjerljivog pada performansi. Objašnjenja rezultata kontinuiranih ispitivanja na tragu su ostalih radova koji su radili slična istraživanja. 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.

Analizu strukturalnih i morfoloških promjena katalitičkog sloja pri konstantnom radu, kako je već izdvojeno u prethodnom potpoglavlju, ali i pri naponskom cikliranju, napravili su Zaccarine i sur. [55]. Cikliranje je rađeno između $1,45$ i 2 V s periodom od 30 sekundi po točki, te je ukupno trajanje testa iznosilo 72 h. Autori zaključuju kako zadržavanje na 2 V ima veći efekt na degradaciju od naponskog cikliranja, no da su nastali degradacijski procesi u katalitičkom sloju identični. Korištenjem niza tehnika za karakterizaciju površine, autori zaključuju da se aglomeracijom i otapanjem čestica katalizatora formiraju šupljine zbog čega dolazi do disocijacije ionomera, što može dovesti do odvajanja određenog dijela katalitičkog sloja. Čestice IrO_2 formiraju gušće nakupine, koje formiraju manje šupljina od Ir black, zbog čega IrO_2 osim što je stabilniji katalizator za OER, također pruža i veću strukturalnu čvrstoću katalitičkom sloju.

Degradacijske procese pri korištenju PEM elektrolizatora u svrhu balansiranja energetske mreže istražili su Frensch i sur. [54]. 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 radili su naizmjenice na 2 A cm^{-2} i otvorenom krugu u jednakim vremenskim intervalima. U prvom su intervali u trajanju od 100 s, a u drugom od

10 s. Posljednji dinamički profil simulira rad elektrolizatora koji se napaja iz fotopanela sa simuliranim sunčevim profilom stvorenim iz stvarnih podataka o sunčevom zračenju, pri čemu je srednja vrijednost gustoće struje 1 A cm^{-2} s intervalima u trajanju od 60 s. Autori zaključuju kako je efikasnost uređaja viša na višim temperaturama, ali su i svi degradacijski procesi dodatno ubrzani. Iz degradacijskih protokola pri dinamičkim uvjetima rada vidljivo je da ovakav način rada ne potiče ubrzanu degradaciju, već da dolazi do poboljšanja performansi kroz smanjenje ohmskog otpora. Također, pri bržim promjenama radne točke izmjereno je i veće otpuštanje F, iako nije uočeno značajno tanjenje membrana, pa autori smatraju kako je F otpušten s katode. Inače, zanimljivo je kako i nakon 500 sati rada posljednja 2 profila napajanja postižu performanse bolje nego na početku degradacijskog testa. Recimo, praćenjem vrijednosti različitih otpora dobivenih numeričkom prilagodbom korištenog impedancijskog modela prilikom degradacijskog testa s cikliranjem s periodom od 10 s, u prvih 300 sati vidljivo je kako otpori prvo 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 i 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. Utjecaj mreškanja koje nastaje radom strujnog pretvarača na degradaciju performansi PEM elektrolizatora istražili su Parache i sur. [70]. Degradacijski test od 3000 h s prekidima napravljen je na 4 elektrolizatora, pri čemu su korištena 3 valna oblika tipična za pretvarače snage dodaju na istosmjerni napon. Prva dva valna oblika su trokutasta, s frekvencijama od 10 kHz i 1 kHz, dok je treći sinusoidalni od 300 Hz. U sva tri slučaja su korištene struje mreškanja od 2 A ($0,125 \text{ A cm}^{-2}$) s varijacijom amplitude od $\pm 10\%$. Testiranje je provedeno s prekidima za karakterizaciju elektrolizatora svakih 500 h rada, ali nakon 1 h pauze kako bi se uočile ireverzibilne promjene. Od korištenih valnih oblika, najveća degradacija performansi uređaja zabilježena je s trokutastim valnim oblikom od 10 kHz. Zanimljivo, nakon prekida rada od 5 min, zabilježeno je da radni napon bude niži za istu radnu točku, te autori smatraju kako je potrebno bolje razumjeti ovaj fenomen.

Utjecaj radnih uvjeta i odabira materijala na trajnost PEM elektrolizatora istražili su Babic i sur. [52], uz ispitivanje utjecaja kompresije članka korištenjem poroznih transportnih slojeva različite krutosti. U istraživanju provedenom na 4 članka koristili su dvije različite MEA i dva različita PTL-a. Dva članka radila su pri konstantnim, a dva pri dinamičkim radnim uvjetima. Dinamički protokoli korišteni u degradacijske svrhe bili su namijenjeni da potaknu bržu degradaciju katalitičkog sloja, zbog čega autori koriste cikluse paljenja i gašenja uređaja u jed-

nakim vremenskim intervalima od 1 minute. U prvom degradacijskom protokolu uređaj je radio naizmjenice na 1,8 V, pa na naponu otvorenog kruga, dok u drugom naizmjenice na 2,2 V, pa u otvorenom krugu. Oba protokola trajala su 300 sati i provodila su 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, jer 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. Utjecaj dinamičkog načina rada na degradacijske procese MEA istražili su Grigoriev i sur. [71], a specifično je da su koristili Pt na obje elektrode kako bi postigli viši radni napon i time ubrzali degradaciju uređaja, dok 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 u trajanju od 100 sati sastoji se od 4 perioda rada na nižim gustoćama struje, gdje su prva dva perioda rada na $0,3 \text{ A cm}^{-2}$, a druga dva na $0,5 \text{ A cm}^{-2}$. Autori ne ističu koliko točno traje koji period, ali se iz slikovnih prikaza profila vidi kako u aktivacijskom periodu uređaj radi oko 50% vremena. U degradacijskom testu, koji je slijedio nakon aktivacijskog protokola, elektrolizator radi prvo na 1 A cm^{-2} , a onda u otvorenom krugu, i taj ciklus (cca. 25 sati) 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). U 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 i 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.

Utjecaj kontaminacije na performanse uređaja pri isprekidanom radu istražili su i Grigoriev i sur. [72], [73]. U testiranju nije korišten nikakav specifični protokol, već je uređaj radio svaki dan u prosjeku 6 sati na $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, a nakon čega je ugašen. Ukupno trajanje ispitivanja je iznosilo 4000 sati i zabilježen je kontinuirani porast napona od $35,5 \text{ } \mu\text{V/h}$, dok je elektrolizator nakon testa rastavljen i analiziran. Istraživanje je pokazalo kako prilikom rada dolazi do koro-

zije 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. Nakon ispiranja MEA u H₂SO₄ povraćene su performanse uređaja, čime su pokazali kako je najveći dio degradacije zapravo reverzibilan. Istraživanje utjecaja kompresije članka na performanse i degradaciju elektrolizatora prezentirali su Borgardt i sur. [74], a proveli su ga uz pomoć razvijenog testnog stola za dinamičku kontrolu kompresije na tri različita dizajna elektrolizatora. Prvi elektrolizator je imao PTL mesh od ekspaniranog Ti s 3 sloja različite veličine pora i bipolarne ploče od nehrđajućeg čelika bez kanala za reaktante. U drugom elektrolizatoru su koristili iste komponente kao i u prvom, ali je dodan i ugljikov papir između katode i PTL-a. U posljednjem elektrolizatoru su korištene uobičajene bipolarne ploče s kanalima i homogeni Ti mesh na anodi, dok se na katodi kao PTL koristio samo ugljični papir. Utjecaj kompresije ispitan je korištenjem dva tipa testiranja. U prvom je uređaj radio na konstantnom naponu te se u različitim vremenskim intervalima mijenjao pritisak članka, dok se mjerila gustoća struje, ukupnih trajanja 75 i 120 h. U drugom su se koristili on/off ciklusi sa zadržavanjem od 1 h po točkama 0 i 2 V, dok su se u međuvremenu mjerile promjene tlaka i gustoće struje u trajanju od 75 h. Također, jedan elektrolizator su testirali s još jednom sličnom varijantom protokola, ali sa strujnim cikliranjem između 0 i 1,13 A cm⁻². 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 degradacije katalitičkog sloja, a kako bi se izbjeglo relaksiranje pritiska uređaja, autori preporučuju korištenje PTL-a s većim porama.

Usporedba svih protokola korištenih za testiranje specifičnih procesa degradacije pri dinamičnom profilu napajanja prikazana je u tablici 2.6.

Tablica 2.6. Usporedba protokola za ispitivanje određenih degradacijskih procesa pri dinamičkom profilu napajanja

	Cilj	Rad s prekidima	Raspon cikliranja [A cm ⁻²]	Period cikliranja a	Rezultat	Zapažanje
[56] Stucki i sur. 1998	a)	15000 h			A), B)	I)

		2300 h				
		100 h/tjedan s				
[57] Badwal i sur. 2006	e)	2 dana pauze, 5 dana/tjedno po 6 h/dan			A), B)	II), III)
[58] Lettenmeier i sur. 2016	b), e)	slika 2.11			B), E)	IV)
[59] Papakonstantinou i sur. 2020	b)	slika 2.12			X)	VII)
[60] Fouda-Onana i sur. 2016	b), e), f)	slika 2.13			B), C)	III), VI)
[61,62] Chandesris i sur. 2015	b)	200-300 h			B), C)	VI)
[63] Marocco i sur. 2021	b), f)	slika 2.14			B), C)	VI)
[64] Li i sur. 2019	d)	60 h			C)	VI)
[65] Panchenko i sur. 2020	b), e)	slika 2.15			B),	IV), V)
[66] Suermann i sur. 2019	b), e), g)	350 h			C)	VII)
[67] Spöri i sur.	c), g)		1,75 V – OCV	6 s		
			1,75 V – OCV	20 s	E)	VII), X)
[68] Weiß i sur. 2019	e)	slika 2.16			C)	VIII)
[69] Cai i sur. 2022	e)	10 dana po 10 h/dan	„solarni“	1 h	C)	II)
			2 – 1	12 h		
[53] Rakousky i sur. 2017	e)		2 – 0	12 h	C), E)	II), IX)
			2 – 0	20 min		
[55] Zaccarine i sur. 2022	c)		1,45 V – 2 V	60 s	B)	IV), V)
[54] Frensch i sur. 2019	b), e)		0 – 2	10, 60, 100 s	C)	IX)
[70] Parache i sur. 2022	e)	3000 h			C)	III), IX)
[52] Babic i sur. 2020	b), e), f)		1,8 V – OCV	60 s	C), F)	X)
			2,2 V – OCV	60 s		
[71] Grigoriev i sur. 2014	a), b)		1 – 0	25 h	C), E)	IV), V), VII)
[72] Grigoriev i sur. 2017	a)	4000 h	0,5	6 h/dan	C)	II)
[73] Grigoriev i sur. 2018	d)	4000 h	0,5	6 h/dan	C), E)	II)
[74] Borgardt i sur. 2019	b), h)	75 – 120 h			C)	I), IV)

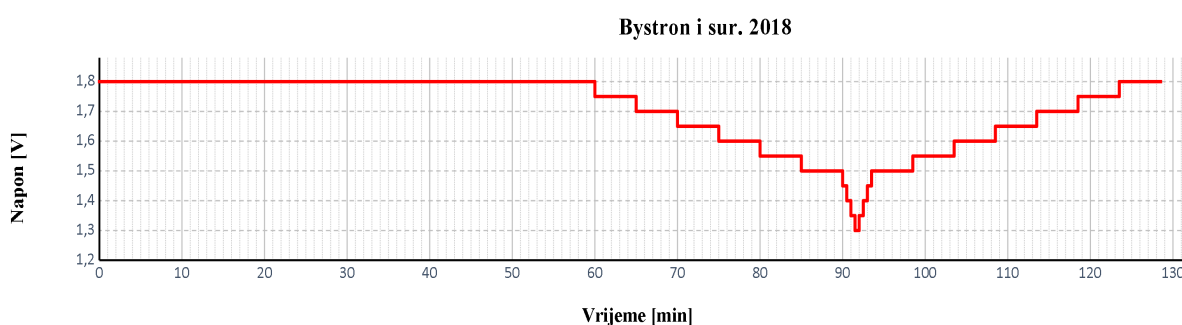
CILJ: a) karakterizacija rada uređaja, b) utjecaj radne točke, c) degradacijski procesi pri maloj količini katalizatora, d) utjecaj kontaminacije, e) utjecaj dinamičkog profila napajanja, f) utjecaj temperature, g) istraživanje u svrhu razvoja ubrzanih degradacijskih testova, h) utjecaj kompresije članka

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

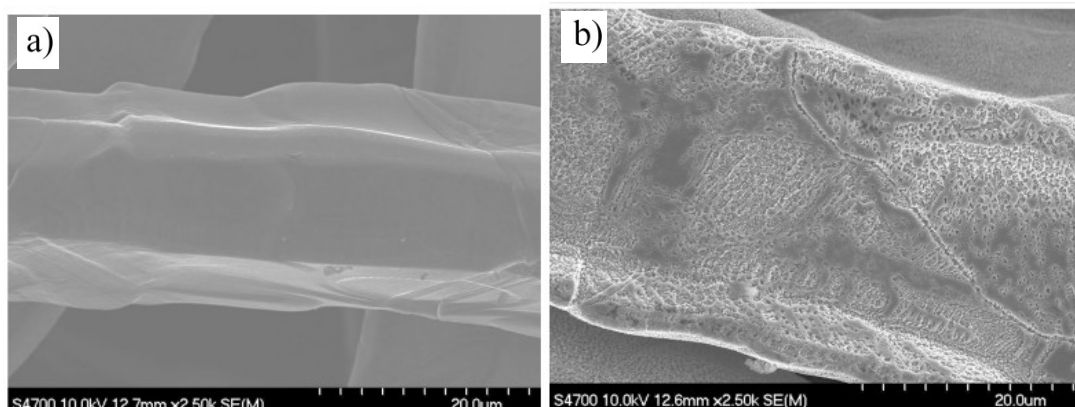
2.3.2. Protokoli za ispitivanje degradacije poroznog transportnog sloja pri dinamičkom profilu napajanja

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 istraživali su Bystron i sur. [75]. Zaštitu od pasivacije postigli su umakanjem mikroporoznog sloja u klorovodičnoj kiselini čime se na površini titana formirao sloj titanovog hidrida. Takav mikroporozni sloj su testirali dinamičkim profilom napajanja pri 60 °C u trajanju od 1 h rada na naponu od 1,8 V, nakon čega se radni napon spuštao do 1,3 V i vraćao natrag do 1,8 V, i to u koracima od 0,05 V, gdje je vrijeme zadržavanja po točki između 1,8 i 1,5 V iznosilo 5 min, a 30 s između 1,5 i 1,3 V (slika 2.17).



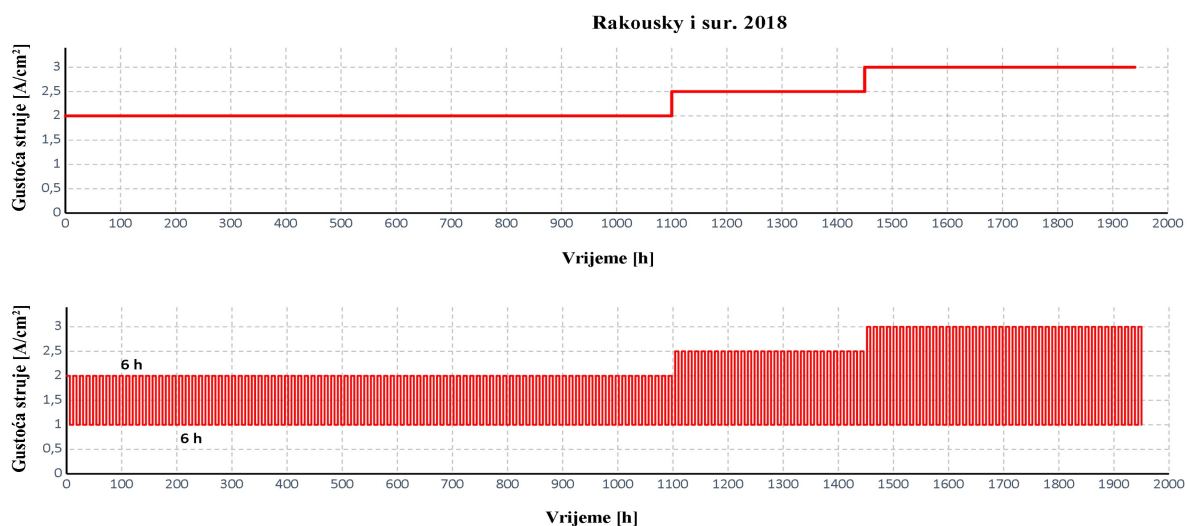
Slika 2.17. Prikaz dinamičkog profila napajanja korištenog u radu [75]

Za vrijeme trajanja testa, koje je ukupno iznosilo 108 sati, postignute su gustoće struje u rasponu od 0 do 1 A cm⁻². 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 2.18. a) SEM slike titana prije obrade i b) nakon obrade u 35%-tnom HCl-u [75]

Smanjenje inicijalne cijene PEM elektrolizatora radom na višim gustoćama struje, te pripadajućim degradacijskim procesima pri dinamičkom radu istraživali su Rakousky i sur. [76]. U istraživanju su koristili 2 identična jedinična članka PEM elektrolizatora koja izlažu degradacijskom testu u trajanju od 1940 sati na temperaturi od 80 °C. Prvi članak radio je 1,100 sati na gustoćama struje od 2 A cm⁻², zatim 350 sati na 2,5 A cm⁻² i do kraja eksperimenta (još 490 sati) na 3 A cm⁻² (slika 2.19, gornja). Drugi članak imao je sličan profil napajanja, no nakon 6 sati rada na svakoj od navedenih struja slijedio je period od 6 sati rada na 1 A cm⁻² (slika 2.19, donja).



Slika 2.19. Prikaz dinamičkih profila napajanja korištenih u radu [76]

Porozni transportni sloj korišten u elektrolizatorima zaštićen je presvlakom na bazi Pt, zbog poznatog problema pasivacije Ti u uvjetima elektrolize vode. Autori su mjerenja podijelili u

tri faze. U prvoj i drugoj fazi, pri radu na 2 A cm^{-2} , 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. 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, iz rezultata je vidljivo i kako članak koji radi s promjenom radne točke svakih 6 sati u kraćem periodu postiže stabilnost nego pri konstantnom radu u istoj točki, 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.

Dugotrajnim ispitivanjem od 1008 sati (6 tjedana) rada s prekidima (uz jedno naknadno produljenje od 65 sati rada) pri 2 A cm^{-2} i $80 \text{ }^\circ\text{C}$, Rakousky i sur. [17] istraživali su 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 istraživali su Liu i sur. [77], jer iridij kao plemeniti metal može pružiti i zaštitu od pasivacije titana. Međutim, presvučeni mikroporozni sloj testiran je samo s mjerenjem polarizacijske krivulje (od OCV do 2V), a dugotrajnije testiranje stabilnosti planirano je tek u budućem radu. Ipak, rad je zanimljiv s aspekta provođenja aktivacije, koja je ovdje detaljnije opisana. Naime, nakon dovođenja elektrolizatora na temperaturu od $80 \text{ }^\circ\text{C}$, gustoću struje od $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ održavaju 30 min, zatim je podižu na

1 A cm⁻² i održavaju dodatnih 30 min, a nakon toga održavaju napon elektrolizatora na 1,7 V sve dok promjena gustoće struje nije ispod 1% unutar sat vremena rada.

Usporedba protokola korištenih za testiranje degradacije poroznog transportnog sloja pri dinamičnom profilu napajanja prikazana je u tablici 2.7.

Tablica 2.7. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije poroznog transportnog sloja pri dinamičkom profilu napajanja

	Isprekidani rad	Dinamički profil	Temperatura [°C]
[75] Bystron i sur. 2018	108 h	slika 2.17	60
[76] Rakousky i sur. 2018	1940 h	slika 2.19	80
[17] Rakousky i sur. 2016	1008 h		80

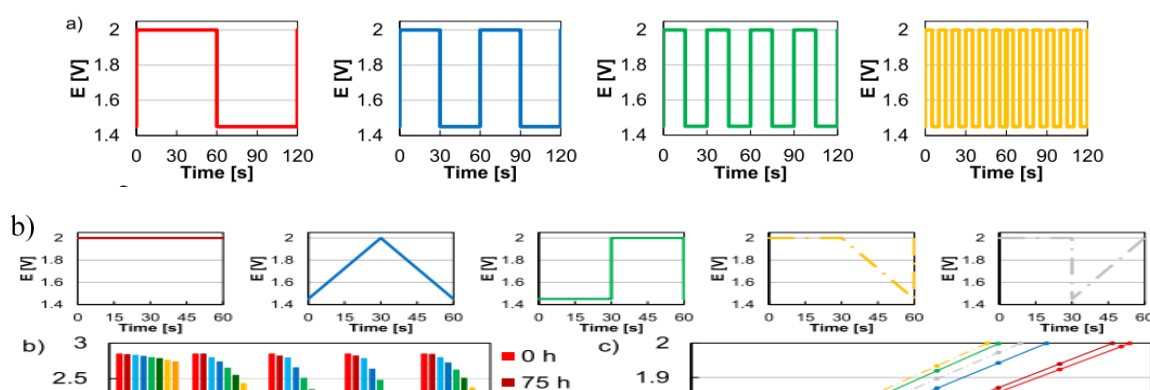
2.3.3. Protokoli za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri dinamičkom profilu napajanja

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 Rozain i sur. [78]. U svrhu istraživanja autori su izradili više identičnih MEA koje se razlikuju samo po količini katalizatora na anodi. Na svim MEA korišten je potporni katalitički sloja 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. U svrhu degradacijskog testa korištena su dva profila napajanja na jediničnim člancima elektrolizatora pri atmosferskom tlaku. Prvim 12-satnim „stepenastim“ profilom na 80 °C testirali su stabilnost koristeći „stepenasto“ povećanje i smanjenje gustoće struje za 0,2 A cm⁻², od otvorenog kruga pa do 2 A cm⁻² i natrag, uz zadržavanje na svakoj radnoj točki po 30 min. U drugom, tzv. „sunčevom“ 16-satnom profilu napajanja na 60 °C, gustoća struje se nepravilno mijenjala od otvorenog kruga pa do 1,7 A cm⁻² i natrag, ali uz stalne fluktuacije, sa srednjom vrijednosti gustoće struje od 1 A cm⁻², a s ciljem simuliranja „stvarnijih“ uvjeta rada elektrolizatora napajano iz nekog fotonaponskog

panela tijekom jednog dana. Prije degradacijskog testa napravljena je aktivacija MEA kroz 12-satno mjerenje polarizacijskih krivulja u rasponu od 0,04 do 2 A cm⁻² s korakom od 0,2 A cm⁻² svakih 10 min. Rezultati mjerenja degradacijskih testova pokazali su 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, u rezultatima se može 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.

Kratki pregled trenutnog stanja tehnologije PEM elektrolizatora i literature s fokusom na stabilnost katalizatora za reakciju evolucije kisika dan je u radu [79]. 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 pristupačniji. Kako bi se postiglo ovakvo 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. Recimo, istraživanjem nanostrukturiranog Ir i IrRu u svrhu OER anode PEM elektrolizatora bave se Thomassen i sur. [80], gdje predstavljaju modificiranu polyol metodu kojom talože Ir i IrRu na potporni sloj od SnO₂ dopiranog sa Sb. U istraživanju su koristili jedinični članak elektrolizatora koji je bio izložen degradacijskom testu i elektrokemijskom ispitivanju. Dinamički protokol korišten u istraživanju trajao je 100 sati pri 80 °C, 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 Alia i sur. [81], i to prilikom izravnog napajanja elektrolizatora s obnovljivim izvorima energije. U istraživanju su koristili različite profile napajanja s različitim naponskim oblicima i periodima, i to u granicama između 1,45 i 2 V (slika 2.20), uz varijaciju i gornje naponske vrijednosti (1,6, 1,8, 2, 2,2 i 2,5 V) za 3 različite količine Ir na anodi (0,4, 0,2 i 0,1 mg Ir/cm²). Kako bi odredili utjecaj perioda cikliranja na proces degradacije, koristili su pravokutne valne oblike različitih frekvencija (120, 60, 30 i 10 s), dok su različite valne oblike (konstantni, trokutasti, kvadratni, pilasti) s periodom od 1 minute koristili da bi ustanovili utjecaj brzine promjene napona.



Slika 2.20. a) Pravokutni valni oblici različitih frekvencija, i b) korišteni naponski profili

[81]

Da bi istražili utjecaj obnovljivih izvora energije, koristili su eksperimentalne dnevne podatke za profile vjetrova, čiji je profil isprekidan i nepredvidljiv (stohastičan), te sunca, koje karakterizira kontinuirana promjena radne točke. Iz rezultata je vidljivo da pri konstantnom naponu dolazi do najvećeg otapanja katalizatora, dok u ostalim slučajevima otopljen 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. Stoga, autori 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 tek nakon 525 sati rada. Iz provedenih dinamičkih ispitivanja autori zaključuju i kako je profil vjetrova 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.

Yu i sur. [82] su karakterizirali MEA s različitim mješavinama PbO_2 na anodi, uz provođenje testa stabilnosti. Uz modificirane MEA, autori su testirali i jednu komercijalnu membranu kao referentnu za daljnju usporedbu. Zanimljivost ovog rada je što se istraživanje stabilnosti katalizatora provelo za vrijeme generiranja vodika i ozona. U degradacijskim ispitivanjima koristili su profil napajanja s prekidima, čiji se 3-minutni ciklus sastojao od prve 2 minute u kojima elektrolizator nije radio, a zatim od 1 min u kojoj je radio na 4,5 V, dok je ukupno mjerenje trajalo tijekom 100 takvih ciklusa. Autori zaključuju kako su dodaci anodi značajno povećali stabilnost u usporedbi s komercijalnom MEA.

Utjecaj male količine katalizatora na performanse uređaja, korištenjem jediničnog članka mijenjajući količinu katalizatora (od 0,1 do 2,6 mg Ir/cm²), istražili su Rozain i sur. [83]. U ovom radu nije rađen nikakav specifični degradacijski protokol, niti cikliranje, već je rad uređaja karakteriziran u različitim radnim točkama, tzv. „stepenastim“ profilom od 0,04 do 2 A cm⁻² uz zadržavanje na svakoj točki 10 min, što bi odgovaralo nekakvom dinamičkom profilu napajanja (mjerne točke: 0,04, 0,08, 0,12, 0,16, 0,2, 0,4, 0,6, 1, 1,4, 1,8 i 2 A cm⁻²). 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 cm⁻² s korakom od 0,2 A cm⁻². Istraživanje je pokazalo kako anodni katalitički sloj nije homogen jer katalitička mjesta unutar volumena ne sudjeluju ravnomjerno u OER. Također, istraživanje je pokazalo kako napon uređaja ovisi o količini katalizatora u slučajevima kada se koristi manje od 0,5 mg Ir/cm², dok pri višim količinama ova ovisnost nestaje. Stoga, autori smatraju kako je potrebno razviti potporne katalitičke slojeve ako se želi smanjiti količinu katalizatora ispod 0,5 mg Ir/cm².

Ispitivanjem stabilnosti Ir nanočestica za OER bavili su se Alia i sur. [84], gdje mjerenja različitih svojstava i stabilnosti katalizatora vrše rotirajućom disk elektrodom, dok 16-dnevno testiranje stabilnosti provode i na jediničnom članku elektrolizatora korištenjem dinamičkog profila rada, odnosno cikliranjem napona između 1,45 V do 2 V. Zadržavanje na obje radne točke u testu stabilnosti iznosilo je 30 s, a izvršeno je 23000 ciklusa pri 80 °C. Istraživanje je pokazalo kako na nižim naponima uglavnom dolazi do aglomeracije čestica katalizatora, dok na višim naponima dominira ubrzano otapanje čestica Ir, kojem doprinosi i formiranje mjehurića plina unutar katalitičkog sloja. Inače, veću stabilnost katalizator je pokazao pri radu unutar elektrolizatora, nego u testovima na rotirajućoj disk elektrodi pri simuliranim uvjetima.

Brightman i sur. [85] razvili su novu referentnu elektrodu za elektrokemijska mjerenja PEM elektrolizatora, te su je koristili za istraživanje degradacije uređaja pri dinamičkom radu. Ova referentna elektroda omogućila je in-situ mjerenja kojima je bilo moguće pratiti odvojeno procese anode i katode. U radu su koristili dva degradacijska protokola, i u oba je elektrolizator naizmjenice radio u dvije radne točke pri pravokutnom profilu napajanja, s periodima zadržavanja u radnoj točki od 30 sekundi. U prvom protokolu kontrolirala se gustoća struje između 1 A cm^{-2} i otvorenog kruga, dok se u drugom kontrolirao napon između $0,3 \text{ V}$ i $1,75 \text{ V}$, te su se oba izvršila u 1,000 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 cikliranja.

Usporedba svih protokola korištenih za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri dinamičkom profilu napajanja prikazan je u tablici 2.8.

Tablica 2.8. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije katalitičkog sloja pri dinamičkom profilu napajanja

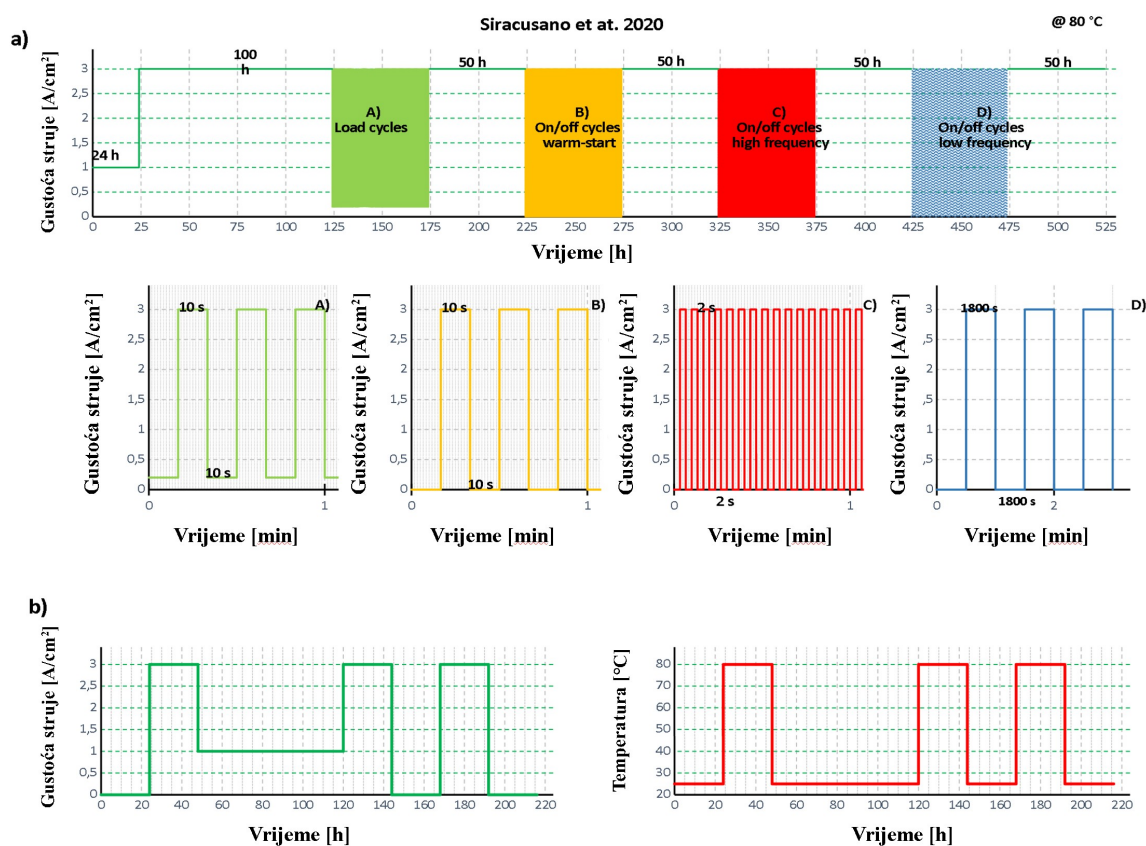
	Dinamički profil / valni oblik	Raspon cikliranja	Period cikliranja	Temperatura [°C]
[78] Rozain i sur. 2016	„stepenasti“	$0 - 2 - 0 \text{ A cm}^{-2}$	12 h	80
	„solarni“	$0 - 1,7 - 0 \text{ A cm}^{-2}$	16 h	60
[80] Thomassen i sur. 2011		$0,1 - 1 \text{ A cm}^{-2}$	600 s	80
[81] Alia i sur. 2019	trokutasti	$1,45 - 2 \text{ V}$	60 s	80
	pravokutni	$1,45 - 2 \text{ V}$	120, 60, 30,	80
	pilasti (gornji i donji)	$1,45 - 2 \text{ V}$	10 s	80
	„vjetar“ i „solarni“	$1,45 - 2,25 \text{ V}$	60 s	80
			24 h	
[82] Yu i sur. 2019		$0 - 4,5 \text{ V}$	120 s off, 60 s on	/
[83] Rozain i sur. 2016	$0,04 - 2 \text{ A cm}^{-2}$			80
[84] Alia i sur. 2016	pravokutni	$1,45 - 2 \text{ V}$	60 s	80
[85] Brightman i sur. 2015	pravokutni	$1 - 0 \text{ A cm}^{-2}$	60 s	55
	pravokutni	$1,75 - 0,3 \text{ V}$	60 s	55

2.3.4. 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 jeftiniji ionomer na bazi poly(ether–ketone) razvijen i testiran u radu Smith i sur. [86]. Uz detaljnu elektrokemijsku karakterizaciju ionomera, napravljen je i niz fizikalnih karakterizacija i test stabilnosti u trajanju od 62 sati na 60 °C. Profil napajanja korišten u testu je dinamičkog tipa, gdje je za vrijeme testa uređaj kontinuirano mijenjao radnu točku u intervalu od 2 do 0 A cm⁻² (bez zadržavanja u tim točkama), i to u 16 ciklusa koji nisu detaljnije objašnjeni. 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. S druge strane, prolazak vodika kroz membranu općenito 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 rješavanja ovog problema je u korištenju rekombinacijskih slojeva unutar tanjih membrana koji bi osiguravali nisku koncentraciju vodika na anodi. Pantò i sur. [87] 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 se poveća stabilnost anode. Trajnost modificirane MEA ispitana je u testu stabilnosti u trajanju od 3500 sati pri 80 °C s prekidima rada, pri čemu je uređaj prvih 100 sati (u stabilizacijskoj fazi) radio na 1 A cm⁻², nakon čega je radio na 4 A cm⁻² sve do kraja ispitivanja. 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 za vrijeme paljenja i gašenja uređaja. Rekombinacijski sloj pokazao se stabilnim na otapanje, ali je zabilježena njegova aglomeracija.

Istraživanje na Aquivion membrani pri dinamičkim uvjetima napajanja, uz različite radne temperature i s malom količinom katalizatora, radili su Siracusano i sur. [17], a s ciljem utvrđivanja glavnih degradacijskih procesa u ovoj membrani. U istraživanju su koristili dvije identične MEA koje su izložili na dva različita degradacijska testa, kontinuiranom dugotrajnom ispitivanju rada u konstantnim uvjetima (već objašnjeno u potpoglavlju 2.2), te specifičnom dinamičkom protokolu koji uključuje cikličke promjene radne točke tijekom 524 sata pri

80 °C (slika 2.21a) i cikličke promjene i radne točke i temperature tijekom 210 sati rada (slika 2.21b). 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 ovaj blaži rast napona autori objašnjavaju brzinom tanjenja membrane pri konstantnom radu koja kompenzira efekt topljenja katalizatora.



Slika 2.21. Prikaz protokola sa specifičnim dinamičkim profilom napajanja za ispitivanje degradacije MEA PEM elektrolizera [17]

Testiranje stabilnosti i analiza degradacijskih procesa membrane, izrađene korištenjem *reactive spray deposition* tehnologije, napravljeni su u radu Zeng i sur. [88]. Korištenjem ove tehnologije napravljena je višeslojna MEA s rekombinacijskim slojem u sredini, debljine 200 nm Pt (0.02 mg/cm²), na koji se nastavlja Nafion 211 s anodne strane i Nafion 117 s katodne strane, a na obje elektrode je korištena vrlo mala količina katalizatora (0.2 – 0.3 mg_{PGM}/cm²).

Membrana je testirana u svežnju s dvije ćelije degradacijskim testom s prekidima, ukupnog trajanja 5,000 h, na gustoći struje od 1.8 A cm^{-2} i temperaturi od $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Na kraju eksperimenta zabilježen je gubitak od 30% ukupne količine katalizatora na anodi, pa autori zaključuju kako je glavni uzročni degradacijski mehanizam otapanje Ir na anodi, čije su otopljene čestice nađene unutar membrane, a neke čak i na katodi, gdje je također došlo do otapanja aktivne površine i migracije čestica katalizatora, no u manjoj mjeri u odnosu na anodu. U konačnici, re-kombinacijski sloj se pokazao korisnim u sprječavanju vodikovog crossover-a.

Usporedba svih protokola korištenih za testiranje degradacije MEA pri dinamičkom profilu napajanja prikazana je u tablici 2.9.

Tablica 2.9. Usporedba protokola za ispitivanje degradacije MEA pri dinamičkom profilu napajanja

	Rad s prekidima	Dinamički profil	Temperatura [$^\circ\text{C}$]
[86] Smith i sur. 2013		$2 - 0 \text{ A cm}^{-2}$	60
[87] Pantò i sur. 2020	100 h na 1 A cm^{-2} 3400 h na 4 A cm^{-2}		80
[17] Siracusano i sur. 2020		slika 2.21	
[88] Zeng i sur. 2022	5000 h na $1,8 \text{ A cm}^{-2}$		50

2.4. Ubrzani degradacijski protokoli

U kategoriju ubrzanih degradacijskih protokola moglo bi se uvrstiti radove koji se bave istraživanjima izdvajanja glavnih stresora prilikom rada u svrhu standardizacije degradacijskih protokola za ispitivanje elektrolizatora, ali i one koji rade (dinamičko) ispitivanje trajnosti protokolom kojeg autori nazivaju *Accelerated Stress Test* (AST), iako to u suštini možda i nisu. Naime, prema viđenju autora, cilj AST testova je u što kraćem vremenu uzrokovati degradaciju elektrolizatora ili neke njegove komponente, te tako omogućiti brzu usporedbu stabilnosti i trajnosti, ali s njim izolirati ili odvojiti određene uzročne degradacijske mehanizme s ciljem prevencije njihova nastajanja ili barem smanjenja utjecaja u praksi. Harmonizirani europski protokol za standardizaciju mjerenja [6] predlaže dva AST s nespecifičnom namjenom, ali koji testiraju performanse cijelog uređaja. Oba protokola koriste stepenasti strujni profil s vremenskim korakom od 15 minuta, no jedan radi do 100%, a drugi do 200% dizajni-

rane snage uređaja. Ipak, veći dio radova u literaturi bavi se više općenitom analizom različitih uzročnika ubrzane degradacije elektrolizatora, ili rade pregled literature i na temelju toga tek daju svoje prijedloge za formiranje AST-a, dok ostali radovi koriste određeni degradacijski test kojeg nazivaju ubrzani, a čiji su rezultati ispitivanja već prikazani u prethodnom poglavlju, pa su ovdje iz takvih radova izdvojeni samo njihovi korišteni AST 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 tek u posljednjih nekoliko godina se detaljnije bave samim uzrocima degradacije, te metodama analize nastale degradacije pri testiranju. Recimo, istraživanje u kojem je glavni cilj utvrditi glavne uzročnike degradacije PEM elektrolizatora, a kako bi se osmislio AST, prikazali su Suermann i sur. [66]. 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 dužeg 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 i 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.

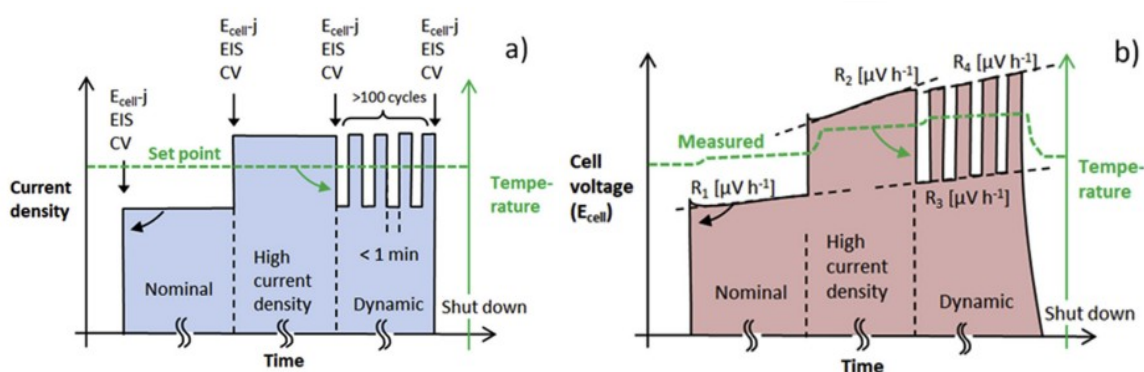
Pregledom dosadašnje literature i izdvajanjem glavnih degradacijskih procesa, a u svrhu osmišljavanja ubranog degradacijskog testa, bavili su se i Aßmann i sur. [89]. Pregledom li-

terature 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+} . 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. 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 ukoliko nastane eksplozivna mješavina vodika i kisika na nekoj od elektroda.

U literaturi se mogu naći i 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. Unutar membrane mogu migrirati i različite nečistoće, koje nastaju korozijom cijevi i ostalih komponenti popratnog sustava, a 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. Međutim, može se spriječiti korištenjem zaštitnih premaza koji stvaraju tanki film i čuvaju titan od oksidacije, a najčešće se za to 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 kojima je elektrolizator na naponu otvorenog kruga od 1,42 V dovodi do porasta napona na katodi, pa dolazi i do otapanja ugljične 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 uzročnike 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 [89] daju načelni prijedlog ubrzanog degradacijskog protokola za kojeg smatraju da se može dovesti u vezu sa

stvarnim radom elektrolizatora. U predloženom protokolu (slika 2.23) 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. Nakon svakog koraka mjeri se porast otpora uređaja, koji se izražava u obliku $\mu\text{V}/\text{h}$ za svaki od načina testiranja, a 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 2.22. a) Predloženi ubrzani degradacijski test, i b) profil pretpostavljenog napona tijekom AST, uz plan mjerenja [89]

S druge strane, protokoli namijenjeni za ubranu degradaciju PEM elektrolizatora, a koji se mogu naći u literaturi pod tim nazivom i koji su na neki način eksperimentalno verificirani, načelno su uglavnom značajno jednostavniji od AST-a predloženog u radu [89] i ne kombiniraju različite uzročnike ubrzane degradacije, a uglavnom i nisu ni definirani s ciljem izoliranja određenog mehanizma kojeg žele ubrzati. U prethodnim poglavljima ovoga pregleda su svi takvi radovi već detaljnije opisani, dok se njihovi specifični AST protokoli ovdje mogu još rekapitulirati:

- Spöri i sur. [67] predlažu ubrzani degradacijski protokol za ispitivanje stabilnosti OER katalizatora koji se sastoji od naponskog cikliranja između napona otvorenog kruga i 1,75 V s periodom od 3 sekunde po točki, s ukupno 15000 ciklusa na 80 °C.

- Weiß i sur. [68] su izdvojili period u kojem je elektrolizator na naponu otvorenog kruga kao jedan od izvora ubrzane degradacije, pa u zaključku rada predlažu AST koji koristi profil napajanja s tri točke u trajanju od 10 minuta po točki, gdje bi prva radna točka bila pri visokoj gustoći struje (3 A cm^{-2}), nakon čega bi slijedio period rada na niskoj gustoći struje ($0,1 \text{ A cm}^{-2}$), a zatim na naponu otvorenog kruga. Predloženim AST-om može se usporediti općenita stabilnost različitih elektrolizatora i nije namijenjen za testiranje neke određene komponente uređaja.
- Grigoriev i sur. [71] predlažu ubrzani degradacijski test za istraživanje degradacijskih mehanizama MEA, koji se sastoji od ciklusa rada na 1 A cm^{-2} i naponu otvorenog kruga u intervalima od oko 25 sati, pa sve do prestanka rada elektrolizatora.
- Rozain i sur. [78] predlažu 12-satni „stepenasti“ profil na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ za testiranje stabilnosti katalitičkog sloja koristeći „stepenasto“ povećanje i smanjenje gustoće struje za $0,2 \text{ A cm}^{-2}$, od otvorenog kruga pa do 2 A cm^{-2} i natrag, uz zadržavanje na svakoj radnoj točki po 30 min.
- Thomassen i sur. [80] predlažu strujno cikliranje pravokutnim valnim oblikom u rasponu od $0,1$ do 1 A cm^{-2} u intervalima od 10 minuta, ukupnog trajanja od 100 sati.
- Brightman i sur. [85] predlažu ubrzano degradiranje stabilnosti katalitičkog sloja naponskim cikliranjem pravokutnim valnim oblikom između $0,3$ i $1,75 \text{ V}$ s trajanjem ciklusa od 1 minute, a koje intenzivira otapanje katalitičkog sloja.
- Alia i sur. [90] predlažu AST s naponskim cikliranjem s periodom od 1 minute, ali u rasponu napona od $1,45$ i 2 V na $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

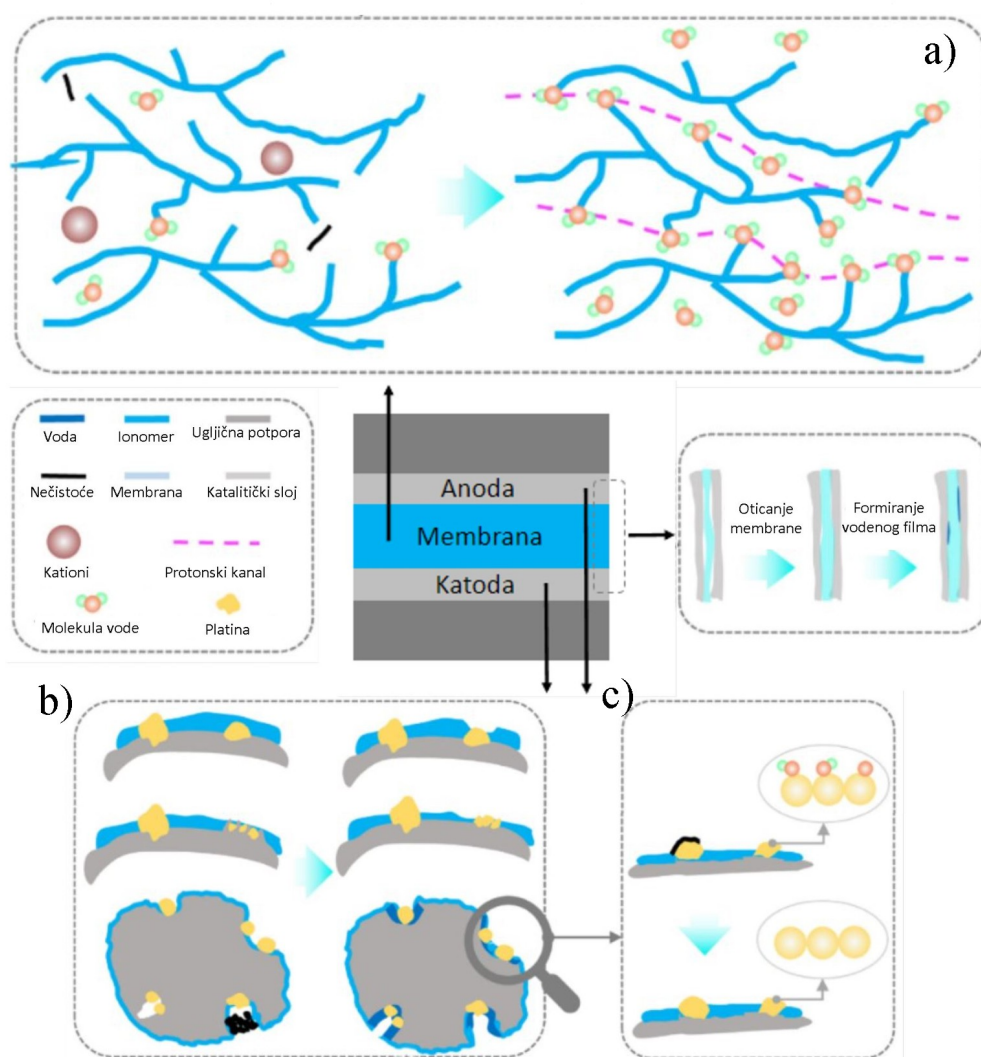
2.5. Postupak aktivacije

Načelno, aktivacija membransko-elektrodnog sklopa je postupak kojim elektrokemijski uređaj postiže potpuno funkcionalno i stabilno stanje. Karakterističan je za PEM elektrolizatore i PEM gorivne članke, a provodi se prilikom prvog korištenja nove membrane [6]. U literaturi se ovaj postupak ponekad naziva i kondicioniranjem (*engl. Conditioning*) [91], te inkubacijom (*engl. Incubation*) [14], dok se u literaturi PEM gorivnih članaka uobičajeno naziva uhodavanje (*engl. Break-in*) [15]. Gotovo sva saznanja vezana uz aktivaciju MEA relevantna za PEM elektrolizatore preuzeta su iz istraživanja na PEM gorivnim člancima, jer za sada aktivacija PEM elektrolizatora nije istraživana pa nije poznato na koji način se realizira u uvjetima rada elektrolizatora. Protokoli korišteni u svrhu aktiviranja PEM gorivnih članaka su raznoliki, a mnogi su i patentirani, što ukazuje na važnost aktivacijskog postupka.

2.5.1. Mehanizmi aktivacije MEA

Membransko-elektrodni sklop je ključna komponenta za rad PEM elektrolizatora jer ona omogućava odvijanje redukcijsko-oksidacijskih procesa i prolaz protona između elektroda. U osnovi MEA je membrana koja ima svojstvo protonske vodljivosti, dok je gotovo nepropusna za plinove i električni je izolator. Polimere s ovakvim svojstvima naziva se ionomerima, a PEM elektrolizatori najčešće koriste polimerne membrane sa sulfoniranim tetrafluoretilenom od kojih je NafionTM najpoznatiji. Elektrode PEM elektrolizatora su porozne strukture koje uglavnom koriste metale iz platinske skupine u svrhu katalize (ubrzavanja) elektrokemijskih reakcija. Najčešće su anoda i katoda nanosene izravno na membranu jer se na taj način postiže minimalan otpor transportu protona. NafionTM se sastoji od osnove koju čine deblji lanci tetrafluoretilena koji su hidrofobni, i na koje se nastavljaju manji bočni lanci koji na svojim krajevima imaju hidrofilne ionske grupe (SO^{-3}), a koje su odgovorne za mehanizam protonske vodljivosti. Ovaj ionomer karakterizira dobra mehanička čvrstoća i kemijska stabilnost, karakteristike nužne za trajnost membrane pri surovim elektrokemijskim uvjetima tijekom procesa elektrolize vode. Skupine lanaca tetrafluoretilena čine snopove, a uređenjem strukture snopova ionomer povećava kristalnost što za posljedicu ima povećanje mehaničke čvrstoće i stabilnosti membrane. Mehanizam protonske vodljivosti ionomer ostvaruje sa “skakanjem” protona po ionskim skupinama, pa je vodljivost usko vezana uz količinu vode u membrani. Pri maloj hidratiziranosti membrane, voda koja se nalazi u ionomeru ostaje vezana uz

hidrofilne ionske grupe i formiraju se prostorno odvojene vodljive domene, zbog čega je protonima potrebno više energije da bi prošli membranom, odnosno uzrokuje viši otpor membrane. Povećanjem količine vode dolazi do grupiranja vodljivih domena, tj. njihova rasta, pa ima sve više protonski vodljivih kanala, što za posljedicu ima smanjenje protonskog otpora. Takozvana ekvivalentna težina (*engl. Equivalent Weight, EW*) predstavlja omjer količine polimera sa sulfonskom kiselinom, a što je više ionskih grupa, ionomer je protonski vodljiviji, dok mu se EW smanjuje. Općenito, membransko-elektrodni sklop nakon izrade ima vrlo loše performanse, zbog čega se vrši postupak aktivacije (slika 2.23.) kojim nastaju protonski putevi unutar ionomera, dolazi do formiranja elektrokemijske aktivne površine, te čišćenja membrane i katalitičkog sloja od nečistoća nastalih u proizvodnji membransko-elektrodnog sklopa.



Slika 2.23. Aktivacijski mehanizmi membransko-elektrodnog sklopa: a) mehanizmi protonski vodljive membrane, b) mehanizmi katalitičkog sloja, c) čišćenje katalitičkog sloja

Prihvat vode u membrani, odnosno hidratacija osnovni je proces prilikom aktivacije membransko-elektrodnog sklopa. Suhi ionomer ne posjeduje svojstvo ionske vodljivosti, ali postiže je vezivanjem atoma vodika za ionske grupe tijekom hidrolize vode. Produranjem vode u ionomer dolazi do morfoloških promjena koje uvjetuju promjenu fizikalnih karakteristika membrane. Dok se u PEM gorivnim člancima tekuća voda generira lokalno u katalitičkom sloju reakcijom spajanja vodika i kisika iz kojeg onda ulazi u ionomer, membrana PEM elektrolizatora uvijek je eksponirana tekućoj vodi jer je ona reaktant na anodi. Promjena koncentracije vode u ionomeru (c_w) može se opisati Fickovim 2. zakonom difuzije:

$$\frac{dc_w}{dt} = - \nabla D_d(c_w) \nabla c_w \quad (2.1)$$

U literaturi se može naći vrijednost koeficijenta difuzije Nafiona između 10^{-8} i 10^{-6} cm²/s, mjerenog u PEM gorivnim člancima. Ovako širok raspon vrijednosti koeficijenta difuzije može se pripisati korištenju različitih mjernih tehnika, eksperimentalnih postavki, a i stanju površine membrane koja također može utjecati na vrijednost ovog koeficijenta [92]. Općenito, membrane s manjom ekvivalentnom težinom (EW) mogu upiti više vode, ali na prihvat vode u ionomer utječe i toplinska prošlost polimera, kao i metode i postupci nakon njene izrade. Kristalnost polimera, odnosno uređenje strukture lanaca polimera također imaju velik utjecaj na prihvat vode. Porastom uređenosti strukture ionomera smanjuje se mogućnost upijanja vode jer membrana gubi elastičnost pa gubi mogućnost bubrenja i mobilnosti bočnih lanaca polimera što usporava morfološke promjene MEA [93], [94].

Hidratacijom ionomera voda se prvo veže uz hidrofilne ionske skupine, a povećanjem količine vode u membrani formiraju se vodljive domene grupiranjem hidratiziranih ionskih skupina. Daljnjim povećanjem količine vode prostorno razdvojene vodljive domene se povezuju što za posljedicu ima povećanje protonske vodljivosti. Hidratizacija membrane kvantitativno se može izraziti kao udio vode u membransko-elektrodnom sklopu, odnosno omjerom količine vode s količinom ionskih grupa λ :

$$\lambda(a_w) = (\lambda_0) + \lambda_b(a_w) + \lambda_F(a_w) \quad (2.2)$$

Pri vrijednostima parametra λ između 2 i 4, mehanizam ionske vodljivosti ostvaruje se oksonijevim ionima (H_3O^+), i ovo odgovara situaciji kada u ionomeru postoje prostorno odvojene vodljive domene. Ovaj mehanizam zaslužan je za transport protona do vrijednosti

$\lambda=14$, i u ovom rasponu opisuje situaciju pri kojoj rastu i spajaju se razdvojene domene čime dolazi do smanjenja otpora ionomera. Pri vrijednosti $\lambda>14$, membransko-elektrodni sklop potpuno je hidratiziran, i pri ovim uvjetima dolazi do spajanja vodljivih domena, pa nastaju ionski putevi cijelim ionomerom. Shematski je proces prikazan na slici 2.1.a.

Maksimalna količina vode koju membrana može upiti ovisi o agregatnom stanju vode. Tijekom aktivacije MEA u PEM gorivnim člancima, voda ulazi u članak u obliku pare s vlažnim plinovima koji ulaze u reakciju te se tekuća voda generira u katalitičkom sloju kao nusprodukt elektrokemijske reakcije. Poznato je da membrana izložena vodenoj pari ima manju mogućnost upijanja vode i ovaj fenomen se u literaturi naziva Schroederov paradoks. Istraživanja [95] su pokazala da u membrani izloženoj vodenoj pari dolazi do povećanja površinske napetosti jer hidrofobni dijelovi polimera prekrivaju hidrofilne dijelove, čime je onemogućeno daljnje bubrenje membrane i prihvatanje vode. Kondenzacija vode na membrani uzrokuje poravnanje polimernih snopova okomito na površinu, čime se smanjuje površinska napetost, a što olakšava upijanje vode u ionomer. Navedeni fenomen je potvrđen korištenjem raspršenja neutronske zrake pod malim kutom (*engl. Small angle Neutron Scattering*) [96]. Mjerenja pokazuju da je vodi potrebno oko 4 minute da prođe u ionomer i potpuno navlaži membranu ako je MEA izložen tekućoj fazi, dok je MEA izloženom vodenoj pari potrebno 38 h [97].

Vodljivost i stabilnost protonski vodljive membrane uvelike ovisi o morfologiji membrane, pri čemu je orijentacija lanaca ionomera najvažnija karakteristika. Mehaničko jednoosno opterećenje u ravnini membrane može dovesti do povećanja kristalnosti membrane [98], a za posljedicu ima rast vodljivih domena [99] i formiranja protonski vodljivih kanala u smjeru opterećenja, odnosno paralelno s površinom membrane [100]. Međutim, za vodljivost membrane presudni su vodljivi kanali okomiti s obzirom na površinu, zbog čega se izbjegava jednoosno opterećenje membrane. Za stabilnu membranu s visokom protonskom vodljivošću nužna je koegzistencija uređenih i amorfni domena unutar ionomera.

Na morfologiju protonski vodljive membrane izražen utjecaj ima i temperatura jer je politetrafluoretilen termoplastični polimer sa svojstvom "pamćenja" toplinske prošlosti [101], [102]. NafionTM ima dva toplinska prijelaza pri kojima dolazi do promjene fizikalnih svojstava ionomera. Prvi, alfa prijelaz događa se u temperaturnom rasponu od 55 °C do 130 °C, a drugi prijelaz se događa iznad 240 °C. Na 100 °C događa se tzv. stakleni prijelaz polimera pri

kojem je omogućena mobilnost bočnih lanaca, dok osnova polimera ostaje stabilna. Na temperaturama iznad 240 °C dolazi do destabilizacije osnove ionomera pa dolazi i do topljenja Nafiona. Međutim, grijanjem ionomera iznad 140 °C moguće je povećati stabilnost membrane povećanjem kristalnosti polimera [103]. Istraživanja su pokazala da kuhanje membrane u vodi briše toplinsku prošlost nastalu pri izradi MEA, te da se kuhanjem smanjuje njena kristalnost zbog čega može upiti više vode [92], pa se ovaj postupak često provodi nakon izrade membrane.

Međutim, tijekom proizvodnje membrane može doći do kontaminacije ionomera nečistoćama, od kojih su metalni kationi poput Fe^{3+} , Na^+ i Ni^{2+} najčešći [104]. Nečistoće u ionomeru mogu smanjiti protonsku vodljivost blokiranjem protonski vodljivih puteva, a mogu ulaziti i u kemijske reakcije pri kojima nastaju slobodni radikali koji dovode do degradacije performansi uređaja [105], [106], jer prilikom rada uređaja pod djelovanjem napona nastaje migracija nečistoća kroz ionomer prema katalitičkim slojevima [107].

Katalitički slojevi čine elektrode PEM elektrolizatora i na njima se odvijaju reakcije evolucije vodika i kisika. Tijekom hidratacije membrane dolazi do širenja polimera i utiskivanja katalitičkih slojeva koji su nanoseni na površini MEA u mikro-porozni sloj. Aktivna katalitička mjesta nastaju na mjestu dodira triju faza (*engl. Triple Phase Boundary TPB*), a ukupna površina dodira triju faza čini ukupnu aktivnu elektrokemijsku površinu (*engl. Electrochemical Active Surface Area, ECSA*). Kako bi se ostvarila što veća ECSA i pristup svim reaktantima reakcije, elektrode su porozne strukture. Prilikom aktivacije najznačajniji procesi u katalitičkom sloju su otvaranje pora i dekontaminacija katalitičkih mjesta. Oba procesa odvijaju se spontano, hidratacijom MEA, kao i ionomera. Iz istraživanja provedenih na PEM gorivnim člancima, poznato je da se katalitičkom sloju događa promjena strukture prilikom aktivacije [31], no ne postoje slična istraživanja na elektrodama PEM elektrolizatora. Zbog sličnosti u svojstvima komponenata koje se koriste u PEM gorivnim člancima, može se pretpostaviti da se analogan proces odvija i na anodi elektrolizatora.

Tablica 2.10. Mehanizmi aktivacije membransko-elektrodnog sklopa PEM gorivnog članka s pripadajućim vremenskim skalama

	Mehanizam	Vremenska skala	utjecaj	referenca
Membrana	hidroliza	~10 min	značajan	[108]
	hidratacija	sekunde - minute	značajan	[109]
	razmicanje domena	< 200 min	umjeren	[109]
	međufazni prijelaz	15 s – 20 min	značajan	[111], [110]
	dekontaminacija ionomera	sati	umjeren/značajan	[113], [112]
Katalitički sloj	otvaranje pora	minute - sati	umjeren	[114]
	dekontaminacija	sekunde - sati	značajan	[115], [116]
	promjena strukture	sati - dani	slab	[116]

2.5.2. Pregled načelnih principa aktiviranja membransko-elektrodnog sklopa PEM gorivnih članaka

Membransko-elektrodni sklop koristi se u PEM elektrolizatorima i PEM gorivnim člancima, te je u oba uređaja potrebno izvršiti postupak aktivacije da bi MEA postigla svoj puni potencijal. U literaturi se mogu naći različiti postupci koji se koriste za PEM gorivne članke, a također su istraženi i utjecaji različitih postupaka na sami uređaj, dok za PEM elektrolizator nema sličnih istraživanja. U osnovi ova dva uređaja su funkcionalno ista, no vrše obrnute elektrokemijske procese zbog čega se uvjeti unutar uređaja značajno razlikuju. Razlika postoji i u radnim parametrima koje se može kontrolirati prilikom rada i postupka aktivacije. Ipak, u nastavku je dan kratki pregled različitih aktivacijskih postupaka za PEM gorivne članke, a koji su potencijalno relevantni i za PEM elektrolizatore.

Najzastupljeniji postupci aktivacije membransko-elektrodnog sklopa su postupci koji kontrolom radnih parametara postižu stabilne elektrokemijske uvjete. Glavni parametri ove vrste postupaka za aktivaciju PEM gorivnih članaka su radna točka uređaja (određena naponom i strujom), relativna vlažnost plinova i temperatura. Međutim, kako je voda jedini reaktant kod PEM elektrolizatora, relativna vlažnost plinova nije relevantan parametar za njegov rad, zbog čega će daljnji fokus biti na postupcima kontrole radne točke i temperature. Radna točka PEM gorivnog članka i PEM elektrolizatora može biti strujno ili naponski kontrolirana, i za oba uređaja komplementarna veličina ovisi o cjelokupnom stanju membrane i elektroda. Postupke aktivacije MEA kontrolom radne točke može se podijeliti na aktivaciju

pri konstantnim radnim uvjetima, dinamičkom promjenom radne točke, i cikliranjem radne točke. Postoje i složeniji postupci aktivacije koji koriste nekoliko koraka, ali osmišljeni su specifično za PEM gorivne članke [117], zbog čega je upitna njihova primjenjivost i potencijalna korist za PEM elektrolizatore.

Aktivacija pri konstantnoj struji često je korišten postupak zbog svoje jednostavnosti. Protokom struje kroz članak potiče se stvaranje kontinuiranih ionskih puteva čime se postiže smanjenje unutarnjih otpora membrane [10]. Jedan od nusprodukata prilikom rada PEM gorivnog članka je voda koja se generira u katalitičkom sloju. Pri konstantnoj struji, tok vode ispire nečistoće pri čemu dolazi do smanjenja transportnog otpora i poboljšanja performansi [15]. Vodeni film koji može nastati na površini membrane potiče stvaranja protonskih puteva u katalitičkom potpornom sloju i aktiviranja katalizatora [118]. U jednom primjeru, postupkom aktivacije pri konstantnoj gustoći struje od 1 A/cm^2 postignuti su stabilni radni uvjeti nakon 6 sati rada [119]. Sličan učinak na membransko-elektrodni sklop ima i aktivacija kontroliranjem napona. Za uklanjanje sloja oksida s elektroda potreban je napon viši od 0,5 V, međutim, pri strujno upravljanoj aktivaciji napon može značajno varirati, pa se bolji učinak čišćenja katalizatora može postići održavanjem upravo navedenog radnog napona. Postupak aktivacije na konstantnom naponu od 0,55 V u vremenu od 9 do 12 sati rada predlaže i Ministarstvo energetike SAD-a (*engl. Department of Energy, DOE*). U radu [120] uspoređene su aktivacije izvršene pri konstantnom naponu i struji. Performanse uređaja su se pokazale slične, ali je pri konstantnom naponu bilo potrebno manje vremena za postizanje stabilnih radnih uvjeta nego pri konstantnoj struji.

Polarizacija je elektrokemijska tehnika koja se koristi za dijagnostiku PEM gorivnih članaka, ali se može koristiti i kao aktivacijski postupak. Polarizacijska krivulja nastaje mjerenjem napona dok se sekvencijalno u jednakim vremenskim intervalima strujno upravljano mijenja radna točka. Na ovaj način uređaj radi u vrlo širokom području radnih točaka. Ponavljanje polarizacijskih mjerenja dok se ne postignu stabilni radni uvjeti predloženo je kao aktivacijski postupak u radu [121]. Aktivacija postepenom promjenom gustoće struje s $0,4 \text{ A/cm}^2$ na 3 A/cm^2 , s vremenskim korakom od 5 minuta, napravljena je u radu [122], a primjenom ovog postupka stabilni radni uvjeti postignuti su nakon četvrtog ciklusa, za što je bilo potrebno 18 sati.

Cikliranje radne točke je također često korišten aktivacijski postupak kod PEM gorivnih

članaka, te se uglavnom provodi kontrolom napona. Među korištenim postupcima može se naći širok raspon napona i vremenskih perioda, ali se općenito pokazalo da se cikliranjem radne točke najbrže postižu stabilni radni uvjeti. U radu [123] predložen je aktivacijski postupak cikliranjem napona između 0 i 1 V, brzinom od 0,01 V/s, a kojeg se ponavlja 2 puta. Nešto drukčiji postupak aktivacije predlaže proizvođač protonski vodljivih membrana GoreTM. Njihov postupak se sastoji od cikliranja između 0,6 V, 0,3 V i otvorenog kruga, s vremenskim korakom od 30 do 90 sekundi, a postupak se provodi sve dok ima poboljšanja performansi [124].

Kratki spoj PEM gorivog članka nastaje povezivanjem anode i katode, a tijekom kratkog spoja jako opada otpor zbog čega nastaje puls visoke struje. Ovaj postupak iskorišten je u [119] u svrhu aktivacije membransko-elektrodnog sklopa, a stabilni radni uvjeti su postignuti nakon 5 minuta, dok su u radu [125] stabilni uvjeti postignuti nakon 30 minuta korištenja kratkog spoja. Smatra se da je mehanizam iza ovog aktivacijskog postupka uklanjanje oksida s površine platine [126], a utvrđeno je i da trajanje kratkog spoja ima najveći utjecaj na sami aktivacijski proces.

Često se tijekom aktivacije temperatura održava konstantnom, ali u nekim radovima su predloženi ciklusi viših i nižih temperatura u svrhu postizanja bržeg kondicioniranja membrane. U radu [127] aktivacija PEM gorivnog članka napravljena je cikliranjem napona i temperature. U vremenskom koraku od 40 min po ciklusu, članak je s 50 °C zagrijan na 65 °C, te je pri 50 °C napon bio 0,8 V, a 0,6 V na 65 °C, dok je članak napojen vlažnim plinovima na 65 °C. Ovim postupkom postignuti su stabilni radni uvjeti nakon 1 sat, a objašnjenje koje daju autori rada je da se snižavanjem temperature kondenzira više vode i da se na taj način brže hidratizira membrana. Sličan, ali nešto izmijenjen postupak predložila je i kompanija 3 M [128].

Kombiniranje jednostavnih procedura u jednom složenijem aktivacijskom postupku također se može naći u literaturi. Na primjer, Vijeće za gorivne članke SAD-a (*engl. United States of America Fuel Cells Council, USFCC*) predlaže postupak za aktivaciju jediničnih članaka na 80 °C, gdje se u prvom koraku, koji traje 60 minuta, napon održava na 0,6 V, zatim u drugom koraku se 9 puta ponavlja ciklus izmjeničnog rada na 0,7 V i 0,5 V s periodom od 20 minuta po točki, a u posljednjem koraku članak rad na konstantnoj struji od 10 A tijekom 720 minuta [117]. Standardizirani EU aktivacijski protokol sastoji se također od tri koraka [122], ukupnog

trajanja oko 11 sati. U prvom koraku, koji traje 6 sati, povećava se gustoća struje do $0,8 \text{ A/cm}^2$ u koracima od $0,1 \text{ A/cm}^2$, dok se za to vrijeme napon održava ispod $0,4 \text{ V}$. U drugom koraku smanjuje se vlažnost plinova na $50\% \text{ RH}$, dok se gustoća struje povećava na 1 A/cm^2 , a članak radi pri ovim uvjetima 2 sata. U trećem koraku radi se naponsko cikliranje između $0,75$ i $0,45 \text{ V}$, nakon kojeg se članak stabilizira 30 min na $0,45 \text{ V}$. Posljednji korak se ponavlja sve dok varijacija gustoće struje nije manja od 5 mA na 1 A/cm^2 .

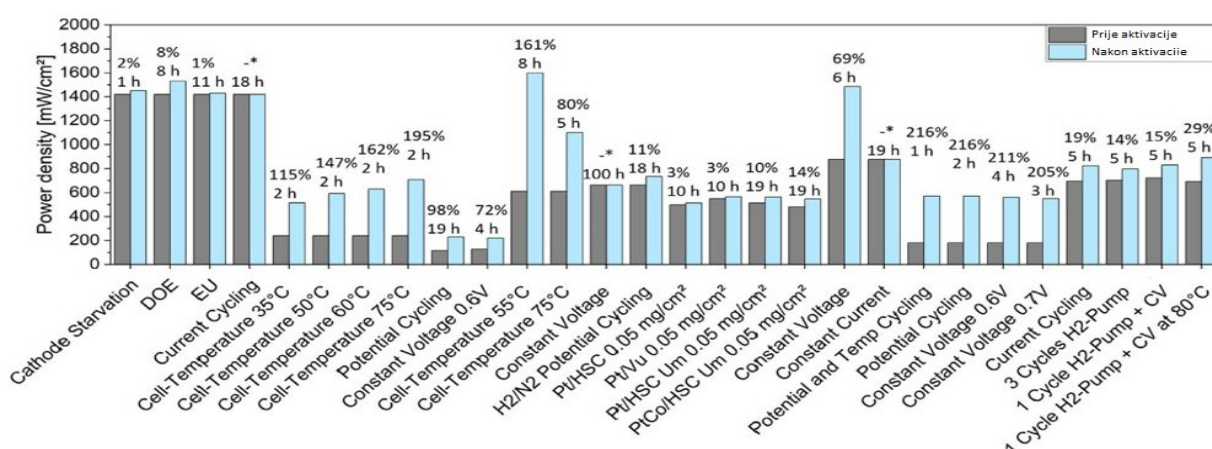
U tablici 2.11 sumarno su prikazani različiti često korišteni postupci u literaturi za aktivaciju membransko-elektrodnog sklopa PEM gorivnog članka s pripadajućim vremenskim trajanjima zabilježenim u istraživanjima. Od svih navedenih postupaka, za PEM elektrolizator je jedino praktično koristiti postupke koji kontroliranjem radnih uvjeta postižu aktivaciju uređaja. Na primjer, pumpanje vodika s anode na katodu praktično je i sigurno za PEM gorivne članke, a štedi se i na potrošnji vodika. Međutim, ovaj postupak nije praktičan, a definitivno nije siguran za primjenu kod elektrolizatora jer u slučaju zaostalog vodika na anodi može doći do njegovog spajanja s kisikom i potencijalnog nastanka eksplozivne smjese tijekom njegovog normalnog rada. S druge strane, postupak uklanjanja ugljikovog monoksida s površine platine može relativno brzo aktivirati PEM gorivni članak, no nije poznato kakav bi učinak ovaj postupak imao na elektrode PEM elektrolizatora.

Tablica 2.11. Aktivacijski postupci korišteni za PEM gorivne članke

Postupak	Opis	Trajanje	reference
Radni uvjeti	viša temperatura i tlak	2 – 19 h	[130], [132], [131]
	snižavanje radne temperature	1 - 2 h	[127], [133]
	konstantni radni uvjeti	6 h	[119]
	cikliranje radne točke	3 h	[124]
Pumpanje vodika	ispuhivanje katode dušikom	1 min – 3 h	[122], [134]
	voda na katodi	4 h	[135]
Uklanjanje CO	adsorpcija CO s elektroda	2 h	[14]
Ispiranje elektroda	H ₂ (anoda) / N ₂ (katoda)	1 h	[136]
	N ₂ (anoda/katoda)	30 min	[129]

Na slici 2.24 prikazane su gustoće snage PEM gorivog članka prije i nakon korištenja različitih aktivacijskih postupaka u literaturi. Vidljivo je da velika većina postupaka postiže stabilne radne uvjete unutar 12 sati, a oko polovice unutar 6 sati trajanja postupka. Zanimljivo je primijetiti da postoji širok raspon poboljšanja performansi nakon aktivacijskog postupka, te da su najveća poboljšanja izmjerena kod membrana koje su inicijalno pokazale relativno niske

gustoće struje. Također, može se vidjeti i da je postignuta gustoća snage nakon postupka aktivacije nekoliko puta manja nego za membrane s inicijalno višim performansama.



Slika 2.24. Usporedba gustoće snage prije i nakon aktivacije membransko-elektrodnog sklopa za različite postupke aktivacije, preuzeto iz [10]

2.5.3. Protokoli aktivacija membransko-elektrodnog sklopa PEM elektrolizatora

Na području PEM elektrolizatora postoji samo jedan rad koji istražuje učinak aktivacije na performanse uređaja [91]. U ovom radu korišten je modificirani PEM elektrolizator s transparentnim pločama i rupičastim mikro-poroznim slojem da bi se uz elektrokemijska mjerenja moglo vizualno pratiti promjene koje nastaju aktivacijom uređaja. Potrebno je naglasiti da sama procedura aktivacije nije navedena u radu, a za razliku od većine radova, u ovom nije korištena membrana s nanesenim katalitičkim slojem, već je katalitički sloj nanesen na mikro-porozni sloj. Aktivacija PEM elektrolizatora postigla je povećanje efikasnosti od 9,15% na 0,4 A/cm², što autori objašnjavaju smanjenjem aktivacijskih i ohmskih gubitaka. Visoko frekventni presjek realne osi u Nyquistovom dijagramu dobiven mjerenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), a koji odgovara otporu membrane nakon aktivacije, smanjen je za 18,8 mΩ cm², dok se Tafelova krivulja smanjila s 76,3 na 52,2 mV/dec, što ukazuje na bolju kinetiku elektroda i povećanje aktivnosti katalizatora. Numeričkim prilagođavanjem nadomjesne sheme elektrolizatora dobiveno je povećanje dvoslojne kapacitivnosti od 16 puta, dok je otpor prijenosu naboja pao na pola vrijednosti one početne prije kondicioniranja. Promjenom ovih dviju veličina nastala je promjena u frekvenzijskom spektru EIS krivulje, te autori smatraju da bi se upravo ta promjena u spektru mogla koristiti kao indikator kraja kondicioniranja za PEM elektrolizatore s elektrodama nanesenim na mikro-porozni sloj. Korištenjem kamere koja ima mogućnost snimanja jako

velikog broja slika u sekundi pokazano je da se broj mjehura po pori povećao s 14 na 29 na naponu od 1,6 V, što ukazuje na povećanje broja aktivnih mjesta. Nakon kondicioniranja, autori su izmjerili i smanjenje prosječnog promjera mjehura pri kojem dolazi do njegovog odvajanja od katalitičkog mjesta s 35 na 25 μm , što ukazuje na promjenu hidrofilnosti površine i oksidaciju anodnog mikro-poroznog sloja. Zaključak rada je da postupak aktivacije potiče stvaranje reakcijskih mjesta i djelomičnu oksidaciju anodnog katalitičkog sloja, te da oba mehanizma uzrokuju smanjenje aktivacijskih gubitaka.

U pregledu literature, vezane uz protokole korištene za ispitivanje degradacije PEM elektrolizatora, u velikom broju radova aktivacijski postupak uopće nije spomenut [28], [36], [42], [76], dok je u dijelu radova spomenut, no iz rezultata mjerenja nije jasno da li je postupak dovršen prije početka testiranja, jer tijekom degradacijskog ispitivanja uređaj pokazuje poboljšanja performansi [54], [83]. Degradacijska ispitivanja namijenjena su utvrđivanju trajnosti komponenti ili cjelokupnog uređaja, pa ne dovršavanje aktivacijskog postupka u biti može unositi grešku u rezultate ispitivanja. Još veću grešku u mjerenjima se postiže ukoliko prije ispitivanja nije proveden nikakav postupak aktivacije jer će se ona spontano odvijati tijekom samog testiranja. Kada aktivacijski postupak nije dovršen, membransko-elektrodni sklop nije postigao svoje maksimalne performanse pa tijekom degradacijskih ispitivanja može doći do poboljšanja performansi uređaja kroz povećanje gustoće struje pri istom naponu ili smanjenja radnog napona pri istoj gustoći struje. U nekim radovima poboljšanje performansi traje nekoliko sati, nakon kojeg slijedi očekivani pad, dok u drugim radovima poboljšanje radne karakteristike traje i nekoliko stotina sati. Najekstremniji primjer je rad [54] u kojem su usporedno rađena ispitivanja sa sedam različitih profila napajanja, a u kojem je postupak s cikliranjem radne točke od 10 s imao bolje performanse na kraju 500-satnog degradacijskog testa nego na početku.

Iz pregleda radova koji su ispitivali degradaciju PEM elektrolizatora može se izdvojiti nekoliko radova u kojima je izvršen, a očito i dovršen aktivacijski postupak. Svi takvi aktivacijski postupci koriste se kontrolom radnih parametara da bi postigli stabilne radne uvjete. U radu [83] korišten je postupak dinamičke promjene radne točke u svrhu aktivacije PEM elektrolizatora. Postupak traje 12 sati u kojima se četiri puta ponavlja polarizacijsko mjerenje u rasponu od 0,4 do 2 A/cm^2 s korakom od 0,2 A/cm^2 . U radu [63] autori se koriste postupkom koji traje 2 dana, a dijele ga na proces „hidratacije” i “break-in”. Specifičnost ovog postupka je da se membransko-elektrodni sklop prvi dan postupka prilikom hidratacije

priteže na pola konačnog momenta pri čemu na obje elektrode cirkulira voda s 0,2 l/min na 40 °C. Drugi dan se članak priteže do konačnog momenta, uz polarizacijska mjerenja na 60, 70 i 80 °C s korakom od 0,1 A/cm² svakih 5 minuta, a postupak se ponavlja sve dok radni napon ne dostigne 2 V. Nakon završetka “break-in” postupka članak se ostavlja preko noći u otvorenom krugu, dok elektrodama cirkulira voda na 40 °C.

U radu [71] autori se koriste isprekidanim radom uređaja na nižim gustoćama struje u svrhu kondicioniranja elektrolizatora. Postupak je izvršen u periodu od 100 sati u kojem elektrolizator radi nešto kraće od pola vremena. U prva dva perioda rada gustoća struje je 0,3 A/cm², a u druga dva 0,5 A/cm². Postupak aktivacije koji kombinira kontrolu napona i struje korišten je u radu [77]. U prvom koraku elektrolizator se zagrijava na 80 °C, pri čemu na obje elektrode protječe voda. Nakon što je postignuta radna temperatura, elektrolizator radi 30 minuta na 0,2 A/cm², pa 30 minuta na 1 A/cm². U posljednjem koraku elektrolizator radi na 1,7 V, a aktivacijski postupak se završava kada varijacija gustoće struje padne na manje od 1%/h. U nekoliko radova autori napominju da je izvršen aktivacijski postupak prije degradacijskih testiranja iako nije opisan, a trajanja aktivacijskih postupaka su 300 sati [12], 16 sati [14] i 8 sati [28].

U radu [54] autori su istraživali utjecaj različitih profila napajanja na degradaciju PEM elektrolizatora, a prije ispitivanja je na svim uređajima izvršen aktivacijski postupak u kojem se provodilo strujno cikliranje u različitim radnim točkama i pri različitim frekvencijama, a nakon čega je elektrolizator radio pri konstantnim radnim uvjetima. Aktivacijska sekvenca traje 40 minuta i ponavlja se ukupno 60 sati. Zanimljivost ovog rada je da se za dva profila napajanja, koja su uključivala strujno cikliranje s periodom do minute, postižu bolje performanse na kraju degradacijskog testa, dok pri konstantnim radnim uvjetima dolazi do kontinuiranog pada performansi, što je i očekivano za degradacijska ispitivanja. Autori u radu napominju da je degradacijski protokol jako sličan aktivacijskom postupku, te da je to vjerojatan razlog daljnjeg poboljšanja performansi. Ovaj rezultat bi mogao značiti da, iako je proveden, postupak aktivacije nije dovršen ni nakon 60 sati (iako iz rezultata ispitivanja pri konstantnim radnim uvjetima izgleda kao da je dovršen). U radu [78] autori se koriste polarizacijskim mjerenjima da bi aktivirali PEM elektrolizator. Kroz period od 12 sati napravljeno je mjerenje u rasponu od 0,04 do 2 A/cm² s korakom od 0,2 A/cm² u trajanju od 10 minuta. Iz rezultata degradacijskog mjerenja vidljivo je da su najbolje performanse postignute nakon 20-ak sati ispitivanja nakon čega slijedi pad performansi.

3. HIPOTEZA

1. Moguće je pratiti proces aktivacije membransko-elektrodnog sklopa PEM elektrolizatora primjenom jedne ili više elektrokemijskih dijagnostičkih metoda prilikom uobičajenog rada elektrolizatora.
2. Moguće je definirati aktivacijski postupak PEM elektrolizatora kojim će se postići stabilni radni uvjeti i performanse u prihvatljivom vremenskom trajanju s aspekta praktične primjene.

4. OPIS I METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

4.1. Ciljevi istraživanja

Smisao istraživanja je odrediti utjecaj radnih parametara na proces aktivacije membransko-elektrodnog sklopa PEM elektrolizatora i vrijeme koje je potrebno da se aktivacija izvrši, a sve u svrhu definiranja praktičnog aktivacijskog postupka kojim bi se postigli stabilni radni uvjeti u što kraćem vremenu. Radni parametri PEM elektrolizatora uključuju radnu točku, profil napajanja, temperaturu i katodni pretlak vodika. Budući da za sada još nema istraživanja u području aktivacije PEM elektrolizatora, a na temelju dostupnih informacija iz literature u širem smislu, fokus ovog istraživanja sveden je na određivanje utjecaja radnog profila i temperature, dok su sva testiranja napravljena pri konstantnom katodnom pretlaku od 0,5 bar. Iz temeljnih istraživanja napravljenih na ionomeru, katalizatorima i membransko-elektrodnim sklopovima, te istraživanja na PEM gorivnim člancima, načelno su poznati procesi koji se realiziraju tijekom postupka aktivacije, no potpuno je nepoznato na koji način se procesi realiziraju unutar PEM elektrolizatora. Međutim, poznato je da tijekom aktivacije dolazi do niza strukturnih i morfoloških promjena ionomera i katalitičkog sloja, a koje je moguće pratiti lokalno *ex-situ* tehnikama poput transmisivskog elektronskog mikroskopa (TEM,) skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), ili difrakcijom *x*-zraka (XRD). Nedostatak ovih tehnika je nemogućnost primjene tijekom samog rada uređaja, već je potrebno rastaviti uređaj da bi se moglo provesti mjerenje, pa nije moguće nastaviti testiranje istog membransko-elektrodnog sklopa i kontinuirano pratiti daljnje promjene. Promjene koje nastaju tijekom aktivacijskog postupka za posljedicu općenito imaju poboljšanje radnih performansi uređaja, a koje se manifestiraju kroz promjene makroskopskih veličina, tj. radnog napona i struje. Makroskopske promjene moguće je mjeriti elektrokemijskim tehnikama u *in-situ* uvjetima tijekom rada uređaja, što načelno omogućava kontinuirano praćenje postupka aktivacije. Proces rasta vodljivih domena unutar ionomera za posljedicu ima smanjenje otpora membrane, a koji se može mjeriti npr. korištenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Rast i promjena elektrokemijske aktivne površine anode može se odrediti npr. mjerenjem cikličke voltometrije. Oba procesa doprinose povećanju performansi

elektrolizatora, a mogu se okarakterizirati i mjerenjem polarizacijske krivulje. U ovom istraživanju korišteni su različiti (i relativno jednostavni) profili napajanja, pri različitim temperaturama tijekom prvog korištenja membransko-elektrodnog sklopa, a njihov utjecaj na aktivaciju PEM elektrolizatora je praćen periodičkim elektrokemijskim mjerenjima.

4.1.1. Provođenje prve faze istraživanja

Na početku eksperimentalnog istraživanja nisu bile poznate početne (inicijalne) karakteristike uređaja i dinamika elektrokemijskih parametara elektrolizatora tijekom aktivacije, pa je istraživanje u prvoj fazi oblikovano na temelju dostupnih informacija, a s namjerom ispitivanja postavljenih hipoteza. S obzirom da je za svako testiranje učinka aktivacijskog postupka potrebno koristiti novi i nekoristeni membransko-elektrodni sklop, a njihova cijena je relativno visoka i nisu lako dostupni na tržištu, od početka istraživanja je ideja bila koristiti što različitije aktivacijske postupke da bi se utjecaj radnih parametara mogao jasnije vidjeti prilikom usporedbe rezultata na što manjem broju provedenih eksperimentalnih postupaka.

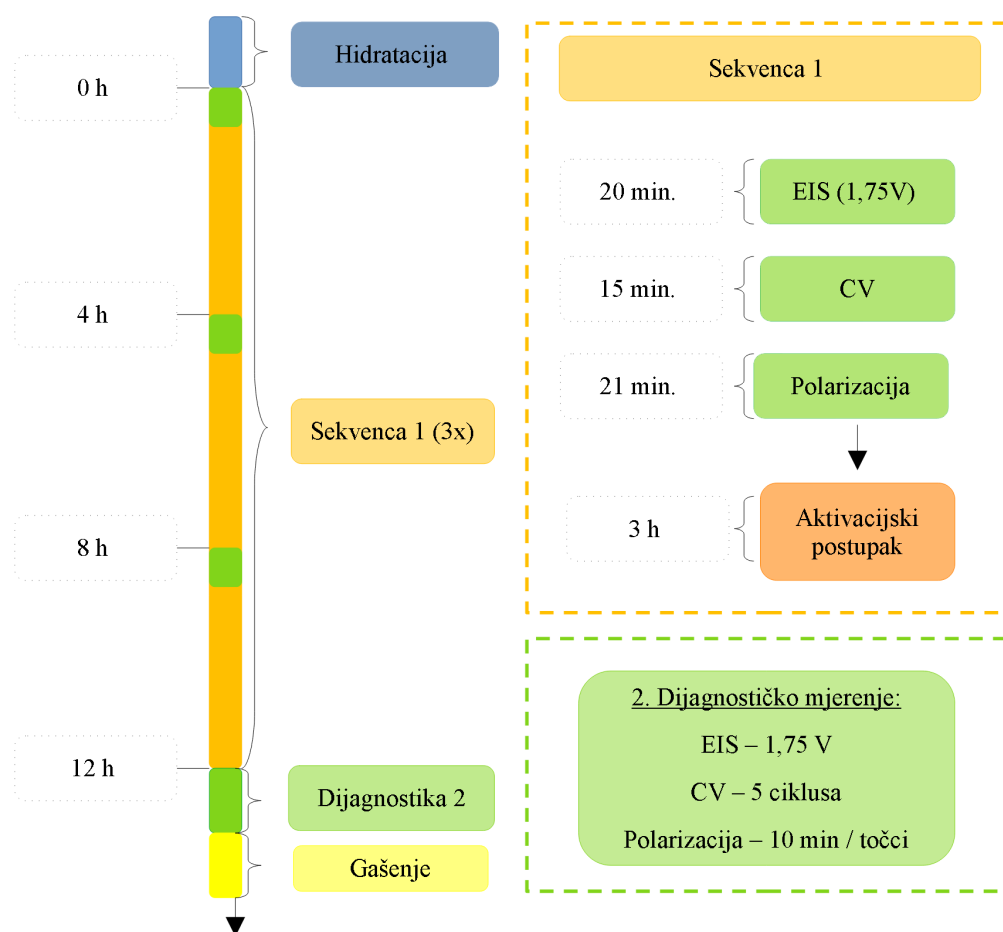
Inicijalno su, kao dva ekstremna slučaja profila napajanja uređaja, izdvojeni kontinuirani rad u jednoj radnoj točki i rad pri cikliranju (izmjenjivanju) između dvije radne točke. Uobičajeno se rad elektrolizatora kontrolira galvanostatski, pa se radna točka izražava gustoćom struje. Stoga, ovdje su inicijalno određene vrijednosti od $0,2 \text{ A/cm}^2$ i $1,5 \text{ A/cm}^2$ kao referentne radne točke pri kontinuiranom radu. Parametri pri cikliranju radne točke su frekvencija promjene radne točke ili period zadržavanja u točki i raspon vrijednosti cikliranja, odnosno gornja i donja radna točka. U literaturi se može naći različite raspone radnih točki i frekvencija pri cikliranju radne točke PEM elektrolizatora, a ovdje su inicijalno definirane granične radne točke od 0 A/cm^2 i $1,5 \text{ A/cm}^2$, s vremenom zadržavanja u radnoj točki od 10 s i 100 s. Uobičajeno temperaturno radno područje PEM elektrolizatora je između $60 \text{ }^\circ\text{C}$ i $90 \text{ }^\circ\text{C}$, no zbog preporuke proizvođača elektrolizatora korištenog u istraživanju, gornja granica rada ograničena je na $75 \text{ }^\circ\text{C}$, pa su u početnoj fazi određene radne temperature od $30 \text{ }^\circ\text{C}$ i $75 \text{ }^\circ\text{C}$. U tablici 4.1 su prikazani aktivacijski postupci inicijalne faze istraživanja dobiveni kombiniranjem navedenih radnih parametara.

Tablica 4.1. Inicijalno zamišljeni aktivacijski postupci I. faze istraživanja

	Profil napajanja	Radna točka	Temperatura [°C]
Postupak A	Konstantni	0,2 A/cm ²	30
Postupak B	Konstantni	1,5 A/cm ²	30
Postupak C	Konstantni	1,5 A/cm ²	75
Postupak D	Cikliranje	0 – 1,5 A/cm ² (10 s po točki)	75
Postupak E	Cikliranje	0 – 1,5 A/cm ² (100 s po točki)	75

U svrhu usporedbe i evaluacije učinka različitih aktivacijskih postupaka formiran je i protokol za praćenje učinka kojim je definiran način provođenja testiranja i raspored mjerenja. Prije početka svakog testiranja i provedbe pojedinog aktivacijskih postupaka, izvršena je hidratacija membrane i zagrijavanje uređaja na radnu temperaturu u trajanju od 30 minuta. Tijekom hidratacije uređaj se zagrijao na radnu temperaturu unutar 8 minuta. Na kraju provođenja pojedinog postupka, elektrolizator je ugašen spajanjem u kratki spoj anode i katode, te propuhivanjem katode dušikom.

U inicijalnoj fazi istraživanja, aktivacijski postupak provodio se 8 sati, a unutar kojeg su provedena dijagnostička mjerenja koja su uključivala elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju i cikličku voltometriju, i to na početku, na pola i na kraju postupka aktivacije. Nakon 8 sati aktivacijskog postupka, stabilnost je ispitana radom pri konstantnim uvjetima u trajanju od 1 sat. Prva polarizacijska krivulja mjerena je tek nakon testa stabilnosti jer nije bilo jasno da li bi i njeno samo mjerenje moglo utjecati na aktivacijski postupak. Nakon mjerenja polarizacije proveden je ubrzani degradacijski test u trajanju od 1 sat, a onda i posljednje dijagnostičko mjerenje (EIS, CV i polarizacija). Međutim, ovaj protokol testiranja korišten je samo prilikom prva tri aktivacijska postupka (A, B i C) jer je tada otkrivena degradacija titanskog mikroporoznog sloja u elektrolizatoru, pa je u nastavku provedbe 1. faze istraživanja korišten nešto izmijenjeni protokol za testiranje učinkovitosti aktivacijskog postupka, prikazan na slici 4.1.



Slika 4.1. Protokol za praćenje aktivacijskog postupka 1. faze istraživanja

U izmijenjenom protokolu ubrzani degradacijski test i test stabilnosti zamijenjeni su s još jednim ciklusom aktivacije, pa je aktivacijski postupak kontinuirano praćen kroz 12 sati. Prilikom svih dijagnostičkih mjerenja uvedeno je i mjerenje polarizacijske krivulje da bi se mogle pratiti promjene performanse tijekom pojedinog aktivacijskog postupka. Kako bi se spriječila mogućnost daljnje degradacije titanskih komponenti u nastavku 1. faze istraživanja, rad elektrolizatora i sva elektrokemijska mjerenja dalje su vršena isključivo potencijostatskom kontrolom, zbog čega su promijenjene i radne točke u aktivacijskim postupcima. Aktivacijski postupci pri kontinuiranim radnim uvjetima provedeni su na 1,75 V, dok se cikliranje radne točke odvijalo između 1,4 i 1,9 V.

Nakon provedbe aktivacijskog postupka testirana je stabilnost radnih parametara konstantnim radom 6 sati na dan na 1,75 V tijekom 4 dana da bi se utvrdilo je li postignut maksimalni potencijal membransko elektrodnog sklopa prilikom aktivacije.

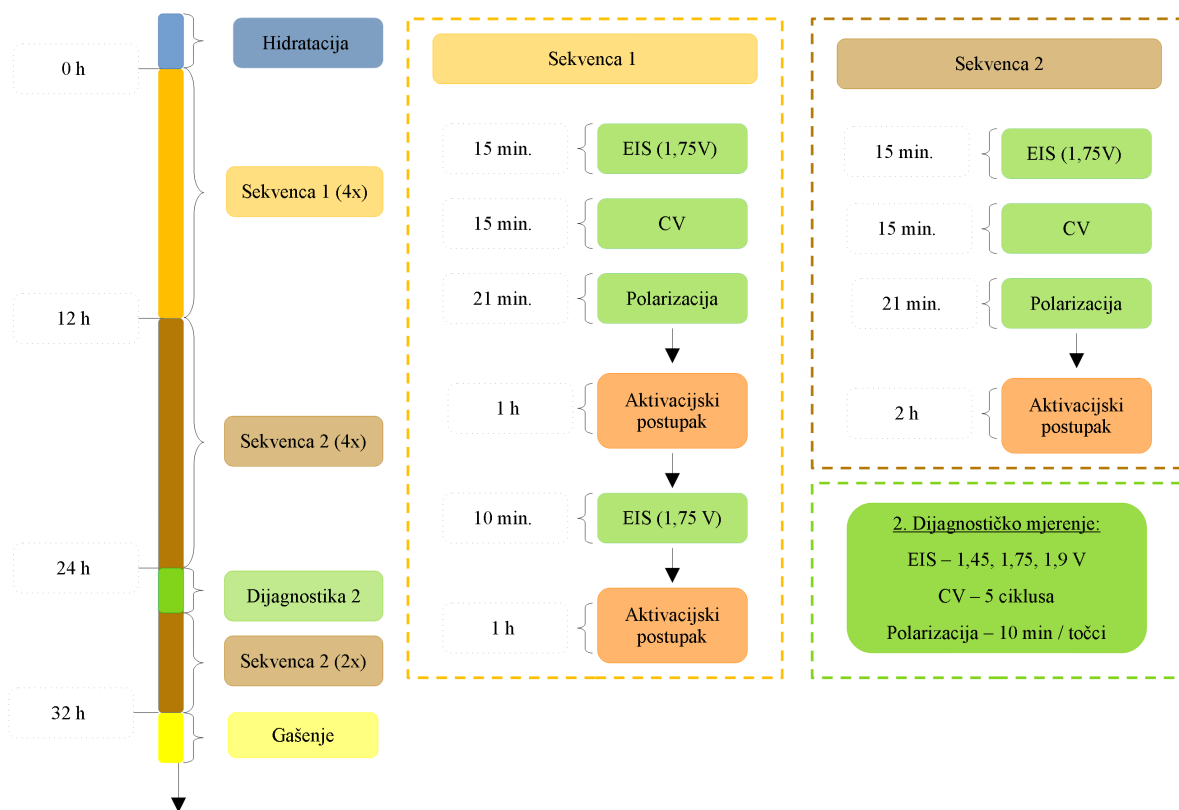
Dakle, u 1. fazi istraživanja u konačnici su testirani aktivacijski postupci prikazani u tablici 4.2, i to na 7 membransko-elektrodnih sklopova, proizvođača Fuel Cell Store.

Tablica 4.2. Aktivacijski postupci provedeni u 1. fazi istraživanja

	Profil napajanja	Radna točka	Temperatura [°C]
P_D	Konstantni	1,75 V	30
P_H	Konstantni	1,75 V	60
P_E	Konstantni	1,75 V	75
P_I	Cikliranje	1,4 – 1,9 V (100 s po točki)	60
P_J	Cikliranje	1,4 – 1,9 V (10 s po točki)	60
P_G	Cikliranje	1,4 – 1,9 V (10 s po točki)	60
P_F	Cikliranje	1,4 – 1,9 V (10 s po točki)	75

4.1.2. Provođenje druge faza istraživanja

Druga faza istraživanja nastavljena je korištenjem novih titanskih mikroporoznih slojeva da bi se otklonile sumnje na utjecaj čišćenja pasiviranog titana. Nakon završetka 1. faze istraživanja rezultati samo jednog aktivacijskog postupka su bili verificirani ponavljanjem aktivacijskog postupka na dva membransko-elektrodna sklopa. Također, na temelju do tada dobivenih rezultata nije se sa sigurnošću moglo zaključiti da li je postignuta maksimalna performansa tijekom izvođenja praktičnog aktivacijskog postupka u trajanju od 12 sati, zbog čega je izvršen nastavak istraživanja. U 2. fazi istraživanja cilj je bio verifikacija rezultata 1. faze, te utvrditi dinamiku elektrokemijskih karakteristika uređaja tijekom 32 sata kontinuiranog testiranja i testiranje dinamičkih profila napajanja. Radne temperature ograničene su na 60 °C i 75 °C da bi se testiranje moglo provesti na 9 dostupnih membrana. Protokol za testiranje učinkovitosti aktivacijskog postupka korišten u 2. fazi istraživanja prikazan je na slici 4.2.



Slika 4.2. Protokol za praćenje aktivacijskog postupka 2. faze istraživanja

Protokol za testiranje učinkovitosti u 2. fazi istraživanja koristi 2 sekvence mjerenja. U prvih 12 sati provedbe aktivacijskog postupka 4 puta se ponavlja sekvenca mjerenja 1, koja traje 3 sata i sastoji se od bloka dijagnostičkih mjerenja, sat vremena aktivacijskog postupka, mjerenja impedancijske spektroskopije i ponovo sat vremena aktivacijskog postupka. U idućih 12 sati 4 puta se ponavlja sekvenca mjerenja 2, koja se sastoji od bloka dijagnostičkih mjerenja i 2 sata aktivacijskog postupka. Dijagnostička mjerenja sekvence 1 i 2 koriste iste parametre pri mjerenjima, impedancijska spektroskopija na 1,75 V i polarizacije s 3 minute po točki. Nakon 24 sata izvršeno je 2. dijagnostičko mjerenje koje uključuje impedancijsku spektroskopiju u 3 radne točke i polarizacijsku krivulju s 10 minuta po točki. Do kraja testiranja sekvenca 2 se ponavljala još 2 puta nakon čega je slijedilo gašenje elektrolizatora.

U svrhu određivanja utjecaja radnih parametara, u istraživanju je korišteno pet različitih profila napajanja, a može ih se podijeliti na rad pri konstantnim uvjetima, cikliranjem radne točke i dinamičkoj promjeni radne točke. Pri konstantnim radnim uvjetima, profil napajanja je horizontalni pravac i tijekom aktivacije nema promjene radne točke. Radne točke pri konstantnim radnim uvjetima rada su 1,75 V i 1,9 V, a koje odgovaraju uobičajenom i višem

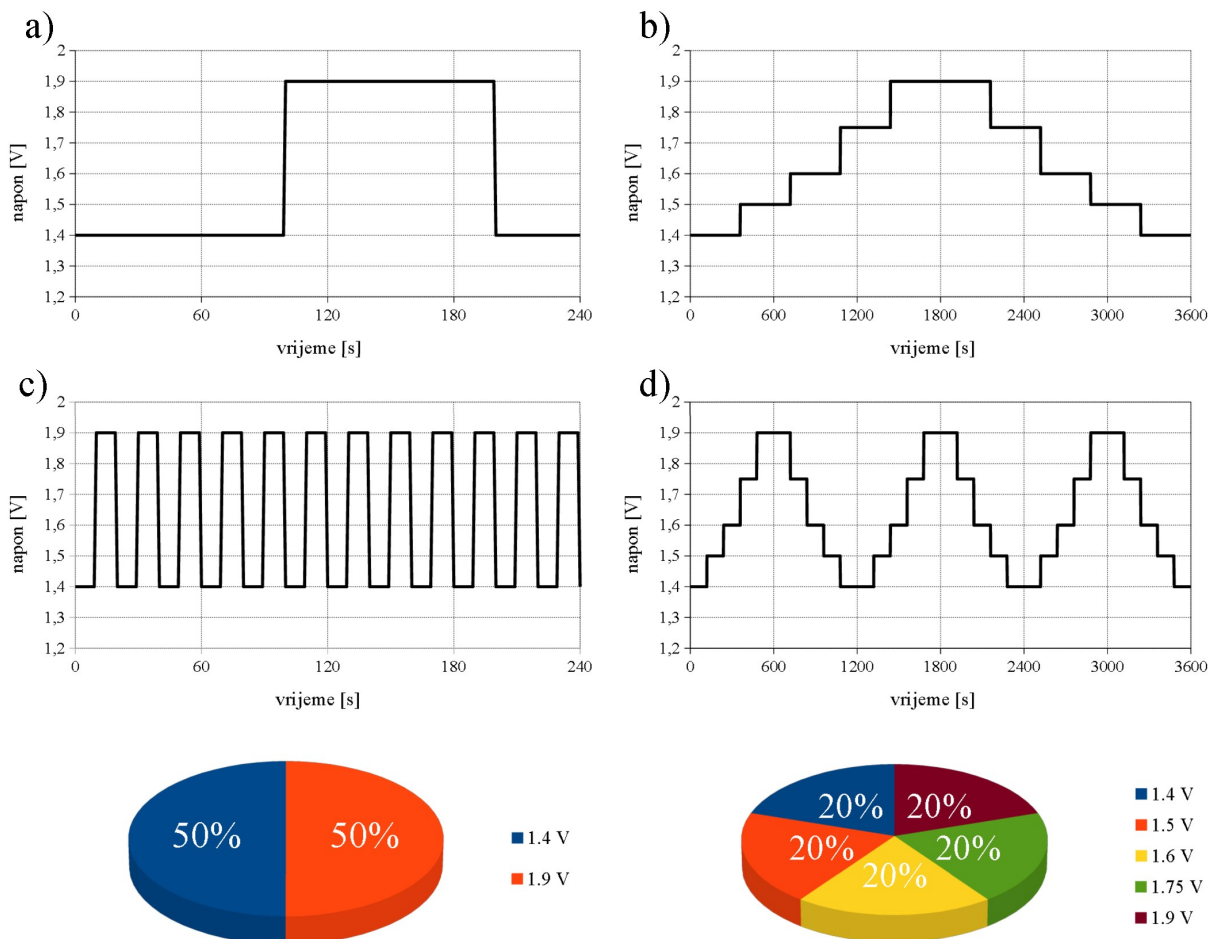
radnom naponu. Jedini prekidi u radu pri konstantnim radnim uvjetima događaju se tijekom dijagnostičkih mjerenja, no svi postupci su prekidani na jednak način i u istim vremenskim intervalima, pa je učinak prekida jednak za sve postupke i nije dodatna varijabla prilikom usporedbe aktivacijskih postupaka.

Tablica 4.3. Aktivacijski postupci ispitani u 2. fazi istraživanja

	Profil napajanja	Radna točka	Temperatura [°C]
P_1	Konstantni	1,75 V	60
P_2	Konstantni	1,9 V	60
P_3	Konstantni	1,75 V	75
P_4	Cikliranje	1,4 – 1,9 V (100 s po točki)	60
P_5	Cikliranje	1,4 – 1,9 V (10 s po točki)	60
P_6	Cikliranje	1,4 – 1,9 V (10 s po točki)	75
P_7	Dinamički	1,4 V, 1,5 V, 1,6 V, 1,75 V, 1,9 V (1 ciklus na sat)	60
P_8	Dinamički	1,4 V, 1,5 V, 1,6 V, 1,75 V, 1,9 V (3 ciklusa na sat)	60
P_9	Dinamički	1,4 V, 1,5 V, 1,6 V, 1,75 V, 1,9 V (3 ciklusa na sat)	75

Na slici 4.3, prikazani su profili napajanja korišteni pri cikliranju radne točke s periodom zadržavanja u točki od 100 (slika 4.3a) i 10 s (slika 4.3c), a oba profila prikazana su u vremenskom intervalu od 4 minute. Vrijednosti radnih napona određene su na način da pola vremena elektrolizator ne radi (1,4 V), a pola radi pri višem naponu (1,9 V). Razlika perioda zadržavanja u istoj radnoj točki za ova dva profila napajanja razlikuje se 10 puta, a razlika u periodima određena je na temelju rezultata iz literature [56]. Utjecaj rada elektrolizatora pri otvorenom krugu nije do kraja jasan, odnosno u kojoj mjeri utječe na degradaciju uređaja, zbog čega je napon od 1,4 V odabran za donju radnu točku, i pri ovom naponu se ne odvija proces elektrolize vode. Dinamički profili napajanja korišteni su samo u 2. fazi istraživanja i prikazani su na slikama 4.3b i 4.3d, gdje su oba profila prikazana u vremenskom periodu od 1 sat. Dinamički profili napajanja imaju iste donje i gornje vrijednosti radnih točaka kao i profili cikliranjem radne točke (4.3a i 4.3c), no za razliku od njih, dinamički postepeno mijenjaju radnu točku, pa uređaj radi u pet različitih točaka. Na slici 4.3b prikazan je dinamički profil napajanja s 1 ciklusom na sat (c/h), a na slici 4.3d profil s 3 ciklusa na sat

(3c/h). Iz ovih slika se može vidjeti da oba profila zapravo provode jednako vremena u istim radnim točkama (4.3e i 4.3f), no vrijeme zadržavanja u radnoj točki je 3 puta kraće za profil s 3 ciklusa na sat (slika 4.3d).

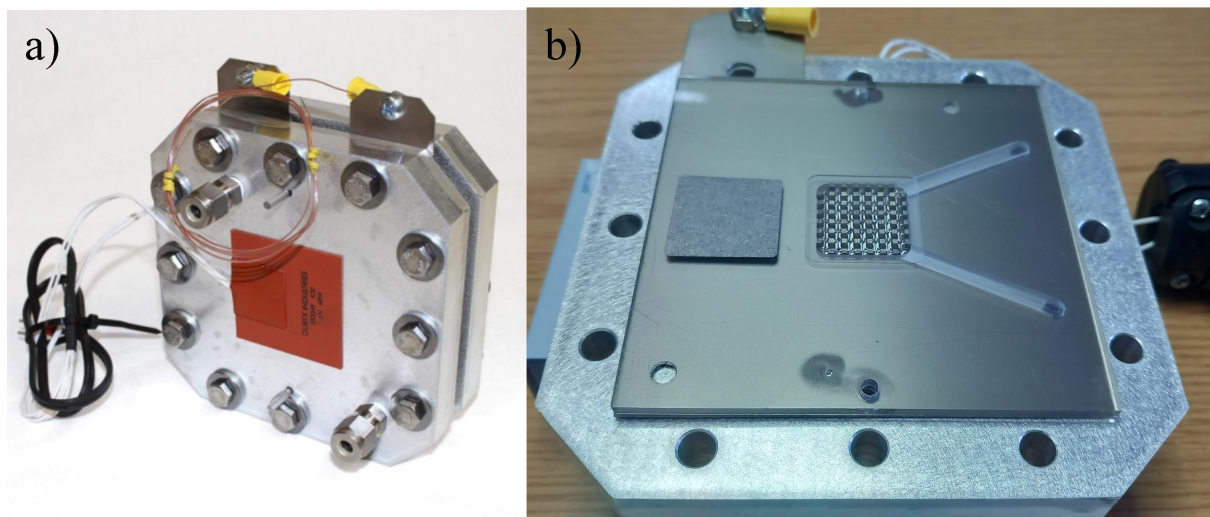


Slika 4.3. Ciklički (a i c) i dinamički (b i d) profili napajanja korišteni u istraživanju, uz prikaz vremena zadržavanja u određenoj radnoj točki cikličkih (e) i dinamičkih (f) profila

4.2. Eksperimentalna postavka

4.2.1. PEM elektrolizator

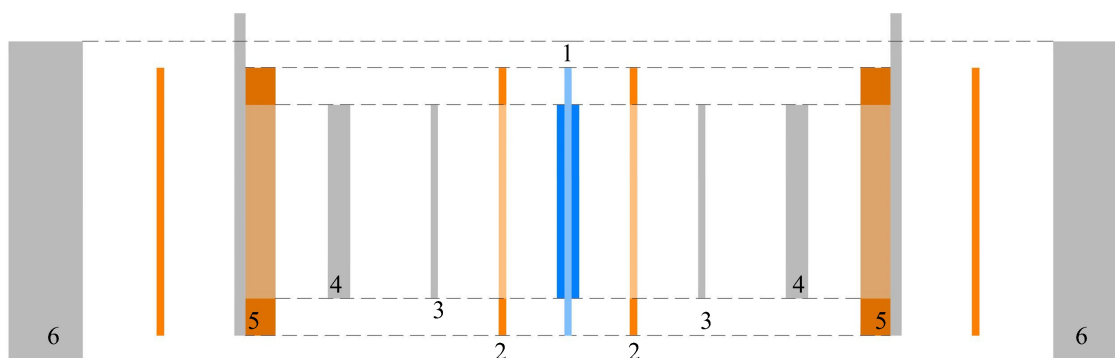
Za testiranje utjecaja aktivacijskih postupaka korišten je komercijalni jedinični PEM elektrolizator, proizvođača Fuel Cell Store, koji je prikazan na slici 4.4a, a na 4.4b se može vidjeti prikaz njegove unutrašnjosti. Proizvođač elektrolizatora ističe da je uređaj namijenjen isključivo za laboratorijska ispitivanja, a ne i za komercijalno korištenje te proizvodnju vodika. Prema preporukama proizvođača, maksimalni katodni pretlak je 3 bar, a radna temperatura 75 °C.



Slika 4.4. Testni jedinični PEM elektrolizator korišten u istraživanju (a), uz prikaz njegove unutrašnjosti (b)

Vanjske dimenzije uređaja su 13 x 13 cm, dok je aktivna površina elektrolizatora je 4,84 cm², odnosno 2,2 cm x 2,2 cm. Elektrolizator ovako malih dimenzija aktivne površine odabran je za testiranje zbog ograničenja u maksimalnoj struji koju potencijostat (uređaj koji kontrolira rad elektrolizatora i vrši elektrokemijska mjerenja) može isporučiti. Maksimalna struja napajanja je 11 A, što za jedinični testni elektrolizator omogućava maksimalnu gustoću struje od 2,27 A/cm², pa korištenjem elektrolizatora ovako male aktivne površine omogućava elektrokemijska mjerenja u širokom rasponu radnih točaka. Uređaj je jednostavne izvedbe i na obje elektrode koristi identičan titanski mikroporozni sloj, a specifično je da koristi strujne kanale za reaktante u raster izvedbi. Strujni kanali nalaze se unutar polikarbonatnog okvira

koji je izolator, pa sva struja prolazi kroz mikroporozni sloj i strujni kanal. Međutim, problem s raster izvedbom je što ostvaruje malu kontaktnu površinu, što načelno može povećati kontaktni otpor uređaja. Shematski prikaz komponenti testnog elektrolizatora prikazan je na slici 4.5.



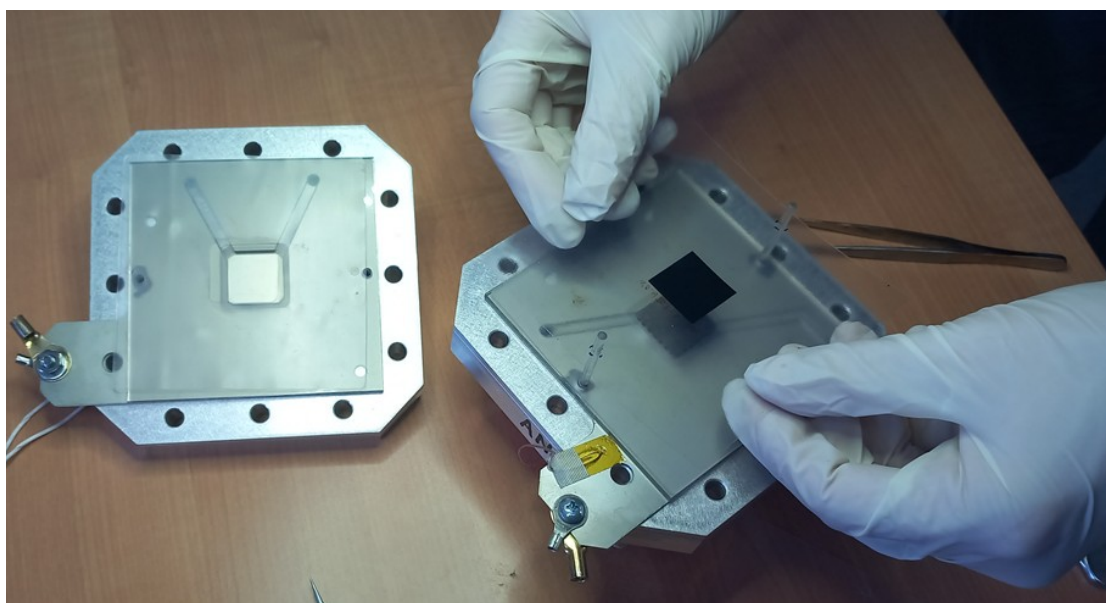
Slika 4.5. Shematski prikaz presjeka testnog PEM elektrolizatora

(1 – membransko-elektrodni sklop; 2 – silikonske brtve; 3 – mikroporozni (titanski) sloj; 4 – strujni kanali u (titanskom) rasteru; 5 – unipolarna (polikarbonatna) ploča, ujedno i okvir za strujne kanale; 6 – stezna (čelična) ploča s vijcima)

U 1. fazi istraživanja korišten je moment pritezanja od 2,5 Nm po vijku, što je najčešća preporuka iz literature, jer proizvođači korištenih membrana nisu dali preporuku o dozvoljenom momentu pritezanja, što je inače uobičajeno. Međutim, kroz prvu fazu istraživanja utvrđeno je da moment pritezanja izravno utječe na ostvarene performanse testnog elektrolizatora, pa je u 2. fazi istraživanja odlučeno koristiti moment pritezanja od 4,2 Nm po vijku, što je gornja preporučena vrijednost iz literature kako bi se što više umanjio kontaktni otpor uređaja. Također, prilikom sastavljanja elektrolizatora dan prije početka testiranja u obje faze istraživanja, elektrolizator je pritegnut na pola vrijednosti konačnog momenta, a na dan testiranja je pritegnut do konačnog momenta, te je uređaj priključen na testnu stanicu. Prilikom pritezanja uređaja moment ključem, uvijek se koristio križni uzorak pritezanja, te se do konačnog momenta dolazilo postepeno kroz više iteracija pritezanja, a sve u svrhu postizanja što homogenijeg pritiska membransko-elektrodnog sklopa. Tijekom temperaturnog kondicioniranja i hidratacije membransko-elektrodnog sklopa, koje je trajalo 30 minuta, nekoliko puta je provjeren i kompenziran moment pritezanja uslijed temperaturnog širenja metalnih ploča elektrolizatora.

4.2.2. Membransko-elektrodni sklop

Za istraživanje su korišteni komercijalni membransko-elektrodni sklopovi dva različita proizvođača. U 1. fazi istraživanja korištene su membrane proizvođača Fuel Cell Store (FCS), a u 2. fazi proizvođača Ion Power – HYDRion. Na slici 4.6 je prikazano jedno postavljanje membransko-elektrodnog sklopa u elektrolizator, dok su na slici 4.7 prikazani membransko-elektrodni sklopovi nakon korištenja, a njihove karakteristike su prikazane u tablici 4.4.a.

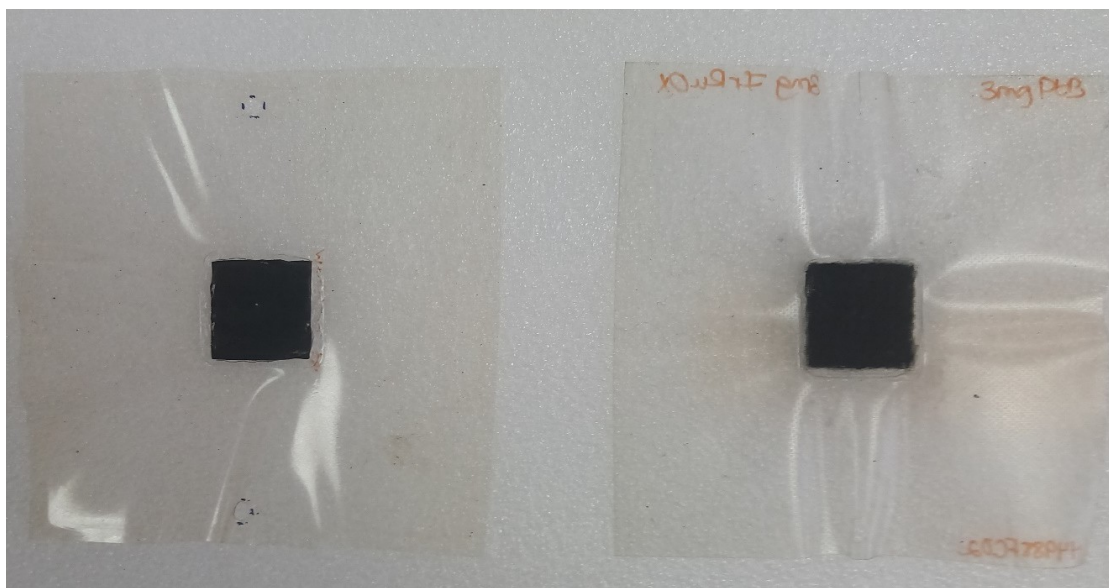


Slika 4.6. Postavljanje membransko-elektrodnog sklopa u elektrolizator

Obje serije membrana kao ionomer koriste Nafion N115 (debljine 127 μm), dok je kod FCS membrana anodni katalizator od iridijevog i rutenijevog oksida, a kod HYDRion membrana samo iridijev oksid. Međutim, oba katalizatora imaju gotovo identična svojstva [26].

Tablica 4.4. Tehničke karakteristike MEA korištenih u istraživanju

	Fuel Cell Store – Nafion N115	HYDRion – Nafion N115
Površina ionomera [cm x cm]:	11 x 11	10,8 x 10,8
Aktivna površina membrane [cm x cm]:	2,2 x 2,2	2,2 x 2,2
Materijal anodnog katalizatora:	IrRuOx	IrOx
Količina anodnog katalizatora [mg/cm^2]:	3	1
Materijal katodnog katalizatora:	Pt/black	Pt/black
Količina katodnog katalizatora [mg/cm^2]:	1	0,3



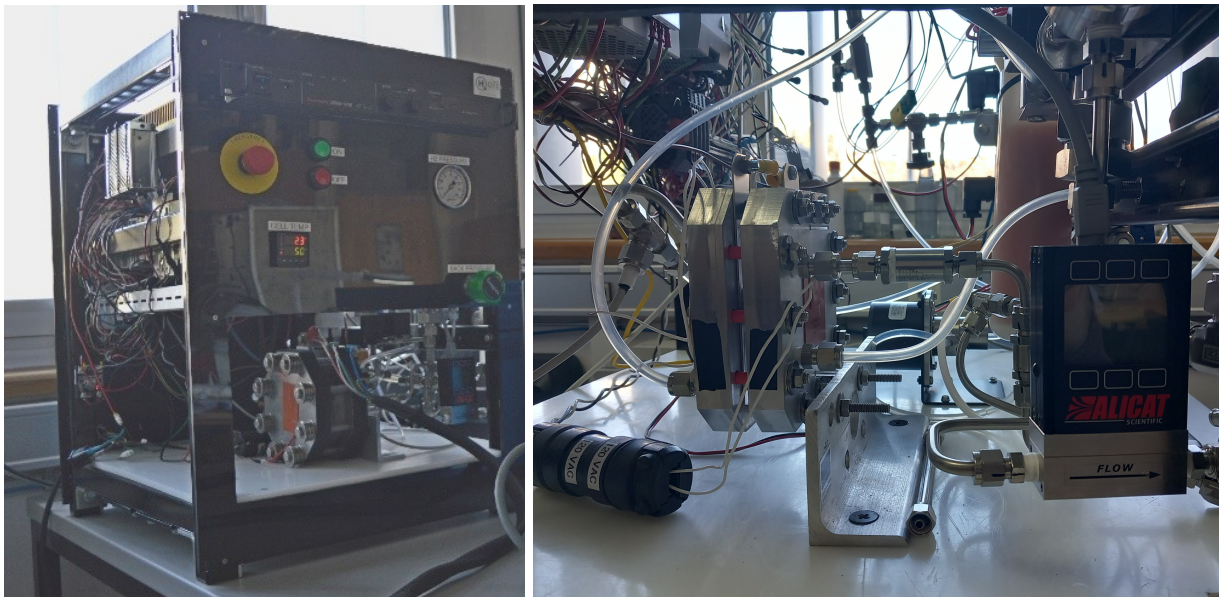
Slika 4.7. Membransko-elektrodni sklopovi nakon korištenja u 1. fazi istraživanja, proizvođača Fuel cell Store (lijevo), i u 2. fazi istraživanja, proizvođača Ion Power – HYDRion (desno)

Inače, korištene Fuel Cell Store membrane komercijalno su dostupne i namijenjene su za korištenje u jediničnom testnom elektrolizatoru, dok su HYDRion membrane dobavljive na izravni upit proizvođaču Ion Power. Međutim, obje serije membrana nisu masovno proizvedene, pa se moglo primijetiti, čak i vizualnim pregledom, određene manje razlike (nesavršenosti izrade) u membranama iz iste serije, pogotovo kod FCS membrana.

S druge strane, FCS membrane imaju 3 puta veću količinu katalizatora na obje elektrode od HYDRion membrana, ali su na inicijalnim mjerenjima pokazale u prosjeku oko 2 puta veću elektrokemijsku aktivnu površinu, što pokazuje da su HYDRion membrane imale nešto veću iskoristivost katalizatora. Međutim, za obje serije membrana proizvođači nisu preporučili nikakav poseban aktivacijski postupak, te su smatrali da je dovoljno membranu hidratizirati prije korištenja. Na temelju ove preporuke i istraživanja o utjecaju vode na protonsku vodljivost Nafion-a, 30 minuta prije početka testiranja svih aktivacijskih postupaka membrane su prvo hidratizirane i temperaturno kondicionirane.

4.2.3. Testna stanica

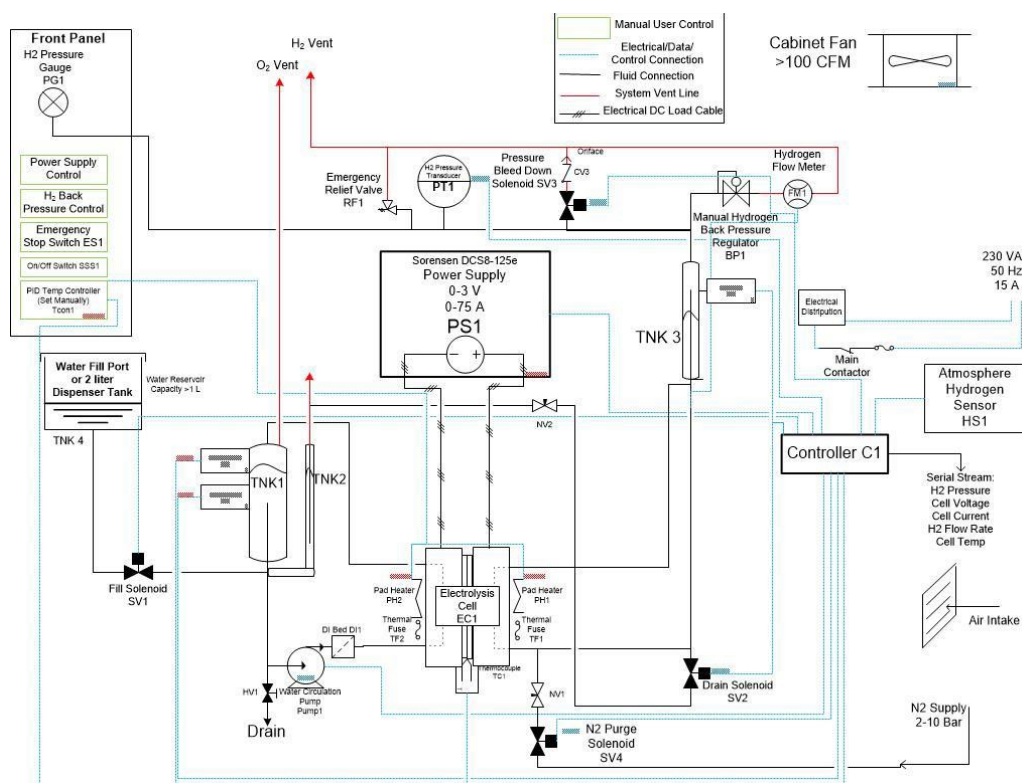
Za provedbu testiranja korištena je modificirana komercijalna testna stanica Sustainable Innovations, prikazana na slici 4.8. Testna stanica je u biti popratni sustav koji je potreban da bi PEM elektrolizator mogao raditi, jer upravlja protokom vode na anodnoj strani, radnom temperaturom i tlakom, puštanjem dušika za propuhivanje elektroda, te osigurava siguran rad uređaja. Originalna shema stanice prikazana je na slici 4.9, kada je stanica mogla raditi potpuno autonomno. Međutim, zbog kvara i korozije na jednom od elektroventila, koji je zamijenjen drugim dostupnim ručnim ventilom, tijekom istraživanja je prije svakog mjerenja ručno ispuštana akumulirana voda na katodi, a pad tlaka je kompenziran puštanjem dušika. Arduino mikrokontroler koristio se za upravljanje stanicom, a njen je originalni upravljački kôd izmijenjen prilikom zamjene dijelova stanice. Tehničke karakteristike testne stanice i njihovi dopušteni radni rasponi su sljedeći: napon 0-8 V, struja 0-125 A, pretlak 0-7 bar, temperatura 20-80 °C, protok vode na ulazu 0-2,5 l/min, protok vodika na izlazu 0-2 l/min.



Slika 4.8. Testna stanica

Testna stanica može se podijeliti na anodni i katodni dio, a shematski je prikazana na slici 4.9. Na anodnom dijelu cirkulira demineralizirana voda koja ulazi u stanicu kroz „TNK 4”, a kojeg kontrolira elektroventil „SV1”. Na spremniku vode „TNK 1” nalaze se 2 ultrazvučna senzora za provjeru visine vode u spremniku, a kada je razina vode niska otvara se ventil „SV 1”. Kada ima vode u sustavu, cirkulacijska pumpa (crpka) kontinuirano radi na fiksnoj brzini i gura vodu prema ulazu anode. Grijač vode od 500 W također se nalazi u spremniku vode

„TNK 1”, a automatski se gasi iz sigurnosnih razloga ukoliko padne razina vode u sustavu. Senzor za mjerenje temperature nalazi se na izlazu iz anode u struji vode, kao što je i preporuka [9], a to onda predstavlja i referentnu (radnu) temperaturu elektrolizatora. Spremnik vode „TNK 2” spojen je s „TNK 1” i služi za odvajanje kisika nastalog pri elektrolizi vode. Na katodnoj strani voda ne cirkulira, ali se ona akumulira prolaskom protona kroz membranu uslijed elektro-osmotskog toka (*engl. electro-osmotic drag*) i ulazi u spremnik vode „TNK 3”. Na njemu se nalazi ultrazvučni senzor koji aktivira alarm kada se akumulira određena količina vode, a nakon čega je potrebno ručno ispustiti vodu. Katodni pretlak kontrolira se također ručnim ventilom „BP 1”, a nakon kojeg se nalazi digitalni mjerac protoka „FM 1”. Elektroventil „SV 4” služi za propuhivanje instalacija i katode s dušikom na tlaku od 4 bar. Arduino mikrokontroler „C1” prima podatke iz senzora, upravlja elektroventilima, grijačem i pumpom, te šalje podatke na računalo.



Slika 4.9. Shematski prikaz testne stanice

4.2.4. Potenciostat

Potenciostat je uređaj koji može kontrolirati troelektrodni sustav radne, referentne i protuelektrode, a koristi se pri mjerenjima različitih elektrokemijskih sustava. Potenciostat je načelno jednostavan uređaj koji upravlja strujom između elektroda, no laboratorijski potenciostat znatno je kompleksniji električni uređaj koji vrlo precizno i brzo može mjeriti struju i napon pri vrlo visokoj rezoluciji. Za razliku od uobičajenih elektrokemijskih sustava u kojima se koriste sve tri elektrode u mjerenjima, u elektrokemijskim uređajima kao što su PEM gorivni članci i elektrolizatori koriste se samo dvije elektrode: radna i referentna. Tijekom testiranja PEM elektrolizatora, potenciostat napaja uređaj i pokreće reakciju elektrolize vode. Sva mjerenja elektrokemijskih karakteristika i kontrola eksperimenata u ovom istraživanju obavljena je korištenjem BioLogic SP-150 potenciostata s pripadajućim pojačalom signala VMP3B-10 prikazanim na slici 4.10, dok je upravljanje potenciostatom i zadavanje tehnika mjerenja izvršeno korištenjem računalnog programskog paketa EC-Lab.



Slika 4.10. BioLogic SP-150 potenciostat s pripadajućim pojačalom signala VMP3B-10

4.3. Elektrokemijske dijagnostičke metode

4.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Impedancijska spektroskopija eksperimentalna je neravnotežna elektrokemijska metoda kojom se u sustav nameće signal male amplitude, te se snima odziv sustava. Mjerenje impedancije može se izvršiti raznim tehnikama i instrumentima, a najčešće je korišten potencijostat s frekvencijskim analizatorom odziva (*engl. Frequency Response Analyzer, FRA*). Proces koji se odvija u elektrokemijskom sustavu imaju svoja karakteristična vremena odvijanja, pa više frekvencije pobude odgovaraju bržim, a niske frekvencije sporijim procesima. Iz Ohmovog zakona poznato je da otpor daje proporcionalnost između struje i napona, no to vrijedi samo u slučaju istosmjernje struje ili kada su struja i napon u fazi. U općem slučaju struja i napon ne moraju biti u fazi, pa se u općem slučaju omjer napona i struje naziva impedancija ili kompleksni otpor. Mjerenje impedancije se vrši tako da se na nekoj radnoj točki superponira sinusna pobuda (struje ili napona), najčešće s amplitudom do 10% iznosa kontrolirane veličine radne točke, a mjeri se komplementarna veličina (napona ili struje). Uobičajeno je mjeriti impedanciju na različitim frekvencijama, pa skup rezultata mjerenja daje tzv. impedancijski spektar. Omjer napona i struje daje vrijednost impedancije na određenoj frekvenciji. Strujna kontrola pobude signala naziva se galvanostatska, a naponska kontrola pobude signala naziva se potencijostatska. Prilikom dovoljno malih pobuda sustava, dobiveni impedancijski spektri s oba načina kontrole pobude signala su identični [137].

Impedancija $Z(f)$ je kompleksna veličina i sastoji se od realnog $Z_R(f)$ i imaginarnog $Z_I(f)$ otpora:

$$Z(f) = \frac{U_{AC}(f)}{I_{AC}(f)} = Z(f) \vee \cdot e^{-i\theta(f)} \quad (4.1)$$

Iznos impedancije za određenu frekvenciju može se odrediti modulom kompleksnog broja:

$$Z(f) \sqrt{Z_R^2(f) + Z_I^2(f)} \quad (4.2)$$

Poznato je da impedancija s imaginarnom komponentom jednakom nuli ($Z_I(f)=0$) na

visokim frekvencijama odgovara vrijednosti otpora membransko-elektrodnog sklopa. Stoga, u ovom istraživanju elektrokemijska impedancijska spektroskopija korištena je za praćenje promjene vrijednosti otpora membrane kroz postupak aktivacije membransko-elektrodnog sklopa, a koji odgovara procesu formiranja ionskih puteva kroz ionomer.

Rezultati mjerenja mogu se prikazati na različite načine, jer impedancijski spektar sadrži mnogo informacija, no u literaturi PEM elektrolizatora uglavnom se koristi Nyquistov, a ponekad i Bodeov prikaz. Nyquistov dijagram prikazuje impedanciju u ovisnosti realnog i imaginarnog otpora, što u biti govori o pomaku faze između pobude i odgovora sustava. Elektrokemijska impedancija eksplicitno ovisi o frekvenciji pobude koja je nametnuta sustavu, međutim u Nyquistovom prikazu se ona ne vidi, zbog čega se koristi i Bodeov dijagram koji prikazuje apsolutnu vrijednost impedancije u ovisnosti o frekvenciji. Međutim, u ovom istraživanju korišten je isključivo Nyquistov prikaz rezultata impedancijske spektroskopije, a promjene nastale prilikom postupka aktivacije su opisane kvalitativno.

Općenito, analizom impedancijskih spektara može se dobiti detaljniji uvid u procese koji se odvijaju u nekom elektrokemijskom sustavu, a u analizama se najčešće upotrebljavaju tzv. nadomjesni modeli koji koriste različite električne komponente za simulaciju elektrokemijskih procesa. Međutim, za sada nema dovoljno ciljanih istraživanja nadomjesnih modela specifičnih za PEM elektrolizatore, pa se u literaturi uglavnom mogu naći samo poprilično pojednostavljeni modeli, s vrlo ograničenim mogućnostima interpretacije rezultata mjerenja ili vrlo slični onima koji se koriste kod membranskih gorivnih članaka, pa u ovom istraživanju nisu korišteni.

Za mjerenje EIS-a potrebno je odrediti radnu točku u kojoj će se vršiti mjerenje, amplituda signala pobude i frekvencije mjerenja. U ovom istraživanju inicijalno je korištena galvanostatska kontrola, a kasnije potenciostatska, dok je u svim mjerenjima amplituda pobude iznosila 10% iznosa veličine radne točke. Prije mjerenja EIS-a, elektrolizator je radio 5 minuta na zadanoj radnoj točki kako bi se ustalili radni parametri, a na početku ovog kondicioniranja ispuštena je nastala voda na katodi. Parametri korišteni za mjerenje EIS-a dani su u Tablici 4.5.

Tablica 4.5. Parametri korišteni prilikom mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije

	1. faza - preliminarna	1. i 2. faza istraživanja
Uvjeti i trajanje kondicioniranja:	0,2 A/cm ² (5 min)	1,75 V (5 min)
Način mjerenja:	galvanostatski jedinični sinus	potenciostatski jedinični sinus
Radna točka:	0,2 A/cm ²	1,75 V
AC perturbacija:	0,02 A/cm ²	0,175 V
Frekvencijski raspon:	900 kHz – 0,2 Hz	900 kHz – 0,2 Hz
Broj točaka po dekadi:	10	10
Razmak između točaka:	logaritamski	logaritamski
Broj mjerenja po frekvenciji:	15	15
Frekvencija uzorkovanja:	0,5 s	0,5 s

4.3.2. Polarizacijska krivulja

Mjerenje polarizacijskih krivulja osnovna je metoda karakteriziranja rada elektrokemijskih sustava i često se koristi za usporedbu performansi različitih elektrokemijskih uređaja. Slično kao i EIS, mjerenje polarizacijske krivulje može se vršiti kontroliranjem struje ili napona, dok se mjeri komplementarna veličina. Ovom metodom se mjeri sustav u ravnotežnom stanju, a realizira se postavljanjem određene radne točke kontrolom struje ili napona, dok se komplementarna veličina očitava nakon određenog vremena kada se uspostavi ravnoteža u sustavu i stabilizira mjerena vrijednost. Pri karakterizaciji PEM elektrolizatora, uobičajeno je mjeriti polarizaciju u cijelom radnom području. Prikaz mjerenja naziva se polarizacijska krivulja, gdje je struja ili gustoća struje na x -osi, a napon na y -osi. Elektrolizator je uređaj koji koristi električnu energiju i toplinu da bi obavio proces elektrolize vode zbog čega je karakteristika uređaja bolja kada je površina ispod polarizacijske krivulje što manja. Na ovaj način lako se može usporediti rad uređaja u različitim uvjetima ili različiti uređaji međusobno, no ne mogu se identificirati pojedini procesi koji su doprinijeli rezultatu mjerenja.

U ovom istraživanju mjerena je polarizacija PEM elektrolizatora s ciljem praćenja performansi tijekom postupka aktivacije. U preliminarnoj fazi istraživanja utvrđeno je da uređaj pokazuje stabilne elektrokemijske karakteristike 2 minute nakon promjene radnih uvjeta, zbog čega je vrijeme mjerenja po radnoj točki odabrano da bude 3 minute, kako bi se elektrolizator za vrijeme mjerenja nalazio u ravnotežnom stanju. U 1. fazi istraživanja polarizacija je snimana u 8 točaka, dok je u 2. fazi zbog praktičnih razloga broj smanjen na 7

točaka. Za mjerenje polarizacije nije potrebno prethodno kondicioniranje radnih uvjeta, pa je voda akumulirana na katodi ispuštana prije samog početka mjerenja.

Tablica 4.6. Parametri korišteni prilikom mjerenja polarizacijske krivulje

	1. faza - preliminarna	1. i 2. faza istraživanja
Uvjeti i trajanje kondicioniranja:	0,2 A/cm ² (5 min)	1,75 V (5 min)
Mjerenje po točki:	3 min	3 min
Frekvencija uzorkovanja:	0,5 s	0,5 s
Radne točke (po redosljedu snimanja):	0,1 A/cm ²	/
	0,2 A/cm ²	1,40 V
	0,5 A/cm ²	1,45 V
	0,8 A/cm ²	1,50 V
	1,0 A/cm ²	1,60 V
	1,25 A/cm ²	1,75 V
	1,5 A/cm ²	1,90 V
	2,0 A/cm ²	2,00 V

4.3.3. Ciklička voltometrija (CV)

Ciklička voltometrija je *in-situ* elektrokemijska tehnika koja se koristi za karakterizaciju aktivnosti katalizatora i mjerenje elektrokemijski aktivne površine (ECSA). Ova tehnika se vrši kontrolom napona, a mjeri se nastala struja pri linearnoj cikličkoj promjeni između napona E1 i E2. Krivulja dobivena na ovaj način naziva se voltamogram, odnosno prikaz ovisnosti napona i struje. Cikličkom voltametrijom se mjeri količina Coulombovog naboja povezanog s adsorbicijom/desorbcijom elektroaktivnih vrsta, a može se koristiti i za određivanje elektrokemijske aktivne površine integriranjem određene površine voltamograma [9]. Kod PEM elektrolizatora ključna je aktivnost anode, a nju se može odrediti naponskim skeniranjem s trokutastim profilom signala u rasponu između 0,4 i 1,4 V, pri čemu se katoda propuhuje dušikom, dok je preporučena brzina skeniranja 20 mV/s [9]. Prava elektrokemijski aktivna površina može se odrediti prema:

$$ECSA = \frac{Q_H}{Q_{HO}} \quad (4.3)$$

gdje je Q_H depozicijski naboj vodika, a Q_{HO} električni naboj vodika po jedinici površine za potpuno prekrivanje jednog monosloja (vodik na površini metalnog katalizatora), tj. konstanta koja ovisi o vrsti katalizatora. Međutim, kako je elektrokemijski aktivna površina izravno proporcionalna mjerljivom depozicijskom naboju vodika, za promjenu aktivne površine

dovoljno je promatrati promjenu depozicijskog naboja vodika, koji se može dobiti integracijom voltamograma po naponu:

$$Q_H = \frac{1}{v} \int_{0.4}^{1.4} IdU \quad (4.4)$$

Tablica 4.7. parametri korišteni prilikom mjerenja cikličke voltametrije

	1. i 2. faza istraživanja
Uvjeti i trajanje kondicioniranja:	propuhivanje katode s N ₂ (3 min)
Broj ponavljanja ciklusa:	5
Naponski raspon mjerenja:	0,4 V – 1,4 V
Frekvencija uzorkovanja:	0,1 s
Brzina skeniranja:	20 mV s ⁻¹

4.4. Analiza podataka

Analiza izmjerenih podataka napravljena je u cilju kvantificiranja utjecaja radnih parametara na aktivaciju elektrolizatora, te izdvajanja trendova karakterističnih za određene aktivacijske postupke. Za obradu i analizu podataka korišten je besplatni programski paket za tablično računanje LibreOffice Calc.

U analizi su korištene tri veličine izmjerene korištenjem tri različite elektrokemijske metode:

- otpor membransko-elektrodnog sklopa (R_{MEA} , tj. visokofrekventni presjek realne osi impedancijskog spektra dobivenog mjerenjem EIS-a na 1,75 V),
- elektrokemijski aktivna površina (ECSA, dobivena numeričkom integracijom voltamograma izmjerenog pomoću CV-a),
- struja na 2 V (I_{max} , tj. struja izmjerena na 2 V tijekom snimanja polarizacijske krivulje).

Izmjerene vrijednosti svih testiranih aktivacijskih postupaka kronološki su poredane, no nisu izravno uspoređene, već je u analizi razmatrana relativna promjena mjerenih veličina s obzirom na njihovu inicijalnu vrijednost prije početka postupka aktivacije. Na ovaj način promjena mjerene veličine izražena je u obliku postotka, što omogućava uspoređivanje učinka različitih aktivacijskih postupaka i njihovu evaluaciju, a sama promjena mjerene

veličine način je kvantifikacije utjecaja određenog aktivacijskog postupka. Stoga, relativna promjena neke mjerene veličine za neki sat i definirana je kao:

$$\Delta X_i = \frac{(X_i - X_{inicijalno})}{X_{inicijalno}} \quad (4.5)$$

Za analizu podataka osim relativne promjene mjerenih veličina, u svrhu karakterizacije trendova promjene izračunate su i srednja inicijalna brzina promjene mjerene veličine ΔX_{in} , te konačna brzina promjene ΔX_{ko} . Ovim veličinama kvantificiran je početni intenzitet promjene veličine, kao i postignuta stabilnost nakon postignute maksimalne promjene mjerene veličine. Srednja inicijalna brzina promjene mjerene veličine je izračunata usrednjavanjem sume prvih n inicijalnih vrijednosti podijeljeno s vremenom na kojem se računa inicijalna brzina:

$$\Delta X_{in} = \frac{\sum X_i}{n \cdot t} \quad (4.6)$$

U 1. fazi istraživanja inicijalna brzina se računala u prvih 8 h, a u 2. fazi u prvih 9 h testiranja. Konačna brzina promjene računa se za vrijeme od kada je postignuta maksimalna promjena pa do kraja testiranja:

$$\Delta X_{ko} = \frac{(X_{konačno} - X_{max})}{(t_{max} - 32)} \quad (4.7)$$

Izravna usporedba iznosa izmjerenih veličina dobivenih tijekom provedbe različitih aktivacijskih postupaka na različitim membransko-elektrodnim sklopovima nije prikladna za određivanje utjecaja određenog postupka, jer bi se takvom usporedbom zapravo uspoređivale karakteristike različitih membrana pri određenim radnim uvjetima. Poznato je da radna temperatura ima veliki utjecaj na performanse PEM elektrolizatora, a povećanjem radne temperature smanjuje se potreba za električnom energijom jer proces elektrolize vode koristi više toplinske energije pri višim temperaturama [2]. Aktivnost elektroda i protonska vodljivost membrane također se povećavaju s temperaturom, pa kombinacijom ovih učinaka performanse uređaja na 60 °C i 80 °C mogu se razlikovati između 10% i 30%.

Moment pritezanja vijaka elektrolizatora još je jedan parametar koji je pokazao vrlo značajan utjecaj na performanse elektrolizatora u ovom istraživanju, ali nije sustavno istražen jer nije

bio u fokusu istraživanja kako ne spada u radne parametre za upravljanje radom elektrolizatora. Međutim, tijekom istraživanja utvrđeno je da povećanjem momenta pritezanja vijka s 2,5 Nm na 4,2 Nm u istim radnim uvjetima i u istoj radnoj točki nastaje značajno povećanje struje (i do 60%), koje je uzrokovano padom kontaktnog otpora između električki vodljivih komponenti.

U konačnici, na varijaciju performansi elektrolizatora utječe i kvaliteta izrade membransko-elektrodnih sklopova, ali i testnog uređaja. Membrane korištene u istraživanju su komercijalno dostupne, no zbog vrlo malog tržišta ne proizvode se masovno i ne podliježu nikakvim standardima kvalitete. Usporedba inicijalnih rezultata mjerenja kod obje serije membrana korištenih u istraživanju pokazala je varijaciju vrijednosti od oko 15%.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Prva faza istraživanja (preliminarna ispitivanja)

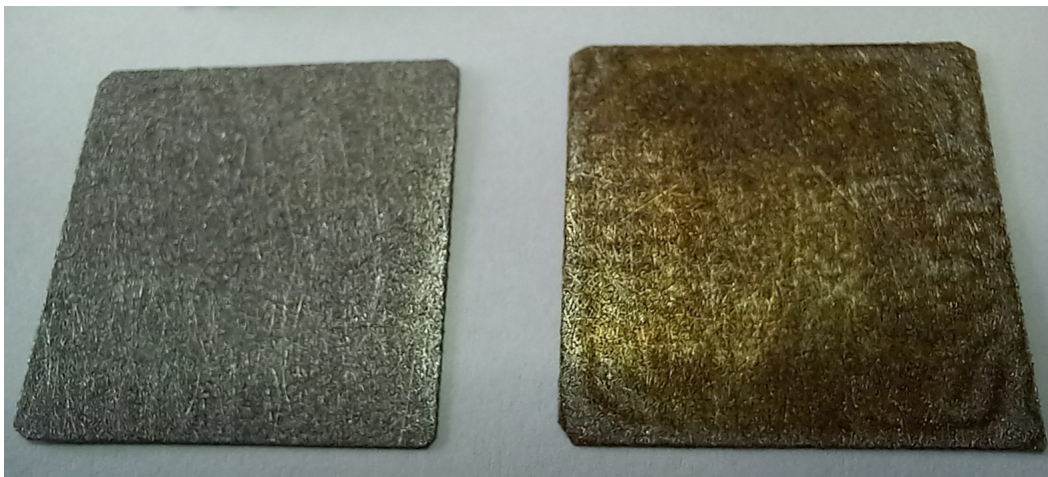
Eksperimentalna istraživanja su provedena između travnja 2023. godine i veljače 2024. godine. Prva faza podijeljena je na preliminarnu fazu ispitivanja i glavni dio istraživanja, između kojih je testiranje zaustavljeno na 2 mjeseca. Preliminarna faza ispitivanja uključuje testiranje prva tri aktivacijska postupka, a prilikom kojih je rad elektrolizatora, kao i mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije, te polarizacije vršeno kontrolom struje. Tijekom provedbe testiranja uočena je degradacija titanskog mikroporoznog sloja pa su rezultati i zaključci ove faze istraživanja posebno prikazani. Rezultati ove preliminarnе faze nisu doprinijeli razumijevanju utjecaja radnih parametara na aktivaciju PEM elektrolizatora, ali su ukazali na probleme pri provedbi testiranja aktivacijskog postupka, a na temelju kojih je ustanovljeno kako sigurno provesti daljnje istraživanje. Postupci testirani u preliminarnoj fazi ispitivanja su:

- Postupak A – konstantni rad na 30 °C i gustoći struje od 0,2 A/cm²
- Postupak B – konstantni rad na 30 °C i gustoći struje od 1,5 A/cm²
- Postupak C – konstantni rad na 75 °C i gustoći struje od 1,5 A/cm²

Prilikom testiranja aktivacijskog postupka A na 30 °C pri gustoći struje od 0,2 A/cm², inicijalno je izmjeren napon od 2,1 V, a koji je tijekom 8 h provedbe aktivacijskog postupka narastao na 2,39 V. Porast radnog napona pri konstantnoj struji nije bio očekivan, no s obzirom da nije bilo dostupnih podataka za usporedbu, i s obzirom da nisu poznate ni inicijalne značajke elektrolizatora, kao ni njihova dinamika tijekom prvog korištenja, nakon provedbe postupka A nije se moglo zaključiti je li dobiveni rezultat valjan. U literaturi je preporuka rada PEM elektrolizatora do 2 V, no mogu se naći primjeri rada i do 3 V [46], iako nije poznato koliko dugo uređaj može raditi sigurno pri ovim uvjetima, pa je testiranje nastavljeno unatoč (pre)visokom radnom naponu.

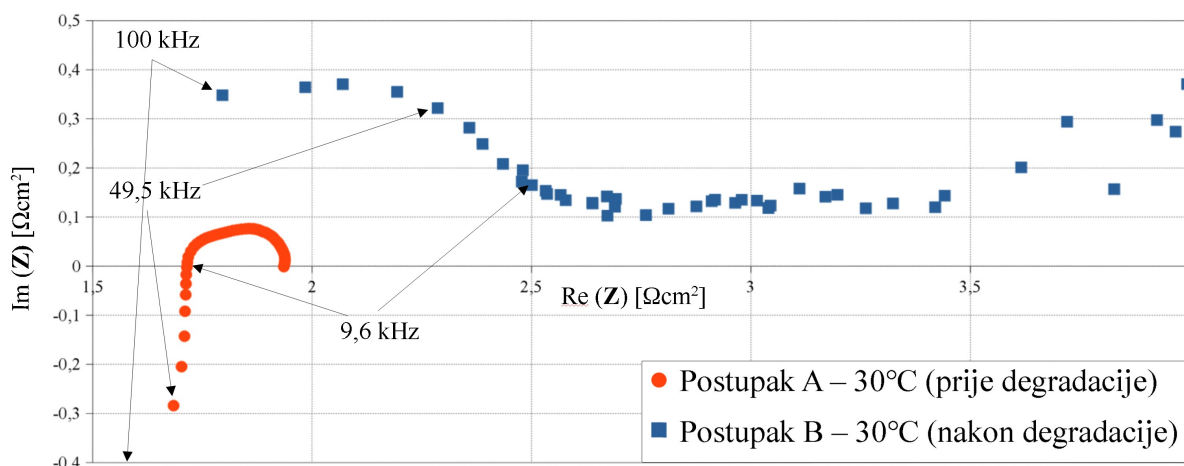
Tijekom testiranja aktivacijskog postupka B na 30 °C pri kojem je gustoća struje iznosila 1,5 A/cm², uočen je dramatičan porast napona s 3 V na 7 V tijekom 4 h provedbe aktivacijskog postupka, pa je daljnji rad prekinut kako ne bi nastalo dodatno oštećenje uređaja.

Rastavljanjem uređaja utvrđena je vizualna promjena anodnog mikroporoznog sloja od titana, kojem se inicijalno srebrno-sivkasta boja pretvorila u zlatno-smeđu, što je prikazano i na slici 5.1.



Slika 5.1. Mikroporozni sloj nakon korištenja na katodi (lijevo) i degradiran nakon korištenja na anodi (lijevo)

Na temelju proučene literature [138] utvrđeno je da se na titanu formirao sloj oksida uslijed visokog radnog napona. Prilikom napajanja elektrolizatora, napon na anodi je jednak iznosu radnog napona, dok je katoda uvijek na 0 V. Anodni mikroporozni sloj nalazi se u izravnom kontaktu s anodom pa je radni napon od 7 V uzrokovao rast pasivnog sloja titanovog dioksida, dok na katodnom mikroporoznom sloju nisu uočene nikakve promjene (slika 5.1). Inače, titan je iznimno otporan materijal na koroziju zbog čega se i koristi u PEM elektrolizatorima, no karakterizira ga slaba električna vodljivost u usporedbi s uobičajenim vodljivim metalima. Titanov dioksid, koji se formira na površini titana, ima značajno manju vodljivost od titana, pa se pasivirani sloj ponaša kao električni izolator. Stoga, zaključeno je da se pri inicijalnom radu elektrolizatora iznad 2 V formirao početni sloj oksida koji je dalje ubrzano rastao daljnjim povećanjem radnog napona koji je uzrokovan padom vodljivosti mikroporoznog sloja. Rast otpora uređaja također je uzrokovao značajno smanjenje elektrokemijske aktivne površine, a nastale su i karakteristične promjene impedancijskog spektra. Na slici 5.2. prikazan je izmjereni impedancijski spektar, prije i nakon degradacije mikroporoznog sloja. Može se uočiti da prije degradacije pri visokim frekvencijama elektrolizator ima jaku induktivnu značajku (impedancija se nalazi ispod realne osi), a porastom sloja oksida karakteristika mijenja značajku i postaje kapacitivna, dok impedancijski spektar potpuno gubi svoj inicijalni oblik.



Slika 5.2. Impedancijski spektri i neke karakteristične točke prije (crveno) i nakon degradacije (plavo)

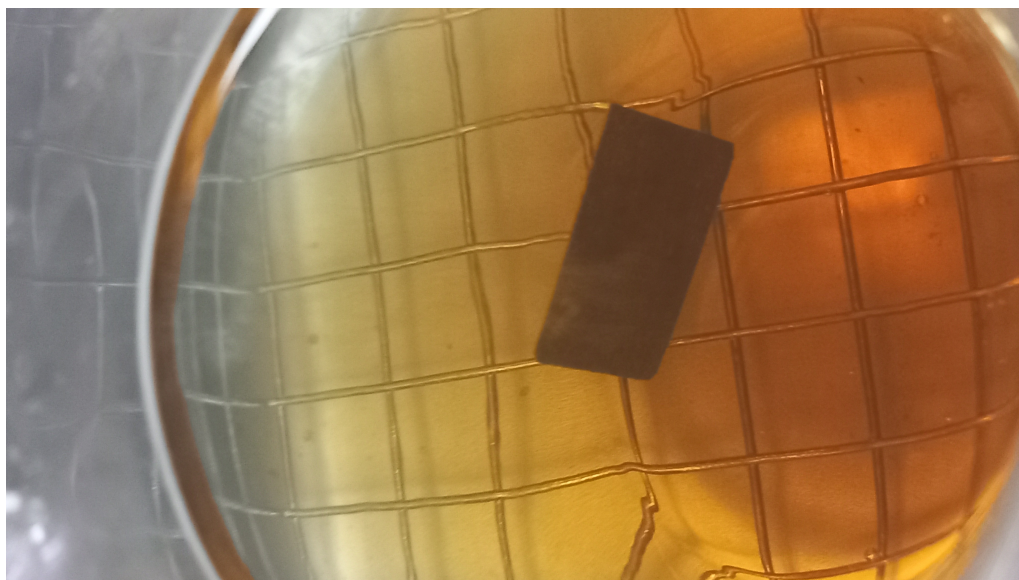
U svrhu testiranja aktivacijskog postupka C, elektrolizator je ipak ponovo sastavljen, i to s degradiranim mikroporoznim slojem, no postupak aktivacije je prekinut nakon svega nekoliko minuta zbog previsokog radnog napona. Ipak, zaključeno je da bi se ovaj problem mogao izbjeći ukoliko bi se cijeli eksperiment upravljao kontrolom napona, odnosno potenciostatski. Ideja je testirana i potvrđena na membrani korištenoj za ispitivanje postupka C, prije rastavljanja uređaja i pokušaja odstranjivanja pasivnog sloja oksida (jer je testni elektrolizator imao samo jedan par mikroporoznih slojeva, a zamjenski dijelovi nisu bili odmah dostupni).

Međutim, pregledom literature je ustanovljeno da se sloj titanovog dioksida vrlo teško može odstraniti jer je pasivni sloj vrlo stabilan, a u literaturi su poznate samo dvije metode kojima je moguće odstraniti pasivni sloj s površine titana, i to korištenjem vrlo visoke temperature [139] i elektrokemijskom redukcijom [140]. Međutim, oba postupka koriste vrlo specifične uređaje potrebne za njihovo provođenje i nije ih bilo moguće izvršiti iz praktičnih razloga.

S druge strane, odstranjivanje pasivnih slojeva uobičajenih metala može se postići korištenjem različitih kiselina, pri čemu je potrebno pripaziti na jačinu kiseline da korištenjem ne bi nastala trajna oštećenja materijala koja bi mogla promijeniti njegove fizikalne karakteristike [141]. Također, može se koristiti i ultrazvučna kada koja proizvodi mikrokavitacijske mjehuriće, a koji značajno doprinose otapanju formiranih slojeva [142]. U literaturi spomenuta metoda nikada nije korištena za pasivirani titan, no bilo ju je moguće

realizirati u laboratoriju, zbog čega je ipak iskušana kako bi se odstranjivanje pasivnog sloja korištenjem kiseline u kadi možda pospjelo.

Prilikom pokušaja čišćenja mikroporoznog sloja korišten je niz kiselina (limunska, octalna, octena, sumporovodična, i klorovodična), u različitim koncentracijama otopljenim u demineraliziranoj vodi (5%, 10%, 15% i 20% otopine) i na povišenim temperaturama (50-65 °C) prilikom kupanja u ultrazvučnoj kadi. Postupak je proveden tako da se zamiješala kiselina određene koncentracije u staklenoj laboratorijskoj čaši, zatim je titanski mikroporozni sloj uronjen u otopinu, te je s cijelom čašom uronjen u ultrazvučnu kadu. Postupak čišćenja u kadi ograničen je na 15 minuta, pri čemu je vršena vizualna provjera stanja titanske komponente. Čišćenje nije pokazalo nikakve rezultate sve dok nije korištena klorovodična kiselina koncentracije 10%, pri kojoj je primijećen nastanak prvih mjehurića u mikroporoznom sloju, ali bez većeg efekta na promjenu boje titanovog dioksida. U potrazi za objašnjenjem nastalih mjehurića, pronađena je objava [143] u kojoj se za čišćenje titana predlaže korištenje magnezijevog klorida s klorovodičnom kiselinom. U konačnici, korištenjem 5% klorovodične kiseline i 20% MgCl na 60 °C došlo je do ispuštanja smeđe-zlatnog pigmenta u vodi (slika 5.3), te je postupak nastavljen (4 puta po 15 min) sve dok ispuštanje boje, tj. otapanje titanovog dioksida nije prestalo.



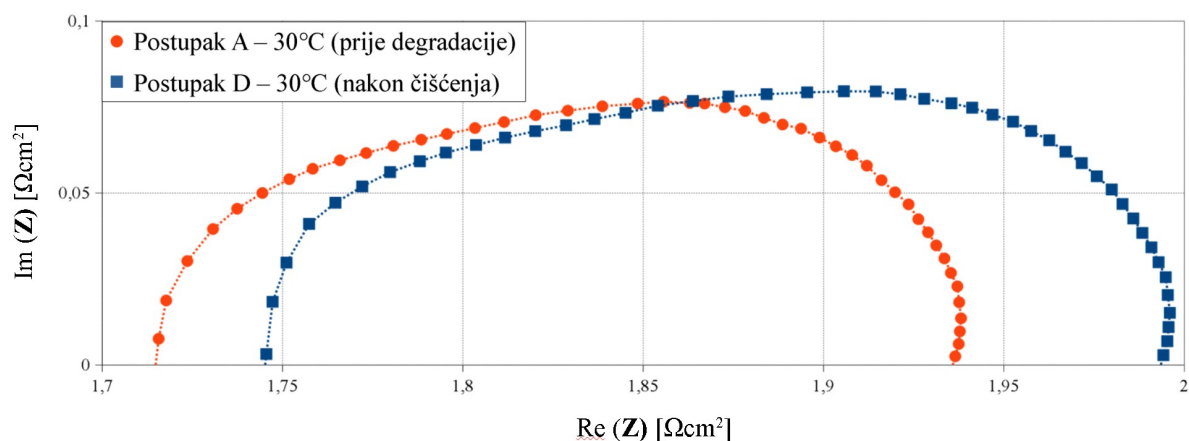
Slika 5.3. Prikaz čišćenja mikroporoznog sloja u ultrazvučnoj kadi (početak otapanja sloja oksida)

Ipak, završetkom postupka čišćenja titanski mikroporozni sloj nije potpuno vraćen u inicijalno stanje prije degradacije. Na slici 5.4 može se vidjeti da je površina na kojoj se formirao deblji sloj oksida ostala tamnije sive boje nakon čišćenja, a da je originalni srebrni odsjaj povraćen samo na manjem dijelu površine mikroporoznog sloja. Daljnja kemijska analiza površine nije napravljena, pa se ne može sa sigurnošću utvrditi koliko je bio učinkovit novopredloženi postupak čišćenja u odstranjivanju pasivnog sloja oksida, ali je svakako polučio određeni uspjeh.



Slika 5.4. Mikroporozni slojevi korišteni na katodi (lijevo) i anodi (lijevo) nakon provedenog čišćenja

Mjerenje električne vodljivosti same pločice mikroporoznog titana pokazalo se vrlo nepouzdanom metodom za usporedbu, jer je vrijednost otpora jako varirala ovisno o pritisku kojim su elektrode pritisnute uz površinu titana. Međutim, za procjenu uspješnosti odstranjivanja sloja oksida može se usporediti performansa elektrolizatora prije degradacije (inicijalno mjerenje tijekom postupka A) i nakon postupka čišćenja (inicijalno mjerenje tijekom postupka D) pri identičnim radnim uvjetima. Prije degradacije na 30 °C na 2 V gustoća struje je bila 0,184 A/cm², a nakon čišćenja 0,179 A/cm², što je razlika od 3% u odnosu na inicijalno stanje. Slično se može vidjeti i usporedbom inicijalnih impedancijskih spektara snimljenih tijekom postupaka A i D, što je prikazano na slici 5.5. Prilikom snimanja ovih spektara korištene su različite radne točke (0,2 A/cm² tijekom postupka A, odnosno 1,75 V tijekom postupka D, što je prema polarizacijskoj krivulji približno ekvivalentno točki 0,14 A/cm²), zbog čega se rezultate ne može izravno usporediti, ali se može primijetiti da je oblik impedancijskog spektra ostao očuvan.



Slika 5.5. Inicijalni impedancijski spektri tijekom postupka A (pri $0,2 \text{ A/cm}^2$), tj. prije degradacije PTL-a (crveno), i postupka D (pri $1,75 \text{ V}$), tj. nakon odstranjivanja sloja oksida (plavo)

5.2. Prva faza istraživanja

Rezultati dobiveni u 1. fazi istraživanja izmjereni tijekom 12 sati testiranja podijeljeni su na aktivacijske postupke pri konstantnim radnim uvjetima (potpoglavlje 5.2.1):

- Postupak P_D – konstantni rad na $30 \text{ }^\circ\text{C}$ i naponu od $1,75 \text{ V}$
- Postupak P_H – konstantni rad na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ i naponu od $1,75 \text{ V}$
- Postupak P_E – konstantni rad na $75 \text{ }^\circ\text{C}$ i naponu od $1,75 \text{ V}$

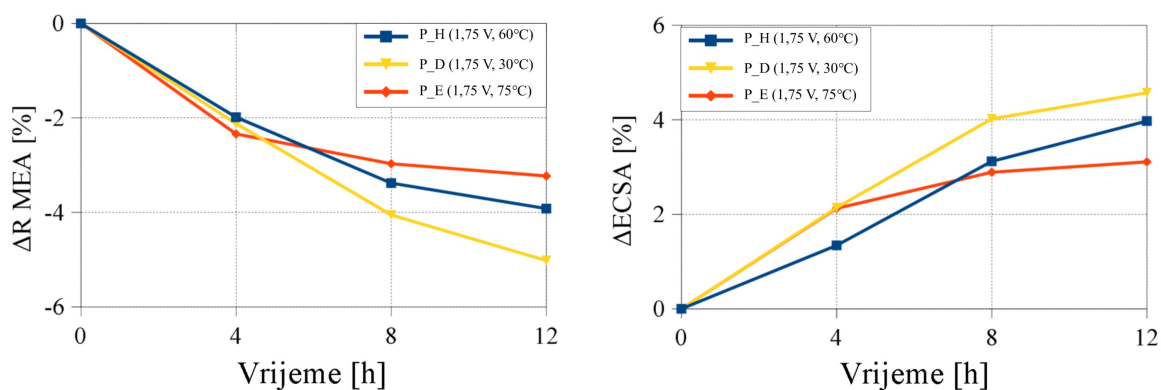
i pri cikliranju radne točke (potpoglavlje 5.2.2):

- Postupak P_I – cikliranje između $1,4$ i $1,9 \text{ V}$ (100 s po točki) na $60 \text{ }^\circ\text{C}$
- Postupak P_J – cikliranje između $1,4$ i $1,9 \text{ V}$ (10 s po točki) na $60 \text{ }^\circ\text{C}$
- Postupak P_G – cikliranje između $1,4$ i $1,9 \text{ V}$ (10 s po točki) na $60 \text{ }^\circ\text{C}$
- Postupak P_F – cikliranje između $1,4$ i $1,9 \text{ V}$ (10 s po točki) na $75 \text{ }^\circ\text{C}$

a zatim su rezultati uspoređeni za sve provedene aktivacijske postupke 1. faze (potpoglavlje 5.2.3).

5.2.1. Aktivacijski postupci pri konstantnom radu

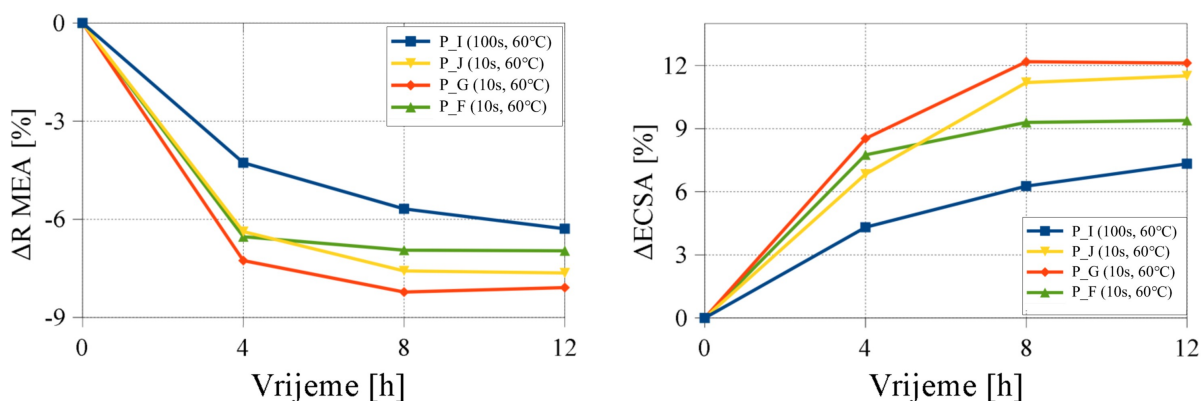
Rezultati postupaka pri konstantnom radu prikazani su na slici 5.6. Može se vidjeti da su rezultati postupaka na 60 °C i 75 °C vrlo slični kroz cijeli postupak aktivacije za sve tri mjerene veličine. Oba postupka imaju kontinuiranu promjenu mjerenih veličina, a najveći iznos promjene postižu na 12. satu provedbe postupka, pa se ne može zaključiti da li je postignuta maksimalna vrijednost, te da li je postupak aktivacije dovršen. Postupak H (1,75 V, 60 °C) ima nešto malo veće iznose promjena mjerenih veličina, no postupak E (1,75 V, 75 °C) na 4. satu ima veću promjenu veličina od postupka H, a nakon čega ima blažu promjenu veličina do kraja provedbe postupka. Također, usporedba inicijalnih i konačnih performansi na 2 V pokazuje da postupak E inicijalno ima 15,6%, a konačno 13,15% veći iznos od postupka H na 60 °C. Najveće promjene mjerenih veličina pri aktivaciji u konstantnim radnim uvjetima izmjerene su tijekom postupka D (1,75 V, 30 °C), iako su trendovi promjene isti kao i kod ostalih postupaka pri konstantnim radnim uvjetima. Inicijalna performansa postupka D bila je 80% manja od postupka H, a 85% manja od postupka E. Općenito se u istraživanju pokazalo da veće promjene nastaju pri lošijim performansama, a isto je zabilježeno i u literaturi gorivnih članaka [10].



Slika 5.6. Relativne promjene otpora membrane (lijevo) i elektrokemijski aktivne površine (desno) tijekom aktivacijskih postupaka pri konstantnim radnim uvjetima

5.2.2. Aktivacijski postupci pri cikliranju radne točke

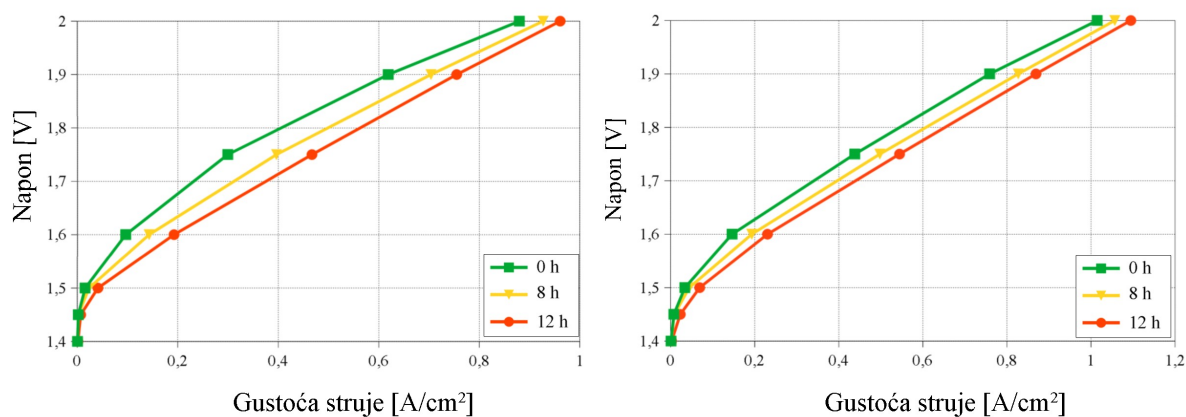
Rezultati postupaka pri cikliranju radne točke prikazani su na slici 5.7. Može se vidjeti da svi postupci s cikliranjem radne točke s periodom od 10 s imaju sličan trend, te da su postigli veće promjene veličina od postupaka s periodom od 100 s. Za većinu postupaka maksimalna vrijednost izmjerena je na 12. satu postupka, no za razliku od postupaka pri konstantnim uvjetima, razlika promjene veličina posljednja dva mjerenja je vrlo mala, što ukazuje na postizanje veće stabilnosti od postupaka pri konstantnim radnim uvjetima. Postupak I (100 s, 60 °C) po trendu rasta veličina sličniji je postupcima pri konstantnim radnim uvjetima, no do kraja aktivacijskog postupka postižu se veće promjene mjerenih veličina, po iznosu bliže postupcima s promjenom radne točke. Postupci G (10 s, 60 °C) i J (10 s, 60 °C) koriste identičan profil napajanja, no iz rezultata se može vidjeti da je postupak G postigao maksimalnu vrijednost svih mjerenih veličina na 8. satu testiranja. Izmjerena ekstremna vrijednost najočitija je za otpor membrane, dok su maksimalne vrijednosti elektrokemijski aktivne površine manje izražene na dijagramima, gotovo identične za posljednja dva mjerenja. Postupak F (10 s, 75 °C), slično kao i postupak E (1,75 V, 75 °C), nakon 4 sata ima veću promjenu otpora membrane i performansi od istih postupaka na 60 °C (osim postupka G), a nakon koje je uslijedila najmanja promjena veličina do kraja testiranja. Iako je samo postupak G postigao maksimalne promjene tijekom testiranja, iz dobivenih rezultata se može vidjeti da je cikliranje s periodom od 10 s pokazalo najbolji učinak na aktivaciju membransko-elektrodnog sklopa.



Slika 5.7. Relativne promjene otpora membrane (lijevo) i elektrokemijski aktivne površine (desno) tijekom aktivacijskih postupaka pri cikliranju radne točke

Učinak aktivacije može se prikazati usporedbom inicijalnih i konačnih elektrokemijskih mjerenja, pa su kao ogledni primjeri u nastavku prikazana mjerenja tijekom postupaka G (10 s, 60 °C) i F (10 s, 75 °C), ali treba naglasiti kako su pri svim aktivacijskim postupcima nastale kvalitativno iste promjene, dok su dinamika i maksimalna promjena veličina ovisile o korištenom aktivacijskom postupku.

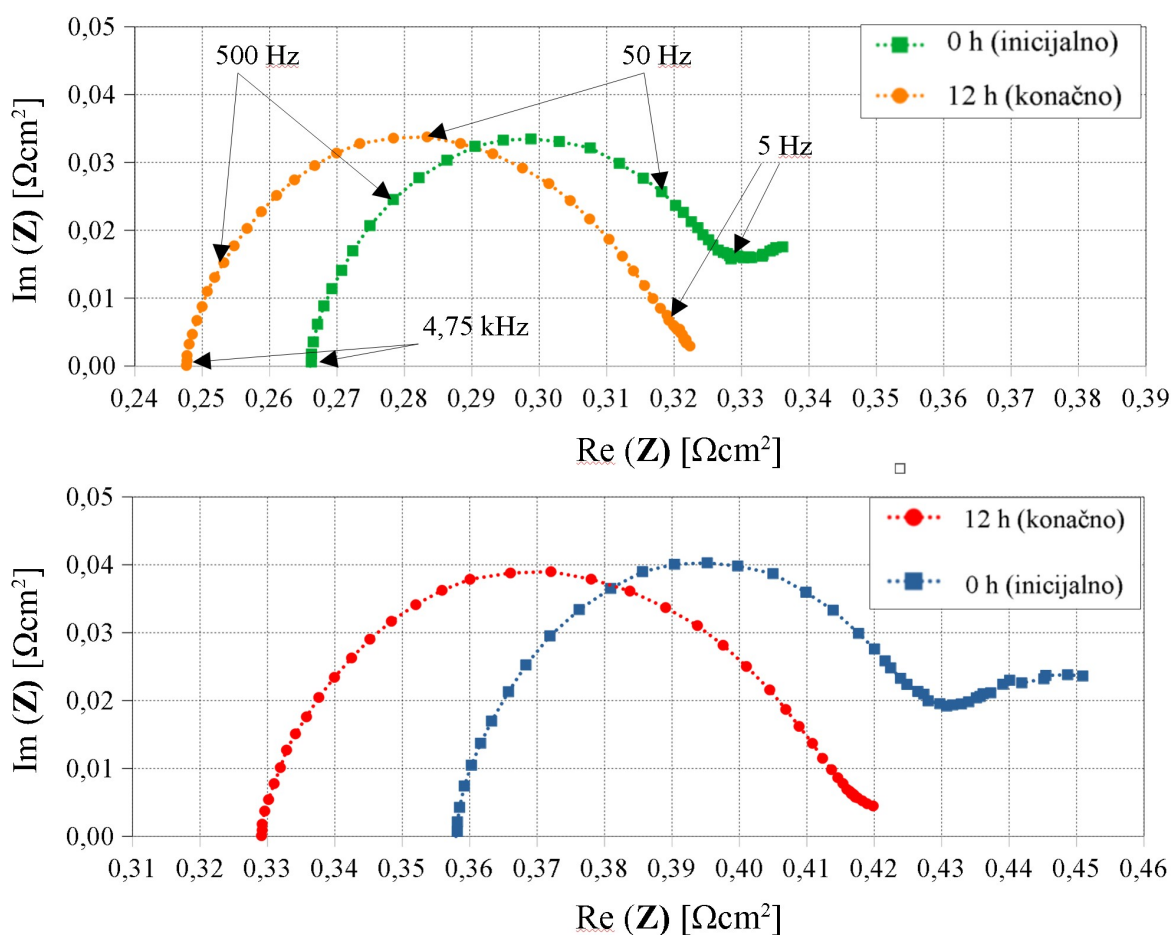
Na slici 5.8 prikazane su polarizacijske krivulje izmjerene tijekom postupka G (10 s, 60 °C) i F (10 s, 75 °C), gdje je vidljivo da je tijekom oba postupka aktivacije došlo do porasta gustoće struje pri istom radnom naponu, što ukazuje na smanjenje ukupnog otpora elektrolizatora. Gustoća struje izmjerena na naponu od 2 V porasla je oko 10% u prosjeku za postupke s cikliranjem s periodom od 10 s, dok je na naponu od 1,6 V porasla s 96 mA/cm² na 192 mA/cm² pri 60 °C, a s 146 mA/cm² na 230 mA/cm² pri 75 °C, što pokazuje da aktivacija ima značajniji učinak na nižim radnim naponima. Osim povećanja gustoće struje na određenom radnom naponu, sa slike 5.8 može se vidjeti i da konačne polarizacijske krivulje imaju linearnu karakteristiku između 1,5 V i 2 V, dok inicijalno ohmsko područje počinje na višem naponu. Ovo opažanje je izraženije za postupak G na 60 °C, pri kojem je nastala i veća promjena gustoće struje od postupka F na 75 °C, kojem je manja razlika inicijalne i konačne polarizacijske krivulje.



Slika 5.8. Polarizacijske krivulje tijekom aktivacijskog postupka G (lijevo) i F (desno)

Na slici 5.9 prikazani su impedancijski spektri postupka G (10 s, 60 °C) i F (10 s, 75 °C) na početku i kraju aktivacijskog testiranja. Na dijagramima se može primijetiti da inicijalni spektri na 60 °C i 75 °C imaju vrlo sličan oblik na višim i srednjim frekvencijama, a da na niskim frekvencijama postoji malo odstupanje. Na 60 °C (postupak G) inicijalno postoje dva

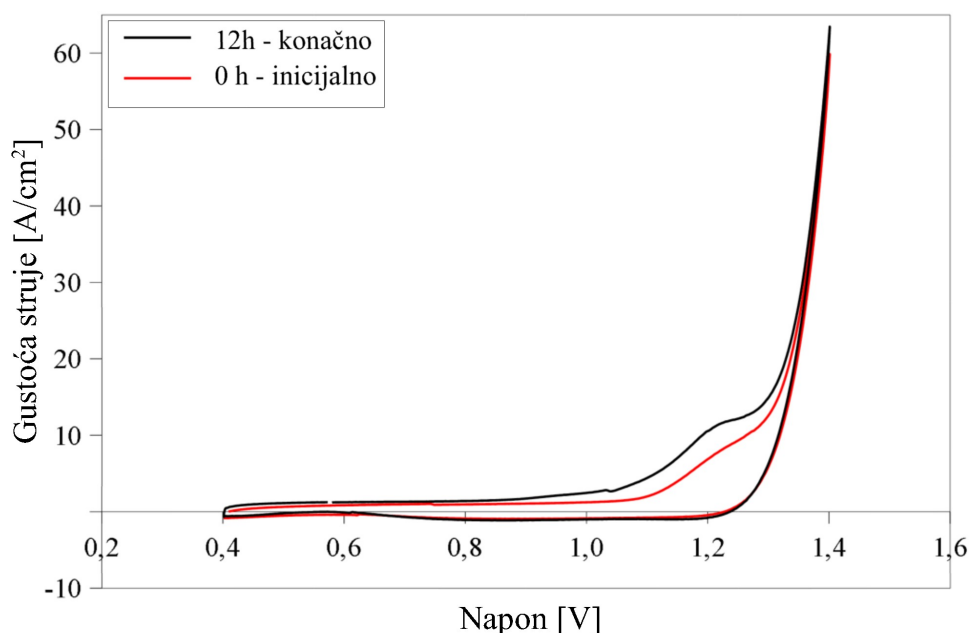
luka u impedancijskom spektru – veći na visokim i srednjim frekvencijama, a na koji se nastavlja manji dio kruga na niskim frekvencijama. Tijekom aktivacije dolazi do smanjenja niskofrekventnog luka i spajanja lukova, pri čemu se formira jedan malo duži luk. Cijeli impedancijski spektar translata se u lijevo prema manjim iznosima otpora. Na 75 °C (postupak F) inicijalno je vidljiv samo jedan impedancijski luk na koji se nastavlja samo dio niskofrekventnog luka, ali slično kao i na 60 °C, tijekom 12 sati aktivacijskog postupka spektar se mijenja i formira se jedan luk. Konačni impedancijski spektri vrlo su slični na 60 °C i 75 °C, no na 60 °C je vidljivo odstupanje točaka od forme luka pri najnižim frekvencijama. Uz promjenu niskofrekventnog dijela spektra, događa se i translacija točaka po luku u lijevo. Kroz postupak aktivacije cijeli impedancijski spektar translata se u lijevo, prema manjem iznosu otpora.



Slika 5.9. Impedancijski spektri na početku i kraju aktivacijskog postupka G (gornji) i F (donji)

Smanjenje otpora visokofrekventnog presjeka realne osi tijekom aktivacije pokazuje da njena provedba uzrokuje rast vodljivosti membrane, a smanjenje impedancijskog luka ukazuje na poboljšan transport reaktanata. Frekvencija pri kojoj impedancija presijeca realnu os ostala je nepromijenjena tijekom cijelog aktivacijskog postupka. Vrlo slične promjene impedancijskog spektra zapažene su i na rezultatima svih aktivacijskih postupaka 2. faze istraživanja.

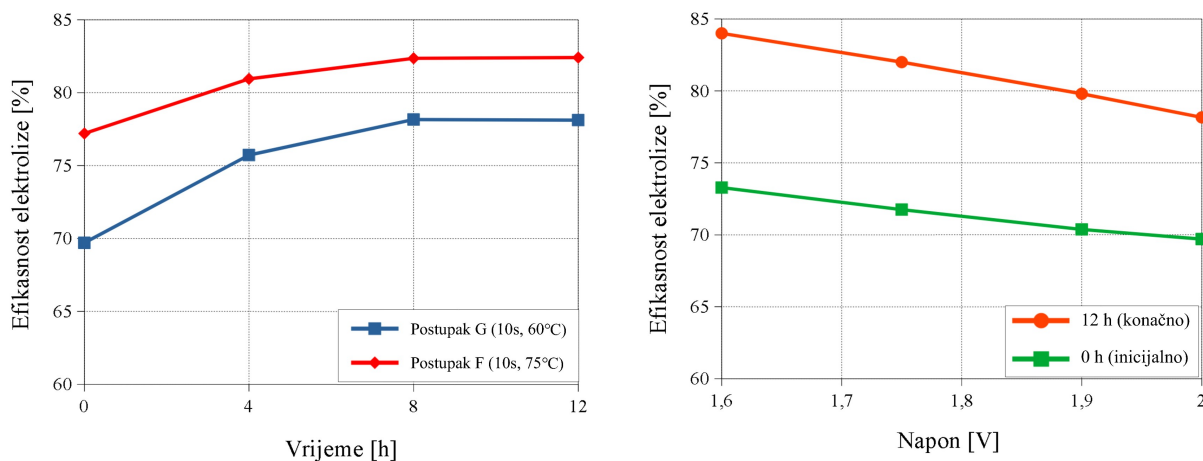
Voltamogrami dobiveni mjerenjem cikličke voltametrije pokazuju trend rasta površine unutar krivulje tijekom provođenja postupka aktivacije, no sam oblik krivulja u voltamogramu se nije značajnije promijenio. Na slici 5.10 prikazani su voltamogrami izmjereni na početku i na kraju aktivacijskog postupka G (10 s, 60 °C), gdje se može vidjeti da je porast površine nastao na rasponu napona između 0,9 do 1,3 V.



Slika 5.10. Voltamogrami na početku i kraju aktivacijskog postupka G

Efikasnost procesa elektrolize, odnosno količina proizvedenog vodika u određenoj radnoj točki određenoj strujom i naponom za postupke na 60 °C prosječno se povećala za 8,5%, a na 75 °C oko 5%. Na višoj radnoj temperaturi inicijalna efikasnost prosječno je bila veća za 7%, te je vidljivo da promjena efikasnosti ovisi o temperaturi na isti način kao i ostale mjerene veličine, tj. da pri višim inicijalnim performansama elektrolizatora tijekom postupka aktivacije nastaju manje promjene mjerenih veličina. Na slici 5.11 prikazana je promjena efikasnosti na 2 V tijekom postupka aktivacije G (10 s, 60 °C) i F (10 s, 75 °C), te efikasnost

u 4 radne točke na početku i nakon 12. sata provedbe postupka G, gdje se može vidjeti da je efikasnost nešto veća na nižim naponima, te da te točke imaju i veću promjenu efikasnosti tijekom aktivacije.



Slika 5.11. Promjena efikasnosti tijekom 12 sati provedbe aktivacijskih postupaka G i F na 2 V (lijevo), te na različitim radnim točkama prije i nakon provedbe aktivacijskog postupka G (desno)

5.2.3. Usporedba rezultata aktivacijskih postupaka 1. faze istraživanja

U tablici 5.1, za sve postupke 1. faze istraživanja prikazani su maksimalni iznosi promjene otpora membrane s pripadnim vremenom, te inicijalnom brzinom rasta promjene otpora i brzine promjene nakon postignute maksimalne vrijednosti do kraja testiranja. Aktivacijski postupci pri konstantnim radnim uvjetima na 60 °C i 75 °C postižu najmanju promjenu otpora membrane, a imaju i najmanju brzinu promjene otpora u prvih 8 h aktivacije. Postupci cikliranjem radne točke s periodom od 10 s na 12. satu postižu prosječno 2 puta veću promjenu otpora, te imaju 2,5 puta veću inicijalnu brzinu promjene otpora od postupaka pri konstantnim radnim uvjetima. Postupak cikliranjem s periodom od 100 s po iznosu promjene otpora sličniji je postupku cikliranjem s periodom od 10 s, no po brzini promjene otpora membrane je sličniji postupcima pri konstantnim uvjetima rada, a ima i sličnu promjenu otpora između 8. i 12. sata.

Tablica 5.1. Relativne promjene otpora tijekom aktivacijskih postupaka 1. faze

	ΔR_{\min} [%]	t [h]	ΔR_{in} [%/h]	$\Delta R_{\text{ko.}}$ [%/h]
P_D (1,75 V, 30 °C)	-5,02	12	-3,09	-0,241
P_H (1,75 V, 60 °C)	-3,92	12	-2,68	-0,130
P_E (1,75 V, 75 °C)	-3,23	12	-2,66	-0,065
P_I (100 s, 60 °C)	-6,29	12	-4,98	-0,152
P_J (10 s, 60 °C)	-7,64	12	-6,98	-0,015
P_G (10 s, 60 °C)	-8,22	8	-7,74	0,034
P_F (10 s, 75 °C)	-6,96	12	-6,74	-0,005

Sličan utjecaj aktivacijskih postupaka može se vidjeti i u tablici 5.2 u kojoj su prikazane relativne promjene elektrokemijski aktivne površine za sve postupke iz 1. faze istraživanja. Postupci pri konstantnim radnim uvjetima postižu najmanju maksimalnu promjenu tijekom testiranja, a uzrokuju i najmanju brzinu promjene aktivne površine. Postupci s cikliranjem radne točke s periodom od 10 s postižu nešto više od 2,5 puta veće povećanje aktivne površine od postupaka pri konstantnim radnim uvjetima, a jednak omjer je i za inicijalne brzine rasta aktivne površine. Postupak cikliranjem s periodom od 100 s nalazi se po rezultatima otprilike na pola između postupaka pri konstantnim radnim uvjetima i cikliranjem s periodom od 10 s.

Tablica 5.2. Relativne promjene elektrokemijski aktivne površine tijekom aktivacijskih postupaka 1. faze

	$\Delta \text{ECSA}_{\max}$ [%]	t [h]	$\Delta \text{ECSA}_{\text{in}}$ [%/h]	$\Delta \text{ECSA}_{\text{ko.}}$ [%/h]
P_D (1,75 V, 30 °C)	4,57	12	3,08	0,138
P_H (1,75 V, 60 °C)	3,97	12	2,23	0,213
P_E (1,75 V, 75 °C)	3,11	12	2,51	0,055
P_I (100 s, 60 °C)	7,33	12	5,29	0,265
P_J (10 s, 60 °C)	11,51	12	9,02	0,079
P_G (10 s, 60 °C)	12,18	12	10,36	-0,013
P_F (10 s, 75 °C)	9,39	12	8,53	0,023

U tablici 5.3, prikazane su relativne promjene performansi, odnosno promjene iznosa struje

izmjerene na 2 V za sve postupke iz 1. faze istraživanja. Iz tablice se može vidjeti da postoje isti trendovi utjecaja aktivacijskih postupaka na promjenu performansi kao i za otpor membrane i elektrokemijski aktivnu površinu.

Tablica 5.3. Relativne promjene performansi (struje) tijekom aktivacijskih postupaka 1. faze

	ΔI_{\max} [%]	t [h]	ΔI_{in} [%/h]	$\Delta I_{\text{ko.}}$ [%/h]
P_D (1,75 V, 30 °C)	3,48	12	2,52	0,080
P_H (1,75 V, 60 °C)	2,75	12	1,63	0,107
P_E (1,75 V, 75 °C)	2,24	12	1,51	0,076
P_I (100 s, 60 °C)	6,37	12	4,44	0,177
P_J (10 s, 60 °C)	8,51	12	6,52	0,089
P_G (10 s, 60 °C)	9,21	12	7,29	-0,003
P_F (10 s, 75 °C)	7,87	12	6,80	0,023

5.3. Druga faza istraživanja

Rezultati dobiveni u 2. fazi istraživanja podijeljeni su na aktivacijske postupke pri konstantnim radnim uvjetima (potpoglavlje 5.3.1):

- P_1 – konstantni rad na 60 °C i naponu od 1,75 V
- P_2 – konstantni rad na 60 °C i naponu od 1,9 V
- P_3 – konstantni rad na 75 °C i naponu od 1,75 V

pri cikliranju radne točke (potpoglavlje 5.3.2):

- P_4 – cikliranje između 1,4 i 1,9 V (100 s po točki) na 60 °C
- P_5 – cikliranje između 1,4 i 1,9 V (10 s po točki) na 60 °C
- P_6 – cikliranje između 1,4 i 1,9 V (10 s po točki) na 75 °C

i pri dinamičkim radnim uvjetima (potpoglavlje 5.3.3):

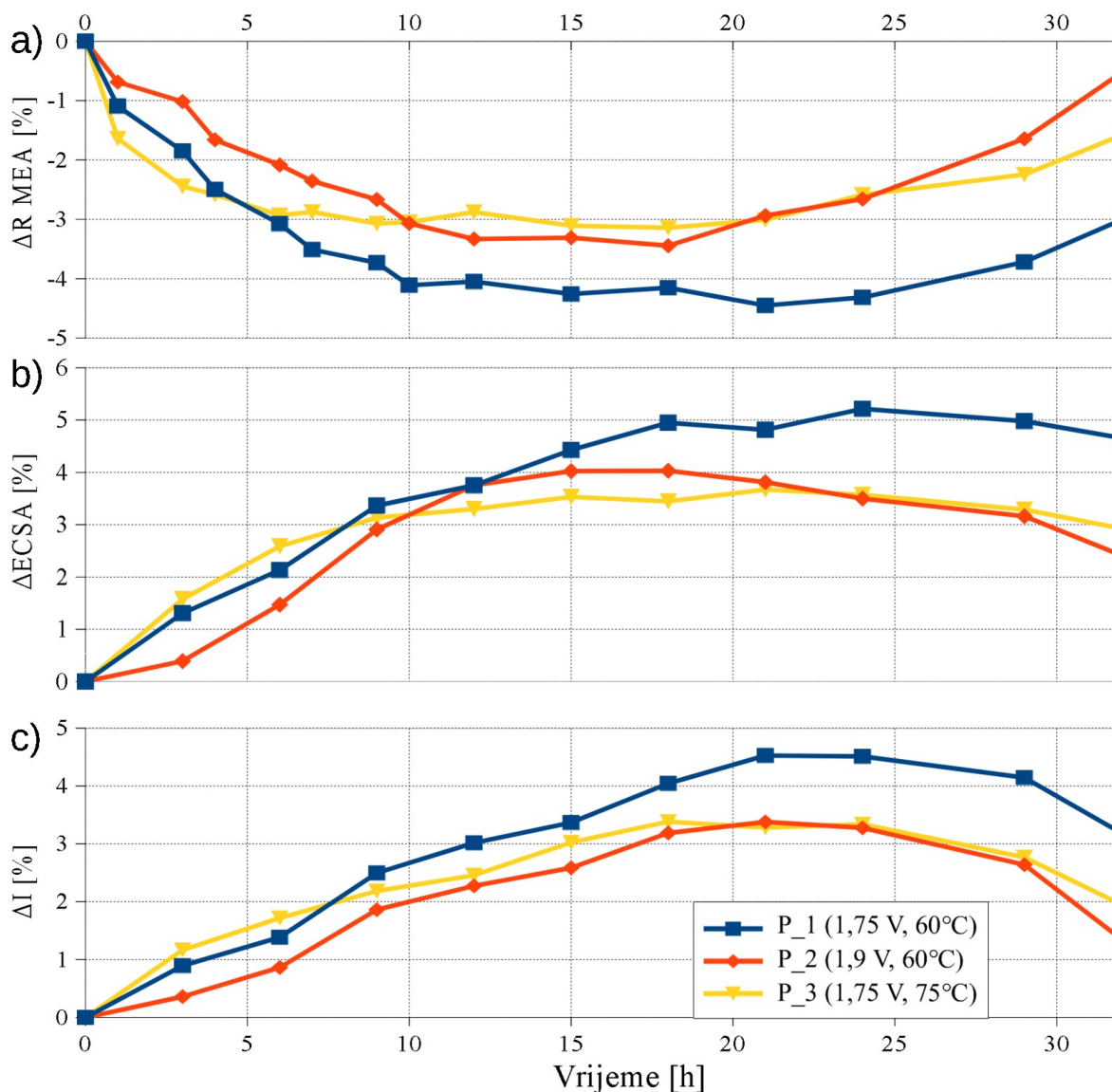
- P_7 – postepeno mijenjanje radne točke (1,4 V, 1,5 V, 1,6 V, 1,75 V, 1,9 V) u 1 ciklusu na sat (c/h) pri 60 °C
- P_8 – postepeno mijenjanje radne točke (1,4 V, 1,5 V, 1,6 V, 1,75 V, 1,9 V) u 3 ciklusa na sat (3c/h) pri 60 °C
- P_9 – postepeno mijenjanje radne točke (1,4 V, 1,5 V, 1,6 V, 1,75 V, 1,9 V) u 3 ciklusa na sat (3c/h) pri 75 °C

a zatim su rezultati uspoređeni za sve provedene aktivacijske postupke 2. faze (potpoglavlje 5.3.4).

5.3.1. Aktivacijski postupci pri konstantnom radu

Na slici 5.12 prikazana je relativna promjena svih mjerenih veličina u vremenu za sva tri postupka provedena s konstantnim radnim uvjetima. Na slici 5.12a prikazana je promjena otpora membrane, te se može vidjeti da inicijalni otpor membrane pada brže u prvih 10ak sati postupka, nakon čega dolazi do smanjenja pada, a na kraju čak i do porasta otpora nakon 20. sata provedbe. Postupak 3 (1,75 V, 75 °C) ima nešto brži pad otpora od postupaka 1 i 2 na 60 °C, te se duže vremena nalazi oko minimalne vrijednosti, a ima i najblaži rast otpora membrane od svih aktivacijskih postupaka pri konstantnim radnim uvjetima. Postupak 2 (1,9 V, 60 °C) je postigao najmanju promjenu otpora membrane, te je zabilježio i najveći konačni porast otpora od svih postupka u 2. fazi istraživanja. Najveća promjena otpora pri konstantnim radnim uvjetima izmjerena je za postupak 1 i iznosi 4,45%. Slične trendove po apsolutnoj vrijednosti može se vidjeti i na slikama 5.12b i 5.12c, na kojima su prikazane

promjene elektrokemijski aktivne površine, te performansi (izmjerene struje).



Slika 5.12. Promjene mjerenih veličina tijekom aktivacijskih postupaka pri konstantnim radnim uvjetima 2. faze istraživanja, otpor membrane a), elektrokemijska aktivna površina b), maksimalna struja c)

Za razliku od 1. faze istraživanja, gdje aktivacijski postupci pri konstantnim radnim uvjetima nisu postigli maksimalnu vrijednost, sa slike 5.12 se može vidjeti da su u 2. fazi istraživanja svi postupci postigli ekstremne vrijednosti. Minimalna vrijednost otpora membrane je postignuta u 18. satu testiranja za postupke 2 i 3, dok je postupak 1 postigao minimum u 21. satu. Vrlo je slično i vrijeme potrebno za postizanje maksimalne performanse. Maksimalna promjena elektrokemijski aktivne površine kasni oko 3 sata u odnosu na maksimalnu

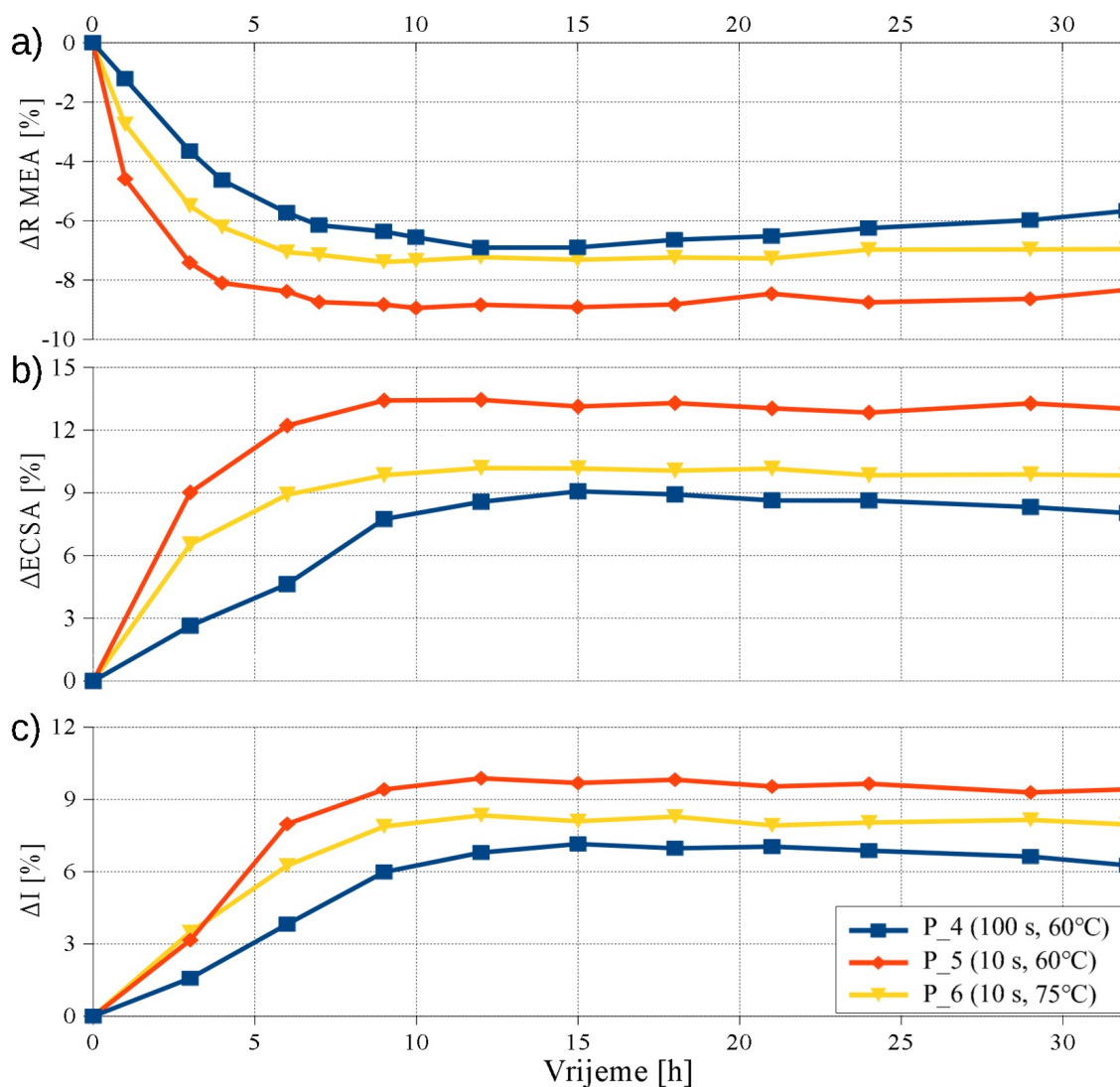
vrijednost otpora membrane za postupke 1 i 3.

Usporedbom brzina promjene u prvih 9 sati testiranja različitih mjerenih veličina može se vidjeti da najveću brzinu ima promjena otpora membrane, a zatim brzina promjene aktivne površine, dok se najsporije mijenja iznos maksimalne performanse pri konstantnim radnim uvjetima. Zanimljivo je uočiti da nakon postignute ekstremne vrijednosti otpora membrane i aktivne površine, brzina kojom pada maksimalna performansa je malo manja od brzine promjene otpora membrane.

Iz literature je poznato da dugotrajan rad PEM elektrolizatora u jednoj točki dovodi do porasta otpora membrane [54]. Iz slike 5.12a može se primijetiti da je impedancijska spektroskopija mjerena češće u prvih 12 sati testiranja i pri svakom mjerenju je došlo do prekida kontinuiranog rada elektrolizatora. Pad otpora membrane pri konstantnim radnim uvjetima korelira s češćim prekidima rada te dolazi do povećanja otpora membrane za vrijeme dužeg kontinuiranog rada. Ovaj efekt je najizraženiji za postupak 2 u kojem je elektrolizator radio na 1,9 V.

5.3.2. Aktivacijski postupci pri cikliranju radne točke

Na slici 5.13 prikazane su promjene svih mjerenih veličina za sve aktivacijske postupke s cikliranjem radne točke. Općenito, na dijagramima se može vidjeti da sve mjerene veličine imaju promjenu u prvih 10 h, te da se vrijednosti ustale nakon postignute maksimalne vrijednosti. Postupci s cikliranjem radne točke s periodom od 10 s postižu brže i po iznosu veće maksimalne vrijednosti od postupka s cikliranjem radne točke s periodom od 100 s. Postupak 4 (100 s, 60 °C) minimum otpora membrane ima na 12. satu, a maksimum aktivne površine i performanse (struje) na 15. satu. Postupci 5 (10 s, 60 °C) i 6 (100 s, 75 °C) minimum otpora imaju na 10. i 9. satu, dok ostale veličine postižu ekstremnu vrijednost na 12. satu. Općenito, postupci s periodom cikliranja od 10 s pokazali su stabilnije vrijednosti do kraja testiranja od postupka s periodom od 100 s, te prosječno 3 puta manju brzinu pada vrijednosti mjerenih veličina. Ako se usporede brzine rasta različitih veličina u prvih 9 sati provedbe postupaka pri cikliranju radne točke, najbrže se mijenja aktivna površina, pa otpor membrane, a najsporije se mijenja performansa.

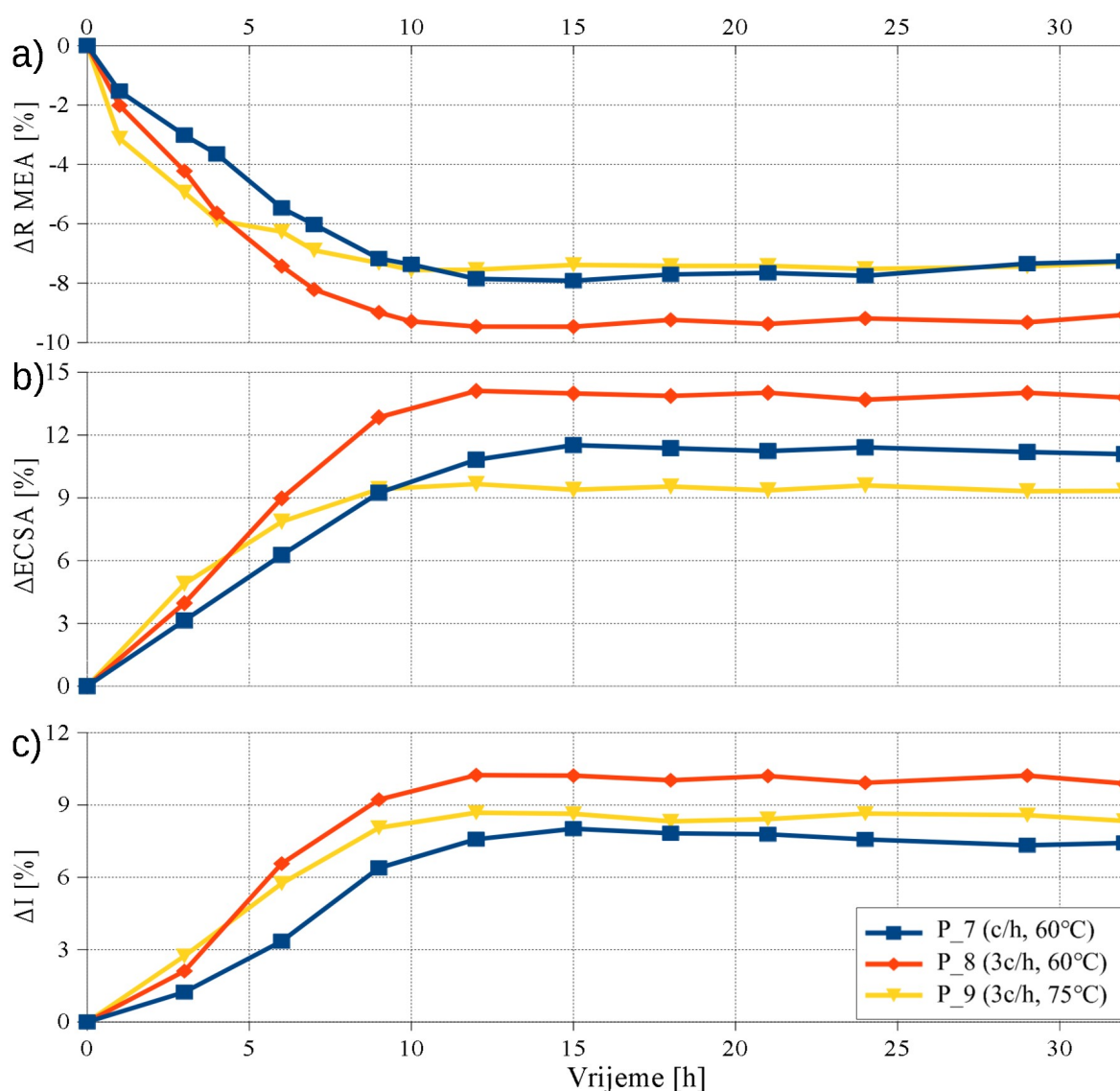


Slika 5.13. Promjene mjerenih veličina tijekom aktivacijskih postupaka pri cikliranju radne točke 2. faze istraživanja, otpor membrane a), elektrokemijska aktivna površina b), maksimalna struja c)

5.3.3. Aktivacijski postupci pri dinamičkim radnim uvjetima

Promjene svih mjerenih veličina za aktivacijske postupke pri dinamičkom radu s postepenim mijenjanjem radne točke prikazane su na slici 5.14. Slično kao i za postupke s cikliranjem radne točke, postupci pri dinamičkom radu u prvih 12 sati općenito imaju značajnu promjenu mjerenih veličina, nakon čega se mjerene veličine ustale oko maksimalnih vrijednosti. Postupci 8 (3c/h, 60 °C) i 9 (3c/h, 75 °C) pokazuju po iznosu nešto veće maksimalne

vrijednosti od postupka 7 (c/h, 60 °C). Maksimalne vrijednosti svih veličina postupka 7 izmjerene su na 15. satu, dok postupci 8 i 9 postižu minimalnu vrijednost otpora membrane na 12. i 10. satu, a maksimalnu vrijednost aktivne površine i performanse (izmjerene struje) na 12. satu. Svi dinamički postupci pokazuju vrlo blagi pad iznosa mjerenih veličina nakon postignute maksimalne vrijednosti, no postupci 8 i 9 s bržim ciklusom promjene radne točke imaju 1,5 puta manju brzinu promjene različitih veličina od postupka 7 sa sporijim ciklusom promjene radne točke. Inicijalne brzine promjene različitih veličina odnose se na isti način kao i za postupke s cikliranjem radne točke.



Slika 5.14. Promjene mjerenih veličina tijekom aktivacijskih postupaka pri dinamičkim radnim uvjetima 2. faze istraživanja, otpor membrane a), elektrokemijska aktivna površina b), maksimalna struja c)

5.3.4. Usporedba rezultata aktivacijskih postupaka 2. faze istraživanja

U tablici 5.4, za sve postupke 2. faze istraživanja prikazani su maksimalni iznosi promjene otpora membrane s pripadnim vremenom, te inicijalnom brzinom rasta promjene otpora i brzine promjene nakon postignute maksimalne vrijednosti do kraja testiranja, a poredak postupaka u tablici je dan po maksimalnom iznosu promjene otpora membrane.

Tablica 5.4. Relativne promjene otpora tijekom aktivacijskih postupaka 2. faze

	ΔR_{\min} [%]	t [h]	ΔR_{in} [%/h]	ΔR_{ko} [%/h]
P_8 (3c/h, 60 °C)	-9,47	12	-6,08	0,020
P_5 (10 s, 60 °C)	-8,94	10	-7,67	0,028
P_7 (c/h, 60 °C)	-7,92	15	-4,47	0,039
P_9 (3c/h, 75 °C)	-7,56	10	-5,74	0,012
P_6 (10 s, 75 °C)	-7,39	9	-6,01	0,019
P_4 (100 s, 60 °C)	-6,91	12	-4,62	0,062
P_1 (1,75 V, 60 °C)	-4,45	21	-2,62	0,116
P_2 (1,9 V, 60 °C)	-3,44	18	-1,74	0,158
P_3 (1,75 V, 75 °C)	-3,34	18	-2,59	0,107

Iz tablice se može vidjeti da postupci s promjenom radne točke postižu 2 do 2,5 puta veće promjene otpora membrane od postupaka pri konstantnim radnim uvjetima, a potrebno im je i manje vremena za postizanje minimalnih vrijednosti. U pogledu stabilnosti, konstantni radni uvjeti su također pokazali najlošiji rezultat, a može se vidjeti i da im je brzina promjene otpora membrane značajno veća od aktivacijskih postupaka s bržom promjenom radne točke. Postupci na 75 °C postižu manju promjenu otpora membrane od istih postupaka na 60 °C, ali postupci na višoj radnoj temperaturi postižu maksimalnu promjenu u kraćem vremenu. Postupak 4 (100 s, 60 °C) ima promjenu otpora vrlo blisku rezultatu postupka 6 (10 s, 75 °C), ali je po stabilnosti bliži postupcima s konstantnim radnim uvjetima. Postupci s bržim cikliranjem radne točke i pri dinamičkom radu na 60 °C postižu najveće promjene otpora membrane. Postupak 7 (c/h, 60 °C) ima za 1,55% manju promjenu otpora od postupka 8 (3c/h, 60 °C) ali maksimalnu promjenu postiže na 15. satu, odnosno 3 sata kasnije od

postupka 8, te ima dvostruko veći porast otpora membrane do kraja testiranja aktivacijskog postupka. Zanimljivo je da postupak 5 (10 s, 60 °C) ima nešto manju promjenu otpora od postupka 8 (3c/h, 60 °C) ali postiže minimum otpora membrane 2 sata ranije. Ovo je vidljivo i usporedbom inicijalnih brzina ova dva postupka, gdje je brzina postupka 5 veća za 1,6%/h od postupka 8. Usporedbom brzine promjene nakon postizanja maksimalne promjene otpora membrane, može se vidjeti da dinamički postupak 8 ima blaži porast otpora od postupka 5. Slično zapažanje vrijedi i za aktivacijske postupke 9 i 6 na 75 °C, iako su sve promjene mjerenih veličina manjeg iznosa, a razlika u vremenu postizanja minimuma otpora membrane je 1 sat kraća za postupak 6, u odnosu na postupak 9.

U tablici 5.5, prikazane su relativne promjene elektrokemijski aktivne površine za sve aktivacijske postupke iz 2. faze istraživanja, a poredak postupaka u tablici je dan po maksimalnom iznosu promjene elektrokemijski aktivne površine.

Tablica 5.5. Relativne promjene elektrokemijski aktivne površine tijekom aktivacijskih postupaka 2. faze

	$\Delta\text{ECSA}_{\text{max}}$ [%]	t [h]	$\Delta\text{ECSA}_{\text{in}}$ [%/h]	$\Delta\text{ECSA}_{\text{ko}}$ [%/h]
P_8 (3c/h, 60 °C)	14,11	12	8,59	0,016
P_5 (10 s, 60 °C)	13,45	12	11,55	0,022
P_7 (c/h, 60 °C)	11,52	15	6,21	0,025
P_6 (10 s, 75 °C)	10,19	12	8,42	0,018
P_9 (3c/h, 75 °C)	9,66	12	7,39	0,010
P_4 (100 s, 60 °C)	9,07	15	5	0,061
P_1 (1,75 V, 60 °C)	5,21	24	2,26	0,070
P_3 (1,75 V, 75 °C)	3,97	21	2,43	0,068
P_2 (1,9 V, 60 °C)	3,90	18	1,58	0,116

Slično kao i za promjenu otpora membrane, postupci s promjenom radne točke postižu oko dva puta veću promjenu aktivne površine od postupaka pri konstantnim radnim uvjetima, dok im je za postizanje maksimalne promjene aktivne površine potrebno manje vremena. Postupcima pri cikliranju radne točke s periodom od 10 s i pri dinamičkom radu s 3 ciklusa na sat, na obje radne temperature potrebno je 12 sati za postizanje maksimalne vrijednosti aktivne površine, dok postupci s cikliranjem s periodom od 100 s i dinamički s 1 ciklusom na sat maksimum postižu malo kasnije, na 15. satu provedbe. Postupak 8 (3c/h, 60 °C) postigao

je najveću promjenu aktivne površine, a vrlo sličan rezultat ima postupak 5 (10 s, 60 °C), no inicijalna brzina porasta aktivne površine postupka 5 je za gotovo 3%/h veća od postupka 8. Sličan odnos rezultata imaju postupci 6 i 9 na 75 °C, iako je razlika u inicijalnim brzinama manja. Postupak 7 (c/h, 60 °C) je po iznosu promjene aktivne površine i stabilnosti bliži postupcima 8 i 5, no ima gotovo dvostruko manju inicijalnu brzinu prirasta od postupka 8, te mu je potrebno 3 sata više za postizanje maksimalne vrijednosti aktivne površine. Postupci 6 (10 s, 75 °C) i 9 (3c/h, 75 °C) imaju manji iznos maksimalne promjene i inicijalne brzina porasta aktivne površine od postupaka 5 i 8 na 60 °C, dok im je brzina promjene nakon maksimalne vrijednosti slična. Usporedbom inicijalnih brzina prirasta može se vidjeti da najveću brzinu imaju postupci s cikliranjem radne točke s periodom od 10 s, a slijede ih dinamički postupci s 3 ciklusa na sat. Postupak 4 (100 s, 60 °C) i postupak 7 (c/h, 60 °C) imaju manje brzine porasta aktivne površine i oba postižu maksimalnu vrijednost na 15. satu, no postupak 7 postiže stabilnije uvjete i ima 2,5 puta manju brzinu promjene aktivne površine nakon postizanja maksimalne vrijednosti.

U tablici 5.6, prikazane su relativne promjene performansi, odnosno promjene iznosa struje izmjerene na 2 V za sve postupke iz 2. faze istraživanja, a poredak postupaka u tablici je dan po maksimalnom iznosu promjene struje.

Tablica 5.6. Relativne promjene performansi (struje) tijekom aktivacijskih postupaka 2. faze

	ΔI_{\max} [%]	t [h]	ΔI_{in} [%/h]	ΔI_{ko} [%/h]
P_8 (3c/h, 60 °C)	10,24	12	5,96	0,017
P_5 (10 s, 60 °C)	9,88	12	6,84	0,023
P_9 (3c/h, 75 °C)	8,68	12	5,51	0,015
P_6 (10 s, 75 °C)	8,34	12	5,87	0,019
P_7 (c/h, 60 °C)	8,01	15	3,65	0,035
P_4 (100 s, 60 °C)	7,15	15	3,79	0,052
P_1 (1,75 V, 60 °C)	4,53	21	1,59	0,086
P_3 (1,75 V, 75 °C)	3,53	18	1,69	0,083
P_2 (1,9 V, 60 °C)	3,38	21	1,02	0,123

Najveća promjena performanse, kao i inicijalna brzina prirasta, te stabilnost izmjerene su za postupke 8 (3c/h, 60 °C) i 5 (10 s, 60 °C). Za razliku od prethodne dvije tablice, postupci 9 (3c/h, 75 °C) i 6 (10 s, 75 °C) postigli su veću promjenu performanse od postupka 7 (c/h, 60

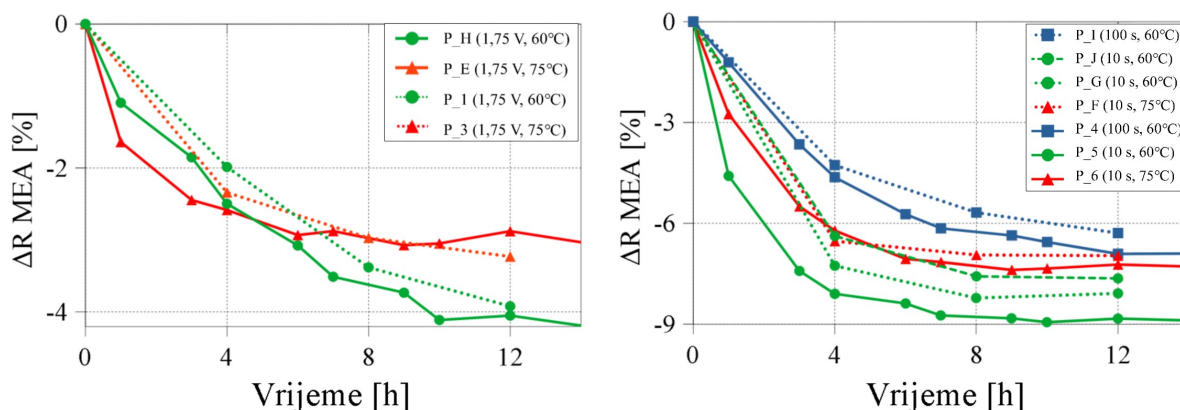
°C). Najlošije rezultate postigli su aktivacijski postupci pri konstantnim radnim uvjetima. Usporedbom inicijalnih brzina porasta performanse može se vidjeti da se brzine manje razlikuju od brzina porasta aktivne površine, no da je vrijeme postizanja maksimalne performanse za sve aktivacijske postupke gotovo jednako vremenima potrebnim za postizanje maksimalne aktivne površine. Iznimka je postupak 2 (1,9 V, 60 °C), koji je 3 sata kasnije postigao maksimalnu performansu od maksimalne aktivne površine, te postupci 1 (1,75 V, 60 °C) i 3 (1,75 V, 75 °C), koji su postigli maksimalnu performansu 3 sata ranije od maksimalne aktivne površine.

U konačnici, međusobnom usporedbom rezultata prikazanih u prethodne tri tablice (5.4 – 5.6), može se izvući sljedeće zaključke analize provedenih aktivacijskih postupaka 2. faze:

- postupci s promjenom radne točke općenito postižu bolje rezultate od postupaka pri konstantnim radnim uvjetima,
- postupci s bržim cikliranjem radne točke i dinamički postupci s 3 ciklusa na sat postižu aktivaciju najbrže i imaju stabilnije parametre do kraja testiranja od postupaka pri dinamičkom radu s 1 ciklusom na sat i sporijeg cikliranja radne točke,
- iako elektrolizator ukupno jednako vremena provodi u dvije radne točke tijekom postupaka s bržim i sporijim cikliranjem radne točke, a i kod dinamičkih postupaka gdje radi jednako vremena u 5 različitih radnih točaka, rezultati bržeg cikliranja su ipak sličniji rezultatima dinamičkog postupka s 3 ciklusa na sat, kao što su i rezultati sporijeg cikliranja sličniji rezultatima dinamičkog postupka s 1 ciklusom na sat, a pokazuju sličnosti i s postupcima pri konstantnim radnim uvjetima, iako postižu veće promjene mjerenih veličina – postojanje korelacije vremena provedenog u jednoj radnoj točki s učinkom aktivacijskog postupka, odnosno češća promjena radne točke povoljnija je za aktivaciju PEM elektrolizatora,
- otporu membrane uglavnom je potrebno manje vremena za postizanje maksimalne vrijednosti nego aktivnoj površini, dok maksimalna performansa prati trend aktivne površine, ali ima manju inicijalnu brzinu porasta od otpora membrane, iako općenito postiže malo veću maksimalnu vrijednost,
- maksimum elektrokemijski aktivne površine, tijekom procesa formiranja ionskih kanala, postiže se kada je brzina pada performanse manja od porasta otpora membrane
- aktivacija se može smatrati dovršenom tek kada su postignute maksimalne vrijednosti otpora membrane i elektrokemijski aktivne površine.

5.4. Usporedba rezultata 1. i 2. faze istraživanja

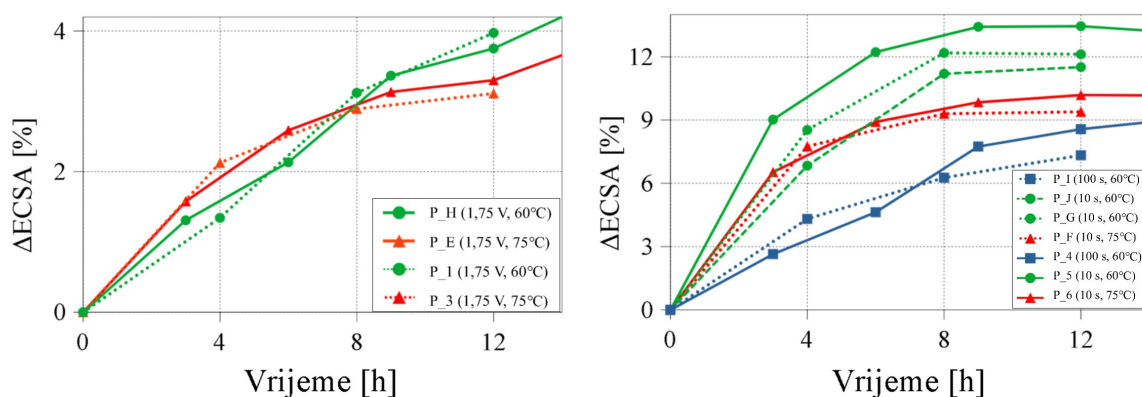
Na slici 5.15, prikazane su promjene otpora membrane nastale prilikom aktivacijskih postupaka 1. faze, koje su uspoređene s rezultatima istih postupaka 2. faze (prikazani u istoj boji i simbolu).



Slika 5.15. Usporedba promjene otpora membrane tijekom aktivacijskih postupaka 1. faze (iscrtkane linije) i 2. faze (pune linije) pri konstantnim radnim uvjetima (lijevo) i pri cikliranju radne točke (desno)

Sa slika se može vidjeti da se trendovi promjene otpora membrane dobro poklapaju za 1. i 2. fazu istraživanja, no može se primijetiti i da postupci 1. faze postižu malo manje promjene otpora, te da su razlike rezultata postupaka 1. faze na 60 °C i 75 °C također manje. Inicijalni otpor membrane u 1. fazi istraživanja je bio manji nego u 2. fazi, pa ovo opažanje još jednom potvrđuje da pri lošijim inicijalnim rezultatima nastaju veće promjene tijekom aktivacijskog postupka. Pri konstantnim radnim uvjetima na 60 °C, razlika promjene otpora membrane 1. i 2. faze je prosječno 0,25%, a na 75 °C je razlika 0,15%. Za postupke s cikliranjem radne točke razlike su nešto veće. Pri cikliranju s periodom od 100 s na 60 °C, razlika 1. i 2. faze je oko 1%, a slična razlika je i za postupak cikliranja s periodom od 10 s na 75 °C. Najveća razlika izmjerena je za postupak cikliranja s periodom od 10 s i 60 °C (oko 1,5%), a može se vidjeti da razlika u biti korelira s maksimalnom promjenom mjerene veličine. U konačnici, iako postoje male razlike i rasipanje rezultata između 1. i 2. faze, trendovi su vrlo slični, što pokazuje da su se postupci realizirali na sličan način na obje serije membrana i da su rezultati poprilično konzistentni.

Na slici 5.16, usporedno su prikazani rezultati promjene elektrokemijski aktivne površine tijekom 1. i 2. faze istraživanja. Kao i za promjenu otpora membrane, rezultati 1. i 2. faze su poprilično slični i pokazuju iste trendove, ipak razlika u rezultatima aktivne površine malo je veća od razlike rezultata otpora membrane. Iznos promjene aktivne površine također je veći od otpora membrane, odnosno razlika je proporcionalna postignutim maksimalnim vrijednostima. Aktivacijskim postupcima pri konstantnim uvjetima promjena aktivne površine samo je 1% veća po iznosu od promjene otpora membrane, a srednja razlika u promjeni aktivne površine 1. i 2. faze je oko 0,5%. Postupci s cikliranjem radne točke s periodom od 10 s imaju do 4% razlike po iznosu između promjene otpora membrane i aktivne površine, dok im je srednja razlika promjene aktivne površine između 1. i 2. faze oko 2,5%.

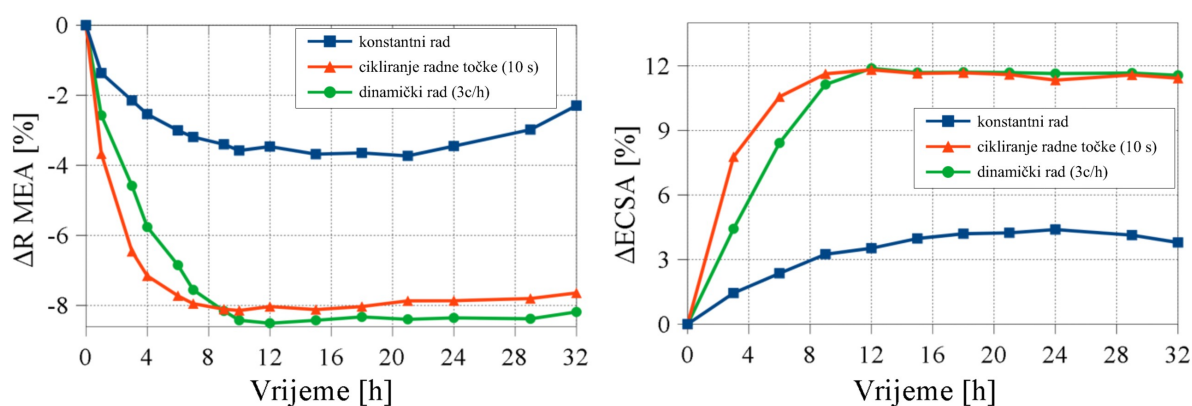


Slika 5.16. Usporedba promjene elektrokemijski aktivne površine tijekom aktivacijskih postupaka 1. faze (iscrtkane linije) i 2. faze (pune linije) pri konstantnim radnim uvjetima (lijevo) i pri cikliranju radne točke (desno)

U konačnici, iz usporedbe rezultata dviju faza istraživanja, može se zaključiti da su isti postupci postigli slične učinke na aktivaciju uređaja u obje faze, a kako je u 2. fazi ispitivanje aktivacijskih postupaka trajalo duže, usrednjene vrijednosti mjerenih veličina na različitim temperaturama koristit će se i u nastavku analize utjecaja aktivacijskih postupaka na ostvarene performanse elektrolizatora (neovisno o utjecaju temperature).

5.5. Utjecaj aktivacijskih postupaka na performanse elektrolizatora

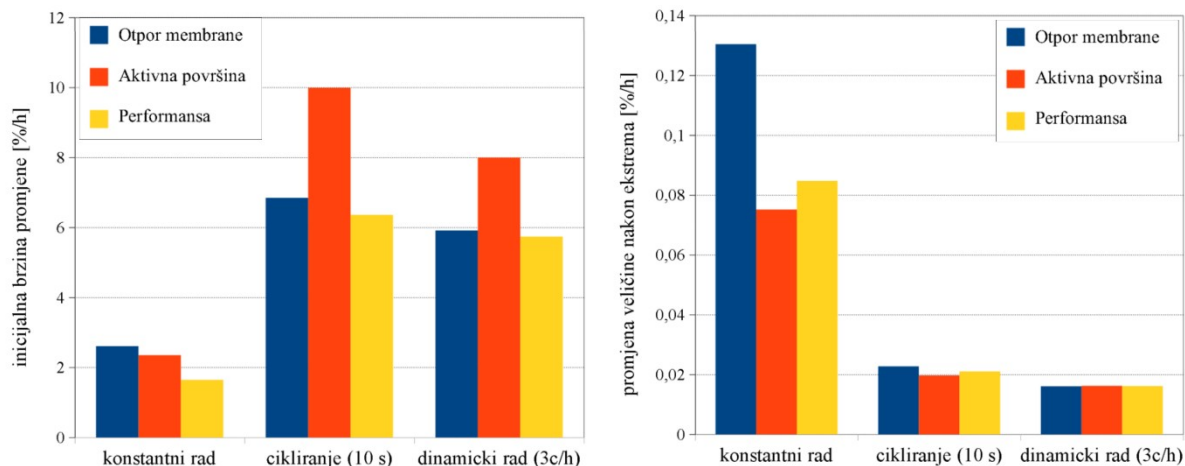
Na slici 5.17, u svrhu općenite usporedbe utjecaja aktivacijskih postupaka na ostvarene performanse elektrolizatora (neovisno o utjecaju temperature), prikazane su srednje vrijednosti promjene otpora membrane i elektrokemijski aktivne površine tijekom postupaka pri konstantnim radnim uvjetima, pri cikliranju radne točke s periodom od 10 s i pri dinamičkom profilu napajanja s 3 ciklusa na sat. Prikazani dijagrami su dobiveni usrednjavanjem vrijednosti istih aktivacijskih postupaka na 60 °C i 75 °C.



Slika 5.17. Usporedba promjene srednje vrijednosti otpora membrane (lijevo) i elektrokemijski aktivne površine (desno) tijekom aktivacijskih postupaka pri konstantnim radnim uvjetima, cikliranju radne točke i dinamičkom radu elektrolizatora

Na slici 5.17 može se vidjeti da postupci pri konstantnim radnim uvjetima imaju maksimalnu promjenu otpora membrane od otprilike 4%, dok postupci pri dinamičkim radnim uvjetima postižu malo veću maksimalnu promjenu od postupaka s cikliranjem radne točke, no oba postupka postižu promjenu od oko 8%. Konstantni radni uvjeti najsporije mijenjaju iznos otpora membrane i potreban im je 21 h za postizanje minimalne vrijednosti otpora. Najbržu promjenu otpora membrane ima postupak s cikliranjem radne točke s periodom od 10 s, a minimum postiže na 10. satu. Dinamički postupak s 3 ciklusa na sat postiže minimum otpora za 12 h, no može se primijetiti da ovaj postupak ima najstabilniju vrijednost otpora membrane do kraja testiranja. S druge strane, razlika maksimalne promjene aktivne površine je 3 puta veća za postupke s promjenom radne točke u odnosu na postupke pri konstantnim uvjetima.

Na slici 5.18 prikazane su inicijalne brzine promjene mjerenih veličina u prvih 9 h, te brzine promjene od postignute maksimalne vrijednosti do kraja provedbe aktivacijskog postupka

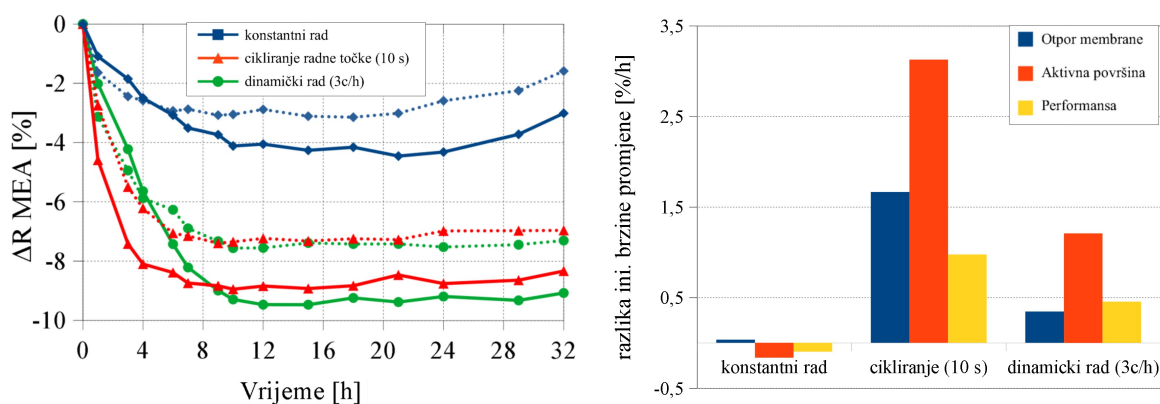


Slika 5.18. Usporedba inicijalne brzine promjene mjerenih veličina u prvih 9 h provedbe postupaka (lijevo) i brzine promjene mjerenih veličina nakon postignute maksimalne vrijednosti do kraja provedbe različitih aktivacijskih postupaka elektrolizatora (desno)

Usporedbom inicijalnih brzina promjene veličina, može se vidjeti da cikliranje radne točke s periodom od 10 s ima najveće iznose brzina za sve mjerene veličine, dok dinamički postupak s 3 ciklusa ima samo malo manje inicijalne brzine, a najveća razlika je 2%/h za brzinu promjene aktivne površine. Konstantni radni uvjeti imaju 2,5 do 3 puta manje iznose brzine promjene svih veličina od postupaka s promjenom radne točke. Može se vidjeti da postoji korelacija između inicijalne brzine promjene i vremena potrebnog za postizanje maksimalne promjene veličine, te da postupci s većim inicijalnim brzinama brže postižu maksimalnu promjenu mjerenih veličina. S druge strane, konstantni radni uvjeti imaju iznose brzina 4 do 5 puta veće od postupaka s promjenom radne točke, što zapravo znači da nisu uspjeli postići stabilne radne uvjete. Cikliranje radne točke i dinamički radni uvjeti imaju gotovo jednake iznose promjena veličina do kraja provedbe postupaka, iako se dinamičkim radnim uvjetima postižu malo stabilniji radni uvjeti.

5.6. Utjecaj radne temperature elektrolizatora na aktivacijske postupke

U svrhu određivanja utjecaja radne temperature na aktivaciju membransko-elektrodnog sklopa, uspoređeni su rezultati istih postupaka na različitim temperaturama. Na slici 5.19 su prikazane promjene otpora membrane za aktivacijske postupke pri konstantnim radnim uvjetima, pri cikliranju radne točke s periodom od 10 s i pri dinamičkom profilu napajanja s 3 ciklusa na sat, i to usporedno na 60 °C i 75 °C, kao i razlike inicijalne brzine promjene mjerenih veličina u prvih 9 sati provedbe različitih postupaka elektrolizatora pri 60 °C i 75 °C.



Slika 5.19. Usporedba promjene otpora membrane (lijevo) pri 60 °C (pune linije) i 75 °C (iscrtkane linije), te razlika inicijalne brzine promjene mjerenih veličina u prvih 9 sati provedbe različitih aktivacijskih postupaka elektrolizatora pri 60 °C i 75 °C (desno)

Općenito, iz slike 5.19 može se zaključiti da svi postupci na 60 °C imaju veću maksimalnu promjenu otpora membrane od istih postupaka na 75 °C, ali pri višim temperaturama postupci brže postižu maksimalnu promjenu vrijednosti otpora membrane i stabilnije radne parametre. Također, može se vidjeti da aktivacijski postupci na obje temperature pokazuju iste trendove, kao i trendovi promjene aktivne površine i performansi koji ovdje nisu prikazane jer prate rezultate prikazane na slici 5.19. S druge strane, za postupke s promjenom radne točke inicijalna brzina promjene mjerenih veličina veća je na 60 °C, dok pri konstantnim radnim uvjetima gotovo i nema razlike.

6. ZNANSTVENI DOPRINOS

Izvorni znanstveni doprinosi ovog doktorskog rada, u području istraživanja i razvoja membranskih elektrolizatora, su sljedeći:

1. Određeni najutjecajni radni parametri postupka aktivacije membransko-elektrodnog sklopa PEM elektrolizatora i njihov učinak na performanse uređaja, te prijedlog postupka kojim se aktivacija dovršava unutar 12 sati provedbe.
2. Doprinos razumijevanju procesa aktivacije PEM elektrolizatora, te određivanju kriterija postizanja stabilnosti prilikom aktivacijskog postupka.
3. Prijedlog postupka odstranjivanja pasivnih slojeva oksida titanskog mikroporoznog sloja u PEM elektrolizatoru.

7. ZAKLJUČAK

Ovim istraživanjem utvrđen je utjecaj radnih parametara na aktivaciju membranskog (PEM) elektrolizatora i vrijeme potrebno za dovršavanje postupka, pri čemu su uspješno korištene elektrokemijske dijagnostičke metode tijekom uobičajenog rada uređaja. Istraživanje je provedeno korištenjem membransko-elektrodnih sklopova od dva različita proizvođača na kojima su testirani aktivacijski postupci s različitim jednostavnim profilima napajanja i radnim temperaturama. Učinak aktivacije kvantificiran je mjerenjem otpora membrane, elektrokemijske aktivne površine, te performansi elektrolizatora, a analiziran je korištenjem relativnih promjena mjerenih veličina s obzirom na inicijalne vrijednosti.

Istraživanje je motivirano pregledom literature kojim je utvrđeno nekonzistentno korištenje aktivacijskog postupka pri ispitivanjima trajnosti membransko-elektrodnih sklopova, te činjenicom da je aktivacija membranskog elektrolizatora potpuno neistražena, zbog čega ne postoje preporučeni aktivacijski postupci za PEM elektrolizatore. U doktorskom radu je prezentiran detaljan pregled poznatih aktivacijskih postupaka za PEM gorivne članke, te fundamentalnih procesa koji se odvijaju tijekom aktivacije membransko-elektrodnog sklopa, a na temelju kojih je osmišljeno istraživanje utjecaja radnih parametara na aktivaciju PEM elektrolizatora.

Istraživanje je provedeno u dvije faze. U prvoj fazi je testiranje aktivacijskih postupaka trajalo 12 h, a u drugoj fazi 32 h. Tijekom prve faze istraživanja (preliminarna ispitivanja) nastala je degradacija mikroporoznog sloja titana kao posljedica visokog radnog napona (>2 V) prilikom strujne kontrole rada elektrolizatora, zbog čega je u nastavku istraživanja korištena naponska (potencijostatska) kontrola eksperimenta, koja se temeljem ovih spoznaja sada i preporučuje s aspekta sigurnosti uređaja tijekom aktivacije uređaja. Osim promjene boje na površini degradirane titanske komponente, opažena je i potpuna promjena impedancijskog spektra, pri čemu je najizraženija promjena induktivne značajke (pozitivna impedancija) na visokim frekvencijama spektra (>10 kHz) u kapacitivnu (negativna impedancija). Ova karakteristika mogla bi se koristiti kao indikator za rast pasivnog sloja oksida na titanskim komponentama elektrolizatora. S druge strane, sloj titanovog dioksida tijekom istraživanja je uspješno otklonjen postupkom čišćenja, koji je opisan detaljnije u doktorskom radu, a do za sada nije korišten u literaturi.

Iz rezultata elektrokemijskih dijagnostičkih tehnika obje faze istraživanja utvrđeno je da

tijekom aktivacijskog postupka dolazi do smanjenja otpora membrane i porasta elektrokemijski aktivne površine, te performansi uređaja, što je u skladu s rezultatima iz literature. Tijekom 1. i 2. faze istraživanja korišteni su membransko-elektrodni sklopovi od 2 različita proizvođača, no s obje serije membrana dobiveni su isti trendovi promjena, te dobro poklapanje rezultata za iste aktivacijske postupke. Dovršetak aktivacije postignut je kod svih aktivacijskih postupaka (2. faza istraživanja) unutar 32 sata, no iz rezultata se može vidjeti da iznos promjene, dinamika, te stabilnost mjerenih veličina ovise o korištenom radnom profilu i temperaturi. Maksimalna promjena mjerenih veličina uglavnom nije postignuta istovremeno, već je maksimalna promjena otpora membrane postignuta 2 do 3 sata prije maksimalne promjene aktivne površine, dok maksimalna promjena performanse vremenski korelira s aktivnom površinom.

Općenito je utvrđeno da promjena radne točke ima značajno bolji učinak na aktivaciju PEM elektrolizatora od rada pri konstantnim radnim uvjetima, a da je najbolji učinak postignut pri bržim promjenama radne točke. Postupci s cikliranjem radne točke s periodom od 10 s i dinamički s 3 ciklusa na sat postigli su aktivaciju i stabilne radne uvjete kroz 10-12 h provedbe aktivacijskog postupka. Pri cikliranju radne točke zabilježena je nešto brža inicijalna promjena mjerenih veličina nego pri dinamičkom radu s 3 ciklusa na sat, no pri dinamičkom radu s 3 ciklusa na sat je izmjerena malo bolja stabilnost do kraja provedbe postupka. Pri konstantnim radnim uvjetima izmjereno je najmanje poboljšanje performansi, a aktivacija je postignuta između 18. i 21. sata provedbe postupaka. Postupci s bržom promjenom radne točke postigli su oko 2,5 puta veće promjene otpora i oko 3 puta veće promjene aktivne površine u odnosu na postupke pri konstantnim radnim uvjetima. Postupak s 1 ciklusom na sat i cikliranje s periodom od 100 s imaju nešto lošije rezultate od postupaka s bržom promjenom radne točke, ali prosječno oko 2 puta bolje rezultate od postupaka pri konstantnim radnim uvjetima. Najveće postignuto povećanje performansi je oko 10% za postupke s bržim cikliranjem radne točke i dinamičkim postupkom s 3 ciklusa na sat na 60 °C, dok su isti postupci na 75 °C postigli povećanje od 8,5%. Nešto manje povećanje od 8% postignuto je dinamičkim postupkom s 1 ciklusom na sat, dok je cikliranjem radne točke s periodom od 100 s postignuto povećanje performansi od 7,15%. Pri konstantnim radnim uvjetima najveće povećanje performanse je 4,5% za postupak pri 1,75 V i 60 °C. Isti aktivacijski postupci na 60 °C i 75 °C imaju slične trendove, no pri višoj radnoj temperaturi je potrebno manje vremena da se dovrši aktivacija, te se postižu stabilniji radni uvjeti.

Aktivacijski postupci na 75 °C imaju nešto manje relativne promjene svih mjerenih veličina po iznosu od istih postupaka na 60 °C, iako su performanse elektrolizatora općenito bolje na višoj radnoj temperaturi. Inicijalno bolja performansa mogla bi objasniti postizanje relativno manjih promjena mjerenih veličina tijekom testiranja na višoj radnoj temperaturi istih aktivacijskih postupaka. Stoga, na temelju provedenih analiza rezultata u svrhu aktivacije PEM elektrolizatora preporučuje se koristiti aktivacijski postupak na 75 °C, i to s cikliranjem radne točke s periodom od 10 s (slika 4.3c), ili dinamički postupak s 3 ciklusa na sat (slika 4.3d).

U konačnici, zaključci i spoznaje dobivene na temelju ove provedene analize rezultata mjerenja doprinose postojećoj znanstvenoj literaturi kao inicijalni korak u razumijevanju aktivacije membranskog elektrolizatora, te se mogu koristiti kao polazna osnova za daljnja istraživanja.

7.1. Smjernice za daljnja istraživanja

Buduća istraživanja aktivacije PEM elektrolizatora mogu se usmjeriti u praktičnom smjeru, prema pronalasku sofisticiranijeg i učinkovitijeg aktivacijskog postupka za elektrolizatore, ili u smjeru fundamentalnijih istraživanja procesa u katalitičkom sloju anode koji nastaju tijekom aktivacijskog postupka. Učinkovitiji aktivacijski postupak načelno se može postići kombiniranjem više jednostavnih radnih profila. Na primjer, aktivacija se u početku može provoditi korištenjem bržeg cikliranja radne točke, kojim se postižu najbrže promjene radnih parametara, zatim se može nastaviti korištenjem dinamičkog profila napajanja kojim se postižu najstabilniji radni uvjeti. Također, daljnja istraživanja bi trebala utvrditi utjecaj aktivacijskih postupaka i na trajnost membransko-elektrodnog sklopa, što iziskuje daljnja dugotrajna ispitivanja, i to bez prekida, a što je bilo izvan okvira ovog istraživanja. Nadalje, rezultati analizirani u ovom istraživanju dobiveni su primjenom različitih *in-situ* elektrokemijskih metoda, a kojima se ne dobiva uvid u lokalne značajke i strukturne promjene membransko-elektrodnog sklopa. U budućim istraživanjima, korištenjem lokalnih, uglavnom *ex-situ* tehnika (npr. TEM, SEM, XRD) bilo bi preporučljivo istražiti strukturne promjene anode prilikom aktivacije, te utjecaj različitih radnih profila na katalitički sloj. Također, na ovaj način bi se moglo utvrditi postoji li i koja je uopće razlika u učinku cikliranja radne

točke i dinamičkog rada s postepenim mijenjanjem radne točke, koji su u ovom istraživanju pokazali vrlo slične rezultate.

LITERATURA

- [1] B. Widera, “Renewable hydrogen as an energy storage solution,” *E3S Web Conf.*, vol. 116, 2019, doi: 10.1051/e3sconf/201911600097.
- [2] 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.
- [3] S. Y. Tee *et al.*, “Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting,” *Adv. Sci.*, vol. 4, no. 5, 2017, doi: 10.1002/advs.201600337.
- [4] K. Ayers, N. Danilovic, R. Ouimet, M. Carmo, B. Pivovar, and M. Bornstein, “Perspectives on low-temperature electrolysis and potential for renewable hydrogen at scale,” *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 10, pp. 219–239, 2019, doi: 10.1146/annurev-chembioeng-060718-030241.
- [5] A. Pandiyan, A. Uthayakumar, R. Subrayan, S. W. Cha, and S. B. K. Moorthy, “Review of solid oxide electrolysis cells: A clean energy strategy for hydrogen generation,” *Nanomater. Energy*, vol. 8, no. 1, pp. 1–73, 2019, doi: 10.1680/jnaen.18.00009.
- [6] K. T. Malkow, A. Pilenga, and A. Blagoeva, “EU harmonised terminology for hydrogen generated by electrolysis,” Luxembourg, 2020. doi: 10.2760/293538.
- [7] T. Malkow, A. Pilenga, and G. Tsotridis, *EU Harmonised Polarisation Curve Test Method for Low Temperature Water Electrolysis*. 2018.
- [8] A. Z. Tomić, I. Pivac, and F. Barbir, “A review of testing procedures for proton exchange membrane electrolyzer degradation,” *J. Power Sources*, vol. 557, no. December 2022, 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232569.
- [9] G. Tsotridis and A. Pilenga, *Eu H2 Protocols LTWE*. 2021.
- [10] K. Christmann, K. A. Friedrich, and N. Zamel, “Activation mechanisms in the catalyst coated membrane of PEM fuel cells,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 85, p. 100924, 2021, doi: 10.1016/j.pecs.2021.100924.
- [11] P. Pei, X. Fu, Z. Zhu, P. Ren, and D. Chen, “Activation of polymer electrolyte membrane fuel cells: Mechanisms, procedures, and evaluation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2022.
- [12] X. Z. Yuan, S. Zhang, J. C. Sun, and H. Wang, “A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9097–9106, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.06.098.

-
- [13] 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.
- [14] Z. Xu, Z. Qi, and A. Kaufman, "Activation of proton-exchange membrane fuel cells via CO oxidative stripping," *J. Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 281–283, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.02.094.
- [15] P. B. Kocha SS, "Advances in rapid and effective break-in/conditioning/recovery of automotive PEMFC stacks," *Curr. Opin. Electrochem.*, 2022, doi: 10.1016/j.coelec.2021.100843.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] G. G. Scherer, T. Momose, and K. Tomiie, "Membranes-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.
- [21] 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.
- [22] N. Briguglio, F. Pantò, S. Siracusano, and A. S. Aricò, "Enhanced performance of a PtCo recombination catalyst for reducing the H₂ concentration in the O₂ stream of a PEM electrolysis cell in the presence of a thin membrane and a high differential pressure," *Electrochim. Acta*, vol. 344, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136153.
-

- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] J. Y. Lim, G. Rahman, S. Y. Chae, K.-Y. Lee, C.-S. Kim, and O.-S. Joo, “Highly stable RuO₂/SnO₂ nanocomposites as anode electrocatalysts in a PEM water electrolysis cell,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 38, no. 7, pp. 875–883, 2013, doi: 10.1002/er.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] S. Siracusano *et al.*, *New insights into the stability of a high performance nanostructured catalyst for sustainable water electrolysis*, vol. 40. Elsevier Ltd, 2017.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] P. Lettenmeier, R. Wang, R. Abouatallah, F. Burggraf, A. S. Gago, and K. A. Friedrich, “Coated Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Electrolyzers,” vol. 163, no. 11, 2016, doi: 10.1149/2.0141611jes.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] A. S. Gago *et al.*, “Degradation of Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolysis: The Influence of Current Density,” *ECS Trans.*, vol. 86, no. 13, pp. 695–700, 2018, doi: 10.1149/08613.0695ecst.

- [47] H. Yu, L. Bonville, J. Jankovic, and R. Maric, “Microscopic insights on the degradation of a PEM water electrolyzer with ultra-low catalyst loading,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 260, p. 118194, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118194.
- [48] 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.
- [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] 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.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] S. F. Zaccarine *et al.*, “Multi-Scale Multi-Technique Characterization Approach for Analysis of PEM Electrolyzer Catalyst Layer Degradation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 169, no. 6, p. 064502, 2022, doi: 10.1149/1945-7111/ac7258.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] F. Fouda-Onana, M. Chandesris, 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.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] N. Li, S. S. Araya, and S. K. Kær, “The effect of Fe³⁺ contamination in feed water on proton exchange membrane electrolyzer performance,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 26, pp. 12952–12957, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.015.
- [65] O. Panchenko *et al.*, “Non-destructive in-operando investigation of catalyst layer degradation for water electrolyzers using synchrotron radiography,” *Mater. Today Energy*, vol. 16, p. 100394, 2020, doi: 10.1016/j.mtener.2020.100394.
- [66] M. Suermann, B. Bensmann, and R. Hanke-Rauschenbach, “Degradation of Proton Exchange Membrane (PEM) Water Electrolysis Cells: Looking Beyond the Cell Voltage Increase,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 10, pp. F645–F652, 2019, doi: 10.1149/2.1451910jes.
- [67] C. Spöri, C. Brand, M. Kroschel, and P. Strasser, “Accelerated Degradation Protocols for Iridium-Based Oxygen Evolving Catalysts in Water Splitting Devices,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, no. 3, p. 034508, 2021, doi: 10.1149/1945-7111/abeb61.

- [68] 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.
- [69] M. Genovese, D. Blekhman, M. Dray, and P. Fragiaco, “Hydrogen losses in fueling station operation,” *J. Clean. Prod.*, vol. 248, no. xxxx, p. 119266, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119266.
- [70] F. Parache *et al.*, “Impact of Power Converter Current Ripple on the Degradation of PEM Electrolyzer Performances,” *Membranes (Basel)*, vol. 12, no. 109, pp. 1–14, 2022, doi: 10.3390/membranes12020109.
- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] T. Bystron *et al.*, “Enhancing PEM water electrolysis efficiency by reducing the extent of Ti gas diffusion layer passivation,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 48, no. 6, pp. 713–723, 2018, doi: 10.1007/s10800-018-1174-6.
- [76] 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.
- [77] C. Liu *et al.*, “Performance enhancement of PEM electrolyzers through iridium-coated titanium porous transport layers,” *Electrochem. commun.*, vol. 97, no. September, pp. 96–99, 2018, doi: 10.1016/j.elecom.2018.10.021.
- [78] 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.
- [79] 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.
- [80] M. Thomassen, T. Mokkelbost, E. Sheridan, and A. Lind, “Supported Nanostructured Ir and IrRu Electrocatalysts for Oxygen Evolution in PEM Electrolysers,” *ECS Trans.*, vol. 35, no. 34, pp. 271–279, 2011.
- [81] 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.
- [82] 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.
- [83] 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.
- [84] S. M. Alia *et al.*, “Activity and Durability of Iridium Nanoparticles in the Oxygen Evolution Reaction,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 11, pp. F3105–F3112, 2016, doi: 10.1149/2.0151611jes.
- [85] E. Brightman, J. Dodwell, N. Van Dijk, and G. Hinds, “In situ characterisation of PEM water electrolysers using a novel reference electrode,” *Electrochem. commun.*, vol. 52, pp. 1–4, 2015, doi: 10.1016/j.elecom.2015.01.005.
- [86] 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.
- [87] 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.
- [88] Z. Zeng, R. Ouimet, L. Bonville, A. Niedzwiecki, C. Capuano, K. Ayers, A.P. Soleymani, J. Jankovic, H. Yu, G. Mirshekari, R. Maric, S. Bliznakov, Degradation Mechanisms in Advanced MEAs for PEM Water Electrolyzers Fabricated by Reactive Spray Deposition Technology, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 054536. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac7170>

- [89] 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.
- [90] 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.
- [91] W. Wang *et al.*, “Exploring the Impacts of Conditioning on Proton Exchange Membrane Electrolyzers by In Situ Visualization and Electrochemistry Characterization,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 7, pp. 9002–9012, 2022, doi: 10.1021/acsami.1c21849.
- [92] P. W. Majsztzik, M. B. Satterfield, A. B. Bocarsly, and J. B. Benziger, “Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 301, no. 1–2, pp. 93–106, 2007, doi: 10.1016/j.memsci.2007.06.022.
- [93] G. A. Giffin, G. M. Haugen, S. J. Hamrock, and V. Di Noto, “Interplay between structure and relaxations in perfluorosulfonic acid proton conducting membranes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 2, pp. 822–834, 2013, doi: 10.1021/ja3099799.
- [94] E. Moukheiber, G. De Moor, L. Flandin, and C. Bas, “Investigation of ionomer structure through its dependence on ion exchange capacity (IEC),” *J. Memb. Sci.*, vol. 389, pp. 294–304, 2012, doi: 10.1016/j.memsci.2011.10.041.
- [95] M. Bass, A. Berman, A. Singh, O. Konovalov, and V. Freger, “Surface structure of nafion in vapor and liquid,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 11, pp. 3784–3790, 2010, doi: 10.1021/jp9113128.
- [96] G. Gebel, “Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 41, no. 15, pp. 5829–5838, 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00770-3.
- [97] G. Gel, S. Lyonnard, H. Mendil-Jakani, and A. Morin, “The kinetics of water sorption in nafion membranes: A small-angle neutron scattering study,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, no. 23, 2011, doi: 10.1088/0953-8984/23/23/234107.
- [98] P. C. Van Der Heijden, L. Rubatat, and O. Diat, “Orientation of drawn Nafion at molecular and mesoscopic scales,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 14, pp. 5327–5336, 2004, doi: 10.1021/ma035642w.
- [99] G. E. C. J.A. Elliott, S. Hanna, J.N. Newton, A.M.S. Elliott, “Elimination of Orientation in Perfluorinated Ionomer Membranes,” *Society*, pp. 1–10, 2005, doi: 10.1002/pen.20478.

-
- [100] K. M. Cable, K. A. Mauritz, and R. B. Moore, "Anisotropic Ionic Conductivity in Uniaxially Oriented Perfluorosulfonate Ionomers," *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 9, pp. 1601–1603, 1995, doi: 10.1021/cm00057a002.
- [101] T. Xie, "Tunable polymer multi-shape memory effect," *Nature*, vol. 464, no. 7286, pp. 267–270, 2010, doi: 10.1038/nature08863.
- [102] P. Miaudet *et al.*, "Shape and temperature memory of nanocomposites with broadened glass transition," *Science (80-.)*, vol. 318, no. 5854, pp. 1294–1296, 2007, doi: 10.1126/science.1145593.
- [103] G. Gebel, P. Aldebert, and M. Pineri, "Structure and Related Properties of Solution-Cast Perfluorosulfonated Ionomer Films," *Macromolecules*, vol. 20, no. 6, pp. 1425–1428, 1987, doi: 10.1021/ma00172a049.
- [104] N. Zamel and X. Li, "Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, no. 3, pp. 292–329, 2011, doi: 10.1016/j.pecs.2010.06.003.
- [105] T. Okada, N. Nakamura, M. Yuasa, and I. Sekine, "Ion and Water Transport Characteristics in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Containing H⁺ and Ca²⁺ Cations," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 8, pp. 2744–2750, 1997, doi: 10.1149/1.1837890.
- [106] T. Okada, Y. Ayato, M. Yuasa, and I. Sekine, "The effect of impurity cations on the transport characteristics of perfluorosulfonated ionomer membranes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 17, pp. 3315–3322, 1999, doi: 10.1021/jp983762d.
- [107] S. M. Stewart, D. Spornjak, R. Borup, A. Datye, and F. Garzon, "Cerium migration through hydrogen fuel cells during accelerated stress testing," *ECS Electrochem. Lett.*, vol. 3, no. 4, pp. 19–22, 2014, doi: 10.1149/2.008404eel.
- [108] V. Arcella, C. Troglia, and A. Ghielmi, "Hyflon Ion membranes for fuel cells," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 20, pp. 7646–7651, 2005, doi: 10.1021/ie058008a.
- [109] A. Kusoglu and A. Z. Weber, "Water transport and sorption in nafion membrane," *ACS Symp. Ser.*, vol. 1096, pp. 175–199, 2012, doi: 10.1021/bk-2012-1096.ch011.
- [110] R. Hiesgen, S. Helmly, I. Galm, T. Morawietz, M. Handl, and F. K. Andreas, "Microscopic analysis of current and mechanical properties of nafion® studied by atomic force microscopy," *Membranes (Basel)*, vol. 2, no. 4, pp. 783–803, 2012, doi: 10.3390/membranes2040783.
- [111] R. Hiesgen, T. Morawietz, M. Handl, M. Corasaniti, and K. A. Friedrich, "Atomic Force Microscopy on Cross Sections of Fuel Cell Membranes, Electrodes, and Membrane Electrode Assemblies Dedicated to Prof. Jacek Lipkowski, in recognition of

- his achievements and on the occasion of his 70th birthday.,” *Electrochim. Acta*, vol. 162, pp. 86–99, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.122.
- [112] N. Zhao, Z. Xie, and Z. Shi, “Understanding of Nafion Membrane Additive Behaviors in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Conditioning,” *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, vol. 16, no. 1, pp. 1–5, 2019, doi: 10.1115/1.4040827.
- [113] N. Zhao *et al.*, “Effects of Membrane Additives on PEMFC Conditioning,” *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 43, pp. 12649–12655, 2019, doi: 10.1002/slct.201903623.
- [114] M. Zhiani, I. Mohammadi, and S. Majidi, “Membrane electrode assembly steaming as a novel pre-conditioning procedure in proton exchange membrane fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 7, pp. 4490–4500, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.103.
- [115] S. Kabir *et al.*, “Elucidating the Dynamic Nature of Fuel Cell Electrodes as a Function of Conditioning: An ex Situ Material Characterization and in Situ Electrochemical Diagnostic Study,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b11365.
- [116] D. E. Ramaker, A. Korovina, V. Croze, J. Melke, and C. Roth, “Following ORR intermediates adsorbed on a Pt cathode catalyst during break-in of a PEM fuel cell by in operando X-ray absorption spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 27, pp. 13645–13653, 2014, doi: 10.1039/c4cp00192c.
- [117] US Fuel Cell Council, “Release Date July 13, 2006,” *Cell*, 2006.
- [118] T. Xie, K. A. Page, and S. A. Eastman, “Strain-based temperature memory effect for Nafion and its molecular origins,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 11, pp. 2057–2066, 2011, doi: 10.1002/adfm.201002579.
- [119] Z. Xie *et al.*, “Fuel cell cathode catalyst layers from ‘green’ catalyst inks,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 184–193, 2008, doi: 10.1039/b808613n.
- [120] M. S. Kim, J. H. Song, and D. K. Kim, “Development of optimal conditioning method to improve economic efficiency of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells,” *Energies*, vol. 13, no. 11, 2020, doi: 10.3390/en13112831.
- [121] D. Bezmalinovic, B. Simic, and F. Barbir, “Characterization of PEM fuel cell degradation by polarization change curves,” *J. Power Sources*, vol. 294, pp. 82–87, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.047.
- [122] E. Balogun, A. O. Barnett, and S. Holdcroft, “Cathode starvation as an accelerated conditioning procedure for perfluorosulfonic acid ionomer fuel cells,” *J. Power Sources Adv.*, vol. 3, no. April, p. 100012, 2020, doi: 10.1016/j.powera.2020.100012.
- [123] K. K. Takeshita T, Kamitaka Y, Shinozaki K, “Evaluation of ionomer coverage on Pt catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells by CO stripping voltammetry and

- its effect on oxygen reduction reaction activity. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2020:871.”
- [124] T. Soboleva, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, and S. Holdcroft, “PEMFC catalyst layers: The role of micropores and mesopores on water sorption and fuel cell activity,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 6, pp. 1827–1837, 2011, doi: 10.1021/am200590w.
- [125] Y. Sun, Z.Z. Gao, Z.Z. Yin, Z.X. Li, Wu CC, Jin YM, “Equipments and methods for accelerating the activation of fuel cell. CN Patent 101340004A. 2009.”
- [126] C. Zhang *et al.*, “Systematic study of short circuit activation on the performance of PEM fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 45, pp. 23489–23497, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.118.
- [127] D. Bezmalinović, J. Radošević, and F. Barbir, “Initial conditioning of polymer electrolyte membrane fuel cell by temperature and potential cycling,” *Acta Chim. Slov.*, vol. 62, no. 1, pp. 83–87, 2015, doi: 10.17344/acsi.2014.730.
- [128] 3M Company Mark Debe, “Advanced Cathode Catalysts and Supports for PEM Fuel Cells, DOE Hydrogen Program FY 2010 Annual Progress Report,” *DOE Rep.*, pp. 1–9, 2011.
- [129] H. R., “Preconditioning Membranes of a Fuel Cell Stack. 2003. U.S. Patent No. 6,576,356.”
- [130] Z. Qi and A. Kaufman, “Activation of low temperature PEM fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 111, no. 1, pp. 181–184, 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00273-2.
- [131] M. Zhiani, S. Majidi, and M. M. Taghiabadi, “Comparative study of on-line membrane electrode assembly activation procedures in proton exchange membrane fuel cell,” *Fuel Cells*, vol. 13, no. 5, pp. 946–955, 2013, doi: 10.1002/fuce.201200139.
- [132] Z. Qi and A. Kaufman, “Quick and effective activation of proton-exchange membrane fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 114, no. 1, pp. 21–31, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00587-6.
- [133] C. Yang, M. Hu, C. Wang, and G. Cao, “A three-step activation method for proton exchange membrane fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 197, pp. 180–185, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.09.038.
- [134] T. M. Voss H., Barton R., Sexsmith M., “Conditioning and Maintenance Methods for Fuel Cells. 2003. U.S. Patent No. 2003/0224227.”
- [135] K. S. P. Zhang J., Ramaswamy N., Lakshmanan B., “Fuel Cell Stack Break-in Procedures and Break-in Conditioning Systems. 2018. US Patent No. 10,158,128.” [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.001>.
- [136] S. S. Koji M., “Activation Method of Fuel Cell, Fuel Battery Cell or MEA for Fuel

- Cell Activated Cell Stack. 2007. Patent Publ. No. 2007-273460.”
- [137] X. Yuan, H. Wang, J. C. Sun, and J. Zhang, “AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis — A review,” vol. 32, pp. 4365–4380, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.05.036.
- [138] A. Karambakhsh, A. Afshar, S. Ghahramani, and P. Malekinejad, “Pure commercial titanium color anodizing and corrosion resistance,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 20, no. 9, pp. 1690–1696, 2011, doi: 10.1007/s11665-011-9860-0.
- [139] G. Z. Chen, D. J. Fray, and T. W. Farthing, “Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride,” *Nature*, vol. 407, no. 4, pp. 361–363, 2000, doi: 10.1177/019459988209000413.
- [140] K. Jiang *et al.*, “ ‘Perovskitization’-Assisted Electrochemical Reduction of Solid TiO₂ in Molten CaCl₂,” *Angew. Chemie*, vol. 118, no. 3, pp. 442–446, 2006, doi: 10.1002/ange.200502318.
- [141] A. Wash and A. M. S. E. L. Din, “Stability of titanium tubes towards acid wash,” vol. 214, pp. 567–587, 1986, doi.org/10.1016/0022-0728(86)80125-5.
- [142] T. J. Mason, “Ultrasonic cleaning: An historical perspective,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 29, pp. 519–523, 2016, doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.05.004.
- [143] Hosein Najafkhani (15 Feb, 2021) researchgate question Accessed on: May. 1, 2024. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/post/I_want_to_remove_TiO2_and_SiO2_coating_from_surface_any_one_can_help_me

ŽIVOTOPIS

Andrej Zvonimir Tomić rođen je 30.10.1990. u Splitu. Nakon završetka osnovnoškolskog obrazovanja upisuje prirodoslovno-matematičku gimnaziju u Splitu. Po završetku srednjoškolskog obrazovanja, 2009. godine upisuje preddiplomski studij inženjerske fizike na Prirodoslovno-matematičkom Fakultetu, Sveučilišta u Splitu. Završetkom preddiplomskog studija inženjerske fizike, 2014. godine upisuje diplomski studij inženjerske fizike, smjer termodinamički uređaji. Diplomski studij završava u srpnju 2018. godine čime stječe titulu magistra fizike.

U studenome 2018. godine upisuje poslijediplomski studij strojarstva na Fakultetu elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje (FESB), te se zapošljava na FESB-u kao asistent i stipendist Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ), u okviru "Projekta razvoja mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti", na kojem ostaje zaposlen do kraja provedbe (travanj 2023.), a sudjeluje u istraživačkim aktivnostima znanstvenoistraživačkog projekta „STIM-REI“, pri Centru izvrsnosti za znanost i tehnologiju – integracija Mediteranske regije (STIM), Sveučilišta u Splitu. Od siječnja 2024. godine zaposlen na FESB-u kao istraživač na projektu "Istraživanje i razvoj upravljačkih algoritama za rad elektrolizatora s izrazito promjenjivim ulaznim strujama". Za vrijeme rada na projektima, na FESB-u honorarno održava i nastavu, kao asistent na kolegijima: Fizika 2, Mehanika fluida, Strujanje fluida.

2019. godine osvaja 1. mjesto na ESTECO Academy Design Competition – za najbolji hibridni mikrogrid dizajn. U kolovozu 2019. godine sudjeluje u ljetnoj školi za elektrokemijska mjerenja „Annual Workshop on Electrochemical Measurements“, pri Case Western Reserve University, Ohio Cleveland. Od 2020. godine član je Hrvatske udruge za vodik (HUV).

Do danas je kao glavni autor ili koautor objavio ukupno dva znanstvena rada kategorije A u međunarodnim CC časopisima s visokim čimbenicima odjeka, i pet radova kategorije C u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom.

CURRICULUM VITAE

Andrej Zvonimir Tomić was born on October 30, 1990 in Split. After finishing primary school education, he entered the science and mathematics high school in Split. After completing his high school education, in 2009 he enrolled in undergraduate studies in engineering physics at the Faculty of Science, University of Split. He received his Bachelor's (B.Sc.) degree in September 2014. and the Master's (M.Sc.) degree in July 2018.

In November 2018, he enrolled in postgraduate studies in mechanical engineering at the Faculty of Electrical Engineering, Mechanical Engineering and Shipbuilding (FESB), and was employed at FESB as an assistant and scholarship holder of the Croatian Science Foundation (HRZZ), within the "Project for the development of young researchers - training of new doctors science". of Science", where he remains employed until the end of implementation (April 2023), and participates in the research activities of the scientific research project "STIM-REI", at the excellent Center for Science and Technology - Integration of the Mediterranean Region (STIM), University of Split. Since January 2024, he has been employed at FESB as a researcher on the project "Research and development of control algorithms for the operation of electrolyzers with extremely variable input currents". While working on projects, he also teaches part-time at FESB, as an assistant in the courses: Physics 2, Fluid Mechanics, Fluid Flow.

To date, as the main author or co-author, he has published a total of two scientific papers of category A in international CC journals, and five papers of category C in conference proceedings with international review.
