

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in
Ingegneria Energetica



Trasporto d'acqua nei Gas Diffusion Layer di celle a combustibile
polimeriche: caratterizzazione di diffusione e permeazione

Relatore: Prof. Andrea CASALEGNO

Co-relatore: Ing. Fausto BRESCIANI

Tesi di Laurea di:

Giacomo VARISCO Matr. 751641

Anno Accademico 2011 – 2012

Indice Generale

Sommario	13
Abstract	15
Introduzione	17
Cap 1 Cenni sullo stato dell'arte	19
1.1 I gas diffusion layer	20
1.2 Il trasporto d'acqua attraverso i GDL.....	22
1.3 Analisi della letteratura scientifica	23
1.4 Obiettivi del presente lavoro	24
Cap 2 Descrizione dell'impianto e della campagna sperimentale	25
2.1 Principio di funzionamento	26
2.2 Il sistema di misura.....	27
2.3 Componenti dell'impianto.....	31
2.3.1 Gas diffusion layer	31
2.3.2 Guarnizioni	31
2.3.3 Distributori	31
2.3.4 Piastre	32
2.3.5 Pompa	32
2.3.6 Tubazioni e raccorderia.....	33
2.3.7 Colonna d'acqua	34
2.3.8 Flussimetro.....	34
2.3.9 Trasduttori di pressione.....	34
2.3.10 Sensore termoigrometrico	35
2.3.11 Controllori di temperatura.....	36
2.3.12 Termocoppie	36
2.3.13 Resistenze elettriche.....	37
2.3.14 Valvole	37
2.3.15 Sistema di acquisizione.....	38
2.3.16 Alimentatori	38
2.4 Collaudo dell'impianto.....	39
2.4.1 Testing dell'interfaccia Labview	39
2.4.2 Tenuta dell'alloggiamento per il sensore termoigrometrico.....	39
2.4.3 Prova di tenuta a circuiti indipendenti	40
2.4.4 Collaudo finale dell'impianto	42

2.4.5	Tipologie di prove	43
2.4.6	Procedura di acquisizione	44
2.4.7	Prove PLATEAU	45
2.4.8	Prove PERMEAZIONE	45
2.4.9	Prove ISTERESI	45
2.4.10	Definizione delle temperature del sensore di umidità	46
2.4.11	Definizione della campagna sperimentale	46
2.4.12	Risultati delle prove	48
Cap 3 Caratterizzazione del regime diffusivo		49
3.1	Risultati delle prove PLATEAU	50
3.2	Lo scambio diffusivo all'interno dei setti porosi.....	51
3.2.1	Diffusione Stefan-Maxwell.....	51
3.2.2	Diffusione Knudsen	52
3.2.3	Diffusione in GDL single layer.....	53
3.2.4	Diffusione in GDL double layer	55
3.3	Modello interpretativo per la diffusione nei GDL.....	56
3.3.1	Modellizzazione del GDL single layer	57
3.3.2	Modellizzazione del GDL double layer	60
3.3.3	Risoluzione del sistema di equazioni.....	62
3.3.4	Stima del coefficiente convettivo di scambio di massa.....	63
3.4	Risultati per SGL10AC	64
3.5	Risultati per SGL10CC	67
3.5.1	Analisi Globale	67
3.5.2	Analisi di sensitività.....	70
3.6	Analisi di coerenza con la letteratura	72
3.7	Validazione del modello.....	73
Cap 4 Caratterizzazione del regime permeativo e dell'isteresi.....		75
4.1	Il trasporto di acqua liquida nei GDL.....	76
4.1.1	La soglia di sfondamento	76
4.1.2	Interpretazione teorica dello sfondamento.....	76
4.1.3	Lo sfondamento e il flusso d'acqua nei GDL single layer.....	78
4.1.4	Lo sfondamento e il flusso d'acqua nei GDL double layer.....	79
4.1.5	Risultati sperimentali per SGL10AC e SGL10CC	80
4.1.6	Stima della dimensione dei pori associata allo	

	sfondamento	82
4.1.7	Analisi di coerenza con la letteratura.....	84
4.2	La permeazione nei GDL	84
4.2.1	Dinamica della permeazione.....	84
4.2.2	Osservazioni sulla campagna sperimentale.....	88
4.2.3	Risultati delle prove in regime permeativo per SGL10CC.....	88
4.2.4	Analisi del comportamento dinamico in permeazione	92
4.3	La permeazione e l'isteresi.....	94
4.3.1	Il trasporto multifase nei mezzi porosi: implicazioni sullo studio delle celle a combustibile	94
4.3.2	Parametri e relazioni alla base del flusso bifase nei GDL	95
4.3.3	La descrizione del flusso bifase attraverso l'approccio con funzione di Leverett	97
4.3.4	Drenaggio e imbibizione: il fenomeno dell'isteresi..	98
4.3.5	Condizioni ed ipotesi alla base dell'approccio con funzione di Leverett per SGL10CC	100
4.3.6	Dai dati sperimentali alle curve p_c-s_{nw}	101
4.3.7	Interpretazione numerica dei processi di drenaggio e imbibizione.....	104
	Conclusioni	109
	Appendice A	111
A.1	Determinazione dell'incertezza di misura composta sulla portata di acqua che attraversa il GDL	111
A.2	Analisi robusta dei dati per l'eliminazione degli outliers.	112
	Appendice B	115
B.1	Taratura del flussimetro.....	115
B.2	Grafici delle portate specifiche a 40°C e 80°C	117
	Bibliografia	119

Elenco delle Figure

Figura 1.1 Collocazione dei GDL in una PEFC	20
Figura 1.2a Carbon fiber paper	21
Figura 1.2b Woven carbon cloth	21
Figura 1.3 Flussi dei reagenti al catodo di una PEFC [8]	23
Figura 2.1 Schema semplificato dell'impianto sperimentale	27
Figura 2.2 Schema completo dell'impianto sperimentale	30
Figura 2.3 Schema d'impianto a circuito aria indipendente	41
Figura 2.4 Schema d'impianto a circuito acqua indipendente.....	41
Figura 3.1a Risultati delle prove PLATEAU per SGL10AC	50
Figura 3.1b Risultati delle prove PLATEAU per SGL10CC	50
Figura 3.2 Diffusione delle molecole per la teoria di Stefan-Maxwell	52
Figura 3.3 Diffusione delle molecole per la teoria di Knudsen.....	52
Figura 3.4 Distribuzione del diametro dei pori in un GDL single layer a diverse percentuali di PTFE.....	53
Figura 3.5 Distribuzione del diametro dei pori in un GDL double layer	55
Figura 3.6 Schematizzazione del passo per GDL single layer	57
Figura 3.7 Schematizzazione del passo per GDL double layer	60
Figura 3.8 Profili di concentrazione ottenuti dal modello per GDL single layer per SGL10AC	64
Figura 3.9 Grafico dei valori di diffusività per SGL10AC.....	66
Figura 3.10 Profili di concentrazione ottenuti dal modello per GDL single layer per SGL10CC.....	68
Figura 3.11 Grafico dei valori di diffusività per SGL10AC.....	69
Figura 3.12 Grafico dei valori di diffusività Stefan-Maxwell per lo strato MPL	71
Figura 4.1 Contatto acqua-aria-superficie porosa nei GDL [4].....	77
Figura 4.2 Fenomeno dello sfondamento nei GDL [4].....	78
Figura 4.3 Percorsi preferenziali seguiti dall'acqua in un GDL single layer [7].....	78
Figura 4.4 Percorsi preferenziali seguiti dall'acqua in un GDL con MPL [7].....	80
Figura 4.5 Pressioni di sfondamento per SGL10AC	81
Figura 4.6 Pressioni di sfondamento per SGL10CC	81
Figura 4.7 Angoli di contatto su superfici idrofobiche e idrofiliche [8].....	83
Figura 4.8 Oscillazioni di pressione capillare durante la permeazione [7].....	85
Figura 4.9 Riempimento e svuotamento dei percorsi preferenziali nei GDL [7].....	87

Figura 4.10 Grafico portata specifica che attraversa il GDL - Δp alla temperatura di 40°C	88
Figura 4.11 Grafico portata specifica che attraversa il GDL - Δp alla temperatura di 60°C	89
Figura 4.12 Grafico portata specifica che attraversa il GDL - Δp alla temperatura di 80°C	89
Figura 4.13 Oscillazioni di UR a Δp di 5256 Pa	90
Figura 4.14 Oscillazioni di UR a Δp di 6132 Pa	91
Figura 4.15 Oscillazioni di Pair,out a Δp di 6132 Pa	91
Figura 4.16 Portate specifiche minime,medie e massime in funzione di Δp alla temperatura di 60°C	93
Figura 4.17a,b Effetto ink-bottle ed effetto rain-drop [8].....	99
Figura 4.18 Curve di drenaggio e imbibizione in un mezzo poroso [8]	100
Figura 4.19 Dati sperimentali della portata di acqua liquida specifica alla temperatura 60°C	102
Figura 4.20 Fitting dei dati sperimentali attraverso l'approccio con con funzione di Leverett	106
Figura 4.21 Curve $p_c - s_{nw}$ per SGL10CC	107

Elenco delle Tabelle

Tabella 2.1 Specifiche dei GDL	31
Tabella 2.2 Riepilogo delle condizioni di prova per la campagna sperimentale	47
Tabella 3.1 Riepilogo dei termini inerenti al modello per GDL single layer	59
Tabella 3.2 Termini aggiuntivi per il modello per GDL double layer.....	62
Tabella 3.3 Valore medio e deviazione standard della diffusività per SGL10AC	66
Tabella 3.4 Valori medi e deviazione standard della diffusività per SGL10CC.....	68
Tabella 3.5 Valori assunti da D_k nell'analisi di sensitività	71
Tabella 3.6 Riepilogo dei valori medi di $D_{sm,MPL}$ al variare della temperatura e del raggio dei pori	72
Tabella 3.7 Confronto dei risultati ottenuti con la letteratura sperimentale	73
Tabella 3.8 Confronto tra i valori sperimentali di portata specifica d'acqua ed i valori calcolati dal modello con portate d'aria aumentate	74
Tabella 4.1 Pressioni di sfondamento per SGL10AC.....	80
Tabella 4.2 Pressioni di sfondamento per SGL10CC.....	80
Tabella 4.3 Dimensioni dei pori associate allo sfondamento	83

Sommario

I fenomeni di trasporto di acqua all'interno delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEFC) sono una tematica di grande interesse ed hanno un impatto rilevante sulle loro prestazioni.

Ai fini di garantire una corretta gestione dei flussi di acqua, un ruolo importante è svolto dal gas diffusion layer catodico, il quale ricopre molteplici funzioni: esso permette la diffusione di reagenti e prodotti ed inoltre deve prevenire sia l'allagamento dell'elettrodo catodico che la deidratazione della membrana elettrolitica.

Il trasporto di acqua dal catodo verso il distributore avviene attraverso meccanismi di tipo diffusivo e permeativo: essi risultano non del tutto caratterizzati e sono attualmente oggetto di indagini sia sperimentali che teorico-modellistiche.

In letteratura, l'investigazione di questi fenomeni avviene principalmente attraverso caratterizzazioni "ex situ" a temperatura ambiente.

Per approfondire questi fenomeni è stato quindi progettato e realizzato, nell'ambito di questa tesi di laurea svolta presso il Laboratorio Fuel Cell del Politecnico di Milano, un impianto sperimentale in grado di caratterizzare i fenomeni di trasporto diffusivo e permeativo all'interno del gas diffusion layer in condizioni rappresentative del reale funzionamento delle PEFC e sotto un ampio campo di differenze di pressione imposte a cavallo del GDL.

Nell'ambito di questo lavoro sono stati caratterizzati, attraverso un'estesa campagna sperimentale, due tipi di GDL: sono state indagate le caratteristiche di trasporto diffusivo (monofase) e permeativo (bifase) quantificando il flusso d'acqua attraverso il setto poroso.

E' stato inoltre sviluppato un modello interpretativo in grado di descrivere la diffusione in entrambi i tipi di GDL il quale ha consentito di ottenere risultati coerenti con la letteratura.

La campagna sperimentale ha permesso di valutare la pressione di innesco del trasporto di acqua liquida, di quantificare la permeazione di acqua attraverso il GDL e di evidenziare fenomeni di isteresi.

E' stato infine proposto un modello semplificato interpretativo che utilizza un approccio basato sulle curve di Leverett per quantificare la saturazione all'interno del gas diffusion layer nelle condizioni di funzionamento.

Parole chiave: gestione dell'acqua; PEFC; diffusione; permeazione; GDL; celle a combustibile

Abstract

Water transport phenomena in Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEFC) are a very important subject as they have a relevant impact on fuel cells performance.

In order to achieve a proper management of water fluxes, a significant role is played by the Gas Diffusion Layer at cathode, which has to perform several functions: it permits diffusion of reactants and products and, in addition, has to prevent both cathode electrolyte flooding and membrane dehydration.

Water transport from cathode to distributor flow field occurs via diffusive and permeative mechanisms: they turned out to be not fully explained and are currently subject of experimental and theoretical-modeling research.

In scientific literature, the investigation of these phenomena is mainly carried out by “ex situ” characterizations at room temperature.

To deepen the knowledge of these phenomena, an experimental system was designed and built at Fuel Cell Laboratory of Politecnico di Milano: this system is able to characterize both diffusive and permeative transport phenomena in GDLs at typical PEFC working temperatures and under a wide range of pressure difference across the GDL.

Within this thesis work, two types of GDL have been tested during an extended experimental campaign: diffusive (single-phase) and permeative (two-phase) transport features have been investigated quantifying water flux through the porous media.

It was also developed an interpretative model to describe diffusion in both types of GDL, which allowed to obtain results coherent to literature.

The experimental campaign permitted to evaluate the triggering pressure for liquid water transport, to quantify water permeation through the GDL and to highlight hysteresis phenomena.

Finally a simplified interpretative model was proposed: it was based on the Leverett function approach to estimate water saturation in the GDL at working conditions.

Keywords: water management; PEFC; diffusion; permeation; GDL; fuel cells

Introduzione

Le celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEFC) sono una tecnologia promettente per la produzione di energia elettrica ma sono ancora caratterizzate da problematiche di tipo tecnologico che ne limitano prestazioni e vita utile.

La gestione dell'acqua all'interno delle PEFC è una delle tematiche più investigate: in particolare le caratteristiche di trasporto di acqua dei Gas Diffusion Layer hanno un effetto molto importante sulle prestazioni delle celle nel campo delle alte densità di corrente.

La diffusione dei reagenti verso gli elettrodi e, viceversa, dei prodotti avviene attraverso il Gas Diffusion Layer. Inoltre questo componente è di fondamentale importanza per una corretta gestione dell'acqua all'interno della cella a combustibile. In particolare un'adeguata idratazione della membrana polimerica è necessaria per garantirne un'elevata conduttività protonica; d'altro canto un'eccessiva presenza di acqua può portare all'allagamento (flooding) delle porosità dei gas diffusion layer e dell'elettrodo al catodo, che ostacola il trasporto dell'ossigeno e quindi causa una forte riduzione delle prestazioni.

Per garantire il soddisfacimento di queste esigenze contrastanti i GDL vengono resi idrofobici grazie alla presenza di PTFE.

L'idrofobicità del materiale fa sì che si crei un elevato gradiente di concentrazione di acqua a cavallo del GDL, il quale migliora l'idratazione della membrana, ed impedisce all'acqua di penetrare liberamente nella struttura porosa.

Perché vi sia trasporto di acqua in fase liquida attraverso il GDL, sarà necessaria una differenza di pressione a cavallo del setto poroso tale da forzare il passaggio di acqua liquida al suo interno.

In letteratura, la caratterizzazione del trasporto di massa nei GDL è in genere effettuata sia attraverso sperimentazioni "in situ" che "ex situ", ovvero non all'interno di una cella a combustibile operante.

Le indagini "ex situ" sono tuttavia condotte in condizioni di temperatura e assemblaggio piuttosto lontane da quelle di reale funzionamento: nella maggior parte dei casi queste vengono svolte a temperatura ambiente e con GDL non installati all'interno dei reali distributori di una cella a combustibile.

Nell'ambito di questa tesi, è stato progettato e realizzato all'interno del Laboratorio Fuel Cell del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano, un impianto sperimentale per la caratterizzazione "ex situ" del trasporto di acqua attraverso i GDL ma capace di simulare condizioni vicine rappresentative di quelle del reale funzionamento di questi componenti in una cella a combustibile.

È stata inoltre pianificata e eseguita una estesa campagna sperimentale per caratterizzare il trasporto di acqua nei GDL.

In questo lavoro ci si propone di indagare nel dettaglio alcuni aspetti fondamentali di questa tematica cercando di sviluppare un'analisi critica dei risultati ottenuti e di fornire modelli interpretativi dei fenomeni osservati.

Il lavoro è così articolato:

Capitolo 1: Cenni sullo stato dell'arte

Capitolo 2: Descrizione dell'impianto e della campagna sperimentale

Capitolo 3: Caratterizzazione della diffusione

Capitolo 4: Caratterizzazione della permeazione e dei fenomeni di isteresi

Capitolo 1

Cenni sullo stato dell'arte

Nel presente capitolo viene descritto lo stato dell'arte dell'attività di ricerca riguardante i gas diffusion layer e la caratterizzazione del trasporto di acqua. La trattazione ha inizio con l'esposizione delle caratteristiche costruttive dei gas diffusion layer e del ruolo che essi svolgono nelle celle a combustibile ad elettrolita polimerico.

Il capitolo prosegue con la descrizione degli studi ritenuti più interessanti riguardo la caratterizzazione del trasporto di acqua in fase gas e liquido.

Da ultimo si espongono gli obiettivi del presente lavoro.

1.1 I gas diffusion layer

Il gas diffusion layer è un setto poroso costituito da un sottile strato di materiale a base di carbonio.

Esso è un componente fondamentale di una cella a combustibile ad elettrolita polimerico e viene collegato, come in figura 1.1, tra distributore del piatto bipolare e elettrodo su entrambi i lati della membrana polimerica (MEA).

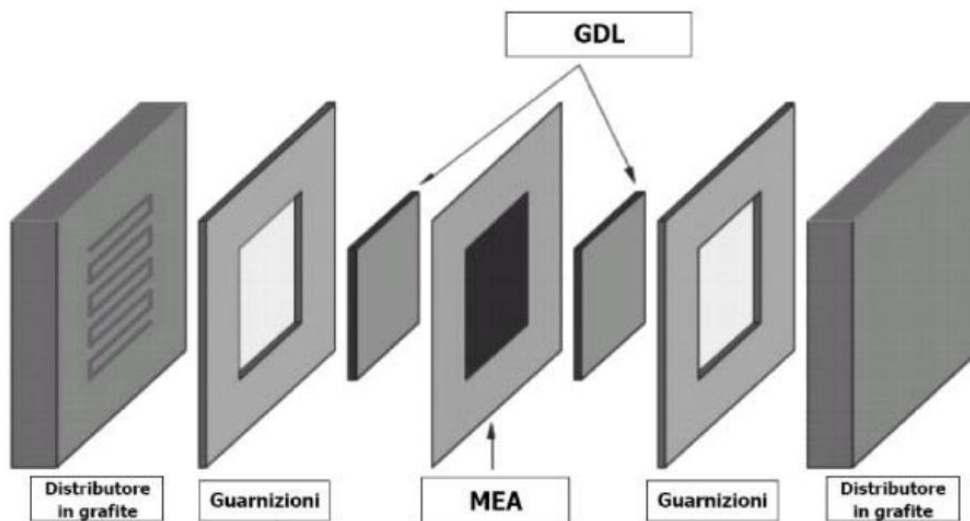


Figura 1.1 Collocazione dei GDL in una cella PEFC

Il GDL ha il compito di permettere la diffusione omogenea dei reagenti verso gli elettrodi e di gestire il trasporto di acqua sia in fase vapore sia in fase liquida.

In aggiunta al GDL è richiesto di trasportare il flusso di elettroni e di condividere con le guarnizioni della cella il carico di compressione necessario a garantire la tenuta dell'intero assemblato.

Per soddisfare questo ampio range di funzioni, i GDL allo stato dell'arte consistono in una complessa struttura porosa di fibre carboniose, particelle di carbonio e fluoro polimeri idrofobici.

Dal punto di vista strutturale essi sono realizzati generalmente in due configurazioni la cui morfologia è riportata in figura 1.2.

- Carbon fiber paper: si tratta di una struttura ottenuta da un processo di sinterizzazione ad alta temperatura che è caratterizzata da grande rigidità ed elevatissima conducibilità elettrica.

- Woven carbon cloth: è un tessuto in fibra di carbonio dotato di una maggiore flessibilità rispetto al carbon fiber paper e di una buona conducibilità elettrica.

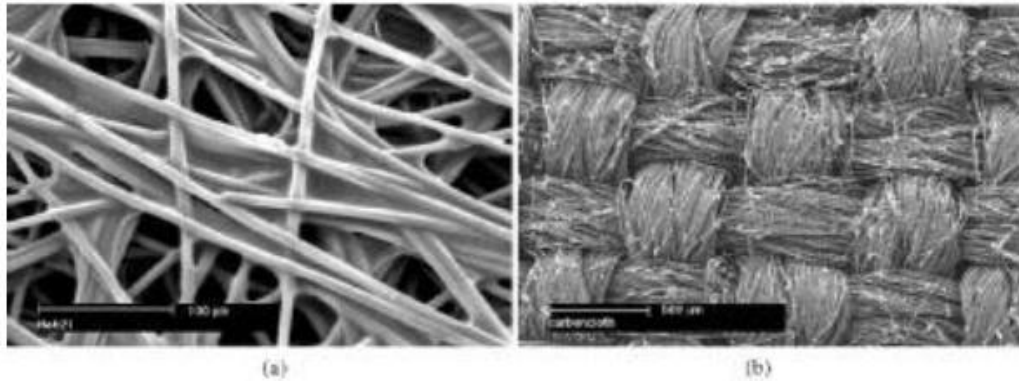


Figura 1.2 a) carbon fiber paper

b) woven carbon cloth

Alla struttura carboniosa viene aggiunto un materiale idrofobico, tipicamente PTFE, in quantità variabile tra il 5 e il 30% in peso al fine di migliorarne le caratteristiche di scambio di acqua in fase liquida.

La maggior parte dei GDL disponibile commercialmente si presenta nella tipica configurazione double layer: sul substrato di GDL viene depositato un finissimo strato di materiale microporoso denominato Micro Porous Layer (MPL).

Il MPL funge da barriera fortemente idrofobica e consente di ridurre l'accumulo di acqua presso l'elettrodo catodico rendendo più stabili le prestazioni della cella e evitando la deidratazione della membrana elettrolitica. Inoltre la sua presenza migliora il contatto all'interfaccia tra GDL ed elettrodo.

L'adozione del MPL non ha solo questo effetto: esso contribuisce a regolare e a stabilizzare il trasporto di acqua liquida attraverso il GDL.

Nell'eventualità di accumulo di acqua liquida all'interfaccia tra membrana e GDL esso fornisce dei percorsi preferenziali di smaltimento dell'eccesso d'acqua.

Questi percorsi preferenziali occupano una minima parte del volume totale della struttura porosa del GDL: la restante parte resta disponibile per il trasporto di reagenti.

Si ritiene pertanto che i GDL in configurazione double layer con trattamento idrofobico rappresentino il miglior compromesso tra ottimale idratazione della membrana, capacità di smaltimento dell'acqua in fase liquida e prestazioni nel trasporto di reagenti soprattutto per quanto riguarda il catodo delle PEFC.

1.2 Il trasporto d'acqua attraverso i GDL

Il trasporto di acqua attraverso i GDL durante il funzionamento della cella avviene attraverso due meccanismi principali:

- Trasporto diffusivo in fase vapore
- Trasporto permeativo in fase liquida

Nelle normali condizioni di funzionamento di una cella a combustibile il trasporto diffusivo è sufficiente a garantire il trasporto dell'acqua prodotta ma in certe condizioni di funzionamento (alte densità di corrente) è possibile che il GDL provveda a trasportare anche acqua in fase liquida.

Il problema dello smaltimento di acqua in fase liquida è di fondamentale importanza al catodo, dove l'acqua si forma a seguito della reazione di riduzione dell'ossigeno che avviene presso l'elettrodo catodico.

Nell'erogazione di alte densità di corrente, l'accumulo di acqua liquida al catodo impedisce all'ossigeno di arrivare all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita causando le cosiddette perdite di trasporto di massa. Tale fenomeno è chiamato flooding.

D'altra parte la membrana ha bisogno di una buona idratazione per lavorare in condizioni ottimali. Infatti essa è costituita di un polimero perfluorosulfonato (Nafion®) la cui conduttività protonica è direttamente proporzionale al grado di idratazione.

Il GDL ideale dovrà quindi mantenere idratata la membrana e, quando necessario, garantire lo smaltimento dell'accumulo di liquido senza inficiare il trasporto di reagenti gassosi.

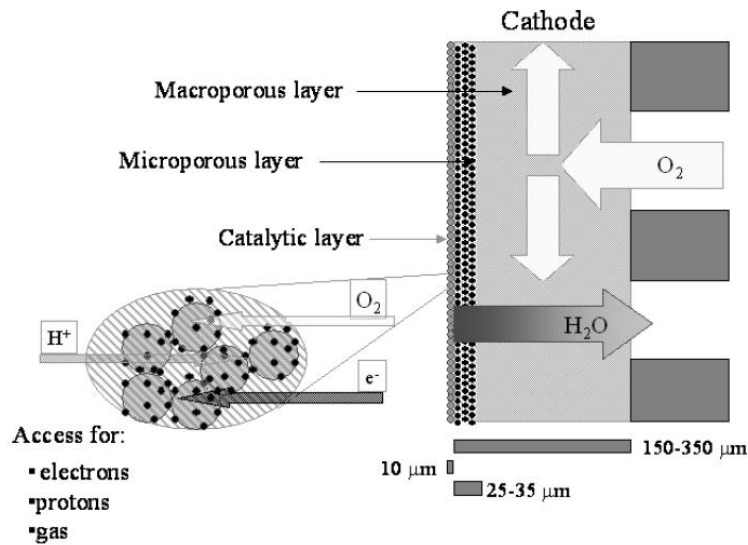


Figura 1.3 Flussi dei reagenti al catodo di una PFC [8]

Nella caratterizzazione dei GDL saranno quindi ugualmente importanti le prestazioni sia in regime diffusivo che in regime permeativo.

I fenomeni diffusivi all'interno dei setti porosi sono stati oggetto di parecchi studi sia in ambito industriale che in ambito di ricerca e si hanno solide basi pratiche e teoriche per la loro analisi.

D'altro canto la conoscenza dei fenomeni permeativi all'interno dei setti porosi è ancora oggetto di investigazione: molti studi hanno chiarito le modalità e le dinamiche riguardanti questi fenomeni ma sono necessari ulteriori passi avanti dal punto di vista teorico e modellistico.

1.3 Analisi della letteratura scientifica

I fenomeni di trasporto diffusivo nei mezzi porosi sono ampiamente descritti in [1] e [2].

La base teorica è introdotta in [1] mentre in [2] vengono riportati modelli e correlazioni necessari all'interpretazione numerica dei dati sperimentali.

Per un'accurata modellizzazione del fenomeno ci si può riferire a [3], dove viene proposta una modellizzazione monodimensionale della diffusione nei setti porosi attraverso gli approcci di Stefan-Maxwell e Knudsen.

Per quanto riguarda i fenomeni permeativi un primo approccio alla caratterizzazione del trasporto di acqua liquida viene fornito da Benziger in [4]: gli autori, attraverso un'analisi "ex situ" a temperatura ambiente, analizzano l'innesco e il meccanismo di passaggio di acqua all'interno della struttura porosa del GDL.

Inoltre essi individuano ed interpretano in maniera qualitativa fenomeni di isteresi associati alla permeazione.

Per un'analisi più approfondita dei meccanismi legati alla permeazione ci si è riferiti ai lavori di Chou[5], Bahrami e Tamayol[6] e soprattutto al lavoro di Kandlikar [7].

Tutti questi autori propongono sperimentazioni “ex situ” aventi l'obiettivo di caratterizzare il trasporto di acqua liquida in GDL single e double layer, ma è soprattutto Kandlikar a fornire una spiegazione approfondita dei meccanismi dinamici di trasporto e le caratteristiche tipiche della permeazione per due differenti configurazioni dei GDL.

Infine, l'isteresi associata alla permeazione è un argomento ancora poco investigato: una buona introduzione al fenomeno si trova in [8], dove è descritto l'approccio alla permeazione attraverso l'utilizzo delle curve di Leverett tratte dall'ingegneria dei giacimenti.

Si è quindi cercato di adattare tale approccio ai risultati ottenuti per i GDL in uso durante la campagna sperimentale.

1.4 Obiettivi del presente lavoro

Partendo dagli studi citati, il presente lavoro intende:

- studiare il trasporto d'acqua attraverso i GDL, tramite una campagna sperimentale che permetta di caratterizzare i fenomeni di diffusione e di permeazione in condizioni operative rappresentative del reale funzionamento delle PEFC. Tale indagine sperimentale può consentire di individuare i valori di pressione caratteristici della transizione tra i due regimi di trasporto.
- presentare un modello in grado di simulare il trasporto di acqua in fase vapore nei GDL dotati e non di Microporous Layer. Tale modello consente la stima del coefficiente di diffusione del gas diffusion layer.
- approfondire le modalità di innesco e le dinamiche riguardanti il trasporto permeativo di acqua liquida nei GDL, analizzare l'influenza della presenza dello strato microporoso (MPL) e sviluppare un modello semplificato dei fenomeni di permeazione e relativa isteresi nei GDL dotati di MPL attraverso l'approccio di Leverett.

Capitolo 2

Descrizione dell'impianto e della campagna sperimentale

In questo capitolo è descritto il principio di funzionamento ed i componenti dell'impianto sperimentale progettato e realizzato per consentire lo studio del trasporto d'acqua attraverso i gas diffusion layer.

Nella trattazione è innanzitutto presentato lo schema d'impianto con la distribuzione e il collegamento dei vari componenti; in seguito viene esposto il metodo di calcolo per le grandezze non direttamente misurate dall'impianto proseguendo con la descrizione tecnica dei singoli componenti.

Viene infine descritta la fase di collaudo e di affinamento dei parametri operativi, la quale ha permesso lo svolgimento ottimale delle prove sperimentali.

2.1 Principio di funzionamento

Il GDL, sia esso single layer o in configurazione double layer con MPL, è un setto poroso in cui il trasporto di materia avviene secondo due modalità:

1. Diffusione: avviene quando la differenza di pressione imposta a cavallo del GDL è al di sotto di una soglia caratteristica (denominata pressione di sfondamento o “breakthrough pressure”). In queste condizioni lo scambio di massa avviene in sola fase vapore e il fenomeno è guidato dalla differenza di concentrazione delle specie chimiche presenti sui due lati del setto.
2. Permeazione: avviene per differenze di pressione a cavallo del GDL superiori alla pressione di sfondamento. Lo scambio di massa avviene in condizioni bifase (liquido e vapore); in questo caso la driving force per lo scambio di massa diventa principalmente la differenza di pressione totale a cavallo del GDL. Questa assunzione deriva da due considerazioni: la prima è che il trasporto in fase liquida è più importante in valore assoluto del trasporto in fase vapore a causa della differenza di densità tra liquido e vapore. Inoltre si può verificare che, dal momento in cui le portate trasportate in fase liquida sono piuttosto importanti, la concentrazione di acqua in fase vapore è circa uguale a quella di saturazione.

L'impianto è stato sviluppato per studiare le caratteristiche di trasporto di acqua nei GDL in differenti condizioni di pressione e mantenuto a varie temperature di esercizio tipiche delle celle a combustibile PEFC e DMFC. Esso si basa su due circuiti affacciati sui due lati del setto poroso: il circuito superiore è percorso da un flusso di aria secca mentre quello inferiore è riempito di acqua in quiete alla quale è fornito un battente idrostatico in modo da variarne le condizioni di pressione.

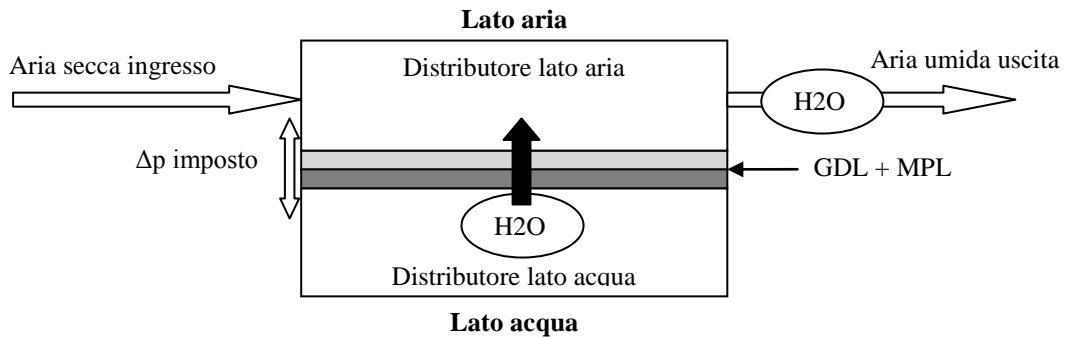


Figura 2.1 Schema semplificato dell'impianto sperimentale

2.2 Il sistema di misura

In seguito alla definizione dello schema di base dell'impianto si è fatto necessario determinare il numero ed il tipo di misure da effettuare. A questo scopo è indispensabile scrivere l'equazione di conservazione della portata molare per il circuito aria:

$$\dot{N}_{air,in} + \dot{N}_{H_2O,gdl} = \dot{N}_{air+H_2O,out} \quad (2.1)$$

Allo stesso tempo, facendo l'ipotesi che non vi sia un flusso netto di aria dal circuito superiore a quello inferiore, si può scrivere:

$$\dot{N}_{air,in} = \dot{N}_{air,out} \quad (2.2)$$

e:

$$\dot{N}_{H_2O,gdl} = \dot{N}_{H_2O,out} \quad (2.3)$$

Scomponendo la portata totale in uscita dal circuito nei due contributi di aria ed acqua:

$$\dot{N}_{air+H_2O,out} = \dot{N}_{air,out} + \dot{N}_{H_2O,out} = \dot{N}_{air,in} + \dot{N}_{H_2O,out} \quad (2.4)$$

dove:

$$\dot{N}_{H_2O,out} = \dot{N}_{air+H_2O,out} * X_{H_2O,out} \quad (2.5)$$

sostituendo:

$$\dot{N}_{air+H_2O,out} = \frac{\dot{N}_{H_2O,out}}{X_{H_2O,out}} \quad (2.6)$$

si ottiene:

$$\frac{\dot{N}_{H_2O,out}}{X_{H_2O,out}} = \dot{N}_{air,in} + \dot{N}_{H_2O,out} \quad (2.7)$$

$$\dot{N}_{H_2O,out} = \frac{X_{H_2O,out}}{1 - X_{H_2O,out}} * \dot{N}_{air,in} \quad (2.8)$$

poiché $\dot{N}_{H_2O,gdl} = \dot{N}_{H_2O,out}$, si perviene infine a:

$$\dot{N}_{H_2O,gdl} = \frac{X_{H_2O,out}}{1 - X_{H_2O,out}} * \dot{N}_{air,in} \quad (2.9)$$

Da quest'ultima relazione si evince che per conoscere la portata molare di acqua che attraversa il GDL è necessario misurare la portata molare di aria in ingresso e la frazione molare del vapore d'acqua nel flusso in uscita al circuito aria.

La frazione molare del vapore d'acqua in uscita al circuito aria, nell'ipotesi di miscela ideale di gas ideali (validità della Legge di Dalton), è pari al rapporto tra la sua pressione parziale all'uscita del circuito aria e la pressione totale del flusso, ovvero:

$$X_{H_2O,out} = \frac{p_{H_2O,out}}{p_{tot,air,out}} \quad (2.10)$$

Essendo $p_{H_2O,out} = p_{sat}(T_{out}) * UR_{out}$, la precedente diviene:

$$X_{H_2O,out} = \frac{p_{sat}(T_{out}) * UR_{out}}{p_{tot,air,out}} \quad (2.11)$$

Allo scopo di evitare contraddizioni si sottolinea che $p_{tot,air,out}$ è la pressione dell'aria umida all'uscita del circuito aria.

Per conoscere quindi la frazione molare del vapor d'acqua in uscita al circuito aria è necessario misurare all'uscita del circuito aria la pressione assoluta, l'umidità relativa e la temperatura a cui è riferita. Tali misure, unite alla già citata misura della portata molare di aria secca in ingresso al circuito, permettono di risalire alla portata molare di acqua che attraversa il GDL.

Volendo studiare le caratteristiche di trasporto di acqua del GDL sottoposto a varie condizioni di pressione è altresì indispensabile risalire alle pressioni che regnano in ingresso ed uscita ai due circuiti.

Avendo come riferimento la pressione assoluta in uscita al circuito aria $p_{tot,air,out}$, si possono scrivere le seguenti relazioni:

$$p_{tot,air,in} = p_{tot,air,out} + \Delta p_{air,in-out} \quad (2.12)$$

$$p_{H_2O,in} = p_{tot,air,out} + \Delta p_{air,out-H_2O,out} + \Delta p_{H_2O,in-out} \quad (2.13)$$

La misura di $\Delta p_{H_2O,in-out}$ non è strettamente necessaria, dal momento che il lato acqua non è percorso da flusso: quest'ultima serve piuttosto a verificare che non vi sia presenza di aria sul lato acqua a causa di trafileamenti o gradienti di pressione negativi tra lato aria e lato acqua.

Sì può quindi concludere che, per caratterizzare completamente le prestazioni di trasporto d'acqua nel GDL, sono necessarie complessivamente sette misure: una misura di portata, una di umidità, una di temperatura ed infine quattro di pressione. Per queste ultime misure si è scelto di utilizzare una misura di pressione assoluta e tre differenziali in quanto l'accuratezza dei sensori di pressione differenziale è maggiore rispetto a quella dei sensori di pressione assoluti.

Sulla scorta di quanto esposto, è quindi determinato il layout completo dell'impianto sperimentale ed il posizionamento dei vari strumenti di misura.

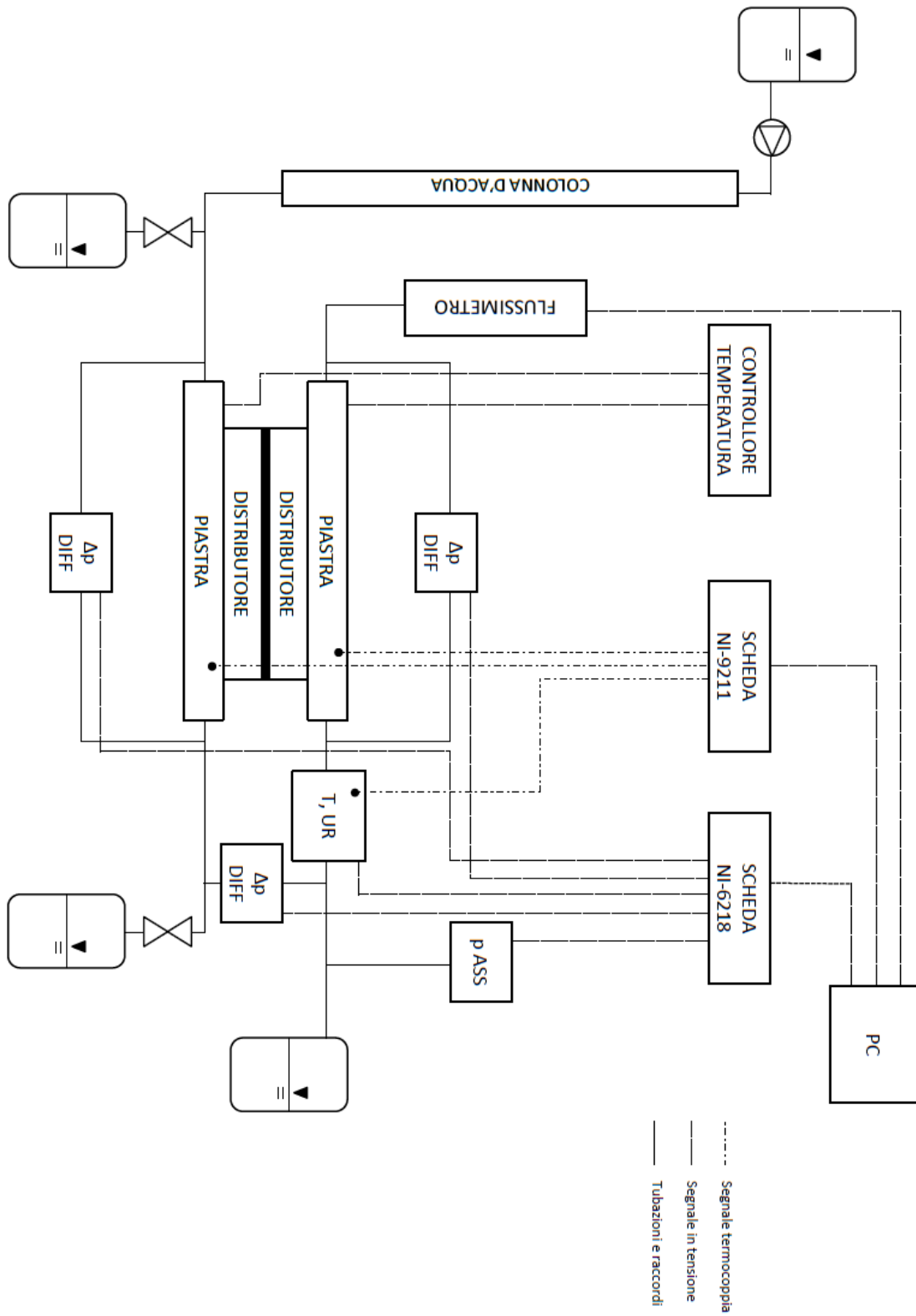


Figura 2.2 Schema completo dell'impianto sperimentale

2.3 Componenti dell'impianto

2.3.1 Gas diffusion layer

Durante la campagna sperimentale il GDL è svincolato dall'inserimento in una cella a combustibile completa: esso è collocato tra due distributori tipici delle celle a combustibile polimeriche ed è supportato da guarnizioni che garantiscono la tenuta dell'assemblato ad acqua e aria.

I GDL utilizzati sono di tipo carbon fiber paper con e senza strato microporoso (microporous layer o MPL) sul lato a contatto con l'acqua. Queste sono le loro caratteristiche:

Modello	SGL10CC	SGL10CA
Spessore totale	410 μm	390 μm
Spessore MPL	30 μm	0 μm
Altezza	42 mm	42 mm
Larghezza	42 mm	10.5 mm
Contenuto di PTFE	10%	10%

Tabella 2.1 Specifiche dei GDL

2.3.2 Guarnizioni

Per garantire la tenuta ad acqua e aria della struttura che contiene i GDL e definire lo spessore di questi ultimi in fase di sperimentazione, sono utilizzati alcuni strati di guarnizione appositamente sagomati attorno alla geometria del setto poroso utilizzato.

Le guarnizioni sono in PTFE, un materiale polimerico caratterizzato da una buona plasticità. Esse, oltre ad esercitare la funzione di tenuta prevenendo il trafilamento dei fluidi, in particolare l'aria, hanno il compito di mantenere uno spessore predefinito tra i distributori in modo da mantenere il GDL in uno stato di compressione ideale ed evitare l'occlusione dei canali del distributore.

Sovrapponendo due guarnizioni da 127 μm ed una da 76 μm si è ottenuto uno spessore totale di 330 μm , il quale garantisce uno stato di compressione superiore all'80% per entrambi i GDL.

2.3.3 Distributori

I distributori sono blocchi di grafite all'interno dei quali sono scavati i canali per il trasporto dei reagenti sulla superficie del GDL. Vengono realizzati tramite un processo di sinterizzazione ad alta temperatura e

risultano chimicamente inerti per non reagire con i flussi che li percorrono ed elettricamente conduttivi per trasportare la corrente generata nella cella verso i collettori esterni.

In questa sperimentazione sono utilizzati su entrambi i lati dell'impianto distributori a serpentina tripla con sezione quadrata, aventi le seguenti caratteristiche:

Numero di canali:	3
Disposizione:	Parallela
Lunghezza :	70 mm
Lato della sezione:	0.8 mm

La serpentina tripla ha il vantaggio di ridurre le perdite di carico associate al flusso all'interno dei condotti, limitando al minimo i gradienti di pressione in direzione parallela alla superficie del GDL esposta al flusso di reagenti.

2.3.4 Piastre

L'assemblaggio della struttura costituita da GDL, guarnizioni e distributori è inserito all'interno di due piastre in acciaio inossidabile: la coesione tra i diversi componenti viene mantenuta attraverso il serraggio di otto bulloni di tipo M6, i quali vincolano le due piastre.

Con l'utilizzo di una chiave dinamometrica è stato imposto un momento di serraggio pari a 9 Nm, sufficiente a rendere salda l'intera struttura e contemporaneamente a comprimere le guarnizioni in modo da garantirne la tenuta.

La piastra è dotata di vari innesti sui suoi bordi: quelli dedicati all'inserimento degli elementi di raccorderia, quelli per l'alloggiamento dei sensori di temperatura ed infine quelli adibiti all'installazione delle resistenze elettriche, necessarie a mantenere la struttura alla condizione di temperatura impostata via software.

2.3.5 Pompa

L'ingresso superiore della colonna d'acqua è collegato ad una pompa di tipo peristaltico, alimentata con acqua bi distillata, il cui utilizzo scongiura problemi di corrosione e di depositi indesiderati all'interno dei circuiti.

La pompa presenta una testa rotante in cui un tubicino di materiale elastico viene compresso e rilasciato generando un flusso pulsatorio di acqua. La regolazione della portata è di tipo digitale e viene eseguita impostando il

regime di rotazione della testa rotante. La portata erogata è quindi direttamente proporzionale al regime di rotazione e correlabile ad esso attraverso la curva di taratura della pompa.

Le caratteristiche della pompa sono le seguenti:

Modello: Watson-Marlow 323S

Massima velocità: 400 rpm

Incertezza: 0,5% sulla misura

Modello testina: Watson-Marlow 304MC

Massima velocità testina: 110 rpm

Intervallo di portate: 0,05 - 1,7 ml/min

Materiale tubo: marprene

Diametro tubo: 1,14 mm

Il compito della pompa è di alimentare la colonna d'acqua e di conseguenza fornire il battente idrostatico desiderato al circuito che garantisce la presenza di acqua sulla superficie del GDL.

Durante l'esercizio dell'impianto, il trasporto d'acqua per diffusione e permeazione attraverso il GDL può condurre ad un abbassamento del livello del pelo libero della colonna d'acqua ed il mantenimento di un battente idrostatico pressoché stabile viene ottenuto attraverso l'attivazione intermittente della pompa.

2.3.6 Tubazioni e raccorderia

Il passaggio dei flussi di acqua ed aria avviene principalmente attraverso tubazioni in Teflon del diametro di 1/8 di pollice. Il solo collegamento della piastra superiore al blocchetto di alloggiamento del sensore di temperatura e umidità è ottenuto con un tubo in acciaio da 1/4 di pollice.

La connessione tra le varie diramazioni dell'impianto avviene tramite T-junction e raccorderia certificata Swagelok che assicura una tenuta perfetta in ogni condizione di pressione. Sono stati utilizzati indifferentemente attacchi Swagelok in acciaio od ottone con l'unica accortezza di evitare il contatto diretto tra pezzi di materiale diverso onde prevenire fenomeni di ossidazione.

2.3.7 Colonna d'acqua

La colonna d'acqua è costituita da un tubo in PTFE del diametro di 10 mm mantenuto in posizione verticale. Alla sua estremità superiore è alimentato dalla pompa e può fornire un battente idrostatico fino a circa 80 cm.

Tale componente è dotato di una valvola che consente lo svuotamento e l'asciugatura della colonna d'acqua.

2.3.8 Flussimetro

La regolazione della portata d'aria che attraversa il circuito aria è svolta da un flussimetro: attraverso l'attuazione di una valvola contenuta al proprio interno viene garantito il passaggio di una portata costante pari al valore impostato tramite software.

Modello: Flussimetro Brooks 5850s

Range di portate: 0 – 2 Nl/min

Incertezza: 0.2% sul fondo scala, 0,7% sulla lettura

Tensione di alimentazione: 15 – 28 V DC

Tensione di output: 0 – 5 V DC

L'aria in ingresso ai flussimetri è aria ambiente fornita alla pressione di 10 bar da un compressore che alimenta un circuito comune a tutto il Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano.

La portata d'aria in uscita al flussimetro è determinata dalla curva di taratura, la quale fornisce il valore di portata in Nl/min in funzione della percentuale di apertura della valvola.

La curva di taratura e la procedura con cui è stata ottenuta sono riportati in appendice.

2.3.9 Trasduttori di pressione

Le misure di pressione sono ottenute tramite 4 trasduttori: tre di questi sono di tipo differenziale ed uno di tipo assoluto. Il trasduttore di pressione assoluta è collocato all'uscita del circuito di circolazione dell'aria: la sua misura fa da riferimento per la determinazione delle pressioni d'ingresso al circuito di circolazione dell'aria e d'ingresso e uscita al circuito dell'acqua.

L'utilizzo dei sensori differenziali piuttosto che assoluti è dovuto al fatto che i primi assicurano un'accuratezza maggiore.

Di seguito vengono riportate le caratteristiche dei trasduttori:

Trasduttore assoluto

Modello:	GE Druck PMP 4070
Fondoscala:	3 bar
Tensione di alimentazione	9 – 32 V DC
Tensione di output:	0 – 5 V DC
Non linearità ed isteresi:	±0.004% FS

Trasduttore differenziale

Modello	GE Druck LPM 9481
Fondoscala	500 mbar differenziali
Tensione di alimentazione	16 – 30 V DC
Tensione di output	0 – 10 V DC
Non linearità ed isteresi	± 0.1% FS

2.3.10 Sensore termoigrometrico

Per stabilire la quantità d'acqua che viene trasportata attraverso il GDL, all'interno del circuito aria è collocato un sensore termoigrometrico. Esso è inserito all'interno di un alloggiamento, costruito ad hoc, nel quale sono installati anche una termocoppia, una resistenza elettrica e gli attacchi necessari per il collegamento del circuito.

Il sensore è costituito da una sonda collegata ad una centralina che ne rielabora il segnale: la sonda è la parte effettivamente inserita nell'alloggiamento e ad una estremità è dotata di un cappuccio poroso di acciaio che racchiude una termocoppia ed un sensore capacitivo. Quest'ultimo varia la propria capacità elettrica al variare del livello di umidificazione del suo dielettrico: in questo modo è possibile risalire alla pressione parziale del vapore nel flusso di aria circostante. La termocoppia contemporaneamente rileva la temperatura associata alla misura di umidità, permettendo di risalire alla pressione di saturazione del vapore corrispondente. L'umidità relativa restituita dallo strumento è il rapporto tra le due precedenti pressioni rilevate.

Misuratore:	Vaisala HMT333
Modello sonda:	Humicap HMT333
Tensione di alimentazione:	10 – 35 V DX
Tensione di output:	2 – 10 V DC

Intervallo di temperature: 0 – 120°C

Intervallo di misura: 0 – 100% RH

Incertezza sulla temperatura: ± 0.1 °C a 22.13°C

Incertezza sull'umidità: $\pm 0.6\%$ RH da 0 a 40 % RH
 $\pm 1.0\%$ RH da 40 a 97% RH

Il misuratore è provvisto di certificato di calibrazione riferibile NIST (National Institute of Standards and Technology) che ne assicura la massima accuratezza nella rilevazione dell'umidità.

2.3.11 Controllori di temperatura

Il controllo della temperatura dell'alloggiamento termoigrometrico è eseguito da un controllore di temperatura: questo è collegato ad una termocoppia che misura la temperatura e ad una resistenza che fornisce potenza termica all'alloggiamento.

La termocoppia invia un segnale di temperatura al controllore, il quale lo confronta con il valore impostato dall'utente ed attraverso la logica PID integrata nello strumento agisce variando la corrente inviata alla resistenza: quest'ultima prima di arrivare alla resistenza passa attraverso degli interruttori a relè esterni che smorzano eventuali picchi di corrente all'interno del controllore.

Le resistenza percorsa da corrente dissipa calore, il quale viene ceduto all'alloggiamento, innalzandone la temperatura, fino al raggiungimento della condizione stazionaria imposta dall'utente.

Modello: Ascon LineaM3 Serie 2

Tensione di alimentazione: 220 V AC

Segnale di input: Termocoppia di tipo K

Output: Potenza elettrica

Risoluzione: 1 °F

Regolazione: PID

2.3.12 Termocoppie

Nell'impianto sono installate tre termocoppie dello stesso tipo: la prima è collegata al controllore di temperatura e fornisce il segnale di ritorno per la regolazione della temperatura dell'alloggiamento termoigrometrico. La seconda e la terza sono inserite nelle piastre contenenti il setto poroso; una invia il segnale di temperatura alla scheda e quindi al PC, che con un

software personalizzato ne consente la regolazione con logica PID, mentre l'altra viene utilizzata come controllo.

Termocoppie: Tipo K

Materiale: Chromel, Alumel

Limiti di temperatura: -270°C; +1370°C

Intervallo di taratura: 40°C; 90°C

2.3.13 Resistenze elettriche

Nell'impianto sono presenti in tutto tre resistenze elettriche in grado di fornire potenza termica alle piastre e all'alloggiamento termo igrometrico. Esse ricevono in input una corrente elettrica che per effetto Joule viene dissipata sotto forma di potenza termica. Cedendo potenza termica ai componenti in cui sono installate, sono in grado di innalzarne la temperatura fino al livello desiderato e di mantenerla costante dopo questa fase di transitorio.

Il loro funzionamento è gestito da logiche PID integrate nel controllore di temperatura o nell'interfaccia LABVIEW installata su PC.

Modello: HAWCO HS37-3

Potenza: 400 W

Forma: cilindrica

Lunghezza: 78 mm

Diametro: 9.4 mm

Tensione di alimentazione: 240 V

Per garantire il miglior scambio termico tra resistenza e componente d'impianto ed evitare innalzamenti locali di temperatura, la parte cilindrica è avvolta in uno strato di alluminio ricoperto da entrambi i lati di pasta conduttiva: si è così assicurata l'assenza di intercapedini d'aria (le quali possono generare picchi locali di temperatura) e la massima conduttività termica possibile per la trasmissione del calore

2.3.14 Valvole

Per permettere un agile riempimento e svuotamento del circuito acqua, esso è stato progettato per essere utilizzato anche come sistema aperto: questa possibilità è concessa dall'installazione di due valvole manuali, una in ingresso e l'altra in uscita la circuito. La mandata di entrambe le valvole

è connessa rispettivamente ad un serbatoio che raccoglie l'acqua lasciata fluire dalle valvole quando esse sono in posizione aperta.

2.3.15 Sistema d'acquisizione

I valori di tensione rilevati dagli strumenti vengono inviati a due schede di acquisizione che li convertono nelle relative misure e a loro volta le comunicano al PC per la successiva elaborazione, tramite connessione USB.

È presente una scheda NI-USB 9162 che riceve le informazioni delle tre termocoppie ed una scheda NI-USB 6218 che riceve i segnali dei sensori di pressione e del sensore termo igrometrico.

Il segnale proveniente dal flussimetro è invece inviato al PC tramite connessione seriale e convertito tramite un software dedicato fornito dalla casa produttrice.

2.3.16 Alimentatori

La potenza elettrica necessaria al funzionamento degli strumenti di misura è fornita da due alimentatori in corrente continua in grado di convertire la tensione di rete ai livelli di tensione adeguati ad ogni strumento. I controllori di temperatura e le resistenze elettriche sono invece collegati direttamente alla rete elettrica in corrente alternata.

2.4 Collaudo dell'impianto

Terminata la fase di progettazione, è stato costruito l'impianto sperimentale: in particolare si è cercata la migliore collocazione dei componenti per garantirne la facilità di collegamento e la migliore fruibilità durante l'esercizio.

In primis si è testato il corretto funzionamento dell'interfaccia LABVIEW messa a punto su PC per monitorare l'impianto, si è poi passati alla fase di controllo della tenuta dei singoli componenti seguita da quella effettuata a circuiti indipendenti ed infine alla fase di collaudo vero e proprio dell'impianto in esercizio.

2.4.1 Testing dell'interfaccia LABVIEW

L'interfaccia LABVIEW, che è stata programmata e realizzata ad hoc all'interno del Fuel Cell Lab, consente il controllo e l'acquisizione di dati dai componenti dell'impianto. Essa è in grado di controllare il flusso d'aria in ingresso modificando l'apertura della valvola del flussimetro, di gestire la regolazione della temperatura delle piastre attraverso una logica PID integrata, di acquisire e mostrare con frequenza di 1 Hz tutti valori misurati dall'impianto ed infine di salvarli in formato testuale sull'hard disk del PC. Il testing è iniziato predisponendo il collegamento software di tutti i segnali provenienti dagli strumenti e impostandone la frequenza di acquisizione a quella comune di 1 Hz. Si è poi verificato il buon funzionamento dell'acquisizione simultanea da tutti gli strumenti con particolare attenzione all'eventuale perdita di porzioni del segnale.

Si è rilevato che la scarsa potenza di calcolo del PC garantisce la completa acquisizione delle misure nel caso in cui non siano in esecuzione simultaneamente altri software di un certo peso computazionale: in particolare l'esecuzione di programmi di calcolo quali MATLAB può portare alla perdita dei segnali di tutti gli strumenti anche per alcuni secondi.

2.4.2 Tenuta dell'alloggiamento per il sensore termoigrometrico

L'alloggiamento del sensore termoigrometrico è un componente critico poiché progettato ad hoc per accogliere una resistenza elettrica, una termocoppia, il sensore di umidità e temperatura ed è inoltre fornito di tre

collegamenti filettati, due per le portate di ingresso e uscita ed una per il sensore di pressione, come descritto in [9].

Per minimizzare i trafileamenti d'aria si è scelto di avvolgere con nastro in teflon tutte le filettature degli innesti degli strumenti e dei raccordi: questo nastro, una volta avvitato il pezzo, offre un contatto ulteriore tra madrevite e filettature riducendo drasticamente eventuali fuoriuscite d'aria.

Il sensore termoigrometrico è stato inserito nell'alloggiamento grazie ad un passante Swagelok la cui tenuta è risultata critica già in precedenti lavori: per assicurarla si è ricorso anche ad un sigillante siliconico.

In aggiunta, l'alloggiamento era già stato testato con prove in acqua (per localizzare eventuali perdite) e prove alla temperatura di 80°C per evidenziare perdite dovute alla dilatazione termica dei materiali.

La prova di tenuta è stata quindi svolta nel seguente modo: sono stati collegati un flussimetro con funzione di controllo all'attacco della portata in ingresso ed un flussimetro con funzione di misuratore all'attacco di uscita. L'attacco per il sensore di pressione è stato chiuso con un tappo Swagelok e tutti gli strumenti sono stati inseriti nell'alloggiamento.

Per sottoporre il componente alla condizione più critica possibile è stata fatta fluire una portata corrispondente al 100% di apertura della valvola del flussimetro all'ingresso.

Lo scarto tra le portate in ingresso e uscita, ottenuto dalle curve di taratura dei due strumenti, è risultato inferiore all'1% e quindi all'incertezza di misura combinata dei due controllori di flusso.

2.4.3 Prova di tenuta a circuiti indipendenti

Per verificare l'assenza di trafileamenti sull'intera lunghezza dei due circuiti di aria ed acqua si è effettuata una prova ad impianto completamente assemblato. Sono state inserite le guarnizioni tra i due distributori dei circuiti ma non è stato inserito il GDL.

Per escludere il circuito acqua dal circuito aria sono stati tappati l'ingresso e l'uscita del distributore inferiore, e, come nella precedente prova si sono installati i due flussimetri secondo questo schema:

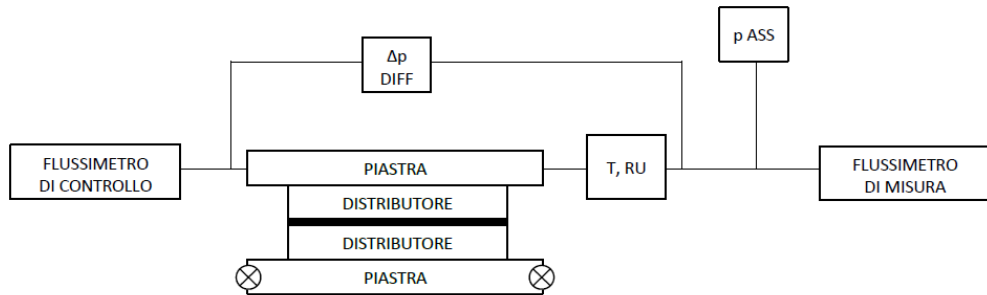


Figura 2.3 Schema d'impianto a circuito aria indipendente

Montando i tappi Swagelok sul circuito superiore si è isolato il circuito acqua ed ancora una volta sono stati posizionati i due flussimetri in questa configurazione:

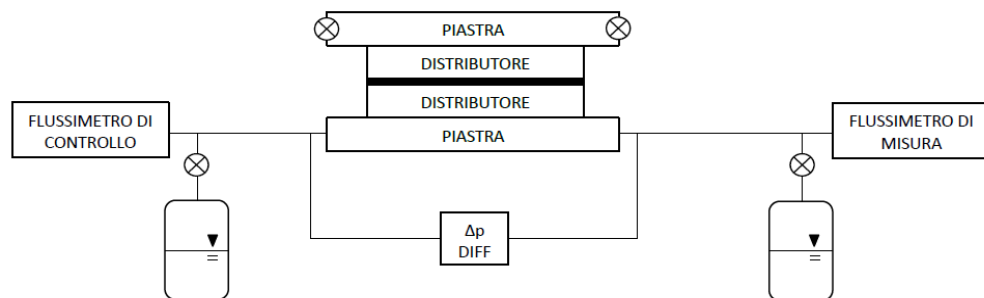


Figura 2.4 Schema d'impianto a circuito acqua indipendente

Per entrambe le configurazioni la prova è la medesima: si escludono trafilementi quando lo scarto tra le portate misurate dai due flussimetri è inferiore all'incertezza di misura associata in condizioni di massima portata per il flussimetro controllore.

Nel caso in cui lo scarto sia superiore si procede ad un controllo del serraggio di tutti i raccordi e dove fosse necessario si procede a stringere l'accoppiamento. Per localizzare eventuali perdite si è utilizzato un metodo visivo: i raccordi sono stati bagnati con acqua mista a sapone e la comparsa di bolle di sapone ha evidenziato la presenza di locale trafilemento.

Di particolare importanza è stato verificare la bontà delle guarnizioni tra i due distributori: si è verificata l'assenza di bolle di sapone bagnando l'intero perimetro ancora con acqua mista a sapone.

2.4.4 Collaudo finale dell'impianto

L'obiettivo di questa fase è stato quello di definire le operazioni preliminari per l'avviamento dell'impianto e di acquisire sensibilità riguardo le dinamiche dei fenomeni che in esso avvengono.

Per quanto riguarda l'avviamento dell'impianto, si è cercato per prima cosa di ottimizzare la fase di transitorio dei componenti da portare in temperatura, cercando il miglior settaggio per i parametri proporzionale, derivativo e integrativo del controllore di temperatura e della logica PID gestita dal programma LABVIEW.

Per il controllore di temperatura si sono utilizzati i parametri già predisposti nei precedenti lavori, potendo così contare su un avviamento rapido e una buona stabilità del regime stazionario.

Un lavoro più estensivo è stato fatto sul PID integrato su PC: utilizzando il valore iniziale del parametro proporzionale pari a 1,3 il transitorio è risultato sì veloce ma la fase di stabilizzazione ha assunto durate di parecchi minuti, contraddistinta da parecchie oscillazioni attorno al valore di set point.

Per ovviare al problema, la procedura è stata divisa in due parti separate: si avvia il transitorio con un parametro proporzionale pari a 1,3 e, quando la differenza tra il set point e la temperatura registrata sulla piastra superiore è al di sotto dei 5°C, si porta il parametro a 0,3 portando a termine il transitorio e ottenendo un fase di stabilizzazione con un breve periodo di overshoot al di sopra del valore impostato.

Una volta ottimizzati i transitori si è installato il GDL dotato di MPL all'interno delle guarnizioni, portando così l'impianto alla configurazione di esercizio.

Il riempimento del circuito acqua avviene impostando la pompa ad una velocità di 100 rpm; successivamente si chiude la valvola alla base della colonna d'acqua tenendo aperta la valvola alla fine del circuito acqua. Si lascia quindi fluire l'acqua fino a che il circuito non ne è interamente pieno e a questo punto si chiude la valvola posta all'uscita. Completato il riempimento del circuito acqua, si imposta il flussimetro aria ad una apertura del 10% rispetto al fondoscala. Si ha quindi l'instaurarsi del trasporto di materia attraverso il setto poroso con una prima fase di transitorio in cui l'umidità relativa misurata passa dal valore zero ad un valore costante, dipendente dalla temperatura a cui il sensore viene portato.

Per evitare qualsiasi problema di bagnamento del sensore termoisolante, l'alloggiamento del sensore è stato portato ad una temperatura di 98,9°C, che corrispondono a circa 93 °C per la sonda.

La seconda fase di collaudo è riguardata la ricerca dell'altezza della colonna d'acqua intorno alla quale si instaura il regime permeativo di trasporto d'acqua.

Kandlikar [7] ha osservato per SGL25BC dotato di MPL una pressione di sfondamento di circa 6700 Pa: avendo installato un GDL di caratteristiche molto simili sarà lecito aspettarsi pressioni di sfondamento molto vicine.

Impostando la pompa ad un regime di 10 rpm si è lentamente riempita d'acqua la colonna: ad una altezza di circa 70 cm del battente idrostatico rispetto al livello del GDL si è notato un cambiamento repentino delle condizioni di trasporto di massa.

Si osservano fluttuazioni nella misura di umidità relativa tra un valore molto prossimo a quello per il regime diffusivo ed un valore di picco, tale da suggerire un trasporto intermittente di gocce d'acqua dal GDL fino al sensore di umidità.

In letteratura è stato ampiamente osservato che i GDL single layer presentano sempre una pressione di sfondamento inferiore rispetto agli equivalenti modelli in configurazione double layer: come riporta Kandlikar [7] la pressione di sfondamento per un SGL25BB è di 1700 Pa.

Essendo riusciti a instaurare il trasporto permeativo per SGL10CC, vi è certezza che dell'instaurarsi del fenomeno anche per SGL10AC.

Sulla base di questo si è stabilito che l'impianto è in grado di gestire entrambi i regimi di trasporto di massa per i due GDL oggetto di sperimentazione.

2.4.5 Tipologie di prove

A seguito dell'esperienza conseguita durante le prove preliminari per il collaudo dell'impianto sperimentale, per caratterizzare completamente le caratteristiche di trasporto di massa dei GDL si è deciso di dividere le prove sperimentali in tre tipologie:

- Prove di tipo PLATEAU
- Prove di tipo PERMEAZIONE
- Prove di tipo ISTERESI

La prima tipologia avviene misurando il trasporto di acqua attraverso il GDL per pressioni idrostatiche via via crescenti ma al di sotto della pressione di sfondamento, la seconda si svolge con le stesse modalità ma a pressioni al di sopra della soglia di sfondamento, la terza avviene per pressioni man mano decrescenti a partire dall'ultimo punto delle prove tipo

PERMEAZIONE fino all'annullamento del gradiente di pressione a cavallo del GDL.

2.4.6 Procedura di acquisizione

Le prove si svolgono impostando un determinato battente idrostatico costante nella colonna d'acqua e flussando aria con l'apertura della valvola del flussimetro al valore 10% del fondoscala dello strumento.

L'instaurarsi del trasporto di massa a cavallo del GDL provoca un lento abbassamento del livello del battente e questo è compensato attivando per pochi istanti la pompa in modo da restaurare il livello desiderato.

Ogni prova ha la durata di circa 1100 secondi in condizioni stazionarie: con acquisizioni alla frequenza di 1 Hz si ottiene un totale di 1100 acquisizioni.

Il valore di ogni grandezza è calcolato come valore medio di 900 punti sul totale di quelli acquisiti, selezionandoli attraverso l'utilizzo di un metodo statistico robusto implementato in MATLAB per l'eliminazione di eventuali outliers presenti nella popolazione.

Vengono classificati come outliers tutti i valori della popolazione di dati che risultano oltre l'intervallo che ha semiampiezza pari a 1.4826 il MAD (Median Absolute Deviation) centrato intorno alla mediana. Questa scelta porta a considerare come outliers solo valori effettivamente molto lontani dalla mediana e fornisce un intervallo di confidenza pari al 99%.

Una volta eliminati gli outliers, la routine seleziona i primi 900 elementi rimanenti all'interno della popolazione e ne calcola il valore medio che verrà utilizzato in fase di rielaborazione.

Nella fase di rielaborazione, una seconda routine MATLAB, calcola le grandezze di interesse per il trasporto di massa a partire dai valori medi, in particolare:

- La portata d'acqua specifica all'area che attraversa il GDL in $\frac{mol}{cm^2*s}$
- Le pressioni di ingresso e uscita di acqua e aria nei rispettivi circuiti in Pa
- La temperatura delle piastre entro cui è contenuto il Gas Diffusion Layer.

2.4.7 Prove PLATEAU

Le prove Plateau iniziano con il riempimento del circuito acqua e l'attivazione del flussimetro al 10% del fondoscala. Esaurita la fase di transitorio della misura di umidità relativa inizia la fase di acquisizione.

Trascorso il tempo necessario alla procedura di acquisizione, la pompa viene attivata al regime di 15 rpm per un tempo definito di 1 minuto e mezzo nella caratterizzazione del GDL dotato di MPL e di 1 minuto nella caratterizzazione del GDL single layer. In questo modo si fornisce un incremento di pressione facilmente ripetibile al circuito dell'acqua.

Si procede in questo modo fino a rilevare sulla strumentazione il punto in cui avviene il cambio di regime di trasporto di massa. Il livello del battente idrostatico raggiunto è evidenziato sulla colonna d'acqua e fa da riferimento per le successive prove di permeazione.

2.4.8 Prove PERMEAZIONE

Per iniziare le prove di tipo permeativo la colonna d'acqua è portata ad un livello di battente idrostatico di poco inferiore a quello di sfondamento evidenziato in precedenza.

Con le stesse modalità delle prove PLATEAU viene incrementato il battente idrostatico fino al raggiungimento del punto più alto disponibile sulla colonna.

Terminata la caratterizzazione del comportamento del setto poroso sottoposto ad un continuo incremento della differenza di pressione tra acqua ed aria, si è scelto di effettuare prove che prevedessero un decremento della differenza di pressione per evidenziare eventuali fenomeni di isteresi.

2.4.9 Prove ISTERESI

Le prove di questo tipo servono a mettere in luce eventuali fenomeni d'isteresi che possono insorgere fornendo pressioni decrescenti al circuito acqua.

Subito dopo il termine delle prove PERMEAZIONE, si riduce il battente idrostatico di una certa altezza, aprendo la valvola alla base della colonna d'acqua, con l'accorgimento di riposizionarsi ad un livello già caratterizzato nelle fasi precedenti.

Al termine della procedura di acquisizione, si ripercorrono gli stessi passi mantenendo l'accorgimento sopra illustrato.

2.4.10 Definizione delle temperature del sensore di umidità

Il sensore di umidità è collocato all'interno di un alloggiamento metallico a temperatura controllata; esso va impostato ad una temperatura che è dipendente dal regime di trasporto di massa attivo nel GDL e dalla temperatura delle piastre.

Le temperature delle piastre alle quali si è deciso di svolgere le prove sono di 40, 60, e 80°C (tipiche nel funzionamento per una cella combustibile a bassa temperatura).

In fase di progettazione si è rilevato che il sensore affetto dalla maggiore incertezza di misura è quello termo igrometrico: per minimizzare l'incertezza sulla misura della portata d'acqua che attraversa il GDL è necessario che l'umidità relativa misurata dal sensore sia superiore al 50%. Pertanto in regime diffusivo la temperatura a cui viene mantenuto l'alloggiamento del sensore di umidità è stabilita in base alla minimizzazione dell'incertezza di misura sulla portata molare di acqua.

Durante le prove in regime permeativo, la temperatura a cui viene mantenuto il sensore deve invece rispondere ad un compromesso tra due esigenze: la prima è quella che questa sia sufficientemente alta da evitare la saturazione presso il sensore stesso, la seconda è che questa non ecceda il limite dei 100°C, oltre i quali l'acqua liquida potrebbe vaporizzare a contatto con il sensore, espandersi e causare fluttuazioni nelle misure di umidità e pressione, inficiando l'intera misura della portata d'acqua.

Procedendo per tentativi si sono trovate le temperature dell'alloggiamento ottimali: esse sono riportate al termine del paragrafo successivo.

2.4.11 Definizione della campagna sperimentale

Ognuno dei due GDL è caratterizzato per le temperature di 40, 60 e 80°C e per garantire la ripetibilità è necessario svolgere le medesime prove in giorni diversi.

Le prove PLATEAU vanno ripetute in giorni diversi, mentre le prove PERMEAZIONE ed ISTERESI vanno eseguite una in coda all'altra ma la ripetizione della coppia in giorni diversi.

Al termine della giornata di prove la colonna d'acqua viene svuotata, le valvole aperte ed ogni componente dell'impianto spento, fatto salvo per il flussimetro il quale viene impostato al 60% di apertura in modo asciugare completamente tutti i circuiti.

Nella tabella numero 2.2 vengono riassunti le temperature relative all'alloggiamento del sensore termo igrometrico ed i tempi di attivazione

della pompa in funzione della temperatura delle piastre e del GDL utilizzato.

SGL10CC – PROVE PLATEAU

Temperatura Piastre (°C)	Temperatura Alloggiamento (°C)	Attivazione Pompa
40	54,4	1,5 minuti @ 15 rpm
60	82,2	1,5 minuti @ 15 rpm
80	98,9	1,5 minuti @ 15 rpm

SGL10CC – PROVE PERMEAZIONE E ISTERESI

Temperatura Piastre (°C)	Temperatura Alloggiamento (°C)	Attivazione Pompa
40	82,2	1,5 minuti @ 15 rpm
60	98,9	1,5 minuti @ 15 rpm
80	107,2	1,5 minuti @ 15 rpm

SGL10AC – PROVE PLATEAU

Temperatura Piastre (°C)	Temperatura Alloggiamento (°C)	Attivazione Pompa
40	54,4	1 minuti @ 15 rpm
60	82,2	1 minuti @ 15 rpm
80	98,9	1 minuti @ 15 rpm

SGL10AC – PROVE PERMEAZIONE E ISTERESI

Temperatura Piastre (°C)	Temperatura Alloggiamento (°C)	Attivazione Pompa
40	107,2	1 minuti @ 15 rpm
60	107,2	1 minuti @ 15 rpm
80	107,2	1 minuti @ 15 rpm

Tabella 2.2 Riepilogo delle condizioni di prova per la campagna sperimentale

2.4.12 Risultati delle prove

Al termine della campagna sperimentale tutti i dati sono stati rielaborati e raccolti.

Per visualizzare il comportamento dei GDL in funzione della pressione si è deciso di mostrare su un grafico le misure di portata d'acqua specifica in funzione di una differenza di pressione.

Questa differenza è :

$$\Delta p = p_{H_2O,in} - p_{media,air} \quad (2.14)$$

con:

$$p_{media,air} = \frac{p_{tot,air,in} + p_{tot,air,out}}{2} \quad (2.15)$$

L'introduzione di una pressione media per l'aria nasce dal fatto che all'interno del circuito questa è in moto e ad esso sono quindi associate delle perdite di carico distribuite e localizzate nelle curve della serpentina: non essendo, tuttavia, disponibili misure locali di pressione all'interno del distributore, si è scelto di adottare un profilo rettilineo di perdite di carico all'interno di quest'ultimo e di utilizzare la media tra le pressioni di entrata e uscita come indicatore ragionevole delle condizioni di pressione.

Capitolo 3

Caratterizzazione del regime diffusivo

In questo capitolo viene affrontato il tema del trasporto di massa in regime diffusivo.

Come già esposto, questo regime è attivo durante le prove di tipo PLATEAU: a partire dai risultati di queste prove sperimentali si è sviluppato un modello in grado di fornire una stima del coefficiente di diffusione per i due tipi di GDL considerando gli approcci teorici di Stefan-Maxwell e Knudsen.

3.1 Risultati delle prove PLATEAU

Nei due grafici seguenti sono riportati i risultati delle rielaborazioni sulle sole prove tipo PLATEAU per SGL10AC e SGL10CC (con Microporous Layer).

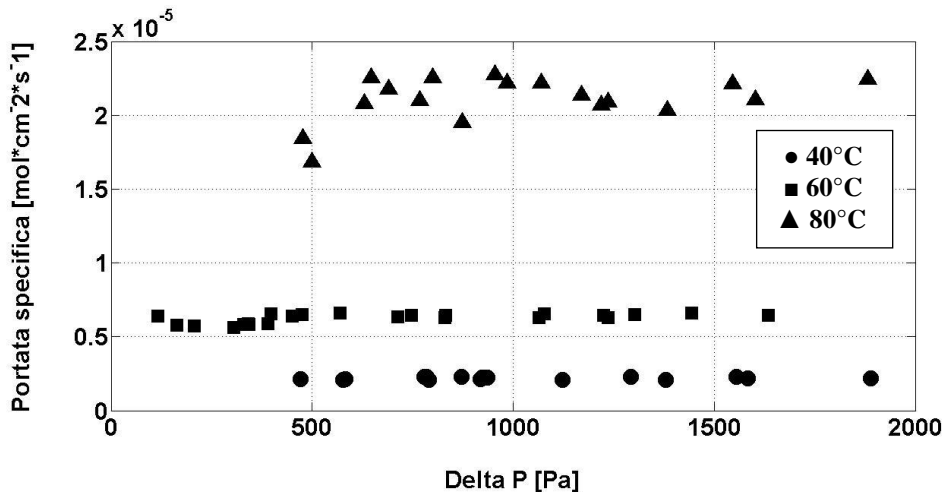


Figura 3.1a Risultati delle prove PLATEAU per SGL10AC

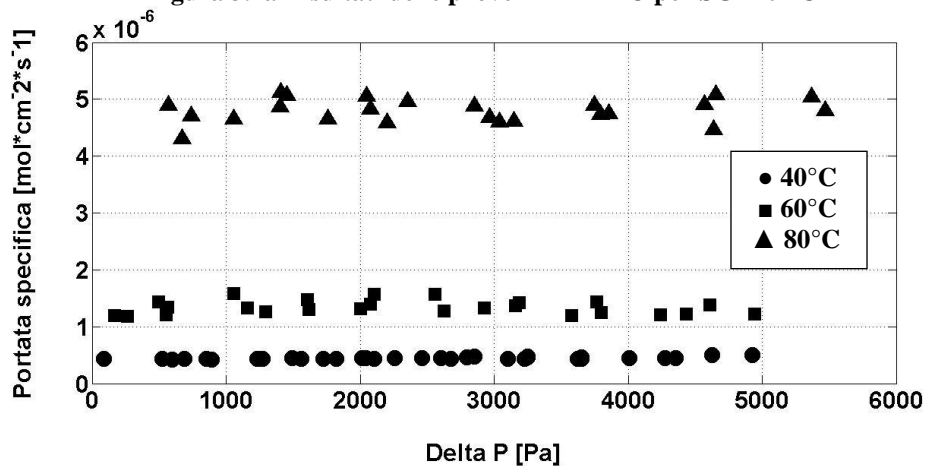


Figura 3.1b Risultati delle prove PLATEAU per SGL10CC

Dalle figure 3.1a e 3.1b si può notare che la temperatura ha un notevole effetto sulla portata d'acqua specifica che attraversa il GDL: nello specifico il passaggio dalla temperatura delle piastre di 40°C a quella di 80°C fa cambiare di circa un ordine di grandezza la portata d'acqua.

Inoltre, come già esposto, a parità di condizioni di temperatura delle piastre, il valore di portata specifica d'acqua che attraversa il GDL resta

pressoché costante in funzione della differenza di pressione a cavallo del GDL.

È infine evidente che le prove PLATEAU per SGL10AC risultano meno ripetibili e più disperse rispetto a quelle condotte su SGL10CC: questo deriva dal fatto che la struttura porosa del primo è intrinsecamente meno uniforme e altamente anisotropa e di conseguenza fornisce dati sperimentali più variabili.

3.2 Lo scambio diffusivo all'interno dei setti porosi

Secondo Ruthven [1] lo scambio di massa all'interno dei setti porosi è da considerarsi un processo diffusivo, la cui cinetica può essere riassunta in termini di diffusività, definita in accordo con la prima legge di Fick:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.1)$$

dove J è la portata molare, $\frac{\partial c}{\partial x}$ è il gradiente di concentrazione a cavallo del setto poroso e D è la diffusività.

Ruthven ha inoltre messo in evidenza come “la diffusione attraverso mezzi porosi può avvenire secondo vari meccanismi dipendenti dalla dimensione dei pori, dalla concentrazione dei reagenti e da altre condizioni”.

Pisani [3] ha risolto analiticamente lo scambio diffusivo nei setti porosi in condizioni monodimensionali.

In tale lavoro egli ha chiarito il fatto che attraverso i GDL di celle a combustibile polimeriche possono coesistere due diversi tipi di diffusione:

- Diffusione alla Stefan – Maxwell
- Diffusione alla Knudsen

Nei prossimi paragrafi sono introdotti questi due approcci con particolare attenzione alla base teorica che li contraddistingue.

3.2.1 Diffusione Stefan-Maxwell

Questo approccio descrive la diffusione in miscele di gas multicomponente.

L'equazione di Stefan-Maxwell può essere scritta come segue:

$$\nabla \left(\frac{p}{RT} x_i \right) = \sum_j \frac{\dot{N}_j * x_i - \dot{N}_i * x_j}{D_{i,j}} \quad (3.2)$$

dove $D_{i,j}$ è la diffusività della specie i attraverso il j -esimo componente della miscela. Tale coefficiente risulta il medesimo sia che si tratti di diffusione della specie i -esima in j che si tratti di diffusione della specie j -esima in i .

L'equazione si basa sull'ipotesi che ogni componente della miscela di gas si muove in un mezzo continuo, dove è soggetto alle forze di attrito causate dagli altri componenti gassosi. [3]

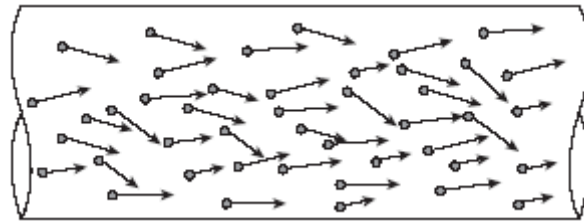


Figura 3.2 Diffusione delle molecole per la teoria di Stefan-Maxwell

Come chiarito dalla figura 3.2, il flusso di una specie all'interno dell'altra è la risultante di numerose collisioni tra molecole di diversa specie.

3.2.2 Diffusione Knudsen

La diffusione legata alle collisioni molecolari (Stefan-Maxwell) è il meccanismo predominante quando il libero cammino medio delle molecole è grande rispetto alla dimensione dei pori. Quando invece queste due lunghezze caratteristiche hanno dimensioni paragonabili, per gas a bassa pressione, avverranno più frequentemente le collisioni tra molecola e pareti del poro piuttosto che quelle tra molecola e molecola come mostrato in figura 3.3.

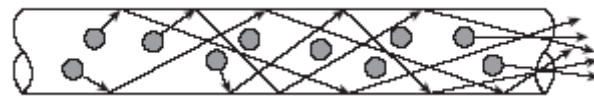


Figura 3.3 Diffusione delle molecole per la teoria di Knudsen

In queste condizioni le collisioni tra molecole e pareti dei pori forniscono la principale resistenza alla diffusione e si ha la cosiddetta diffusione Knudsen [1].

L'equazione di Knudsen può essere scritta in questa forma:

$$\nabla \left(\frac{p}{RT} x_i \right) = - \frac{\dot{N}_i}{D_i^K} \quad (3.3)$$

Dove D_i^K è la diffusività Knudsen per l' i -esimo componente di una miscela gassosa.

3.2.3 Diffusione in GDL single layer

I GDL single layer sono caratterizzati da una distribuzione del raggio dei pori in cui l'ordine di grandezza medio è di diverse decine di micron fino a giungere anche a 100 μm .

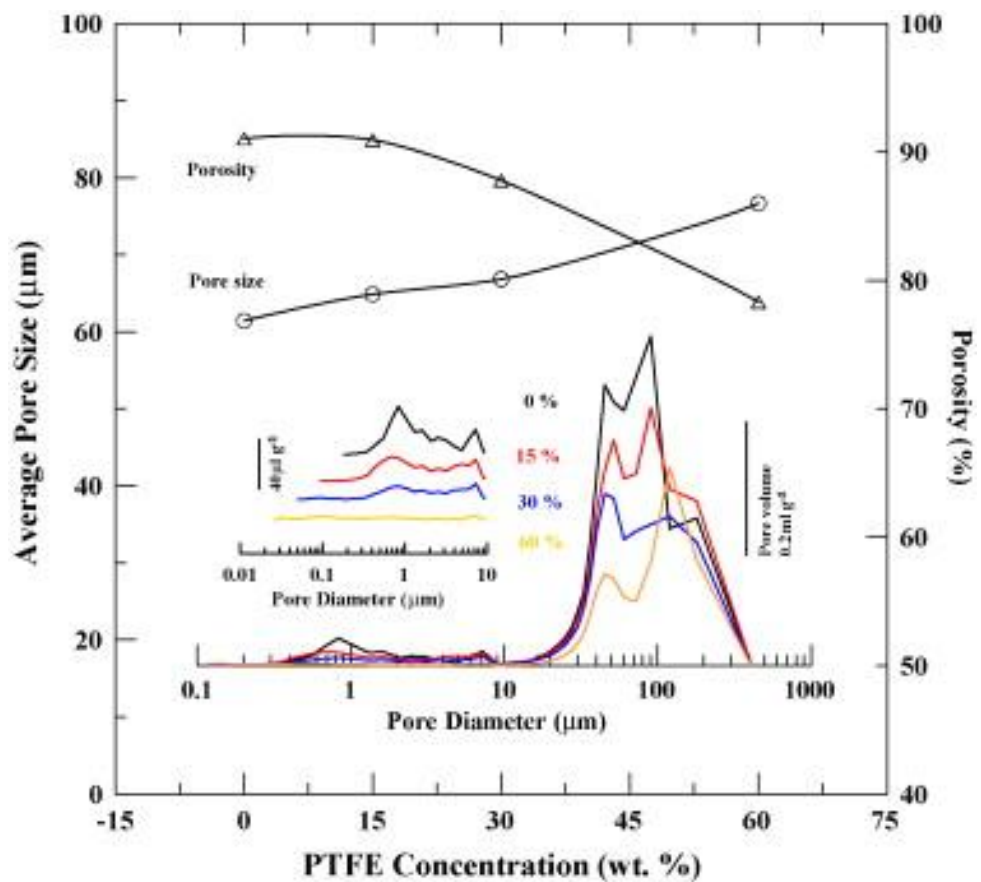


Figura 3.4 Distribuzione del diametro dei pori in un GDL single layer a diverse percentuali di PTFE

In queste condizioni sono importanti le interazioni molecola-molecola e la diffusione è costituita dal solo contributo Stefan-Maxwell.

Come suggerito da Pisani [3] lo scambio di massa attraverso il GDL può essere scritto nella seguente forma:

$$\nabla C_{H_2O} = \frac{\dot{N}_{air} * x_{H_2O} - \dot{N}_{H_2O} * x_{air}}{D_{s-m}} \quad (3.4)$$

Nel caso in cui il problema possa essere risolto in condizioni monodimensionali, il gradiente di concentrazione si semplifica nella derivata parziale della concentrazione lungo la direzione trasversale al setto poroso:

$$\frac{dC_{H_2O}}{dx} = \frac{\dot{N}_{air} * x_{H_2O} - \dot{N}_{H_2O} * x_{air}}{D_{s-m}} \quad (3.5)$$

ottenendo una relazione da cui è possibile ricavare il valore della diffusività per la coppia acqua-aria D_{s-m} .

Per riprodurre la configurazione sperimentale della presente tesi occorre aggiungere l'ipotesi che non vi sia flusso netto d'aria in controcorrente a quello di acqua. Tale ipotesi deriva dal ritenere trascurabile la diffusione dell'aria in fase liquida: pertanto si può ritenere $\dot{N}_{air} = 0$ e semplificare la relazione a:

$$\frac{dC_{H_2O}}{dx} = - \frac{\dot{N}_{H_2O} * x_{air}}{D_{s-m}} \quad (3.6)$$

3.2.4 Diffusione in GDL double layer

I GDL dotati di MPL sono contraddistinti da uno strato microporoso nel quale la distribuzione del diametro dei pori è molto più concentrata nella fascia tra 0,08 e 0,5 μm .

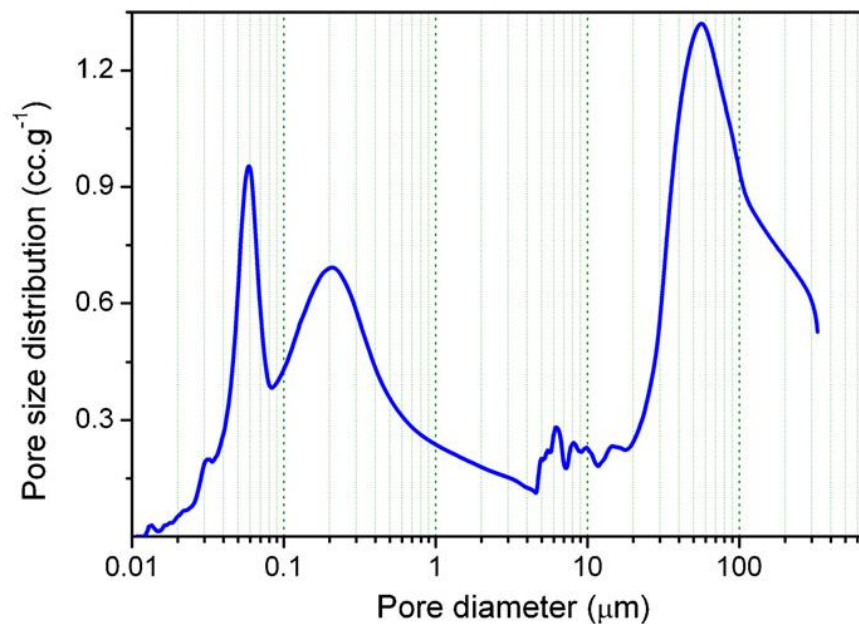


Figura 3.5 Distribuzione del diametro dei pori in un GDL double layer

In queste condizioni è necessario stabilire quale dei due regimi diffusivi sopra citati abbia maggiore importanza: il criterio decisionale è riportato in [2], [8] e prevede il calcolo di un numero caratteristico di Knudsen (Kn). Il numero di Knudsen è definito come:

$$Kn = \frac{l}{d} \quad (3.7)$$

dove l è il libero cammino medio delle molecole d'acqua e d è il diametro dei pori dello strato microporoso.

Se questo numero è superiore a 10 domina la diffusione Knudsen, se invece è inferiore a 0,1 domina la diffusione Stefan-Maxwell mentre se esso è compreso tra i due limiti precedenti entrambi i contributi sono importanti.

Considerando la distribuzione dei pori caratteristica del MPL e il range di temperature assunto nella campagna sperimentale, si giunge ad un intervallo di Kn compreso tra 0,148 e 0,928.

Nello strato microporoso le interazioni molecola-molecola e molecola-parete dei pori sono quindi paragonabili: sia il contributo Stefan-Maxwell sia il contributo Knudsen vanno presi in considerazione.

Sempre come suggerisce Pisani [3], la relazione che ne deriva è la seguente:

$$\nabla C_{H_2O} = \frac{\dot{N}_{air} * x_{H_2O} - \dot{N}_{H_2O} * x_{air}}{D_{s-m}} - \frac{\dot{N}_{H_2O}}{D_k} \quad (3.8)$$

La quale in condizioni monodimensionali diviene:

$$\frac{dC_{H_2O}}{dx} = \frac{\dot{N}_{air} * x_{H_2O} - \dot{N}_{H_2O} * x_{air}}{D_{s-m}} - \frac{\dot{N}_{H_2O}}{D_k} \quad (3.9)$$

Nell'ipotesi che il flusso netto d'aria dal lato aria verso il lato acqua sia nullo, cioè ipotizzando come nulla la diffusione di aria in fase acquosa, si giunge a:

$$\frac{dC_{H_2O}}{dx} = - \frac{\dot{N}_{H_2O} * x_{air}}{D_{s-m}} - \frac{\dot{N}_{H_2O}}{D_k} \quad (3.10)$$

3.3 Modello interpretativo per la diffusione nei GDL

Lo scambio di massa all'interno dei GDL è stato simulato in ambiente MATLAB con un modello 1D numerico (in direzione x, cioè in direzione della canalina) + 1D analitico (in direzione y, cioè normale al gas diffusion layer).

Questo tipo di approccio permette di descrivere lo scambio di massa a cavallo del GDL in condizioni monodimensionali discretizzando il percorso della canalina con un passo costante.

A livello pratico, l'effetto è quello di svolgere la canalina in unico percorso rettilineo, trascurando la presenza di curve: questa assunzione è rafforzata linearizzando la perdita di pressione lungo la canalina del lato aria.

L'ipotesi alla base di questo tipo di approccio è quella che, per l'i-esimo passo preso in considerazione, i gradienti di concentrazione lungo il percorso della canalina siano trascurabili rispetto ai gradienti di concentrazione trasversali a cavallo del GDL.

Sotto questa ipotesi, vengono proposte le modellizzazioni dei passi nel GDL single layer e nel GDL double layer. Queste sono riportate in dettaglio nei prossimi paragrafi.

Un'ulteriore ipotesi fondamentale nella definizione delle equazioni che governano lo scambio di massa a cavallo del setto poroso riguarda l'assunzione dell'aria come specie gassosa. Pertanto si assume che il coefficiente di diffusività acqua-azoto sia uguale al coefficiente di diffusività acqua-ossigeno. Se ciò non fosse ritenuto accettabile occorrerebbe risolvere le equazioni di Stefan-Maxwell per tre componenti; nell'ambito di questo lavoro, coerentemente con la letteratura di settore, si è ritenuta valida la precedente ipotesi.

3.3.1 Modellizzazione del GDL single layer

La figura 3.6 riporta la rappresentazione schematica di concentrazioni e flussi all'interno del GDL single layer che verrà utilizzata nella definizione delle equazioni costituenti il modello interpretativo.

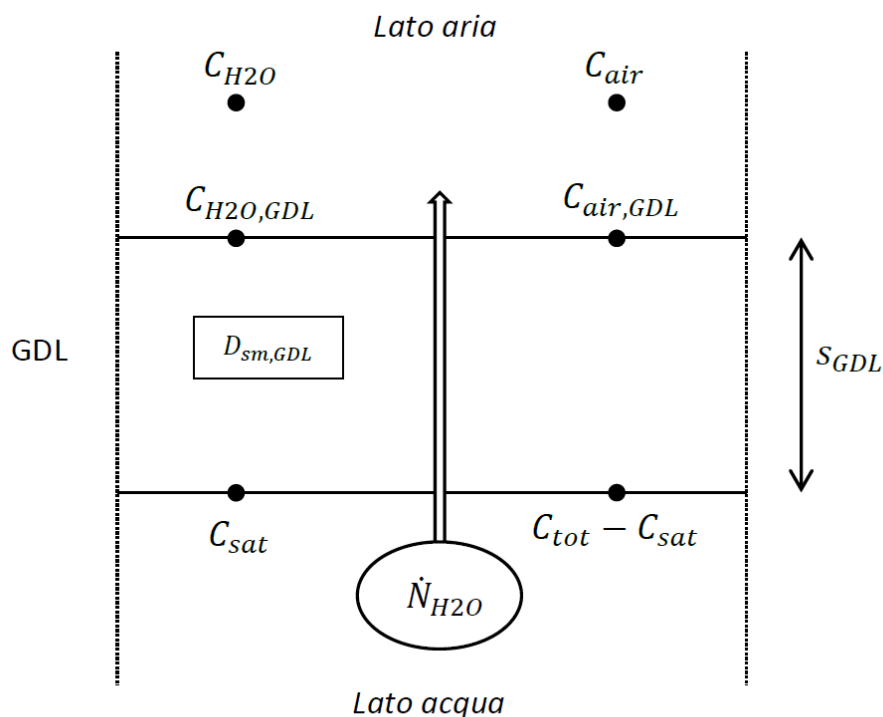


Figura 3.6 Schematizzazione del passo per GDL single layer

Essa è la schematizzazione di un singolo passo in direzione x ed in essa sono rappresentati i due lati dell'impianto con il GDL in essi contenuto; Le concentrazioni riportate nella parte sinistra della figura riguardano l'acqua mentre quelle riportate nella parte destra riguardano l'aria. Nel riquadro è inserita la diffusività associata al GDL.

Al singolo passo possono essere associate le seguenti equazioni:

1. Equazione della variazione della concentrazione totale lungo la canalina

$$C_{tot} = \frac{p_{in} - (p_{in} - p_{out}) * x/L}{R * T} \quad (3.11)$$

2. Equazione della conservazione della portata di acqua lungo la canalina

$$\frac{\partial(v * C_{H2O})}{\partial x} * b = h * (C_{H2O,GDL} - C_{H2O}) \quad (3.12)$$

3. Equazione della conservazione della portata di aria lungo la canalina

$$\frac{\partial(v * C_{air})}{\partial x} * b = 0 \quad (3.13)$$

4. Equazione di Dalton all'interno della canalina

$$C_{H2O} + C_{air} - C_{tot} = 0 \quad (3.14)$$

5. Equazione della diffusione dell'acqua all'interno dello strato GDL

$$\dot{N}_{H2O} = \frac{D_{sm,GDL}}{S_{GDL}} C_{tot} * \ln(C_{air,GDL}/(C_{tot} - C_{sat})) \quad (3.15)$$

6. Equazione di Dalton all'interfaccia canalina-GDL

$$C_{H2O,GDL} + C_{air,GDL} - C_{tot} = 0 \quad (3.16)$$

Le quali rappresentano un sistema di 7 equazioni con incognite:

$v, C_{H2O}, C_{air}, C_{air,GDL}, C_{H2O,GDL}, C_{tot}$.

L'equazione aggiuntiva $\dot{N}_{H_2O} = h * (C_{H_2O,GDL} - C_{H_2O})$ permette di calcolare il valore della portata di acqua che attraversa il GDL.

Il modello riceve in ingresso tutti i valori riguardanti la geometria della canalina e del GDL ed i parametri fisici e restituisce i valori delle incognite lungo tutto il percorso della canalina.

Nella seguente tabella sono riassunti i termini e le rispettive grandezze fisiche che compaiono nel modello:

p_{in}	Pressione di ingresso al circuito aria (Pa)
p_{out}	Pressione di uscita al circuito aria (Pa)
v	Velocità dell'aria all'interno della canalina (m/s)
T	Temperatura delle piastre (K)
h	Coefficiente di scambio di massa (m/s)
C_{H_2O}	Concentrazione di acqua nella canalina (mol/m ³)
$C_{H_2O,GDL}$	Concentrazione di acqua all'interfaccia canalina-GDL (mol/m ³)
C_{air}	Concentrazione di aria nella canalina (mol/m ³)
C_{tot}	Concentrazione totale (mol/m ³)
$C_{air,GDL}$	Concentrazione di aria all'interfaccia canalina-GDL (mol/m ³)
C_{sat}	Concentrazione di saturazione dell'acqua a T (mol/m ³)
\dot{N}_{H_2O}	Portata specifica d'acqua (mol/(m ² *s))
$D_{sm,GDL}$	Diffusività Stefan-Maxwell per la coppia acqua-aria (m ² /s)
L	Lunghezza totale della canalina (m)
R	Costante dei gas (J/(K*mol))
b	Altezza della canalina (m)
s_{GDL}	Spessore del GDL compresso (m)

Tabella 3.1 Riepilogo dei termini inerenti al modello per GDL single layer

3.3.2 Modellizzazione del GDL double layer

Il passo infinitesimo del GDL double layer viene descritto mediante le grandezze rappresentate in figura 3.7:

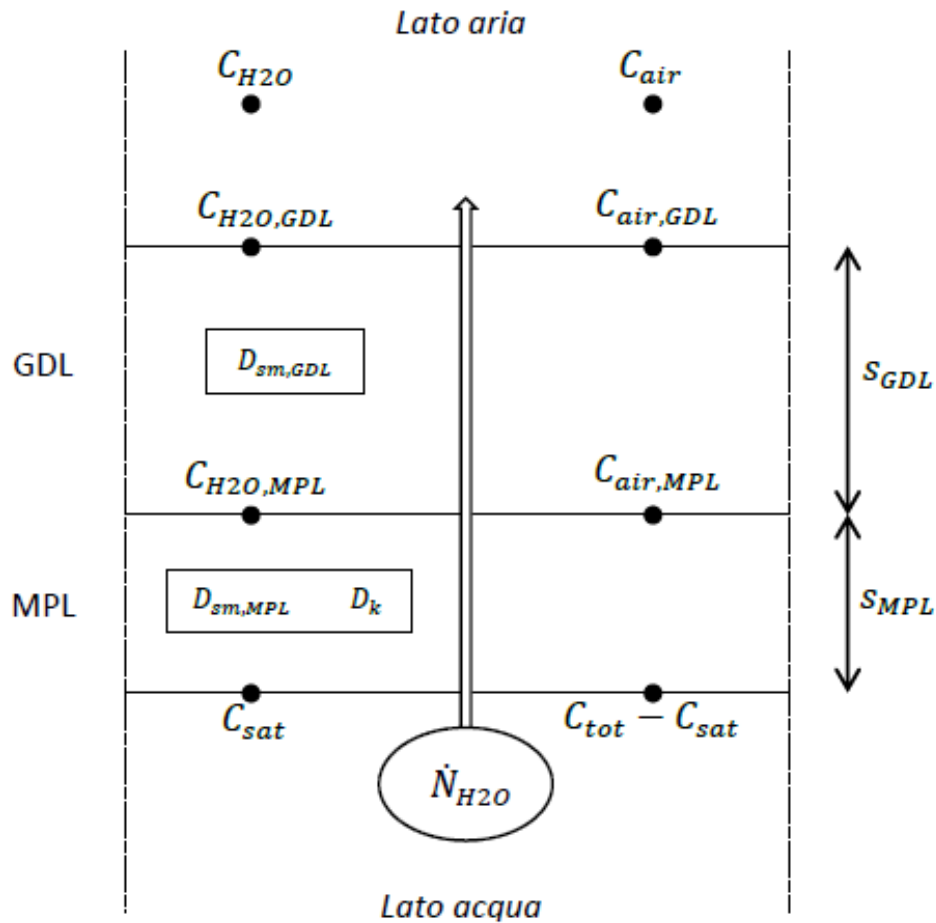


Figura 3.7 Schematizzazione del passo per GDL double layer

Come si può notare, è stato aggiunto lo strato microporoso ed a questo sono state associate due tipi di diffusività.

Al passo raffigurato si possono associare le seguenti equazioni costitutive:

1. Equazione della variazione di concentrazione totale lungo la canalina

$$C_{tot} = \frac{p_{in} - (p_{in} - p_{out}) * x/L}{R * T} \quad (3.17)$$

2. Equazione della conservazione della portata d'acqua lungo la canalina

$$\frac{\partial(v * C_{H2O})}{\partial x} * b = h * (C_{H2O,GDL} - C_{H2O}) \quad (3.18)$$

3. Equazione della conservazione della portata d'aria lungo la canalina

$$\frac{\partial(v * C_{air})}{\partial x} * b = 0 \quad (3.19)$$

4. Equazione di Dalton all'interno della canalina

$$C_{H2O} + C_{air} - C_{tot} = 0 \quad (3.20)$$

5. Equazione della diffusione dell'acqua all'interno dello strato GDL

$$\dot{N}_{H2O} = \frac{D_{sm,GDL}}{S_{GDL}} C_{tot} * \ln(C_{air,GDL}/C_{air,MPL}) \quad (3.21)$$

6. Equazione di Dalton all'interfaccia canalina-GDL

$$C_{H2O,GDL} + C_{air,GDL} - C_{tot} = 0 \quad (3.22)$$

7. Equazione della diffusione dell'acqua all'interno dello strato MPL
-

$$\dot{N}_{H_2O} = \frac{D_{sm,MPL}}{s_{MPL}} C_{tot} * \ln \left(\frac{C_{air,MPL} D_k + C_{tot} D_{sm,MPL}}{(C_{tot} - C_{sat}) D_k + C_{tot} D_{sm,MPL}} \right) \quad (3.23)$$

Le quali rappresentano un sistema di 7 equazioni con incognite:

$v, C_{H_2O}, C_{air}, C_{air,GDL}, C_{air,MPL}, C_{H_2O,GDL}, C_{tot}$.

L'equazione aggiuntiva $\dot{N}_{H_2O} = h * (C_{H_2O,GDL} - C_{H_2O})$ permette di calcolare il valore della portata di acqua che attraversa il GDL.

Anche in questo caso, il modello riceve in ingresso tutti i valori riguardanti la geometria della canalina e del GDL ed i parametri fisici: in particolare vengono aggiunte le grandezze $D_{sm,MPL}$ e D_k , le quali sono caratteristiche dello strato microporoso. A fine elaborazione vengono restituiti i valori delle incognite lungo tutto il percorso della canalina.

In aggiunta ai termini già elencati al paragrafo 3.3.2 compaiono questi altri:

$C_{air,MPL}$	Concentrazione di aria all'interfaccia GDL-MPL (mol/m ³)
$D_{sm,MPL}$	Diffusività Stefan-Maxwell per lo strato MPL (m ² /s)
D_k	Diffusività Knudsen per lo strato MPL (m ² /s)
s_{MPL}	Spessore del MPL (m)

Tabella 3.2 Termini aggiuntivi per il modello per GDL double layer

3.3.3 Risoluzione del sistema di equazioni

La risoluzione dei modelli interpretativi sia per GDL double layer che per GDL single layer avviene attraverso l'utilizzo della routine ODE15s di Matlab, la quale può gestire contemporaneamente equazioni differenziali ed ordinarie.

L'obiettivo è quello di ottenere, per ogni valore di portata specifica d'acqua, il corrispondente valore di diffusività associata.

Essendo la diffusività, nelle sue varie forme, un parametro di input dei modelli, si è provveduto ad elaborare una routine di fitting: questa routine riceve un valore di diffusività iniziale ed attraverso varie iterazioni converge al valore di diffusività che meglio approssima il valore di portata desiderato.

3.3.4 Stima del coefficiente convettivo di scambio di massa

Prima di discutere i risultati estrapolati dal modello numerico è necessario approfondire il calcolo del coefficiente di scambio di massa all'interno della canalina.

La stima del coefficiente convettivo di scambio di massa può essere condotta mediante l'analogia fra il trasporto di massa ed il trasporto di energia, valutando il numero di Lewis, definito come:

$$Le = \frac{Sc}{Pr} \quad (3.24)$$

Qualora esso risulti prossimo all'unità, lo strato limite di concentrazione e lo strato limite termico sono comparabili: il primo può dunque essere descritto con i modelli validi per il secondo pur di sostituire in modo opportuno le proprietà di trasporto.

Nelle condizioni operative di interesse, ovvero da 40 a 80°C si ha:

$$Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda} = 0,711 \div 0.706 \quad (3.25)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} = 0,588 \div 0.598 \quad (3.26)$$

$$Le = \frac{Sc}{Pr} = 0,841 \div 0,833 \sim 1 \quad (3.27)$$

Può essere quindi ritenuta valida l'analogia di Lewis.

Per quanto riguarda le condizioni di moto dell'aria all'interno della canalina, in un precedente lavoro presso il laboratorio Fuel Cells [9] è stato concluso che essa si trova in moto laminare alla portata utilizzata durante la campagna sperimentale.

Il profilo di concentrazione è da considerarsi completamente sviluppato in ogni condizione di temperatura poiché la lunghezza di sviluppo dello strato limite di concentrazione risulta trascurabile rispetto ad ogni singolo tratto della canalina.

Sotto queste ipotesi è possibile stimare un numero di Nusselt per flusso laminare completamente sviluppato in tubi di sezione quadrata, che scambiano su un singolo lato.

Considerando il problema a temperatura imposta si stima:

$$Nu_{m(T)} = 2,437 \quad (3.28)$$

A questo punto, utilizzando l'analogia di Lewis si può calcolare il numero di Sherwood per il problema di scambio di massa:

$$Sh = Nu_{m(T)} Le = \frac{Nu_{m(T)} Sc}{Pr} \quad (3.29)$$

Giungendo infine alla stima del coefficiente di scambio di massa per l'aria fluente nella canalina:

$$h \left[\frac{cm}{s} \right] = \frac{Sh D_m}{D_h} = 7,108 \div 8,672 \quad (3.30)$$

dove D_m è la diffusività molecolare per la coppia acqua-aria in pori perfettamente cilindrici e D_h è il diametro idraulico.

3.4 Risultati per SGL10AC

L'utilizzo del modello (con le assunzioni riportate precedentemente) per fittare i risultati sperimentali del GDL single layer ha permesso di ottenere i valori di diffusività ($D_{sm,GDL}$) associabili a SGL10AC. Un profilo di concentrazione ottenuto alla condizione di 60°C per GDL single layer è riportato in figura 3.8.

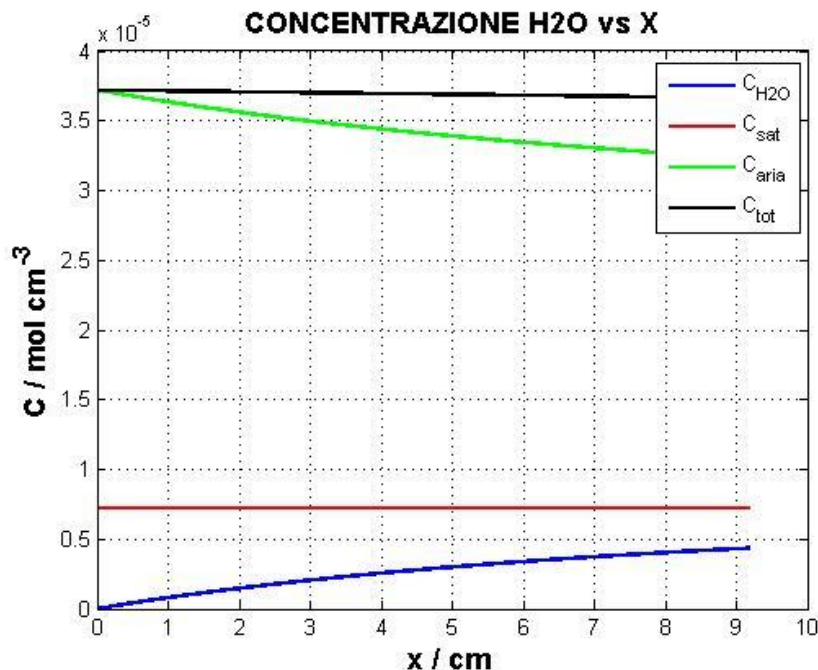


Figura 3.8 Profili di concentrazione ottenuti dal modello per GDL single layer per SGL10AC

I punti sperimentali ottenuti dalle prove PLATEAU sono stati analizzati preliminarmente per stabilirne la validità: la discriminante di questa analisi è stata l'osservazione o meno, durante l'acquisizione dei dati sperimentali, di rilasci di eventuali accumuli d'acqua.

Si è infatti notato che durante l'acquisizione dei punti delle prove PLATEAU, si possono verificare degli smaltimenti di accumuli d'acqua all'interno del circuito aria, i quali alzano temporaneamente i valori di umidità relativa registrati nell'alloggiamento.

I punti distorti da questo fenomeno sono stati scartati ed i restanti sono stati utilizzati per l'analisi modellistica.

Per ogni valore di portata specifica d'acqua è stato ottenuto il relativo valore di diffusività. I risultati sono riassunti nella seguente tabella, nella quale vengono riportati i valori medi di $D_{sm,GDL}$ e gli intervalli di incertezza superiori ed inferiori:

Temperatura (°C)	40	60	80
Valore medio $D_{sm,GDL}$ (cm²/s)	0,1844	0,2051	0,4021
Incetezza su $D_{sm,GDL}$ (%)	+24,47 -16,56	+32,22 -19,95	+34,78 -21,22

Tabella 3.3 Valore medio e deviazione standard della diffusività per SGL10AC

Si possono inoltre rappresentare questi risultati in forma grafica, riportando in ascissa i valori di temperatura delle piastre ed in ordinata i valori di $D_{sm,GDL}$ con l'incetezza ad essi associato (i cui limiti superiore ed inferiore sono rappresentati da due tratti orizzontali).

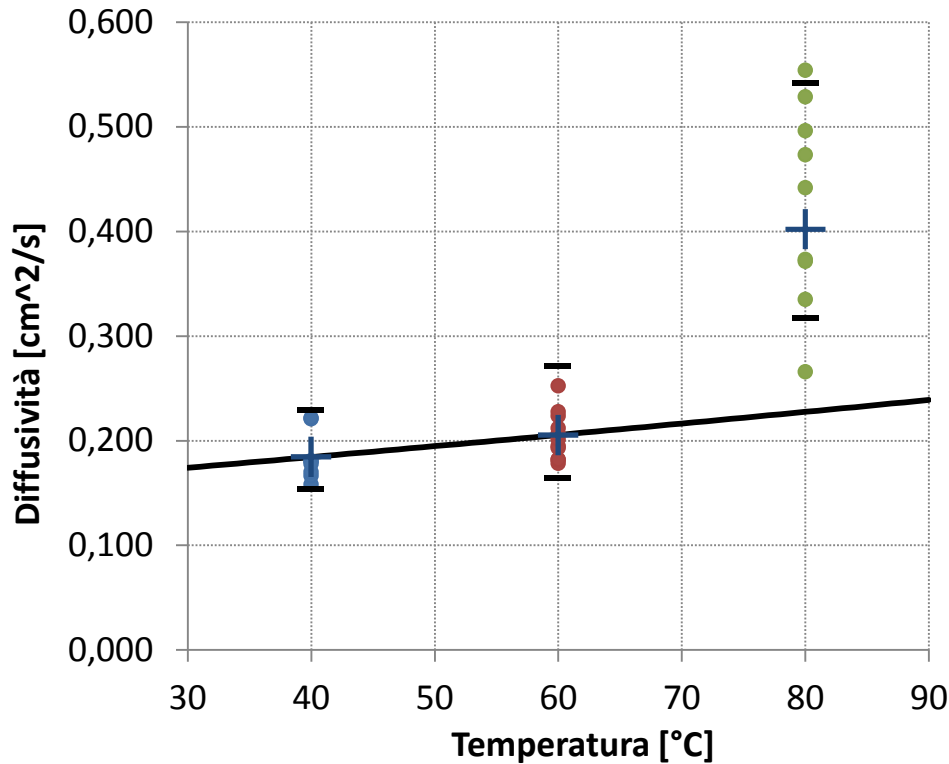


Figura 3.9 Grafico dei valori di diffusività per SGL10AC

Come già riportato in letteratura, il valore di diffusività aumenta con la temperatura del setto poroso.

I risultati ottenuti mostrano una lieve crescita della diffusività tra 40°C e 60°C, mentre la crescita si fa molto più consistente tra 60 e 80°C.

È importante notare come i dati a 80°C siano molto dispersi intorno alla media: questa rilevante variabilità deriva dai limiti operativi dell'impianto stesso ed è confermata dall'elevato valore della deviazione standard dei valori di diffusività stimati.

Alla temperatura di 80°C, il passaggio di acqua sotto forma di vapore è rilevante e questo può portare, in certi punti dell'impianto, alla saturazione della corrente d'aria con fenomeni di condensazione nei circuiti non direttamente controllabili che potrebbero alterare la misura effettuata.

Come riportato in [2], è possibile fornire una correlazione per la diffusività in funzione della temperatura del tipo:

$$D = D_{ref} * \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{1.75} \quad (3.31)$$

Assumendo come riferimento la temperatura di 40°C, può essere assunto come valore di D_{ref} il valore medio di $0,1844 \frac{cm^2}{s}$, pervenendo alla correlazione seguente:

$$D \left[\frac{cm^2}{s} \right] = 0,1844 * \left(\frac{T}{313,15} \right)^{1.75} \quad (3.32)$$

Essa permette di prevedere la diffusività per la coppia acqua-aria in un GDL SGL10AC in funzione della temperatura di esercizio, in Kelvin.

Si può notare come questa curva interpoli bene i dati a 40°C e 60°C, mentre i dati a 80°C risultano esclusi dalla correlazione.

Si può infine evidenziare come la stima della diffusività sia affetta da una incertezza molto più elevata rispetto a quella sulla portata specifica di acqua che attraversa il GDL. Tale aumento è dovuto alla propagazione dell'incertezza attraverso il modello: a piccole variazioni di portata specifica corrispondono grandi variazioni di diffusività e lo stesso effetto si ripropone sui valori di incertezza.

3.5 Risultati per SGL10CC

I risultati sperimentali per SGL10CC sono stati sottoposti a più analisi di tipo modellistico: innanzitutto si è proceduto ad una analisi globale per determinare la diffusività della coppia acqua-aria considerando il GDL come single layer, in secondo luogo si è effettuata un analisi di sensitività per caratterizzare il solo strato microporoso, in modo da valutare l'importanza dei contributi Stefan-Maxwell e Knudsen nel suo comportamento.

3.5.1 Analisi globale

Questa analisi è stata svolta utilizzando il modello per GDL single layer, inserendo però i parametri geometrici e fisici riguardanti SGL10CC. Un profilo esemplificativo di concentrazioni lungo la canalina alla temperatura di 60°C è riportato in figura 3.10.

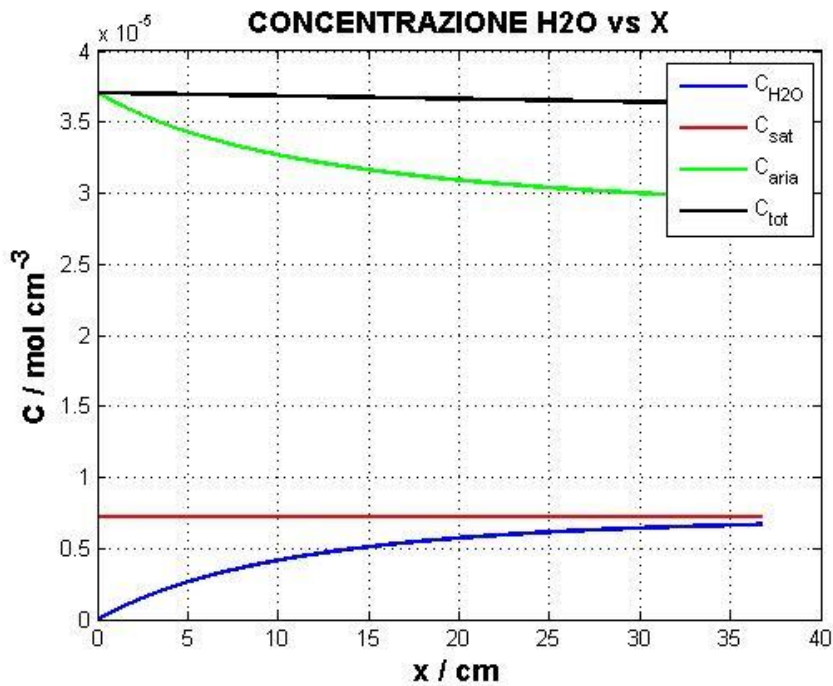


Figura 3.10 Profili di concentrazione ottenuti dal modello per GDL single layer per SGL10CC

Dalla figura si nota come lo scambio di massa avvenga su un percorso quattro volte più lungo rispetto al caso precedente.

L'intento di questa analisi è quello di evidenziare l'effetto globale della configurazione double layer, trascurando temporaneamente l'effettiva divisione in due strati.

Applicando le stesse modalità di selezione dei dati sperimentali utilizzate per SGL10AC, si è giunti ai valori riportati nella seguente tabella:

Temperatura (°C)	40	60	80
Valore medio $D_{sm,GDL}$ (cm ² /s)	0,02934	0,03325	0,05366
Incertezza su $D_{sm,GDL}$ (%)	+15,15 -11,16	+18,87 -13,81	+13,75 -11,37

Tabella 3.4 Valori medi e deviazione standard della diffusività per SGL10CC

Come per SGL10AC i dati sono stati riportati su un grafico $T - D_{sm,GDL}$ per visualizzare l'effetto della temperatura sulla diffusività globale.

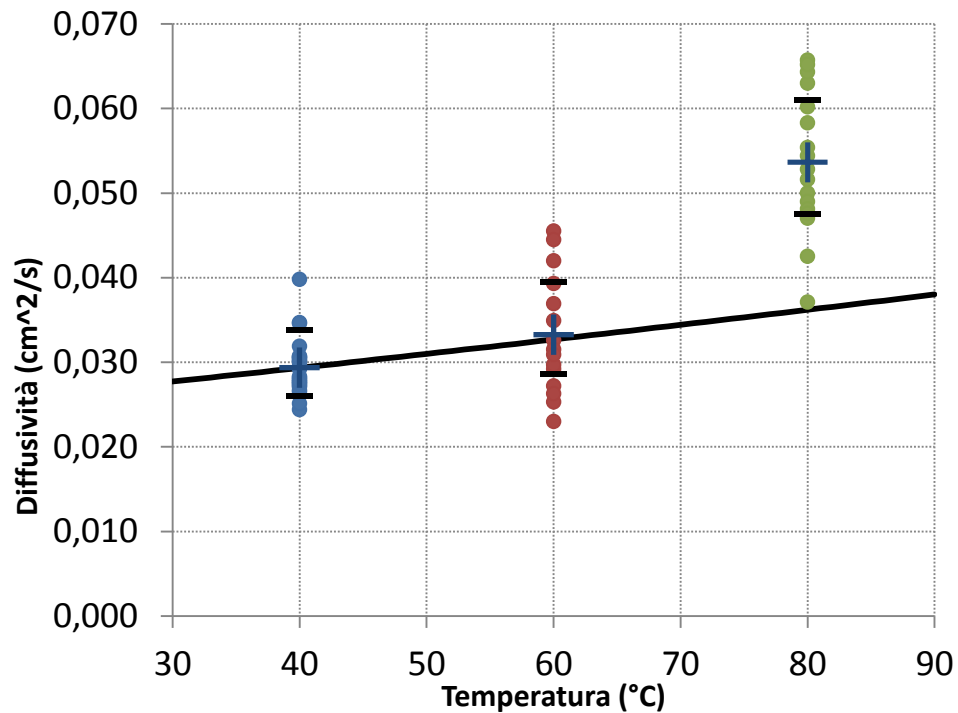


Figura 3.11 Grafico dei valori di diffusività per SGL10CC

L'impatto della configurazione double layer sulle prestazioni globali del GDL in termini di trasporto di materia è importante: a pari temperatura i valori di $D_{sm,GDL}$ sono circa l'80% più piccoli rispetto ai corrispondenti nel caso di GDL single layer.

È quindi evidente che l'aggiunta dello strato microporoso crea complessivamente una maggiore resistenza al flusso di massa attraverso il setto poroso. Tale risultato è coerente con [10].

Anche in questo caso risulta evidente la dipendenza crescente di $D_{sm,GDL}$ con la temperatura di esercizio.

Nell'ipotesi di dipendenza della diffusività dalla temperatura [2] si è scelto di ricavare un'ulteriore correlazione utile a descrivere il comportamento di SGL10CC in funzione della temperatura:

$$D \left[\frac{cm^2}{s} \right] = 0,0293 * \left(\frac{T}{313,15} \right)^{1,75} \quad (3.33)$$

La correlazione proposta non involupa completamente i dati sperimentali ed in particolare esclude la totalità dei punti ad 80°C come già mostrato per GDL senza strato microporoso nel paragrafo precedente.

3.5.2 Analisi di sensitività

La precedente analisi ha il pregio di evidenziare l'effetto della presenza di MPL sulle prestazioni globali di scambio di massa.

Tuttavia, per una caratterizzazione più fine del GDL double layer è essenziale prendere in considerazione la sua doppia stratificazione.

Come discusso nel paragrafo 3.2.2, lo strato microporoso deve essere descritto da due diversi tipi di diffusione che intervengono contemporaneamente nello scambio di massa.

Questi sono riassunti nei termini di diffusività Stefan-Maxwell $D_{sm,MPL}$ e di diffusività Knudsen D_k .

Il problema risulta quindi risolvibile se sono disponibili i valori sperimentali riguardanti $D_{sm,MPL}$, $D_{sm,GDL}$ e D_k .

Essendo lo strato GDL del tutto equivalente a quello di SGL10AC si sono utilizzati i valori medi di $D_{sm,GDL}$ riportati nel paragrafo 3.4.

Rimangono comunque incognite sia $D_{sm,MPL}$ che D_k : potendo contare su una valida correlazione per D_k , riportata in [2], si è scelto di risolvere il modello GDL+MPL per ottenere i valori sperimentali di $D_{sm,MPL}$.

La correlazione proposta stima D_k a partire dal raggio medio dei pori, dalla massa molecolare della specie diffondente (H_2O) e dalla temperatura a cui avviene il fenomeno:

$$D_k \left[\frac{cm^2}{s} \right] = 9700 \frac{r_p \sqrt{T}}{MM_{H_2O}} \quad (3.34)$$

Obiettivo dell'analisi di sensitività è stato quello di investigare l'effetto della variazione di D_k sul valore assunto da $D_{sm,MPL}$.

Dato che il parametro principale che controlla la diffusività Knudsen è il raggio medio dei pori dello strato microporoso, si è scelto di variare tale raggio in range compreso tra 0,05 micron fino a 5 micron e valutare la variazione del valore di diffusività Knudsen.

Per ogni temperatura delle piastre D_k è stata variata cambiando r_p ; i valori assunti da D_k sono riportati nella seguente tabella:

r_p (m)	D_k a 40°C ($\frac{cm^2}{s}$)	D_k a 60°C ($\frac{cm^2}{s}$)	D_k a 80°C ($\frac{cm^2}{s}$)
$0,5 * 10^{-7}$	4,768	4,918	5,063
10^{-7}	9,536	9,836	10,127
$5 * 10^{-7}$	47,681	49,180	50,635
10^{-6}	95,362	98,360	101,270
$5 * 10^{-6}$	476,810	491,801	506,348

Tabella 3.5 Valori assunti da D_k nell'analisi di sensitività

In figura 3.12 sono invece riportati gli andamenti del valore medio di $D_{sm,MPL}$ in funzione della temperatura utilizzando come parametro il valore del raggio dei pori:

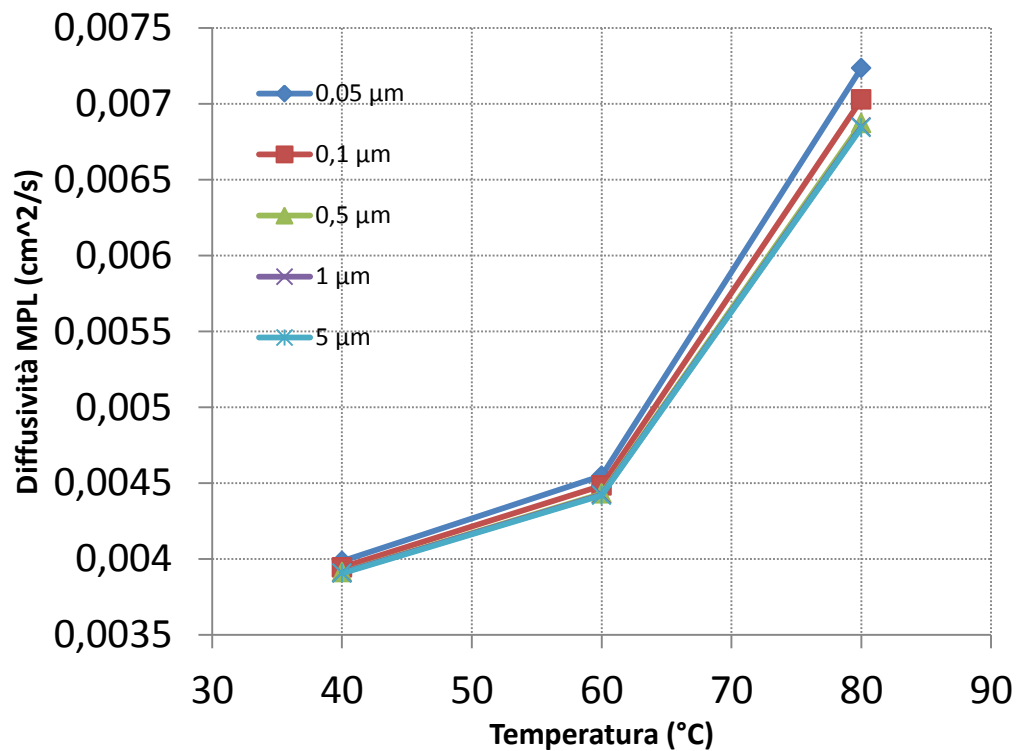


Figura 3.12 Grafico dei valori di diffusività Stefan-Maxwell per lo strato MPL

Si può osservare un andamento crescente di $D_{sm,MPL}$ in funzione della temperatura: tale risultato è coerente con la letteratura.

È altresì importante sottolineare che le curve con raggio dei pori tra 0,5 e 5 μm tendono a convergere su valori simili: si può dedurre che in questo

range di dimensioni dei pori la diffusione Knudsen è quasi del tutto ininfluenza sul trasporto di massa rispetto alla diffusione Stefan-Maxwell.

Gli elevati valori di D_k associati a queste dimensioni dei pori testimoniano il fatto che il meccanismo di diffusione Knudsen è trascurabile anche numericamente rispetto al meccanismo Stefan-Maxwell: si può concludere che tra 0,5 e 5 μm è il meccanismo Stefan-Maxwell a produrre l'unica resistenza al flusso di materia.

Variazioni sensibili di $D_{sm,MPL}$ si registrano per dimensioni dei pori tra 0,05 e 0,5 μm , a testimonianza del fatto che, come già spiegato teoricamente, il contributo della diffusione Knudsen è rilevante per le dimensioni dei pori caratteristiche dei MPL: tra 0,05 e 0,5 μm sono quindi importanti entrambi i meccanismi di diffusione.

Nella seguente tabella sono riassunti i valori medi assunti da $D_{sm,MPL}$ in funzione del raggio dei pori e della temperatura:

$r_p \setminus$ Temperatura	40°C	60°C	80°C
0,05 μm	3,986 e ⁻³	4,547 e ⁻³	7,235 e ⁻³
0,1 μm	3,944 e ⁻³	4,483 e ⁻³	7,027 e ⁻³
0,5 μm	3,911 e ⁻³	4,431 e ⁻³	6,871 e ⁻³
1 μm	3,908 e ⁻³	4,424 e ⁻³	6,847 e ⁻³
5 μm	3,905 e ⁻³	4,419 e ⁻³	6,841 e ⁻³

Tabella 3.6 Riepilogo dei valori medi di $D_{sm,MPL}$ al variare della temperatura e del raggio dei pori

È necessario notare come i valori medi di $D_{sm,MPL}$ siano almeno 3 ordini di grandezza inferiori rispetto ai valori di D_k in tutto il range di dimensioni dei pori indagato: si può quindi concludere che per lo strato microporoso il meccanismo Stefan-Maxwell è quello che crea la maggiore limitazione al flusso di acqua ed è quindi fattore limitante al trasporto di massa.

3.6 Analisi di coerenza con la letteratura

Per verificare l'attendibilità dei risultati ottenuti è necessario verificare la concordanza di questi con la letteratura scientifica.

In precedenti lavori svolti all'interno del Laboratorio Fuel Cell del Politecnico di Milano [10] sono state stimate le diffusività relative ai GDL in uso nel presente lavoro e queste sono state confrontate con quanto disponibile in letteratura.

Nella seguente tabella sono riportati i valori presenti in [10] e ad essi sono affiancati i risultati sperimentali qui ottenuti:

	$D \left(\frac{m^2}{s} \right)$			$D_{sm} \left(\frac{m^2}{s} \right)$
	<i>correlazioni [2]</i>	<i>sperimentali [11]</i>	<i>Sperimentali [10]</i>	<i>Presente lavoro</i>
GDL senza MPL	$9.13e^{-6} - 1.9e^{-5}$	$7.8e^{-6} - 1.6e^{-5}$	$1.59 e^{-5}$	$1.844e^{-5} - 4.021 e^{-5}$
MPL	$8.03e^{-7} - 1.55e^{-6}$	-	$1.195 e^{-6}$	$3.91 e^{-7} - 7.24e^{-7}$
GDL con MPL	$2.58e^{-6} - 1.26e^{-5}$	-	$5.56 e^{-6}$	$2.934e^{-6} - 5.366e^{-6}$

Tabella 3.7 Confronto dei risultati ottenuti con la letteratura sperimentale

È evidente come i risultati sperimentali del presente lavoro ben si accordino a quanto svolto in altre pubblicazioni.

Questo accordo testimonia l'attendibilità delle prove sperimentali svolte con l'impianto e delle scelte modellistiche adottate.

Si può quindi concludere che l'approccio teorico adottato, in particolare la diffusione Stefan-Maxwell, ben rifletta la realtà dei fenomeni di diffusione all'interno dei setti porosi nella configurazione sperimentale adottata.

L'introduzione del contributo Knudsen è altresì indispensabile per una completa modellizzazione della diffusione negli strati microporosi, nonostante la mancanza di dati sperimentali consolidati per i valori di D_k .

Come discusso nel paragrafo 3.5.2, è evidente che la presenza contemporanea del meccanismo di diffusione alla Knudsen e alla Stefan-Maxwell all'interno dello strato microporoso, produce effetti sul trasporto globale di massa nei GDL con MPL.

3.7 Validazione del modello

Per verificare la capacità del modello di adattarsi a condizioni sperimentali differenti da quelle adottate nelle prove PLATEAU sono state eseguite alcune prove sperimentali a portate d'aria superiori con SGL10CC alla temperatura di 40°C.

L'effetto di una maggiore portata d'aria è quello di incrementare lo scambio di massa: dalle prove sperimentali è infatti emerso un aumento della portata specifica di acqua che attraversa il GDL.

La validazione del modello consiste nel confrontare quanto emerso dalle prove con i valori di portata d'acqua che il modello fornisce quando questo viene risolto con i valori maggiorati di portata d'aria e gli stessi valori di diffusività.

Nella seguente tabella sono riportati i valori medi di portata sperimentali, i valori calcolati dal modello e i relativi scarti:

Portata d'aria (%FS)	\dot{N}_{H_2O} sperimentale $(\frac{mol}{cm^2s})$	\dot{N}_{H_2O} calcolata $(\frac{mol}{cm^2s})$	Scarto (%)
15	$8,394 e^{-7}$	$7,535 e^{-7}$	-15,74
20	$1,049 e^{-6}$	$8,838 e^{-7}$	-10,23

Tabella 3.8 Confronto tra i valori sperimentali di portata specifica d'acqua ed i valori calcolati dal modello con portate d'aria aumentate

È evidente che lo scarto tra i valori reali e i valori calcolati di portata specifica d'acqua è rilevante e tende ad aumentare con l'aumentare della portata d'aria in ingresso.

La ragione di questa differenza è però attribuibile a fenomeni non inclusi nei modelli precedenti: in particolare, Kucernac [12], ha caratterizzato il campo di moto all'interno della canalina del distributore mediante misure LDA.

Da questo lavoro è emerso come nella canalina non sia soddisfatta la condizione di velocità dell'aria nulla all'interfaccia con la superficie del GDL: il profilo di velocità tende infatti ad estendersi anche all'interno del GDL, riducendo lo spessore effettivo di GDL che contribuisce allo scambio diffusivo e questo effetto si amplifica per portate d'aria crescenti.

Capitolo 4

Caratterizzazione del regime permeativo e dell'isteresi

Nel presente capitolo viene analizzato il comportamento dei GDL quando il trasporto di massa avviene in condizioni bifase.

Partendo da quanto osservato nelle prove di tipo PERMEAZIONE vengono approfondite le dinamiche riguardanti il trasporto di acqua liquida all'interno del GDL.

Innanzitutto si è eseguita un'analisi dei fenomeni di innesco del trasporto di acqua liquida; si è poi discusso il comportamento della permeazione attraverso un'analisi qualitativa del regime dinamico da cui è contraddistinta.

Dall'analisi congiunta delle prove PERMEAZIONE e ISTERESI eseguite su SGL10CC, è stata fornita un'interpretazione fisica del comportamento dei GDL in condizioni di pressione crescente e decrescente ed una modellizzazione di quanto osservato.

Vengono quindi proposte due correlazioni che descrivono il comportamento di SGL10CC adottando i concetti di drenaggio e imbibizione ed utilizzando un approccio con funzione di Leverett.

4.1 Il trasporto di acqua liquida nei GDL

Quando le differenze di pressione tra acqua e aria a cavallo dei GDL superano una certa soglia, denominata Δp di sfondamento o di “breakthrough” (da qui in poi Δp_{bt}), il passaggio di acqua non avviene più in sola fase vapore ma in fase mista liquido-vapore.

Questo comportamento risiede nel fatto che l’acqua liquida, per passare al lato aria, deve battere le forze capillari che si instaurano all’interfaccia acqua-aria sulla superficie del GDL.

Una volta abbattuta questa soglia in almeno un punto della superficie, l’acqua comincia a farsi strada attraverso la matrice porosa fino ad arrivare all’altro lato del GDL dove viene espulsa sotto forma di gocce finissime.

4.1.1 La soglia di sfondamento

L’esistenza di un Δp di sfondamento tipico per ogni tipologia di GDL è da ricercarsi nell’idrofobicità dei materiali di cui questi sono composti.

In fase di produzione, infatti, al carbonio che costituisce i GDL viene aggiunta una certa percentuale in peso di PTFE che li rende idrofobici impedendo l’ingresso spontaneo dell’acqua all’interno della matrice porosa.

Ne consegue che, dove avviene il contatto tra acqua, aria e matrice porosa, si instaurano delle forze repulsive che impediscono all’acqua di penetrare nei pori del materiale se non sottoposta ad una forza contraria che ne costringa il passaggio. Tali forze di equilibrio sono chiamate forze capillari.

L’eterogeneità della distribuzione del PTFE e della dimensione dei pori sulla superficie dei GDL, crea, sotto certi battenti di pressione, le condizioni locali per portare l’acqua allo sfondamento.

4.1.2 Interpretazione teorica dello sfondamento

Benziger [4], già nel 2005, fornisce una semplice interpretazione del fenomeno dello sfondamento, immaginando la superficie porosa del GDL come un continuo intervallarsi di spazi pieni e vuoti: questi ultimi possono essere schematizzati come una serie di pori cilindrici di diverse dimensioni predisposti al trasporto di acqua.

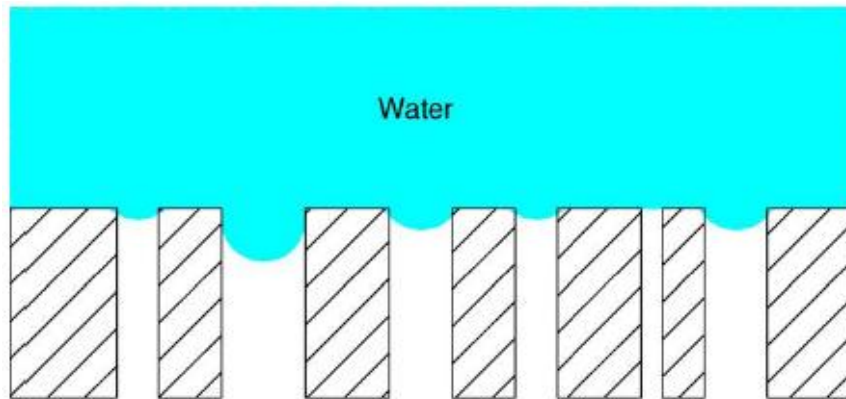


Figura 4.1 Contatto acqua-aria-superficie porosa nei GDL [4]

Se la superficie è idrofobica, all'interfaccia di contatto tra acqua, aria e superficie del poro si creano delle locali condizioni di equilibrio tra forze superficiali e forze esterne.

“Queste condizioni di equilibrio vengono meno quando le forze esterne, associate alla differenza di pressione tra acqua e aria, svolgono un lavoro sufficiente a battere la resistenza superficiale dell'interfaccia.

La differenza di pressione che deve essere applicata per forzare l'acqua all'interno di un poro di raggio r_p è data dall'equazione di Young-Laplace:

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cos \vartheta}{r_p} \quad (4.1)$$

dove σ è la tensione superficiale dell'acqua e ϑ è l'angolo di contatto con la superficie del poro” [4].

La soglia di breakthrough caratteristica di un GDL fornisce allora la misura della minima differenza di pressione da applicare al poro di dimensione più grande per permettere all'acqua di penetrare nel GDL.

Prendendo infine in considerazione il fatto che la matrice porosa non è costituita da pori cilindrici ma da percorsi tortuosi con sezioni di passaggio estremamente variabili, l'effettivo flusso di acqua da un lato all'altro dipende anche dal fatto che il poro attraversato non tenda a stringersi o addirittura a chiudersi lungo il suo percorso.

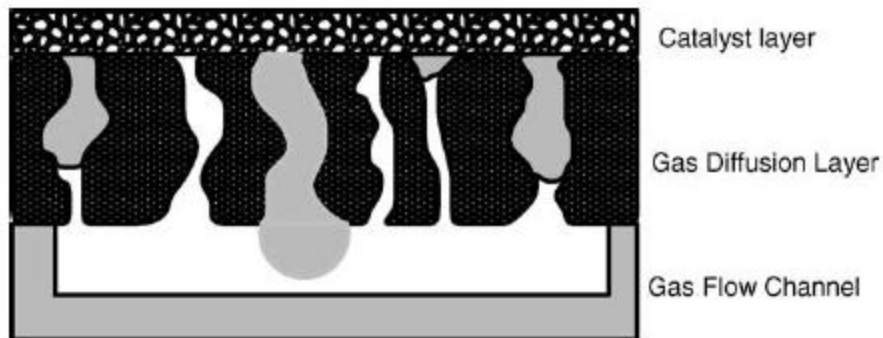


Figura 4.2 Fenomeno dello sfondamento nei GDL [4]

Proprio per l'intrinseca eterogeneità sia delle dimensioni dei pori che delle condizioni di idrofobicità in tutto il volume del GDL, lo sfondamento diventa un fenomeno locale che interessa solo una parte infinitesima della superficie totale esposta all'acqua e la soglia minima necessaria al flusso di acqua liquida è variabile non solo a seconda della tipologia di GDL e di poro, ma anche a seconda delle condizioni sperimentali in cui il GDL stesso si trova a lavorare.

4.1.3 Lo sfondamento e il flusso d'acqua nei GDL single layer

Vari autori, tra cui Kandlikar[7], Chou[5] e Bazilak[13], hanno fornito le proprie interpretazioni riguardo le reali caratteristiche dello sfondamento e del trasporto di acqua liquida nei GDL single layer.

Denominatore comune a tutti è affermare che il meccanismo di trasporto di acqua liquida avviene lungo percorsi preferenziali all'interno del GDL, che assumono una caratteristica conformazione ad albero ("tree-like").

Questi percorsi partono da alcune localizzazioni sulla superficie esposta all'acqua: in questi punti possono esistere locali perdite di idrofobicità, dovute a rotture delle fibre del materiale o deterioramento del PTFE, che facilitano la penetrazione dell'acqua e corrispondono nella maggior parte dei casi alle zone in cui il GDL è compresso dalle pareti del distributore.



Figura 4.3 Percorsi preferenziali seguiti dall'acqua in un GDL single layer [7]

Al crescere della differenza di pressione applicata al GDL, nasce sulla superficie esposta all'acqua un numero sempre maggiore di siti di sfondamento i quali corrispondono a un numero crescente di zone di "eruzione" delle gocce sulla superficie esposta all'aria.

4.1.4 Lo sfondamento e il flusso d'acqua nei GDL double layer

Kandlikar [7] approfondisce il tema dello sfondamento in GDL dotati di MPL: è indubbio che la presenza dello strato microporoso esposto all'acqua provochi un innalzamento notevole del Δp di sfondamento ma questo non è l'unico effetto che l'adozione del MPL induce sul fenomeno. Analizzando in dettaglio la distribuzione dei pori della superficie del MPL, è noto che questa è raccolta con buona uniformità attorno alla dimensione di $0,5 \mu\text{m}$.

Interpretando il fenomeno con la già citata equazione di Young-Laplace, a queste dimensioni caratteristiche corrisponderebbero allora pressioni di sfondamento superiori ai 100kPa .

Nella realtà dei fatti, tutti gli autori hanno rilevato Δp di breakthrough molto inferiori, dell'ordine dei $5000\div 10000 \text{ Pa}$.

Questo significa che in un MPL, in condizioni di esercizio, la distribuzione delle dimensioni dei pori subisce un mutamento: dovranno quindi essere presenti delle disuniformità con dimensione molto maggiore rispetto a $0,5\mu\text{m}$.

Kandlikar [7] evidenzia queste disuniformità in campioni molto simili a SGL10CC: esse corrispondono a zone di cricca, dovute al processo produttivo o alle condizioni di montaggio, dove il materiale presenta fessurazioni dell'ordine dei $10\mu\text{m}$ ed è in questi punti preferenziali che lo sfondamento ha luogo.

Non solo: la presenza del MPL tende anche a stabilizzare i percorsi che l'acqua segue per giungere alle zone di eruzione sulla superficie esposta all'aria.

Se in un semplice GDL la forma era quella ad albero, in questo caso i percorsi sono molto più lineari ed in generale ad una zona di cricca sulla superficie esposta all'acqua corrisponde una sola zona di eruzione sull'altro lato del GDL.

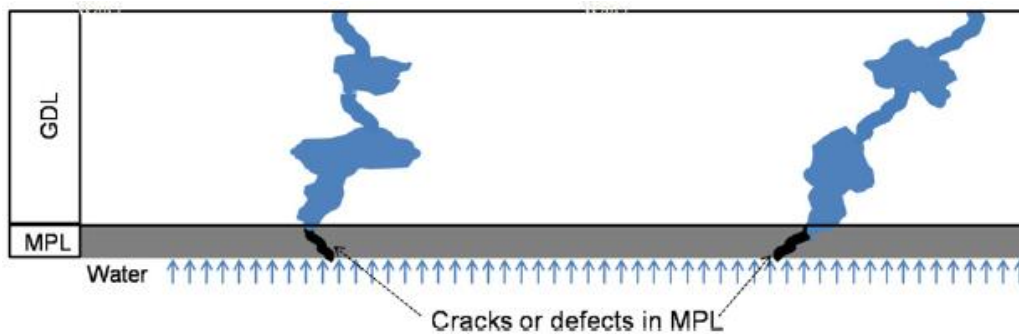


Figura 4.4 Percorsi preferenziali in un GDL con MPL [7]

Difficilmente al crescere della differenza di pressione si attiveranno zone diverse da quelle definite dalle cricche sul MPL.

4.1.5 Risultati sperimentali per SGL10AC e SGL10CC

Durante le prove di tipo PERMEAZIONE è stato possibile registrare i punti di sfondamento caratteristici dei due GDL in uso.

Questi sono i punti sperimentali corrispondenti al verificarsi del cambio di regime di trasporto di massa ed in essi si è riscontrato il tipico comportamento a picchi per l'umidità relativa, che testimonia il trasporto di gocce liquide nel circuito aria.

Il Δp associato ai punti in cui per primi si è registrato questo cambiamento è il Δp di sfondamento.

Di seguito sono riportati i valori di Δp_{bt} per SGL10AC e SGL10CC nelle varie condizioni di temperatura delle piastre:

SGL10AC

T	40 °C	60 °C	80 °C
Media Δp_{bt}	1334,125	1347	1492,714
Dev. standard Δp_{bt}	442,1869	193,5831	282,0873

Tabella 4.1 Pressioni di sfondamento per SGL10AC

SGL10CC

T	40 °C	60 °C	80 °C
Media Δp_{bt}	5112,3	4951,5	4701,333
Dev. Standard Δp_{bt}	473,5558	311,1867	428,3838

Tabella 4.2 Pressioni di sfondamento per SGL10CC

Come da aspettativa, la differenza tra i Δp_{bt} in SGL10AC e SGL10CC è rilevante e la presenza dello strato microporoso risulta in una notevole crescita del valore di pressione di sfondamento.

Nei prossimi grafici viene invece riportato l'andamento di Δp_{bt} in funzione della temperatura:

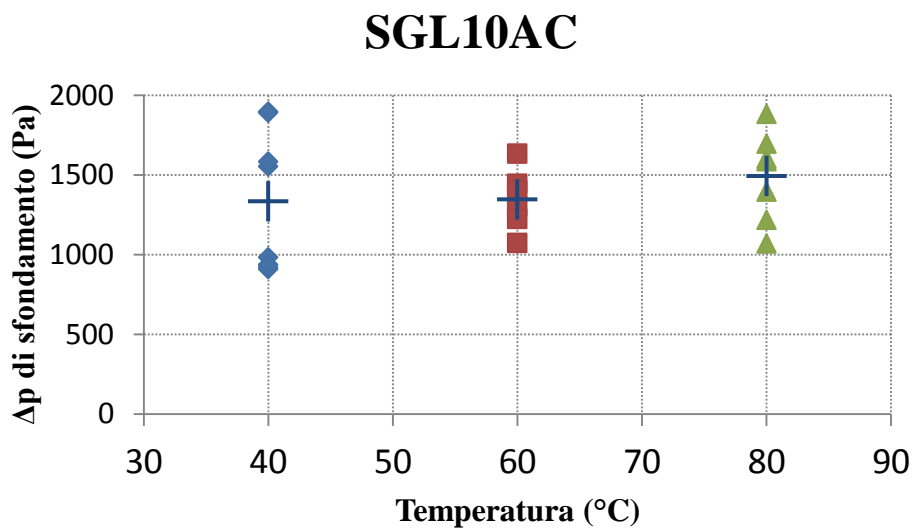


Figura 4.5 Pressioni di sfondamento per SGL10AC

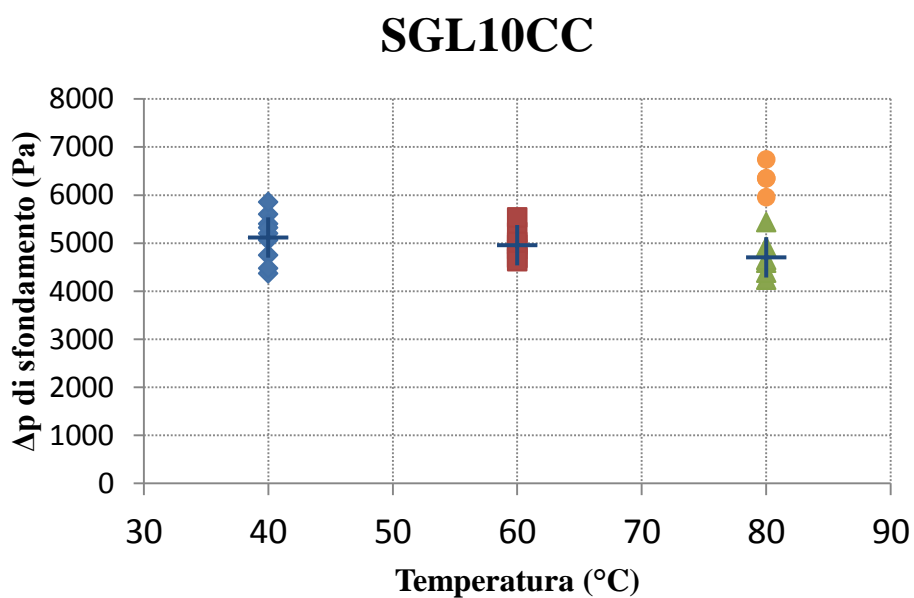


Figura 4.5 Pressioni di sfondamento per SGL10CC

Si può ritenere che per entrambi i GDL la temperatura non abbia un effetto importante sulla pressione di sfondamento.

Per SGL10AC è interessante notare come il Δp_{bt} sia molto più variabile intorno al valore medio rispetto a quanto osservato per SGL10CC: tale risultato può essere dovuto all'intrinseca variabilità dei percorsi preferenziali nei GDL single layer rispetto ai GDL dotati di MPL.

È importante inoltre mettere in evidenza un ulteriore effetto, già rilevato da Benziger[4], che riguarda una diminuzione permanente di Δp_{bt} tra le prove eseguite con GDL nuovi e completamente asciutti e quelle eseguite in seguito.

Considerando SGL10CC, si è notato che nelle prime due prove di sfondamento (effettuate a 80°C) sono stati rilevati dei valori di Δp_{bt} mediamente intorno ai 6300 Pa mentre in tutte le prove successive questi valori si sono abbassati a quelli riportati nella tabella 4.2.

I valori di Δp_{bt} associati a queste prove con GDL “vergine” sono riportati nella figura precedente ed evidenziati da un cerchio giallo.

Questo fenomeno può essere interpretato come un allargamento permanente della struttura dei pori o delle cricche sulla superficie esposta all'acqua che sposta quindi il Δp_{bt} verso valori più bassi.

4.1.6 Stima della dimensione dei pori associata allo sfondamento

Come esposto nel paragrafo 4.1.2, il Δp_{bt} può essere collegato al raggio dei pori attraverso l'equazione di Young-Laplace.

Conoscendo i valori di Δp_{bt} misurati sperimentalmente si può allora pervenire alla dimensione del poro (o della cricca) più grande associata allo sfondamento.

Per fare ciò è però necessaria la misura dell'angolo di contatto all'interfaccia tra acqua, aria e superficie del GDL.

L'angolo di contatto può essere interpretato come la misura di quanto la superficie di un solido (GDL) venga bagnata da un liquido (acqua) e dipende dal materiale considerato, dalle impurezze presenti sulla superficie e dalla scabrezza della superficie[8].

L'effetto maggiore sull'angolo di contatto è però dato dall'idrofobicità o dall'idrofilicità del materiale: se infatti un materiale è idrofilico l'angolo di contatto sarà minore di 90° poiché la goccia penetrerà liberamente nel materiale sotto il solo effetto del peso proprio, mentre se un materiale è idrofobico presenterà angoli di contatto superiori a 90°.

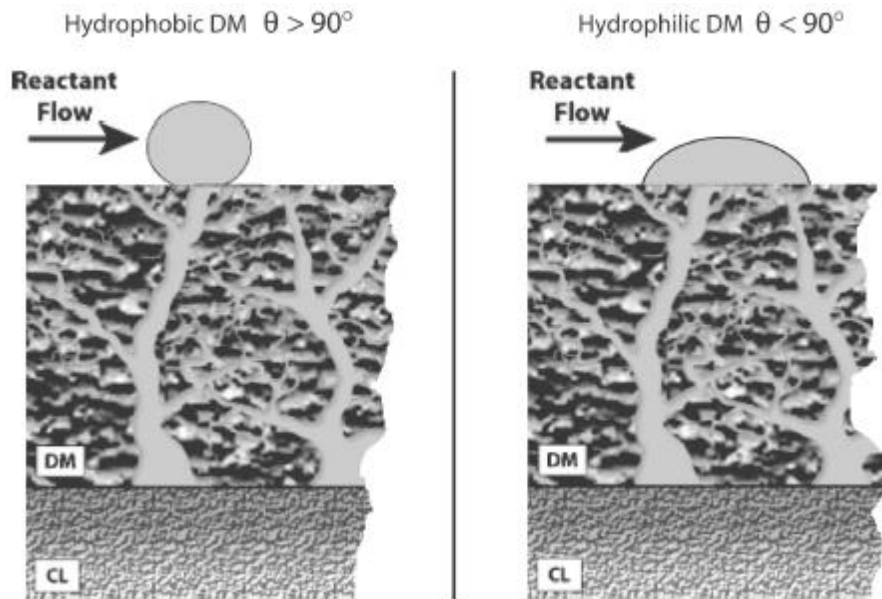


Figura 4.6 Angoli di contatto su superfici idrofobiche o idrofiliche [8]

I GDL trattati con PTFE non potranno che presentare un angolo di contatto superiore a 90° .

Grazie alle misure effettuate nel Laboratorio di Termofluidodinamica Multifase del Politecnico di Milano, sono stati forniti i valori dell'angolo di contatto caratteristico di SGL10AC e SGL10CC.

Per il primo il valore è di $139 \pm 4^\circ$ mentre per il secondo è di $142 \pm 6^\circ$, a conferma dell'elevata idrofobicità dei materiali costituenti i GDL.

Adottando il valore medio degli angoli di contatto e il valore di $0,072 \frac{N}{m}$ per la tensione superficiale dell'acqua, l'equazione di Young-Laplace restituisce questi valori di raggio dei pori:

	SGL10AC	SGL10CC
r_p (μm)	$82,6 \pm 20,8$ (pori)	$23,0 \pm 2,0$ (cricche)

Tabella 4.3 Dimensioni dei pori associate allo sfondamento

La popolazione di provenienza di questi valori è quella di tutti i punti sperimentali di sfondamento a prescindere dalla temperatura a cui sono stati rilevati, in quanto è già stata discussa la non influenza della temperatura sul fenomeno.

Ciò che si nota è che per SGL10AC il campo di raggio dei pori interessati allo sfondamento è ampiamente distribuito nella zona tipica dei $100 \mu\text{m}$ mentre per SGL10CC il campo non ha alcuna corrispondenza con la distribuzione dei pori in un MPL.

È quindi confermato quanto esposto nel paragrafo 4.1.4 riguardo la presenza di cricche sullo strato microporoso.

Per le prove con SGL10CC “verGINE” r_p risulta invece dell’ordine dei 17 μm in concordanza con l’interpretazione fornita nel paragrafo precedente.

4.1.7 Analisi di coerenza con la letteratura

I dati sperimentali riguardanti Δp di sfondamento e il raggio dei pori ad essa associato trovano una buona corrispondenza con quanto riportato in letteratura.

Kandlikar [7] riporta per SGL25BA (senza MPL) una pressione di sfondamento di 1700 ± 500 Pa con un raggio dei pori associato di $80,9 \mu\text{m}$ mentre per SGL25BC (con MPL) una pressione di sfondamento di 6700 ± 1200 Pa e un raggio dei pori di $21,5 \mu\text{m}$.

Chou [5] trova per GDL (senza MPL) con %wt di PTFE pari a 15 una pressione di sfondamento di $2577,4$ Pa con un raggio dei pori massimo associato di $84,4 \mu\text{m}$. Tamayol e Bahrami [6] infine riportano per GDL con il 5% di PTFE sottoposti a diverse compressioni, dei valori di Δp_{bt} intorno ai 5000 Pa ed evidenziano la non influenza dello stato di compressione del GDL sulla pressione di sfondamento.

4.2 La permeazione nei GDL

A seguito dello sfondamento al trasporto di acqua in fase vapore si sovrappone il trasporto di liquido in regime permeativo.

L’acqua viene trasportata in fase liquida attraverso il GDL e “erutta” sul lato esposto all’aria sotto forma di gocce.

Il trasporto di massa non è più stazionario ma estremamente fluttuante. Tale instabilità è riscontrabile sia nelle misure di pressione che in quelle di umidità relativa sul lato aria, proprio per l’intervento del trasporto di gocce all’interno del flusso.

In questa sezione sono discusse le caratteristiche di questo fenomeno, attingendo sia alla letteratura scientifica sia alla personale esperienza acquisita durante la campagna sperimentale.

4.2.1 Dinamica della permeazione

La permeazione è un fenomeno estremamente dinamico: in concomitanza con il trasporto di gocce si verificano dei temporanei picchi di portata d’acqua ad intervalli regolari.

Durante lo svolgimento delle prove di tipo PERMEAZIONE si è osservato che l'umidità relativa misurata dal sensore posto sul circuito aria oscilla in maniera sensibile tra i valori tipici del trasporto diffusivo ed i valori di picco corrispondenti al contatto delle gocce liquide con la sonda.

Un comportamento analogo è stato ritrovato nella pressione a valle del circuito aria: al passaggio delle gocce liquide è associato un picco di pressione.

Kandlikar [7] ritrova questo comportamento ed osserva una oscillazione periodica della Δp capillare a cavallo del GDL.

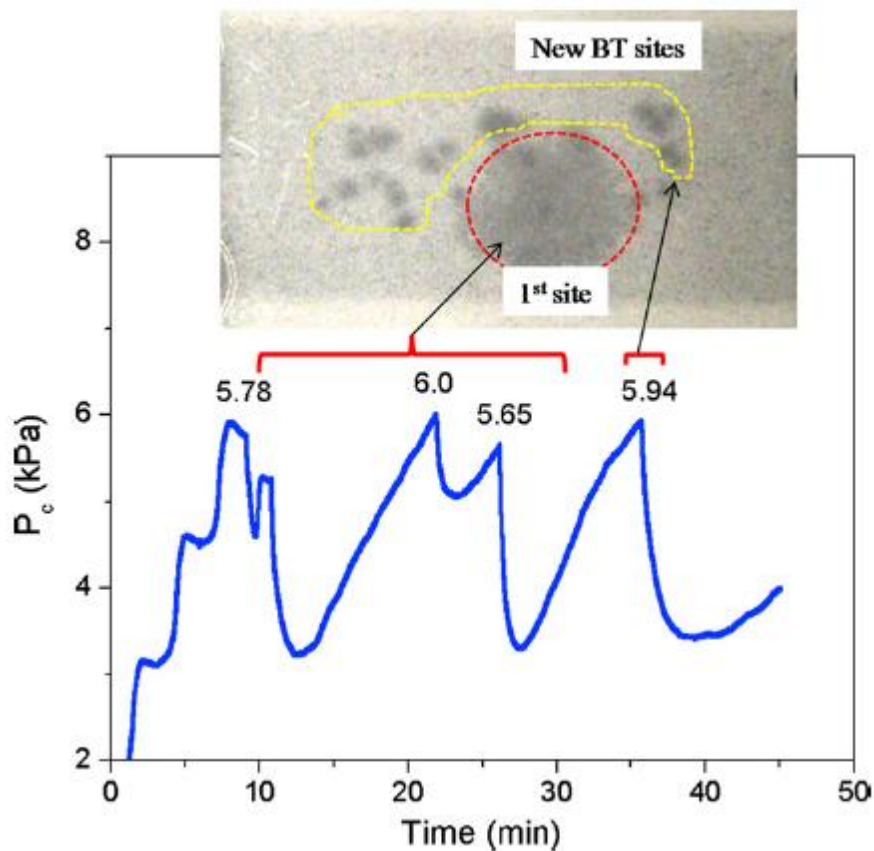


Figura 4.7 Oscillazioni della pressione capillare durante la permeazione [7]

Per spiegarne la dinamica, Kandlikar [7] adotta un'interpretazione derivante dalle discipline geologiche.

Il fenomeno può essere spiegato in termini di "salti di Haines": nel drenaggio delle rocce, quando un fluido non bagnante si fa strada all'interno di un mezzo poroso e va a sostituire il fluido bagnante, la sostituzione è controllata solo dalla differenza di pressione tra i due fluidi.

Nel caso particolare dei GDL, il fluido non bagnante è l'acqua, per la nota idrofobicità dei materiali costituenti il setto poroso, mentre l'aria è il fluido bagnante.

In questa continua penetrazione all'interno del GDL, il percorso seguito dall'acqua è tortuoso ed è dovuto alla natura non isotropica della struttura dei pori.

“Quando la pressione del fluido invadente (acqua) supera la pressione capillare nel punto in cui la restrizione dei pori è più grande, questo si muoverà attraverso i pori adiacenti e molto spesso in una o più di queste restrizioni simultaneamente. A questo processo si accompagna solitamente una caduta della pressione capillare come risultato del riassetto delle interfacce tra fluidi e mezzo poroso.

L'eruzione dell'acqua dal GDL all'interno dei canali percorsi dal gas (aria) è provocato dagli stessi fattori che intervengono all'interno del GDL, considerando i canali come un nuovo mezzo poroso avente una dimensione dei pori molto maggiore rispetto al GDL.

Al punto di sfondamento, l'eruzione della goccia trasporta con sé l'acqua immagazzinata nei pori adiacenti “ [7]

Nei pori svuotati i percorsi dell'acqua si interrompono, ma vengono subito restaurati dal riempimento con altra acqua: l'eruzione della goccia accade nuovamente, portando ad un processo di sfondamento ricorrente e non continuo.

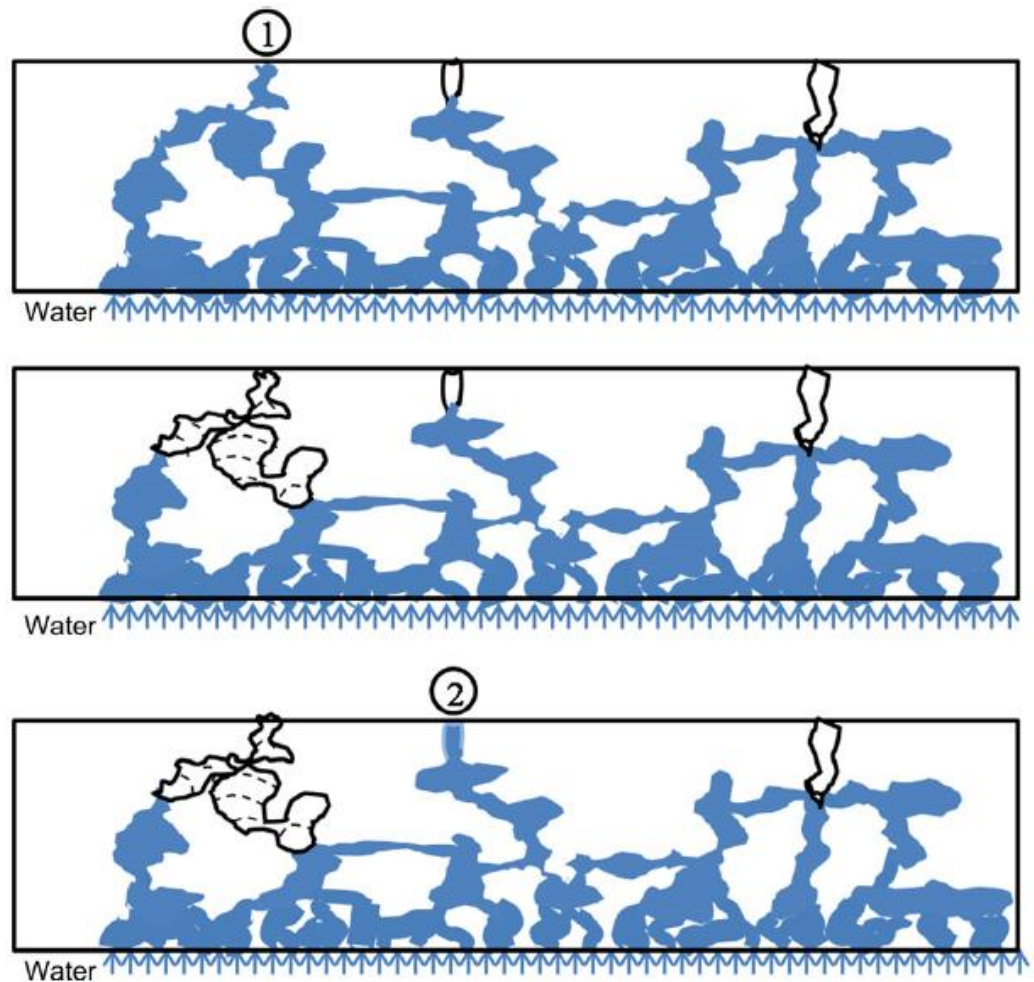


Figura 4.8 Riempimento e svuotamento dei percorsi preferenziali nei GDL [7]

L'adozione degli strati microporosi non altera il fenomeno nella sua generalità ma piuttosto tende a limitare la quantità di acqua che penetra nel GDL e soprattutto stabilizza la morfologia dei percorsi da essa seguiti. Ciò che però rimane poco chiaro nella letteratura scientifica è come il fenomeno della permeazione prosegua con l'aumento della differenza di pressione a cavallo del GDL al di sopra della Δp_{bt} . La campagna sperimentale ed in particolare le prove di tipo PERMEAZIONE, hanno avuto l'obiettivo di indagare il comportamento in questa zona del campo di pressioni.

4.2.2 Osservazioni sulla campagna sperimentale

La campagna sperimentale in regime permeativo ha fornito risultati consistenti solo nel caso di SGL10CC.

SGL10AC non ha fornito risultati accettabili per due motivi:

- 1) La permeazione in questo GDL è accompagnata da un trasporto d'acqua elevato, misurabile solo con condizioni di temperatura del sensore di umidità molto vicine al limite di funzionamento: è stato quindi impossibile esplorare un campo di pressioni sufficientemente ampio.
- 2) Le cadute di pressione capillare dovute alla natura stessa del fenomeno sono molto elevate, tipicamente dell'ordine di grandezza del Δp a cavallo del GDL: queste cadute abbassano sistematicamente il valore di Δp medio in fase di rielaborazione ed inficiano così la misura dei punti sperimentali.

In questo modo, nonostante la crescita del battente idrostatico sulla colonna d'acqua, i punti sperimentali non hanno rispecchiato l'effettivo aumento del Δp imposto.

È probabile che quanto sarà discusso per SGL10CC possa essere esteso a SGL10AC a causa della somiglianza del fenomeno di trasporto permeativo nei due GDL.

4.2.3 Risultati delle prove in regime permeativo per SGL10CC

Nelle figure 4.10, 4.11 e 4.12 sono riportati gli andamenti dei punti sperimentali di portata di acqua specifica che attraversa il GDL in funzione del Δp per tutti i tipi di prove effettuati su SGL10CC.

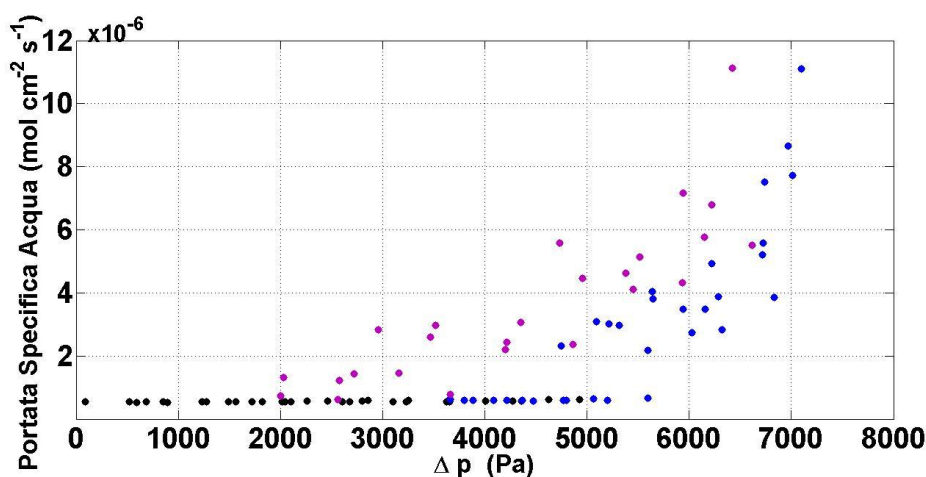


Figura 4.10 Grafico Portata specifica di acqua che attraversa il GDL – Δp alla temperatura di 40°C

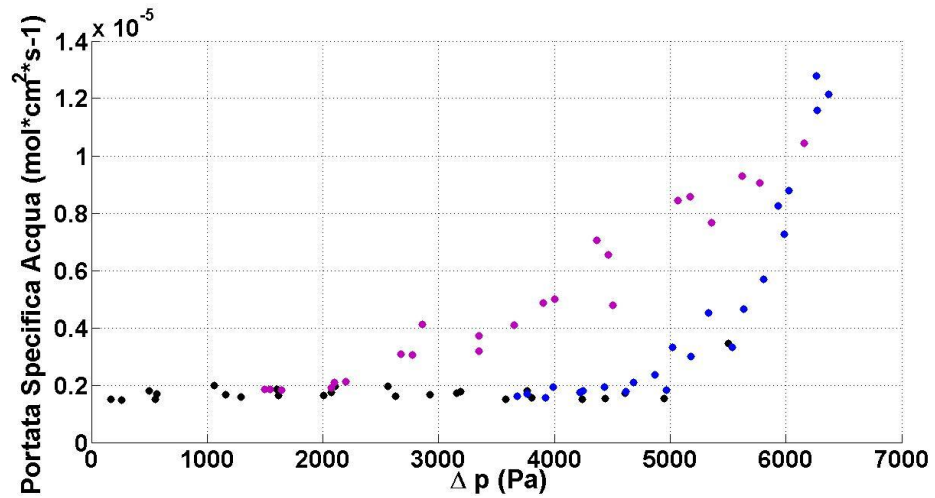


Figura 4. 11 Grafico Portata specifica di acqua che attraversa il GDL – Δp alla temperatura di 60°C

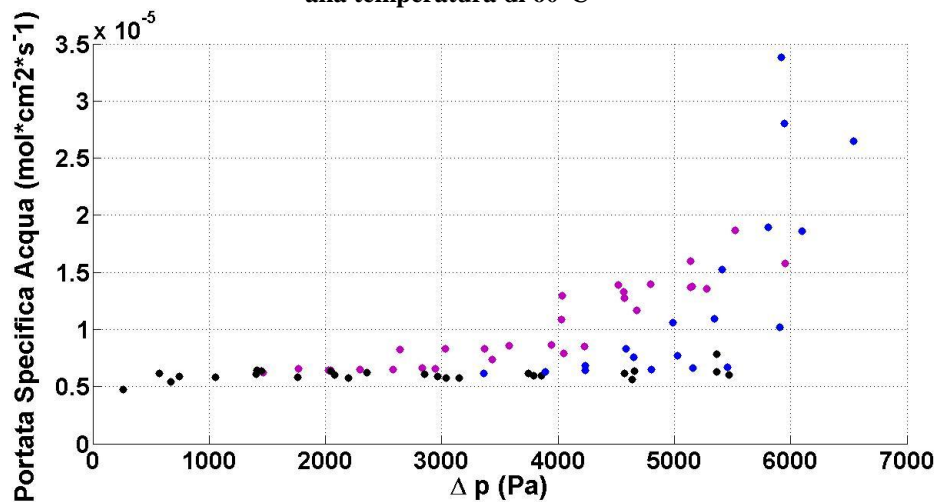


Figura 4. 12 Grafico Portata specifica di acqua che attraversa il GDL – Δp alla temperatura di 80°C

Quello che si osserva è che al crescere del Δp imposto oltre la soglia di sfondamento la portata d'acqua cresce con un comportamento più che lineare.

Due effetti contribuiscono a questo tipo di comportamento:

- 1) Al crescere di Δp aumenta il numero di locazioni attive al trasporto permeativo.
- 2) Nelle locazioni già attive i fenomeni fluttuanti legati al trasporto di acqua liquida aumentano di frequenza e di ampiezza.

Questo significa che al crescere del Δp imposto si attivano percorsi all'interno del GDL dove la pressione capillare è maggiore e la dimensione

dei pori associata è minore; contemporaneamente nei percorsi già attivati il fenomeno descritto dai salti di Haines prosegue con maggiore intensità: la frequenza delle eruzioni di gocce sul lato esposto all'aria cresce e la portata d'acqua per singolo percorso attivo aumenta.

Per avere una testimonianza tangibile della consistenza di questi aspetti è opportuno visualizzare gli andamenti temporali di alcune grandezze misurate d'interesse durante lo svolgimento di una singola prova di tipo PERMEAZIONE.

Considerando un punto a Δp imposto di 5256 Pa si possono osservare i seguenti andamenti di umidità relativa e pressione all'uscita del circuito aria:

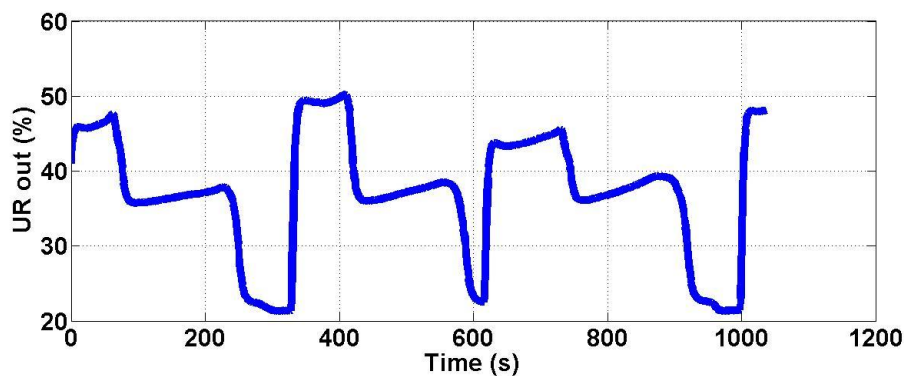


Figura 4.13 Oscillazioni di UR a Δp di 5256 Pa

Si nota come ad intervalli pressoché regolari si registri un picco di UR, evidentemente collegabile al passaggio di acqua liquida a contatto con la sonda di misurazione dell'umidità.

In fase con queste oscillazioni si osservano anche dei picchi di pressione assoluta all'uscita del circuito aria i quali suggeriscono l'accordo del fenomeno osservato con quanto esposto da Kandlikar [7].

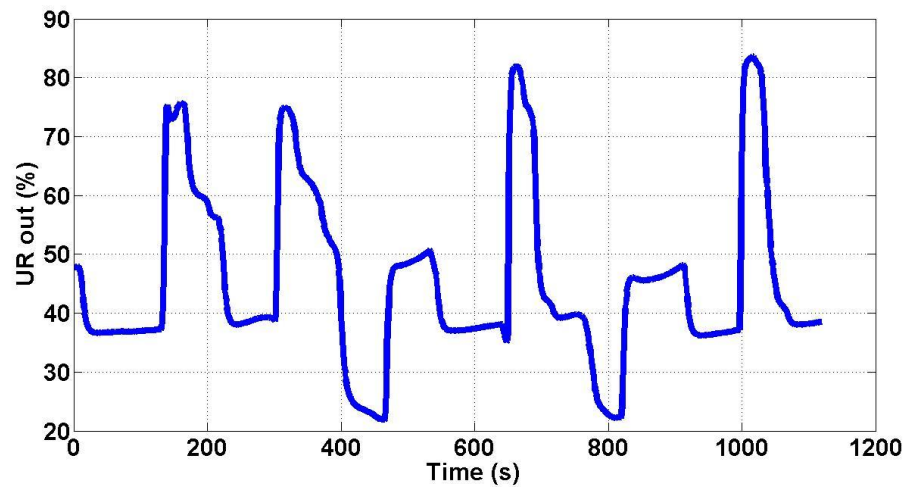


Figura 4.14 Oscillazioni di UR a Δp di 6132 Pa

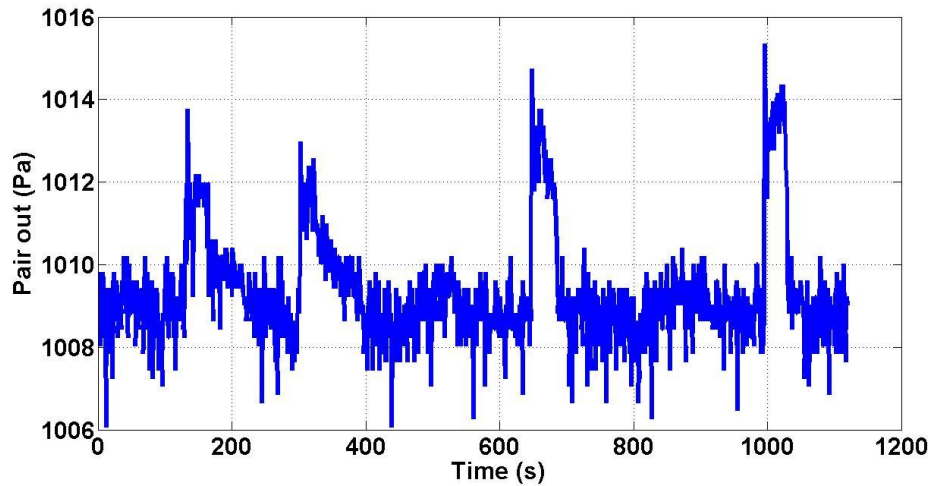


Figura 4.15 Oscillazioni di Pair,out a Δp di 6132 Pa

Passando ad un punto sperimentale a Δp superiore pari a 6132 Pa si ritrova la stessa dinamica delle due grandezze: questa volta però i picchi di UR risultano molto più elevati come anche quelli di pressione ed essi avvengono con frequenza maggiore.

La maggiore frequenza del fenomeno può quindi essere associata al numero di siti attivi aggiuntosi nel passaggio ad una differenza di pressione più elevata.

In secondo luogo, la maggiore altezza del picco di UR suggerisce che associata ad ogni eruzione vi sia una quantità di acqua maggiore e di conseguenza una maggiore portata.

Sulla scorta di queste indicazioni si può allora elaborare un'analisi del comportamento dinamico del regime permeativo adottando per ogni punto sperimentale alcune grandezze di riferimento che diano un raffronto numerico a quanto sopra esposto.

4.2.4 Analisi del comportamento dinamico in permeazione

Per ognuna delle temperature di funzionamento dell'impianto si sono scelti alcuni punti sperimentali in modo da poter riassumere il comportamento in regime permeativo attingendo da misurazioni effettuate in giorni differenti. Agendo così si ottiene un pool di dati sperimentali diversificato e si verifica l'accordo delle prove eseguite in momenti differenti.

Per ogni punto sono state rilevate l'umidità relativa massima, media e minima, il numero di oscillazioni registrate durante i 900 secondi di acquisizione, la pressione del liquido e la pressione in uscita sul lato aria.

Rielaborando i dati di umidità relativa si possono ottenere i valori istantanei di portata specifica d'acqua massima, media e minima ad essi associati e questi possono essere graficati in funzione della differenza tra pressione sul lato acqua e pressione in uscita al lato aria.

In particolare la portata specifica media è associata al trasporto globale di acqua attraverso il GDL mentre la portata specifica massima è associata solo al trasporto di acqua liquida che permea attraverso i percorsi preferenziali presenti nel GDL.

A titolo di esempio viene riportato in figura 4.16 il grafico alla temperatura di 60°C:

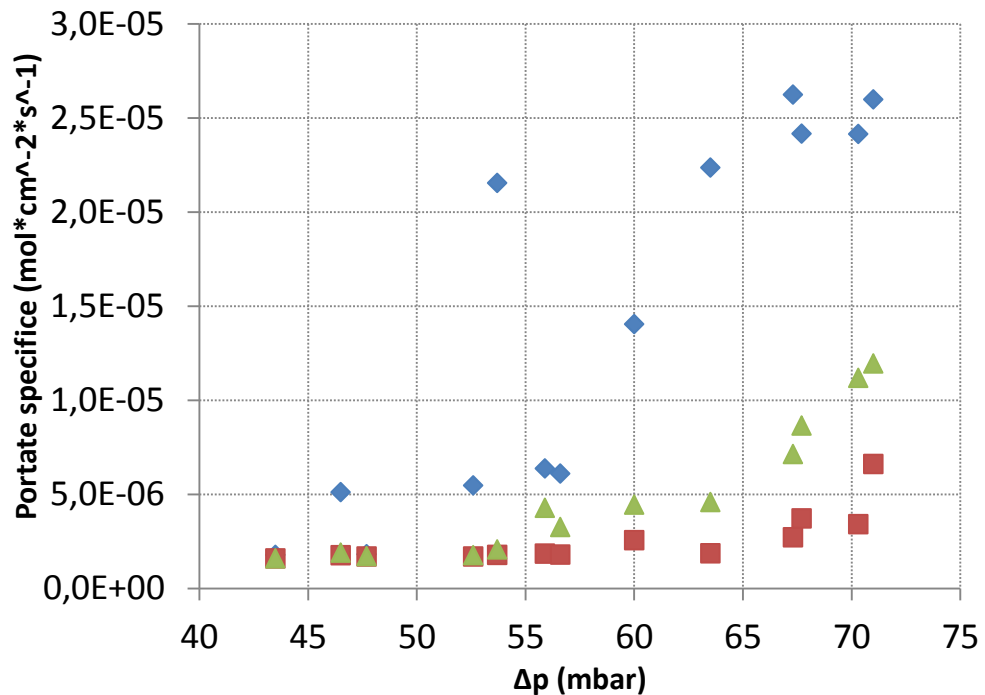


Figura 4.16 Portate specifiche minime, medie e massime in funzione di Δp alla temperatura di 60°C

La figura mostra come lo stesso trend di crescita della portata media già evidenziato si riproponga anche per la portata minima e massima.

Passando in rassegna i punti vicini alla pressione di sfondamento, ovvero quelli compresi tra 50 e 65 mbar, si può notare come il valore di portata specifica minima sia equivalente a quello del regime diffusivo a comprowa del fatto che la permeazione è un fenomeno che avviene simultaneamente alla diffusione.

Per quanto riguarda la portata specifica massima è molto evidente il trend di aumento e si evidenzia una notevole differenza tra i valori intorno ai 55 mbar e quelli intorno ai 70 mbar: questo dimostra che le condizioni di pressione hanno molta influenza sulla portata di acqua liquida che permea attraverso il GDL.

Se quindi intorno ai 55 mbar i due regimi di trasporto di massa hanno la stessa importanza sulla portata di acqua che globalmente attraversa il GDL, a pressioni maggiori la diffusione tende a diventare del tutto trascurabile a confronto della permeazione.

È infine importante discutere l'effetto dell'aumento della frequenza dei picchi di misura di umidità relativa e pressione. Nella zona compresa tra 65 e 75 mbar si può notare come i valori di portata massima si attestino su valori pressoché costanti e pari circa a $2,5 * 10^{-5} \frac{mol}{cm^2 * s}$: l'aumento di

portata media in questa zona non è quindi associabile al fatto che vi sia un aumento di portata d'acqua liquida attraverso i percorsi preferenziali attivati ma piuttosto al fatto che in ognuno di questi percorsi la permeazione aumenta la propria frequenza. Tale aumento di frequenza può essere dovuto sia a fenomeni dinamici citati in precedenza, sia all'attivazione di un maggiore numero di siti attivi. Quest'ultimo fenomeno è limitato dalla presenza dello strato microporoso come spiegato nel paragrafo 4.2.1.

Negli ultimi quattro punti del grafico infatti i picchi di portata che ricorrono nei 900 secondi di acquisizione passano da 7 a 11.

Si può quindi concludere che l'aumento di portata specifica attraverso il GDL in regime permeativo è effettivamente conseguenza dei due fattori: aumento di portata d'acqua per singolo percorso preferenziale attivato ed aumento della frequenza del passaggio di gocce.

Le medesime conclusioni sono ottenibili dall'osservazione dei grafici per le temperature di 40 e 80°C: questi ultimi vengono riportati in appendice.

4.3 La permeazione e l'isteresi

I risultati sperimentali riportati nei grafici del paragrafo 4.2.3 mostrano che alla permeazione si associano fenomeni di isteresi quando al GDL vengono imposte condizioni di Δp decrescenti a partire dall'ultimo punto rilevato nelle prove di tipo PERMEAZIONE.

Per comprendere l'isteresi è però necessario riferirsi ai processi di drenaggio e imbibizione (“drainage” e “imbibition”) che caratterizzano il trasporto di acqua in condizioni multifase nei mezzi porosi.

La teoria alla base di questi processi è fornita da discipline diverse da quelle che solitamente trattano le celle a combustibile e l'applicabilità di tali principi per le celle a combustibile è tuttora oggetto di studio.

4.3.1 Il trasporto multifase nei mezzi porosi: implicazioni sullo studio delle celle a combustibile

Il trasporto di massa in condizioni multifase è un campo di studio tipico di discipline civili e dell'ingegneria petrolifera e si concentra sul trasporto di acqua o petrolio attraverso il suolo o rocce porose.

Nello studio delle celle a combustibile il problema assume caratteristiche completamente diverse: le lunghezze tipiche del trasporto diventano molto più piccole, compaiono fenomeni di condensazione ed evaporazione che nelle rocce non sono importanti, i mezzi sono in quasi tutti i casi idrofobici e soprattutto sono solo parzialmente saturati (riempiti) dal fluido.

Il trasporto della fase liquida nelle celle a combustibile è quindi ottenuto dalla combinazione di più forze motrici che assumono importanza diversa a seconda del mezzo specifico in cui la fase liquida si trova a muoversi. Nel caso dei diffusion media, quali i GDL, sono sicuramente dominanti le forze capillari e, come si è già visto, i flussi di acqua sono il risultato di una differenza di pressione tra la fase liquida (acqua) e la fase gassosa (aria).

4.3.2 Parametri e relazioni alla base del flusso bifase nei GDL

Per lo studio del flusso bifase all'interno dei GDL vanno innanzitutto introdotti alcuni parametri e relazioni tipici:

- *Porosità* La porosità volumetrica è definita come il rapporto tra lo spazio vuoto delle cavità e il volume totale del mezzo poroso.

$$\phi = \frac{\text{volume delle cavità}}{\text{volume totale del mezzo poroso}} \quad (4.2)$$

È da tenere in considerazione il fatto che la reale porosità disponibile per il flusso bifase è data dal volume delle cavità porose interconnesse tra di loro ed esclude pori isolati.

La vera porosità sarà allora un valore leggermente inferiore a quello della porosità volumetrica proprio per l'esistenza di questi pori isolati.

- *Bagnabilità* Quando due fluidi vanno ad occupare un mezzo poroso, uno dei due mostra una maggiore attitudine ad essere assorbito sulla superficie. Questo fluido è detto bagnante mentre l'altro è il non bagnante (o similmente fase bagnante e fase non bagnante). Un solido poroso tenderà ad essere imbevuto dalla fase bagnante e a drenare la fase non bagnante, che verrà man mano sostituita dalla prima. Nei mezzi idrofobici tipici delle celle a combustibile la fase bagnante sarà quindi l'aria mentre quella non bagnante è l'acqua.
- *Saturazione* Nei sistemi bifase, la frazione del volume totale dei pori occupato da una fase è detto saturazione di fase. La saturazione nei mezzi porosi è quindi un parametro molto importante perché definisce il volume disponibile ad una ed all'altra fase per poter fluire. Nei GDL, in condizioni di flusso bifase, la saturazione della fase liquida (non bagnante) sarà quindi:

$$s_{nw} = \frac{\text{volume occupato dalla fase non bagnante}}{\text{volume totale dei pori}} \quad (4.3)$$

e quella della fase bagnante:

$$s_w = \frac{\text{volume occupato dalla fase bagnante}}{\text{volume totale dei pori}} \quad (4.4)$$

La loro somma sarà ovviamente pari a 1.

- *Permeabilità assoluta* La permeabilità è il parametro che rispecchia la tendenza di un materiale poroso a permettere il flusso attraverso i suoi pori. La permeabilità di un mezzo poroso è una proprietà del mezzo stesso e non dipende dal fluido che in esso fluisce; essa è definita come:

$$k [m^2] = C d^2 \quad (4.5)$$

Dove d è il diametro medio dei pori e C una costante adimensionale che descrive la configurazione dei percorsi del flusso.

Essa può essere calcolata empiricamente attraverso la legge di Darcy:

$$Q = \frac{-kA}{\mu} \frac{dp}{dz} \quad (4.6)$$

la quale lega il flusso volumetrico Q [$\frac{m^3}{s}$] attraverso un mezzo poroso alla permeabilità, alla viscosità μ , alla sezione trasversale A e al gradiente di pressione per unità di spessore del mezzo $\frac{dp}{dz}$.

Quando non è disponibile un valore di permeabilità assoluta, Carman e Kozeny [8] hanno proposto una correlazione per la stima della permeabilità assoluta dei mezzi porosi:

$$k_{abs} = \frac{r^2 \phi^3}{18\tau(1 - \phi)^2} \quad (4.7)$$

Dove r, ϕ, τ sono rispettivamente il raggio medio, la porosità e la tortuosità del mezzo poroso.

- *Permeabilità relativa* nel flusso bifase all'interno dei mezzi porosi, lo spazio disponibile nei pori è condiviso sia dalla fase liquida che da quella gassosa e così la sezione trasversale
-

effettivamente disponibile per ogni fluido è minore di quella totale. Per tenere conto di questo aspetto viene definita la permeabilità relativa come il rapporto tra la reale permeabilità per una fase ad una data saturazione e la permeabilità assoluta del mezzo:

$$k_r = \frac{k}{k_{abs}} \quad (4.8)$$

la legge di Darcy verrà quindi modificata con questa relazione nel caso in cui esista saturazione.

Per celle a combustibile sono disponibili molte correlazioni empiriche per la permeabilità relativa in funzione della saturazione della fase non bagnante. Queste sono del tipo:

$$k_{r,nw} = A(s_{nw})^n \quad (4.9)$$

In uno studio recente Kumbur [14] ha proposto la seguente:

$$k_{r,nw} = (s_{nw})^{2,16} \quad (4.10)$$

Quest'ultima relazione deriva dall'interpolazione dei dati provenienti da diversi modelli riguardanti il flusso multifase nei mezzi porosi di celle a combustibile.

4.3.3 La descrizione del flusso bifase attraverso l'approccio con funzione di Leverett

Per la predizione del trasporto bifase nei mezzi porosi la relazione più importante da conoscere è quella che lega la saturazione della fase liquida alla pressione capillare.

Questa relazione è di tipo semiempirico ed assume la seguente forma:

$$p_c = \sigma \cos\theta \left(\frac{\phi}{k}\right)^{0,5} J(s) \quad (4.11)$$

dove k è la permeabilità assoluta, ϕ è la porosità del mezzo, σ è la tensione superficiale del liquido, θ è l'angolo di contatto e $J(s)$ è la funzione di Leverett:

$$J(s_l) = \begin{cases} 1,417(1 - s_l) - 2,12(1 - s_l)^2 + 1,263(1 - s_l)^3 & \text{se } \theta < 90^\circ \\ 1,417s_l - 2,12s_l^2 + 1,263s_l^3 & \text{se } \theta > 90^\circ \end{cases} \quad (4.12)$$

La funzione di Leverett deriva dall'adimensionalizzazione di dati provenienti da studi geologici su molti tipi di rocce e, poiché è una generalizzazione, essa fornisce solo un'indicazione qualitativa del comportamento dei diffusion media delle celle a combustibile.

Questo anche perché la funzione di Leverett considera un angolo di contatto derivante dalla media statistica sull'intero mezzo poroso trascurando eventuali effetti locali, che nel caso in esame si ritengono determinanti.

In aggiunta, la maggior parte dei diffusion media delle celle a combustibile è impregnato con una certa percentuale di PTFE ed esso è distribuito anisotropicamente all'interno della struttura porosa. La bagnabilità non è quindi uniforme in tutto il materiale e l'acqua, ad esempio, può essere vista come il fluido bagnante in certe zone sia come quello non bagnante in altre.

È indubbio quindi che nel campo delle fuel cells l'approccio attraverso la funzione di Leverett può essere appropriato ma deve necessariamente subire alcune modifiche che ne adattino il comportamento a quello dei mezzi porosi delle celle a combustibile.

Kumbur ha infatti proposto una funzione di Leverett modificata, riportata in [8] valida per diversi diffusion media con differenti percentuali di PTFE al di sotto del valore di 0,5 per la saturazione della fase non bagnante.

Se quindi la funzione di Leverett modificata è valida per lo studio del comportamento dei diffusion media delle fuel cells, partendo da questo approccio sarà allora possibile ottenere delle curve di Leverett valide per i GDL in uso durante la campagna sperimentale.

4.3.4 Drenaggio e imbibizione: il fenomeno dell'isteresi

In un mezzo poroso idrofobico, il trasporto di acqua liquida a Δp via via crescenti non è altro che il processo di drenaggio: la fase non bagnante (acqua) viene forzata a sostituire la fase bagnante (aria) all'interno della struttura porosa del materiale.

Quando invece si comincia a diminuire il Δp imposto, si attiva il processo opposto, ovvero quello di imbibizione: il fluido bagnante torna ad occupare i pori da cui forzatamente era stato allontanato.

Il processo però non avviene in maniera del tutto contraria: l'acqua tenderà a restare all'interno dei pori ed il flusso di liquido rimarrà attivo anche a pressioni inferiori alla Δp di sfondamento.

Quello che si verifica è l'isteresi dei processi di drenaggio e imbibizione. La comparsa dell'isteresi è da imputare all'intervento di più effetti tra cui l'effetto "ink-bottle" e l'effetto "rain-drop".

Il primo si verifica quando l'acqua percorre pori la cui sezione tende ad allargarsi: a questo allargamento è associata una diminuzione della Δp capillare necessaria a garantire la permeazione dell'acqua.

Essendo già stata oltrepassata la Δp capillare per la sezione più stretta del poro, l'acqua resta intrappolata all'interno e continua a fluire attraverso il poro anche per Δp inferiori rispetto a quelle osservate al momento dello sfondamento.

Il secondo effetto comporta invece una riduzione dell'angolo di contatto tra acqua e aria dal drenaggio all'imbibizione.

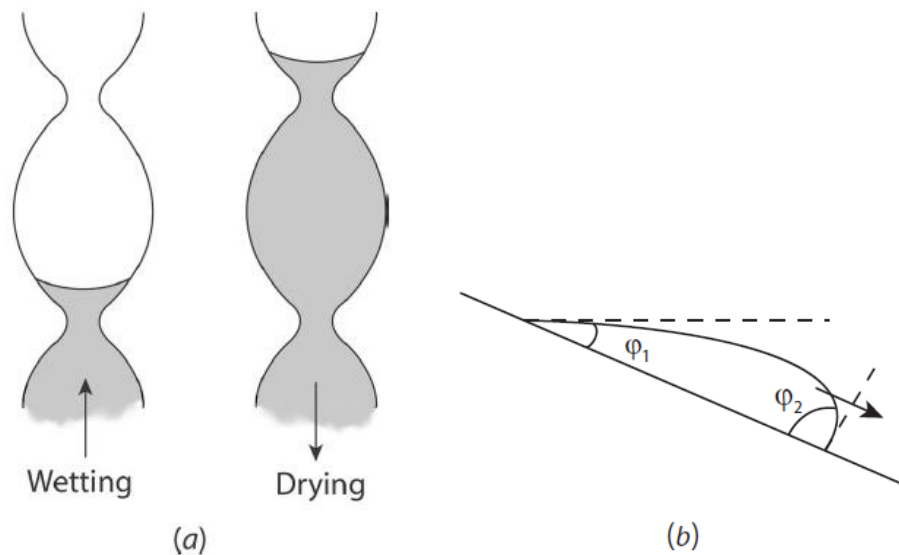


Figura 4.17 Effetto ink-bottle (a) ed effetto rain-drop (b)

Quello che si osserva è l'esistenza di due curve caratteristiche $p_c = f(s_{nw})$ corrispondenti ai due processi: è importante notare come il punto A in

figura corrisponda al punto di sfondamento del mezzo poroso.

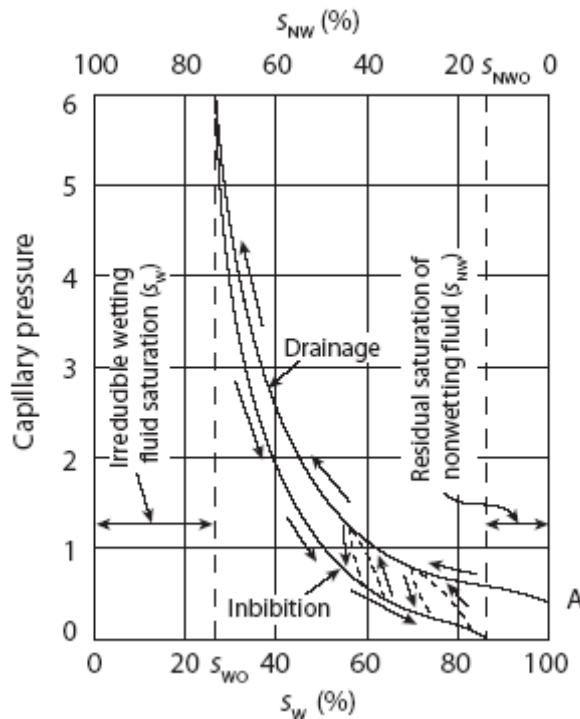


Figura 4. 18 Curve di drenaggio e imbibizione in un mezzo poroso

4.3.5 Condizioni ed ipotesi alla base dell'approccio con funzione di Leverett per SGL10CC

I grafici riportati al paragrafo 4.2.3 rappresentano le curve di permeazione con Δp crescente e decrescente per SGL10CC.

Sulla base di quanto introdotto nei paragrafi precedenti si può allora stabilire che le prove di tipo PERMEAZIONE costituiscano la curva di drenaggio della fase liquida per il GDL mentre le prove di tipo ISTERESI generino la curva di imbibizione della fase gassosa (aria).

Per poter applicare l'approccio con l'utilizzo della funzione di Leverett è necessario mettere in luce preliminarmente alcuni aspetti:

- La saturazione della fase liquida necessaria al flusso permeativo nei GDL è tipicamente molto bassa. Benziger [4] riporta valori di "GDL volume fraction for liquid-water flow" dell'ordine di $10^{-5} \div 10^{-4}$ mentre Kandlikar [7] riporta un valore di saturazione della fase liquida per GDL dotati di MPL (SGL25BC) pari a 0,8%.
- Considerando che i GDL dotati di MPL offrono pochi siti attivi per il passaggio di acqua, allora nel campo di pressioni investigato nelle prove di tipo PERMEAZIONE è presumibile che la

saturazione si attesti su valori poco distanti da quelli riportati al punto precedente.

- Il valore di angolo di contatto disponibile per SGL10CC è considerato, per ipotesi, uniforme in tutto il GDL come anche la bagnabilità.
- Viene trascurata la caratteristica tortuosa dei percorsi seguiti dal liquido ed essi vengono approssimati a dei pori cilindrici di sezione costante che percorrono tutto lo spessore del GDL.
- Per isolare il solo contributo del trasporto di liquido alle curve sperimentali viene sottratto il valore di portata specifico medio ottenuto nelle prove PLATEAU, il quale corrisponde alla quantità d'acqua trasportata per diffusione.

Per poter effettuare questa eliminazione si è ipotizzato che il trasporto diffusivo rimanga costante anche oltre la soglia di sfondamento: l'ipotesi è ragionevole considerando che il volume di GDL necessario alla permeazione è molto piccolo rispetto al volume dei pori totale disponibile.

Pertanto il volume dei pori non occupati dal liquido subisce riduzioni trascurabili e il trasporto diffusivo rimane invariato.

Obiettivo dell'utilizzo dell'approccio di Leverett nel presente lavoro è quello fornire un'interpretazione numerica dei processi di drenaggio e imbibizione per SGL10CC.

4.3.6 Dai punti sperimentali alle curve $p_c - s_{nw}$

Il seguente grafico seguente riporta le curve di portata specifica di acqua al variare di Δp decurtate del valore di portata diffusiva alla temperatura di 60°C:

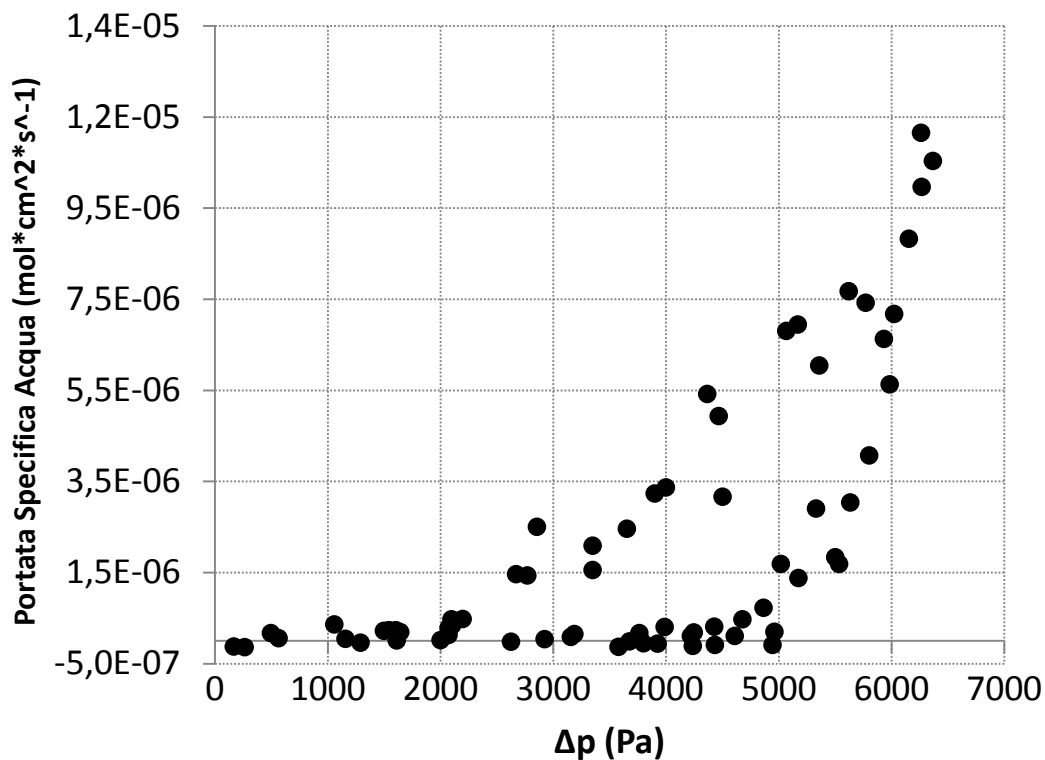


Figura 4. 19 Dati sperimentali della portata di acqua liquida specifica alla temperatura di 60°C

Per l'analisi della permeazione è stato scelto di utilizzare le curve sperimentali ottenute a questa sola temperatura, per due motivi:

- 1) Le curve alla temperatura di 40°C sono piuttosto disperse e presentano una netta discontinuità tra i valori in regime diffusivo e regime permeativo. Tale discontinuità è da imputarsi al maggiore peso relativo che la singola goccia ha sulla portata totale che è, come mostrato nel paragrafo 4.2.3 piuttosto bassa.
- 2) Le curve alla temperatura di 80°C sono ritenute poco affidabili a causa del funzionamento dell'impianto al limite della saturazione del sensore termometrico

In buona sostanza le curve alla temperatura di 60°C presentano il miglior compromesso tra accuratezza della misura e continuità delle curve.

Come evidenza il grafico, il fenomeno della permeazione si innesca alla tipica soglia di sfondamento (intorno ai 5000 Pa), mentre a pressioni imposte man mano decrescenti il fenomeno persiste fino a Δp di circa 1500 Pa.

Per poter collegare le curve $p_c = f(s_{nw})$ a queste ultime è necessario riferirsi alla relazione di Darcy nell'ipotesi di linearizzare il gradiente di pressione all'interno del setto poroso.

Questa mette in relazione la portata volumetrica di acqua liquida in $\left[\frac{m^3}{s}\right]$ con il Δp imposto a cavallo del GDL: questo Δp nient'altro è che la pressione capillare che si instaura all'interfaccia tra acqua e aria all'interno del GDL.

$$\Delta p = p_g - p_l \quad (4.13)$$

Considerando la presenza di saturazione della fase liquida, si può allora introdurre la permeabilità relativa e trasformare la relazione di Darcy nella seguente:

$$Q = \frac{k_r k_{abs} A (p_l - p_g)}{\mu \delta} \quad (4.14)$$

Dove δ è lo spessore del GDL installato.

Per rendere dimensionalmente omogenei i dati sperimentali e la relazione precedente è necessario introdurre un coefficiente di conversione che trasformi Q in $\left[\frac{mol}{cm^2 s}\right]$.

La relazione diviene quindi:

$$Q \left[\frac{mol}{cm^2 s}\right] = \frac{\rho MM}{A[cm^2]1000} \frac{k_r k_{abs} A (p_l - p_g)}{\mu \delta} \quad (4.15)$$

Con ρ , MM e $A[cm^2]$ rispettivamente la densità dell'acqua, il peso molecolare dell'acqua e la sezione trasversale del GDL in cm^2 .

Come introdotto nel paragrafo 4.3.2, la permeabilità relativa è funzione della saturazione della fase non bagnante secondo la correlazione:

$$k_{r,nw} = (s_{nw})^{2,16} \quad (4.10)$$

In questo modo la (4.15) diventa:

$$Q = f(s_{nw}, p_l - p_g) \quad (4.16)$$

L'approccio con la funzione di Leverett fornisce un legame

$$p_c = p_l - p_g = f(s_{nw}) \quad (4.17)$$

Potendo invertire, anche solo in modo numerico questa correlazione, si potrà allora concludere che:

$$Q = f(p_l - p_g) \quad (4.18)$$

Calcolando quindi il profilo di saturazione – pressione capillare che meglio interpola i dati sperimentali si potrà dare un'interpretazione numerica delle curve di drenaggio e imbibizione per SGL10CC.

4.3.7 Interpretazione numerica dei processi di drenaggio e imbibizione

Sotto le ipotesi e le considerazioni riportate al paragrafo 4.3.5 si è scelto di ipotizzare delle curve $J(s)$ di Leverett molto semplici per ricostruire il profilo delle curve di drenaggio e imbibizione.

Tale semplificazione è dovuta al ristretto intervallo di saturazione tipico del lavoro sperimentale.

Nel ristretto range di saturazioni investigato durante la campagna sperimentale si propongono le seguenti funzioni di Leverett:

- Drenaggio: $J(s_{nw}) = A + B * s_{nw}$ (4.19)

- Imbibizione: $J(s_{nw}) = C + D * (s_{nw})^E$ (4.20)

È importante notare come per la curva relativa al drenaggio sia stato introdotto un termine noto A , necessario a modellizzare l'esistenza del punto di sfondamento, mentre per la curva di imbibizione si sia introdotto il termine noto C per modellizzare il punto di ritorno alle condizioni di sola diffusione.

Il primo termine noto farà in modo che la curva di drenaggio presenti il valore zero di s_{nw} per $p_l - p_g = 4500 \text{ Pa}$ ed allo stesso modo il secondo termine noto farà in modo che la curva di imbibizione presenti il valore zero per 1500 Pa.

Attraverso una routine MATLAB è stata trovata una curva di drenaggio che minimizzi l'errore quadratico medio relativo ai valori di portata specifica $Q \left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}} \right]$ ottenuti dalla campagna sperimentale. Si è inizialmente cercata la convergenza ad una curva con esponente libero ed in questa fase si è notata la tendenza ad 1 di quest'ultimo: nel rispetto dell'ipotesi iniziale, si è quindi scelto di adottare un profilo lineare e di portare a convergenza i parametri A e B.

La curva $J(s)$ ottenuta per il drenaggio è la seguente:

$$J(s_{nw}) = 0,0367 + 8,024 s_{nw} \quad (4.21)$$

Si è deciso poi di attribuire alla curva di imbibizione un esponente E pari a 2,2.

Per ottenere la curva di imbibizione si è fatto in modo che questa presenti lo stesso valore di s_{nw} della curva di drenaggio nei punti corrispondenti a 1500 e 6150 Pa.

La convergenza di un processo iterativo su questi due valori porta all'ottenimento di:

$$J(s_{nw}) = 0,0283 + 97879 s_{nw}^{2,2} \quad (4.22)$$

Utilizzando queste due curve di Leverett, è stato quindi possibile fittare i dati sperimentali. Le curve ottenute vengono visualizzate nella seguente figura:

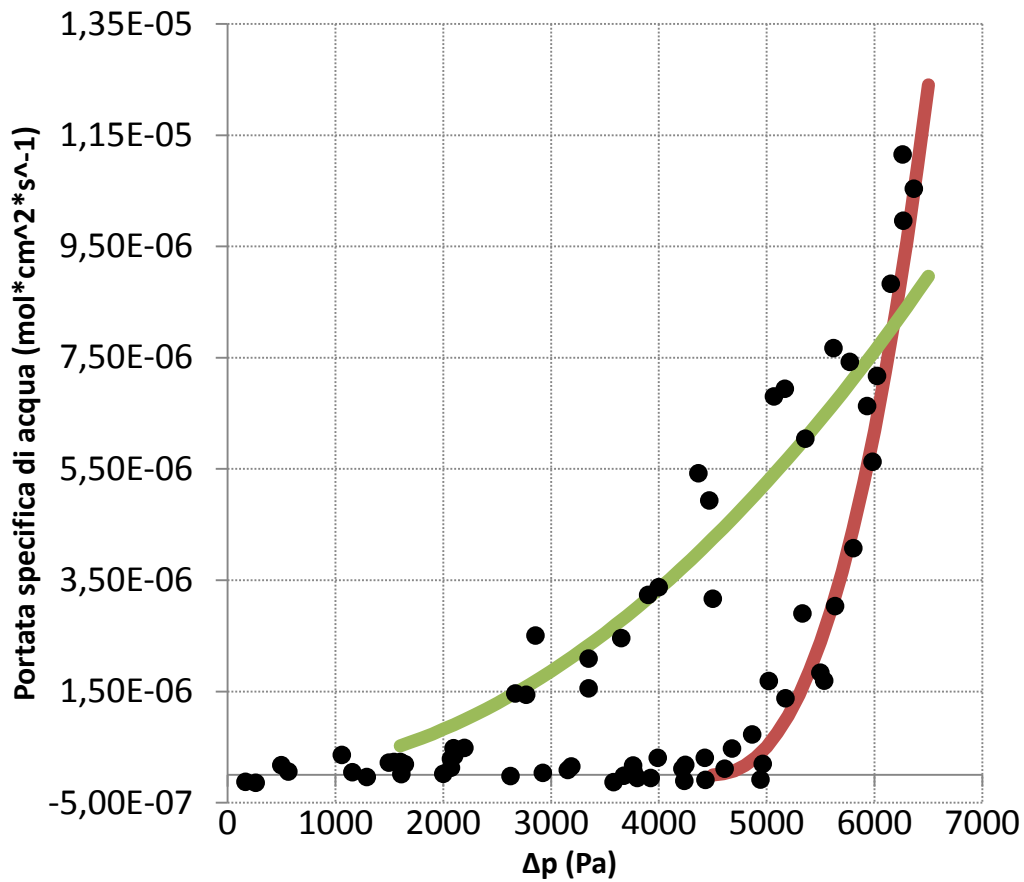


Figura 4.20 Fitting dei dati sperimentali attraverso l'approccio con funzione di Leverett

Le curve $Q = f(p_l - p_g)$ assumono quindi le due seguenti forme:

$$Q = 3,898 * 10^{-7} * (f_{p_l-p_g})^{2,16} * (p_l - p_g) \quad (4.23)$$

con:

$$f_{p_l-p_g} = \frac{p_l - p_g}{9,802 * 10^6} - 0,004574 \quad (4.24)$$

$$f_{p_l-p_g} = \left(\frac{p_l - p_g}{5,181 * 10^9} - 2,891 * 10^{-7} \right)^{\frac{1}{2,2}} \quad (4.25)$$

rispettivamente per il processo di drenaggio e di imbibizione.

È infine indispensabile riportare in grafico le curve $p_c = f(s_{nw})$ e trarne delle conclusioni riguardo il comportamento nei GDL:

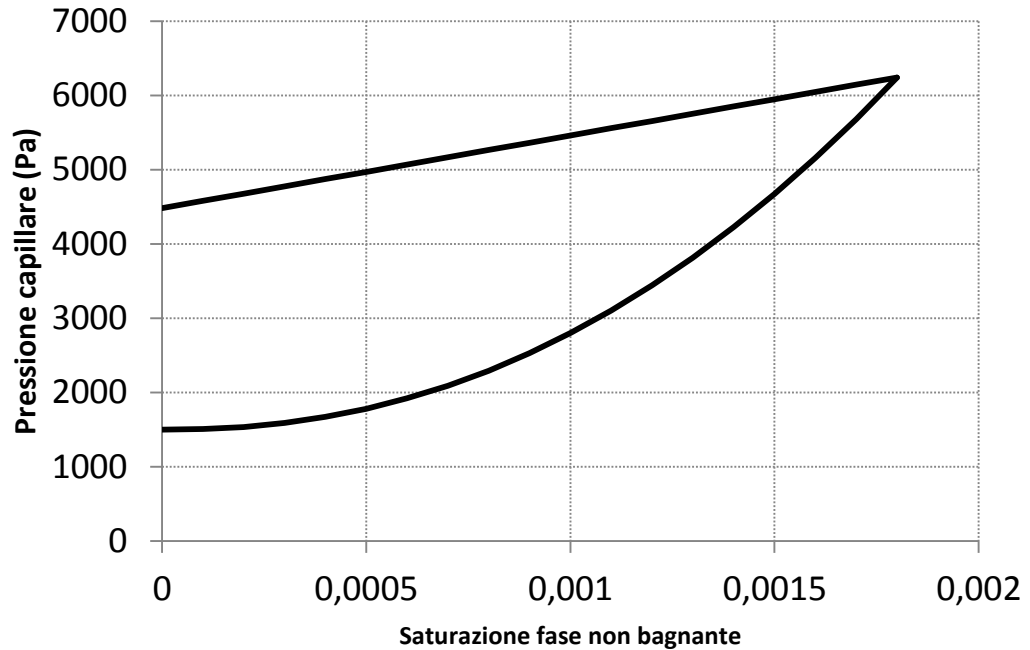


Figura 4.21 Curve $p_c - s_{nw}$ per SGL10CC

Come evidenziato in letteratura, la saturazione della fase non bagnante in GDL dotati di MPL assume valori molto bassi.

La curva di drenaggio interseca l'asse verticale nel punto di sfondamento (4500 Pa) mentre quella di imbibizione interseca l'asse verticale nel punto di ritorno alla condizione di sola diffusione (1500 Pa): queste ultime si intersecano per il valori di s_{nw} pari a 0,0018.

Nonostante i dati sperimentali siano piuttosto dispersi, l'interpretazione proposta consente una stima dell'ordine di grandezza della saturazione all'interno dei GDL. Inoltre, il modello interpretativo, con le ipotesi semplificative fatte, evidenzia come i profili di permeazione ed isteresi seguano andamenti diversi, segno della presenza di meccanismi isteretici per le porosità del Gas Diffusion Layer.

Conclusioni

Nell'ambito di questo lavoro sono stati indagati i fenomeni di trasporto di acqua nei gas diffusion layer di celle a combustibile ad elettrolita polimerico (PEFC) tramite una campagna sperimentale su due diversi setti porosi con e senza strato microporoso.

E' stato progettato e realizzato un impianto sperimentale che consente di quantificare il trasporto d'acqua per diffusione e permeazione all'interno dei gas diffusion layer.

I due meccanismi di trasporto di acqua sono stati indagati a diverse temperature e in condizioni rappresentative del reale funzionamento nelle celle PEFC.

Le operazioni di messa a punto e collaudo dell'impianto hanno permesso di acquisire sensibilità nella gestione dello stesso, di mettere a punto una logica di controllo dei parametri operativi e di pianificare una campagna sperimentale estesa e dettagliata.

Per lo studio della diffusione è stato realizzato un modello sperimentale interpretativo dei fenomeni che consente di stimare il coefficiente di diffusione per GDL dotati e non di MPL.

Per lo studio della permeazione sono state analizzate le modalità di innesco e la dinamica del fenomeno e si è sviluppato un modello semplificato interpretativo del fenomeno.

A seguito dell'indagine sperimentale è possibile effettuare le seguenti considerazioni:

- La diffusione attraverso i GDL può essere accuratamente simulata con un modello 1D numerico + 1D analitico basato sulle teorie di Stefan-Maxwell e di Knudsen. Per i GDL dotati di MPL è stata inoltre realizzata un'analisi di sensitività per descrivere l'influenza della presenza dello strato microporoso sulle prestazioni di scambio di materia.
- I valori di diffusività ottenuti per i GDL con e senza MPL sono coerenti con i valori riportati nella letteratura scientifica.
- Le modalità di innesco della permeazione sono state studiate in modo approfondito: il fenomeno dello "sfondamento" è stato descritto in entrambi i tipi di GDL e sono stati determinati i valori di pressione associati. Sono state inoltre calcolate le dimensioni equivalenti dei pori associate, nell'ipotesi di validità della relazione

di Young-Laplace, e, per i risultati ottenuti, si è verificata la coerenza con la letteratura.

- È stata effettuata una analisi qualitativa dei fenomeni dinamici per descrivere la permeazione in GDL per pressioni superiori a quelle di sfondamento.
- È stato realizzato un modello semplificato interpretativo della permeazione: attraverso l'approccio con curve di Leverett, la permeazione e la relativa isteresi sono state assimilate alle curve di drenaggio e imbibizione delle rocce porose. Attraverso alcune ipotesi semplificative le curve di Leverett sono state adattate, proponendo due correlazioni, per descrivere il comportamento dei GDL e la saturazione al loro interno.

Sviluppi futuri di questo lavoro di tesi potranno riguardare lo studio di procedure di caratterizzazione di diffusione e permeazione più rapide ed efficienti e lo studio della variazione delle prestazioni di scambio di materia nei GDL a seguito della degradazione del materiale.

In particolare è auspicabile effettuare degli interventi migliorativi sull'impianto sperimentale, in modo da superare alcuni limiti evidenziati nel presente lavoro: deve essere in particolare migliorata l'accuratezza delle misure di diffusione alla temperatura di 80°C e vanno apportate modifiche strutturali in modo da permettere l'indagine approfondita dei fenomeni permeativi anche per i GDL single layer.

Appendice A

In questa sezione vengono descritti i metodi statistici impiegati per effettuare l'analisi dei dati durante le singole prove.

Tali metodi sono stati utilizzati per i due seguenti fini:

- Determinare l'incertezza composta di misura della portata di acqua che attraversa il GDL.
- Effettuare l'eliminazione degli outliers dalla popolazione di dati acquisita durante la singola prova.

Per le definizioni delle grandezze statistiche impiegate nel presente lavoro si rimanda alla norma UNI CEI ENV 13005 [14] da cui sono tratte alcune delle parti seguenti.

A.1 Determinazione dell'incertezza di misura composta sulla portata di acqua che attraversa il GDL

L'incertezza di misura composta relativa alla grandezza y è stata valutata utilizzando la seguente definizione:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \cdot u(x_i) \right)^2}$$

Dove f è la relazione funzionale che intercorre tra il misurando y e le grandezze da cui esso dipende. Ciascuna $u(x_i)$ è una incertezza tipo valutata come incertezza combinata (A,B) []. L'incertezza tipo composta $u_c(y)$ è uno scarto tipo stimato e caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuiti al misurando y .

L'equazione precedente, indicata per il calcolo dell'incertezza tipo composta è quella che viene chiamata *legge di propagazione dell'incertezza*. Le derivate parziali sono chiamate anche *coefficienti di sensibilità* e descrivono come la stima di uscita y vari al variare delle stime di ingresso x_1, x_2, \dots, x_n .

In particolare la variazione in y prodotta da una piccola variazione di Δx_i nella stima in ingresso x_i è data da:

$$\Delta y_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \cdot \Delta x_i$$

Se questa variazione è dovuta alla stima di x_i la stima corrispondente in y è $\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) \cdot u(x_i)$.

La varianza composta $u_c^2(y)$ può pertanto essere vista come una somma di termini, ognuno dei quali rappresenta la componente di incertezza che riguarda il misurando y dovuta all'incertezza che caratterizza ogni stima di ingresso x_i .

L'incertezza di misura composta è stata valutata per la portata di acqua specifica che attraversa il GDL durante il processo di diffusione ed è indicata con \dot{N}_{H2O} .

Essa è stata determinata utilizzando il metodo dei coefficienti di influenza precedentemente esposto e tenendo conto delle incertezze di misura dei singoli parametri da cui \dot{N}_{H2O} dipende.

$T(^{\circ}C)$	40	60	80
$u(\dot{N}_{H2O})$	2,93%	3,79%	2,53%

Come esposto nel capitolo 2 questo valore di incertezza è il valore massimo attribuibile alla misura di \dot{N}_{H2O} ed è associato al fatto di ottimizzare i parametri operativi dell'impianto per mantenere un valore minimo di umidità relativa in uscita pari al 50%.

A.2 Analisi robusta dei dati per l'individuazione degli outliers

Questa indagine ha come scopo l'individuazione dei valori anomali (outliers) presenti all'interno di una popolazione al fine di procedere alla loro eliminazione.

Nel caso in esame, una popolazione è costituita dai dati acquisiti relativamente ad ogni singolo parametro in determinate condizioni operative. La media e la deviazione standard di una popolazione contenente outliers risultano influenzate da essi e quindi sono poco indicate per la loro individuazione; uno strumento utile a tale scopo è la mediana, cioè il valore la cui frequenza cumulata vale 0,5.

Per calcolare la mediana di n dati di una distribuzione si ordinano gli n dati in ordine crescente o decrescente; se il numero di dati è dispari la mediana corrisponde al valore centrale, ovvero al valore che occupa la posizione $\frac{n+1}{2}$.

Se il numero n di dati è pari, la mediana è stimata calcolando la media aritmetica dei due valori che occupano le posizioni $\frac{n}{2}$ e $\frac{n}{2} + 1$.

La localizzazione di outliers avviene mediante la determinazione di intervalli di accettazione al di fuori dei quali un'unità statistica è da considerare anomala.

Scelto un intervallo di fiducia del 99%, il corrispondente intervallo di accettazione risulta individuato da 3 volte la deviazione standard; infatti se una distribuzione dei dati è approssimativamente normale escludendo gli outliers, è ragionevole assumere che un dato che dista dalla sua media più di 3 deviazioni standard sia un outlier.

Uno stimatore corretto della deviazione standard σ di una distribuzione normale è dato da 1,4826 MAD (Median Absolute Deviation) dove:

$$MAD(x_i) = (|\text{mediana } x_i - \text{mediana}(x_i)|) \quad \text{con } i = 1 \dots n$$

Viene dunque definito outlier il valore x per cui:

$$|x_i - \text{mediana}(x_i)| > 3 \cdot 1,486 \cdot MAD$$

Appendice B

In questa sezione vengono trattati gli argomenti non approfonditi nei precedenti capitoli per renderne più agevole la lettura. La loro esposizione è stata ritenuta comunque importante per dare maggiore completezza al lavoro.

B.1 Taratura del flussimetro

Il flussimetro in ingresso al lato aria ha subito una procedura di taratura preliminare con lo scopo di mettere in relazione l'apertura della valvola contenuta al suo interno e la portata in $\frac{Nl}{min}$ erogata dallo strumento.

La conoscenza di questo legame è di assoluta importanza per ottenere una stima accurata della portata di acqua che attraversa il GDL.

La procedura di taratura è stata effettuata facendo funzionare il flussimetro alle aperture della valvola di 5, 7, 10, 13, 15, 17, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80% e misurando il tempo impiegato a riempire un volume di 400 ml (misurato visivamente su un contabolle) per ognuna di esse.

Il contabolle è una colonna alla cui base è stata inserita una miscela di acqua e sapone: il passaggio di aria al suo interno crea bolle di sapone che rendono visibile l'avanzamento del pelo libero del volume d'aria lungo l'altezza della colonna.

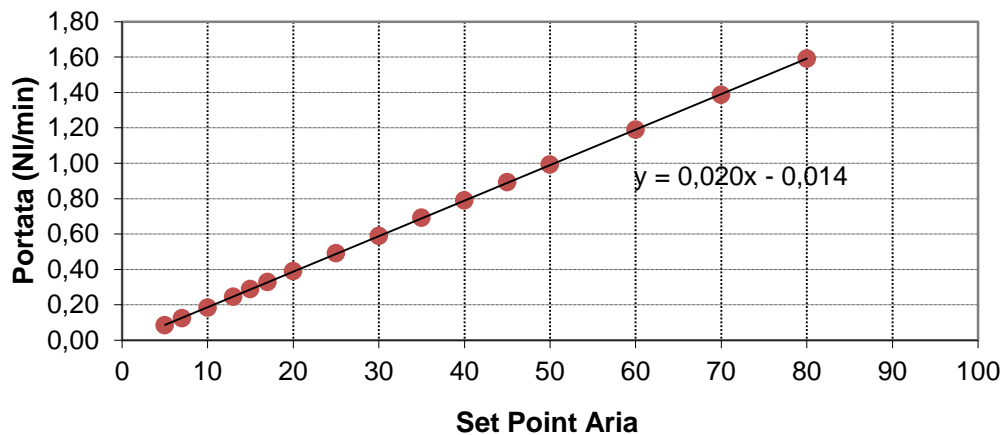
La portata erogata dallo strumento è stata ottenuta come rapporto tra i 400 ml e il tempo impiegato per riempirli.

Tale procedura è stata ripetuta 6 volte per ogni livello di apertura della valvola e la portata associata ad ognuna di essi è stata calcolata come media aritmetica dei 6 valori ad esso associati.

Nella tabella B.1 sono riportati i tempi di riempimento nelle varie prove:

Set Aria %	Tempo (s)					
	1	2	3	4	5	6
5	272,53	270	265,27	264,58	250,09	251,13
7	180,46	179,95	176,11	175,89	170,72	170,77
10	120,04	121,33	118,32	118,17	116,95	117,08
13	89,94	90,08	88,54	88,4	87,09	87,14
15	75,76	75,58	75,63	75,55	74,3	74,58
17	66,55	66,45	66,39	66,26	65,27	65,34
20	55,89	55,99	56	55,97	54,93	54,64
25	44,59	44,35	44,21	44,19	43,76	43,84
30	37,19	37,03	36,69	36,84	36,39	36,26
35	31,56	31,37	31,28	31,33	30,77	31,18
40	27,52	27,63	27,41	27,46	27,11	27,18
45	24,33	24,22	24,43	24,45	23,99	24,11
50	21,87	21,98	21,84	21,86	21,48	21,66
60	18,35	18,25	18,16	18,23	18,03	18,07
70	15,68	15,85	15,56	15,58	15,46	15,4
80	13,68	13,68	13,71	13,64	13,38	13,47

Nella figura seguente sono riportati i valori di portata ottenuti nelle varie ripetizioni in funzione dell'apertura della valvola:



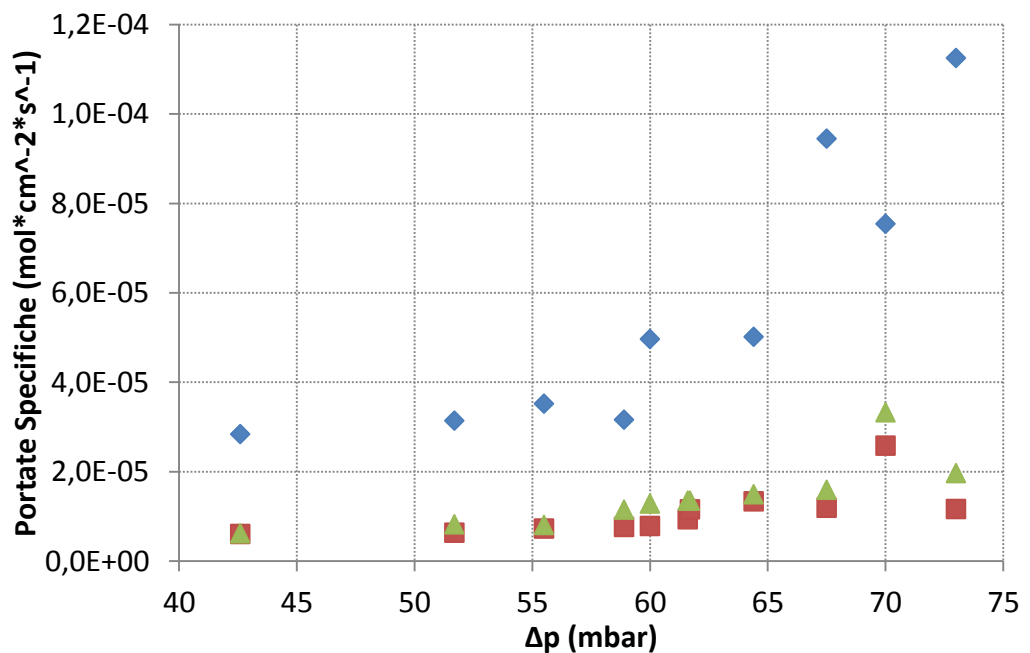
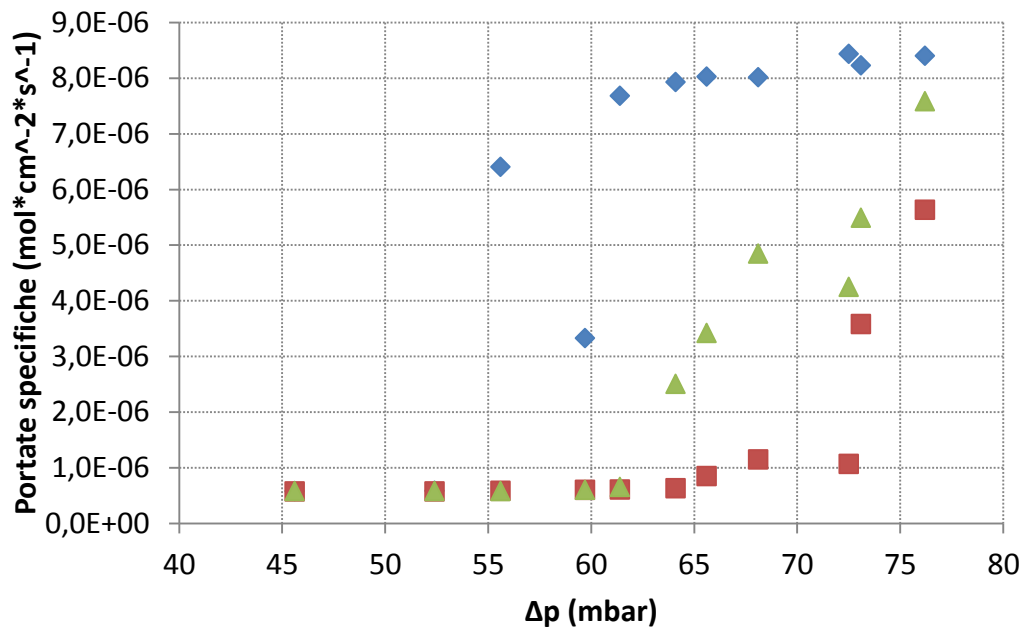
La curva di taratura è di tipo lineare e la sua equazione è riportata di seguito:

$$\dot{N}_{air} = 0,02 * SetAria - 0,014$$

dove *SetAria* è il livello di apertura della valvola del flussimetro.

B.2 Grafici delle portate specifiche a 40°C e 80°C

Di seguito vengono riportati i grafici relativi all'analisi in frequenza svolta per SGL10CC alle temperature di 40 e 80°C, i quali per brevità dell'esposizione non sono stati riportati nei precedenti capitoli.



Bibliografia

- [1] Douglas M. Ruthven, PRINCIPLES OF ADSORPTION AND ADSORPTION PROCESSES, John Wiley & Sons, 1984
- [2] James O. Maloney, PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK, 8th edition, Mc Graw Hill, 2008
- [3] Lorenzo Pisani, MULTI-COMPONENT GAS MIXTURE DIFFUSION THROUGH POROUS MEDIA: A 1D ANALYTICAL SOLUTION, International Journal of Heat and Mass Transfer, 2008
- [4] Jay Benziger, James Nehlsen, David Blackwell, Tom Brennan, Johannah Itescu, WATER FLOW IN THE GAS DIFFUSION LAYER OF PEM FUEL CELLS, Journal of Membrane Science
- [5] Yen-I Chou, Zih-Yuan Siao, Yu-Feng Chen, Lung-Yu Sung, Wen-Mei Yang, Chi-Chuan Wang, WATER PERMEATION ANALYSIS ON GAS DIFFUSION LAYERS OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS FOR TEFLON-COATING ANNOTATION, Journal of Power Sources, 2010
- [6] A. Tamayol, M. Bahrami, WATER PERMEATION THROUGH GAS DIFFUSION LAYERS OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS, Journal of Power Sources, 2011
- [7] Zijie Lu, Michael M. Daino, Cody Rath, Satish G. Kandlikar, WATER MANAGEMENT STUDIES IN PEM FUEL CELLS, PART III: DYNAMIC BREAKTHROUGH AND INTERMITTENT DRAINAGE CHARACTERISTICS FROM GDLS WITH AND WITHOUT MPLS, Journal of Power Sources, 2010
- [8] Matthew M. Mench, FUEL CELL ENGINES, John Wiley and Sons, 2008
- [9] Fausto Bresciani, ANALISI SPERIMENTALE DEL FENOMENO DI FLOODING NEI DIFFUSION LAYER DI CELLE A COMBUSTIBILE POLIMERICHE
- [10] A. Casalegno, F. Bresciani, G. Groppi, R. Marchesi, FLOODING OF THE DIFFUSION LAYER IN A POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL: EXPERIMENTAL AND MODELLING ANALYSIS, Journal of Power Sources, 2011

- [11] Reto Flückiger, Stefan A. Freunberger, Denis Kramer, Alexander Wokaun, Günther G. Scherer, Felix N. Büchi, ANISOTROPIC, EFFECTIVE DIFFUSIVITY OF POROUS GAS DIFFUSION LAYER MATERIALS FOR PEFC, 2008
- [12] Anthony Kucernac, Bradley Ladewig, Robert Blewitt, John Shrimpton, LASER DOPPLER ANEMOMETRY STUDY OF REACTANT FLOW IN FUEL CELL CHANNELS, EFCF 2005
- [13] Aimy Bazylak, David Sinton, Ned Djilali, DYNAMIC WATER TRANSPORT AND DROPLET EMERGENCE IN PEMFC GAS DIFFUSION LAYERS, Journal of Power Sources, 2008
- [14] E.C. Kumbur, K.V. Sharp, M.M. Mench, ON THE EFFECTIVENESS OF LEVERETT APPROACH FOR DESCRIBING THE WATER TRANSPORT IN FUEL CELL DIFFUSION MEDIA, Journal of Power Sources, 2007
- [15] UNI CEV ENV 13005 Guida all'espressione dell'incertezza di misura, 2000