

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in
Ingegneria Energetica



Studio sperimentale del degrado di celle a combustibile polimeriche
ad alta temperatura

Relatore: Prof. Andrea CASALEGNO

Co- relatori interni: Ing. Andrea BARICCI

Ing. Samuele GALBIATI

Tesi di Laurea di:

Giulia CARCASSOLA Matr. 750625

Anno Accademico 2010 - 2011

Indice

Ringraziamenti.....	IX
Sommario.....	X
Abstract.....	XI
Introduzione.....	1
1. Celle a combustibile ad alta temperatura e meccanismi di degrado.....	3
1.1 Introduzione alla tecnologia delle celle a combustibile ad alta temperatura.....	4
1.2 Celle a base di polibenzimidazolo con aggiunta di acido fosforico.....	6
1.2.1 Caratteristiche del polibenzimidazolo.....	6
1.2.2 Conduttività protonica e proprietà meccaniche del PBI impregnato con acido fosforico.....	8
1.2.3 Proprietà meccaniche.....	9
1.2.4 Trasporto di acqua all'interno della membrana.....	10
1.2.5 Permeabilità ai gas.....	10
1.3 Vita utile e degrado.....	11
1.3.1 Meccanismi di degrado della membrana.....	11
1.3.2 Meccanismi di degrado degli elettrodi e dei gas diffusion layer....	12
1.3.3 Meccanismo di degrado dei piatti bipolari.....	16
1.4 Caratterizzazione sperimentale del degrado: stato dell'arte per le HT-PEMFC.....	16
1.4.1 Test stazionari.....	17
1.4.2 Test ciclici.....	19
1.5 Obiettivo di questo lavoro.....	21
2. Apparato sperimentale e metodo di indagine.....	23
2.1 Impianto sperimentale.....	24

2.1.1 Schema d'impianto.....	24
2.1.2 Componenti e strumentazione.....	25
2.1.3 Acquisizione.....	28
2.1.4 Procedure di sicurezza.....	29
2.2 Metodo di analisi della tensione nel tempo.....	30
2.2.1 Dalle misure sperimentali al calcolo della degradazione: schema generale.....	31
2.2.2 Algoritmo robusto per l'eliminazione degli outliers.....	32
2.2.3 Regressione lineare.....	33
2.2.4 Regressione cumulata.....	34
2.2.5 Regressione a tratti e test t.....	35
2.2.6 Test ANOVA.....	38
2.3 Conclusioni.....	39
3. Analisi dei risultati ottenuti dalle acquisizioni in continuo.....	41
3.1 Campagna sperimentale.....	42
3.1.1 Obiettivo della campagna sperimentale.....	42
3.1.2 Condizioni indagate.....	42
3.1.3 Trasporto di acqua attraverso la membrana.....	44
3.2 Confronto fra i condizionamenti della HT5 e della HT6.....	45
3.2.1 Andamento della tensione nel tempo.....	45
3.2.2 Andamento della resistenza protonica nel tempo.....	47
3.3 Funzionamento della HT5 in condizioni nominali.....	49
3.4 Funzionamento della HT6 in condizioni nominali.....	50
3.5 Funzionamento della HT6 a $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$.....	54
3.6 Funzionamento della HT6 nelle "Condizioni di riferimento 1".....	57
3.7 Funzionamento della HT6 nelle "Condizioni di riferimento 2".....	61
3.7.1 Andamento della tensione nel tempo.....	62
3.7.2 Andamento della resistenza protonica nel tempo.....	63
3.8 Funzionamento della HT6 a densità di corrente doppia.....	64
3.8.1 Andamento della tensione nel tempo.....	65

3.8.2 Andamento della resistenza protonica nel tempo.....	67
3.9 Conclusioni.....	68
4. Caratterizzazione del degrado con misure EIS, CV, LSV e curve di polarizzazione.....	71
4.1 Misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS).....	72
4.1.1 Metodo di misura.....	72
4.1.2 Circuito equivalente.....	74
4.2 Risultati delle misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica.....	76
4.2.1 Confronto fra i condizionamenti della HT5 e della HT6.....	76
4.2.2 Evoluzione delle resistenze della HT5 durante il funzionamento in condizioni nominali.....	78
4.2.3 Evoluzione delle resistenze della HT6 durante le prove in condizioni nominali.....	80
4.3 Misure di voltammetria ciclica (CV).....	82
4.3.1 Metodo di misura.....	83
4.3.2 Risultati.....	83
4.4 Misure di voltammetria lineare (LSV).....	84
4.4.1 Metodo di misura.....	84
4.4.2 Risultati.....	85
4.5 Caratterizzazioni.....	86
4.5.1 Quantificazione del degrado permanente.....	88
4.5.2 Stima della densità di corrente di scambio.....	89
4.5.3 Andamento di R_{ct} , R_{mt} ed R_{mem}	93
4.6 Conclusioni.....	96
Conclusioni.....	99
Appendici.....	103
A.1 Calcolo dell'incertezza di misura composta.....	103
A. 2 Significato di R^2 nel calcolo della regressione lineare.....	104
Bibliografia.....	105

Figure

<i>1.1: Unità di benzimidazolo (a) e polibenzimidazolo (b).....</i>	<i>7</i>
<i>2.1: Schema dell'impianto sperimentale.....</i>	<i>24</i>
<i>3.1: Andamenti della tensione nel tempo durante il condizionamento della HT5 e della HT6.....</i>	<i>46</i>
<i>3.2: Andamento della resistenza protonica della membrana nel tempo per il condizionamento della HT5.....</i>	<i>48</i>
<i>3.3: Andamento della resistenza protonica della membrana nel tempo per il condizionamento della HT6.....</i>	<i>48</i>
<i>3.4: Retta di regressione per il funzionamento in condizioni nominali della HT5.....</i>	<i>50</i>
<i>3.5: Retta di regressione per il funzionamento in condizioni nominali della HT6.....</i>	<i>51</i>
<i>3.6: Regressione su blocchi di 100 (a) e di 24 ore (b).....</i>	<i>52</i>
<i>3.7: Istogramma dei valori di degradazione ottenuti su blocchi da 24 ore.....</i>	<i>53</i>
<i>3.8: Andamento della tensione misurata nel tempo per la cella HT6 a 180°C, $\lambda_{H_2}=1.2$, $\lambda_{Aria}=2$</i>	<i>55</i>
<i>3.9: Funzione di degrado cumulato relativo alla prova raffigurata in Fig. 3.8.....</i>	<i>56</i>
<i>3.10: Retta di regressione per il funzionamento a 180 °C della HT6.....</i>	<i>57</i>
<i>3.11: Andamento della tensione misurata nel tempo in condizioni nominali dopo la prova a 180°C.....</i>	<i>59</i>
<i>3.12: Funzione di degrado cumulato.....</i>	<i>60</i>
<i>3.13: Retta di regressione per il secondo periodo di funzionamento in condizioni nominali della HT6.....</i>	<i>61</i>
<i>3.14: Andamento della tensione misurata nel tempo durante il terzo test in condizioni nominali denominato: "Condizioni di riferimento 2".....</i>	<i>63</i>
<i>3.15: Andamento della resistenza della membrana nel tempo durante la terza prova in condizioni nominali denominata "Condizioni di riferimento2".....</i>	<i>64</i>
<i>3.16: Andamento della tensione misurata nel tempo a $T=160^\circ\text{C}$, $i=0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{H_2}=1.2$, $\lambda_{Aria}=2$.....</i>	<i>66</i>
<i>3.17: Retta di regressione per il funzionamento a $i = 0.4 \text{ A cm}^{-2}$ della HT6.....</i>	<i>67</i>

3.18: <i>Andamento della resistenza della membrana misurata nel tempo.....</i>	68
4.1: <i>Esempio di spettro di impedenza eseguito su una delle celle a combustibile analizzate a $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\lambda_{\text{H}_2} = 1.2$; $\lambda_{\text{Aria}} = 2$, $i=0.2\text{ A cm}^{-2}$.....</i>	73
4.2: <i>Circuito equivalente utilizzato per il fitting.....</i>	76
4.3: <i>Spettri di impedenza della HT5 e della HT6 all'inizio e alla fine del condizionamento.....</i>	77
4.4: <i>Spettro di impedenza della HT5 all'inizio del condizionamento, al termine del condizionamento e al termine della prova in condizioni nominali.....</i>	79
4.5: <i>Andamento di R_{mem}, R_{ct} ed R_{mt} registrate in tutte le EIS effettuate durante il condizionamento e il successivo periodo di funzionamento in condizioni nominali per la HT5.....</i>	80
4.6: <i>Evoluzione di R_{mem}, R_{ct} ed R_{mt} nel tempo per la HT6.....</i>	82
4.7: <i>Picchi di desorbimento dell'idrogeno ottenuti mediante le misure di CV.....</i>	84
4.8: <i>Confronto tra le correnti misurate tramite LSV dopo 2210 ore di funzionamento e 2956 ore di funzionamento cumulato.....</i>	86
4.9: <i>Fitting dei risultati sperimentali.....</i>	91
4.10: <i>Andamento di i_0 e dell'area attiva misurata tramite CV in funzione del tempo operativo cumulato.....</i>	92
4.11: <i>EIS nel punto di funzionamento ad $i = 0.05\text{ A cm}^{-2}$ per le caratterizzazioni 1, 3, 4.....</i>	93
4.12: <i>Andamento di R_{ct} nelle curve di polarizzazione 1, 3 e 4.....</i>	94
4.13: <i>Andamento di R_{ct} nelle curve di polarizzazione 1, 3 e 4 in scala logaritmica.....</i>	95
4.14: <i>Andamento di R_{mt} nelle curve di polarizzazione 1, 3 e 4.....</i>	96

Tabelle

<i>1.1: Permeabilità all'ossigeno e all'idrogeno per PBI puro e PBI impregnato con acido fosforico a 5 moli per unità ripetuta di polimero.....</i>	<i>11</i>
<i>1.2: Valori di degradazione in bibliografia.....</i>	<i>18</i>
<i>2.1: Punti considerati nei singoli blocchi per ogni suddivisione.....</i>	<i>36</i>
<i>3.1: Condizioni analizzate per la HT5.....</i>	<i>42</i>
<i>3.2: Condizioni analizzate per la HT6.....</i>	<i>44</i>
<i>4.1: Valori di R_{mem}, R_{ct} ed R_{mt} all'inizio e alla fine del condizionamento per la HT5 e la HT6.....</i>	<i>78</i>
<i>4.2: Punti utilizzati per caratterizzare la condizione operativa.....</i>	<i>87</i>
<i>4.3: Degrado permanente nelle condizioni $T = 180$ °C, riferimento 1 e riferimento 2.....</i>	<i>88</i>
<i>4.4: i_0 nelle diverse caratterizzazioni.....</i>	<i>92</i>

Ringraziamenti

I miei ringraziamenti vanno al prof. Andrea Casalegno per avermi permesso di partecipare a questo progetto, all'ing. Andrea Baricci per la pazienza con cui ha seguito la parte di implementazione, all'ing. Samuele Galbiati per la chiarezza delle spiegazioni e a tutti loro per il tempo e l'attenzione che mi hanno dedicato.

Un grazie anche al personale del Fuel Cell Lab, per avermi fatto trovare un ambiente piacevole e stimolante in cui lavorare e per tutti i consigli dati nel corso di questo lavoro.

Sommario

Negli ultimi anni la ricerca nel campo delle celle a combustibile polimeriche (PEMFC) si è concentrata sullo sviluppo di elettroliti polimerici in grado di funzionare a temperature superiori a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, perché più adatti per applicazioni di tipo stazionario in assetto cogenerativo. Particolarmente attraente è il polibenzimidazolo (PBI) impregnato con acido fosforico, in grado di funzionare fino a temperature di $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. In questo lavoro si esegue una indagine sperimentale finalizzata alla caratterizzazione del degrado e del condizionamento di due PEMFC a base di PBI impregnato con acido fosforico. La caratterizzazione è condotta sia attraverso una attenta analisi statistica di misure di tensione, resistenza protonica e trasporto di acqua attraverso la membrana nel tempo, sia tramite l'utilizzo di misure di spettroscopia di impedenza (EIS), voltammetria ciclica (CV), voltammetria lineare (LSV) e di curve di polarizzazione. I risultati sono relativi a circa 4000 ore di test in tre diverse condizioni operative e si è potuto verificare che il degrado interessa prevalentemente l'elettrodo.

Parole chiave: *PBI, HT – PEMFC, degrado*

Abstract

In recent years, research on polymer fuel cells (PEMFC) has focused on the development of electrolytes that can work at temperatures above $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, because of their great advantages in stationary micro-cogenerative power plants. Special care has been addressed towards polybenzimidazole (PBI) doped with phosphoric acid, which can operate up to $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. In this work an experimental investigation is performed to characterize degradation and activation of two PBI based fuel cells. The characterization is conducted by means of careful statistical analysis of measurements of voltage, protonic resistance and water flux from anode side during time. Additional data has been collected by means of powerful electrochemical experimental techniques: electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV) and polarization curves. Results come from 4000 hours of tests in three different operating conditions and the characterization process highlights the electrode as the main component interested by degradation.

Keywords: *PBI, HT – PEMFC, degradation*

Introduzione

La tecnologia delle celle a combustibile polimeriche (PEMFC) permette la conversione diretta dell'energia chimica del combustibile in energia elettrica. Per questo motivo, essa è ritenuta molto promettente per applicazioni stazionarie e automobilistiche. Ad oggi, tuttavia, l'uso delle PEMFC in applicazioni stazionarie è limitato dal fatto che esse non possono operare sopra gli $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a pressione ambiente. Questa limitazione è legata all'elettrolita polimerico tipicamente utilizzato, il Nafion[®], che ha buona conducibilità protonica solo se adeguatamente idratato. Il limite sulla temperatura rende difficile l'utilizzo di questa tecnologia in applicazioni cogenerative, poiché pone dei vincoli piuttosto stringenti sulla qualità del combustibile da utilizzare. Di conseguenza, nell'ultimo decennio, è cresciuta l'attenzione verso polimeri in grado di operare a temperature maggiori di $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, e in particolare verso il polibenzimidazolo impregnato di acido fosforico.

Buona parte dei lavori presenti in letteratura su questo tipo di cella a combustibile riguarda la caratterizzazione delle proprietà chimico-fisiche, della conduttività protonica e del funzionamento di questi sistemi. Alcuni lavori si concentrano inoltre sulla determinazione della vita utile e sulla comprensione dei meccanismi di degrado che intervengono su questo tipo di cella a combustibile. Studi di questo tipo richiedono molto tempo per essere realizzati, e il confronto fra i risultati ottenuti può risultare difficoltoso a causa della natura non deterministica dei processi di degradazione. Benché numerosi lavori siano presenti in letteratura per lo studio della degradazione in PEMFC convenzionali, pochi lavori si sono concentrati su HT-PEMFC, soprattutto a causa del recente sviluppo di questa tecnologia. Questo accade nonostante molti fenomeni di degradazione siano accelerati al crescere della temperatura: lo studio del degrado delle HT-PEMFC è quindi estremamente importante al fine di determinarne la durata e di identificare condizioni di funzionamento che massimizzino la vita utile. Il presente lavoro sperimentale e interpretativo ha l'obiettivo di caratterizzare il degrado in diverse condizioni stazionarie su celle a combustibile a base di polibenzimidazolo impregnato con acido fosforico. È inoltre possibile effettuare un'analisi del condizionamento delle HT-PEMFC, ovvero del periodo all'inizio del funzionamento, durante il quale si assiste ad un progressivo aumento della tensione nel tempo. La campagna sperimentale è stata condotta utilizzando sia misure continue di tensione, resistenza protonica, flussi, temperature e pressioni nel tempo, sia utilizzando tecniche di spettroscopia di impedenza (EIS), voltammetria

ciclica (CV), voltammetria lineare (LSV) e misure delle curve di polarizzazione. Per la caratterizzazione del degrado a partire dalle misure continue è stato ideato e implementato un metodo apposito, essendo questo un argomento poco trattato in letteratura.

Il lavoro è così articolato:

Capitolo 1: Introduzione alla tecnologia delle celle a combustibile a base di polibenzimidazolo impregnato con acido fosforico e presentazione dei principali meccanismi di degrado che riguardano questo tipo di cella a combustibile;

Capitolo 2: descrizione dell'impianto sperimentale e del metodo ideato per analizzare i dati acquisiti in continuo;

Capitolo 3: presentazione dei risultati ottenuti dall'analisi delle misure continue nel tempo di tensione, resistenza protonica e dal calcolo della portata di acqua uscente dall'anodo;

Capitolo 4: comprensione delle cause del degrado tramite l'utilizzo di misure di EIS, CV, LSV e delle curve di polarizzazione.

1

Celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura e meccanismi di degrado

In questo capitolo viene introdotta la tecnologia delle celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura, con particolare attenzione alle celle a combustibile a base di polibenzimidazolo impregnato con acido fosforico, di cui si illustrano le caratteristiche. In seguito, vengono presentati i principali meccanismi di degrado che riguardano questo tipo di cella a combustibile e lo stato dell'arte nello studio di questo fenomeno.

1.1 Introduzione alla tecnologia delle celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura

La tecnologia delle celle a combustibile polimeriche (PEMFC) permette la conversione diretta dell'energia chimica del combustibile (idrogeno) in energia elettrica. Essa è stata ed è attualmente ritenuta molto promettente in sostituzione del motore a combustione interna nel settore del trasporto su ruota. Le celle a combustibile polimeriche, infatti, coniugano i vantaggi di elevata densità di potenza, elevata efficienza ed emissioni inquinanti virtualmente nulle con rapidi tempi di avvio e di risposta a variazioni di carico. Tuttavia, numerose problematiche tecniche ed economiche hanno limitato notevolmente lo sviluppo di autovetture a PEMFC: la scarsa disponibilità di idrogeno, i problemi di gestione dell'acqua prodotta e gli elevati costi della cella a combustibile e del suo sistema di gestione. In seguito all'evidenziarsi di questi problemi, si è quindi spostata l'attenzione verso l'impiego di PEMFC in sistemi cogenerativi di piccola taglia (da 1 fino a 100 kW), dove i vantaggi elencati sopra risultano altrettanto interessanti, e il problema della disponibilità dell'idrogeno può essere parzialmente risolto attraverso l'impiego di una unità di *reforming* del combustibile (tipicamente metano). Tuttavia, questi sistemi, che permettono la produzione combinata di calore e elettricità ad alta efficienza e con piccola produzione di inquinanti, soffrono di due importanti limitazioni, entrambe legate alla bassa temperatura operativa. La prima è la ridotta tolleranza del catalizzatore alla presenza di monossido di carbonio nel combustibile, non oltre le 50 ppm. Il monossido di carbonio è inevitabilmente presente nel gas di sintesi in quantità superiori, e il suo contenuto può essere abbassato introducendo nell'impianto, in aggiunta al sistema di *reforming*, un reattore di ossidazione preferenziale o di metanazione: in questo modo, però, si assiste ad un aumento di costi e ad una penalizzazione del rendimento di conversione. La seconda limitazione, più evidente, è che la potenza termica di cogenerazione è disponibile a bassa temperatura (circa 60 °C), e risulta quindi di scarsa utilità nella maggior parte delle applicazioni. La limitazione sulle temperature operative è legata principalmente all'elettrolita polimerico comunemente utilizzato nelle PEMFC: il Nafion[®]. Esso infatti è dotato di un'ottima stabilità termica e chimica, buone proprietà meccaniche e bassa permeabilità ai gas reagenti, ma presenta un'elevata conduttività protonica solo in condizioni ben idratate. La corretta idratazione è tuttavia possibile solo se i gas reagenti vengono fortemente umidificati prima di entrare nella PEMFC (ossia se possiedono elevata umidità relativa). Si comprende quindi che il Nafion[®] non può operare (a

pressione ambiente) a temperature superiori ai $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, altrimenti si avrebbe deidratazione del polimero e conseguentemente assenza di conduttività protonica. Per poter raggiungere temperature operative maggiori è quindi necessario sostituire il Nafion[®] con un altro elettrolita polimerico. Nell'ultimo decennio è quindi cresciuta l'attenzione verso polimeri in grado di operare a temperature maggiori di $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (da cui deriva l'acronimo di HT-PEMFC, *High Temperature PEMFC*), per cui gli svantaggi citati sopra possono essere mitigati [1]. Tra i polimeri proposti il più studiato è il polibenzimidazolo impregnato di acido fosforico, in grado di operare fino a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e le cui caratteristiche verranno brevemente riassunte nel presente capitolo. Qui di seguito si discutono i vantaggi che caratterizzano la tecnologia HT - PEMFC rispetto alle PEMFC tradizionali.

1. **Gestione dell'acqua.** Come accennato sopra, per mantenere la conduttività protonica delle membrane tradizionali a livelli accettabili è necessario umidificare i reagenti. Con una eccessiva umidificazione, però, parte dell'acqua può condensare nella struttura porosa degli elettrodi, allagandoli e ostacolando il passaggio dei reagenti. E' quindi necessaria un' adeguata gestione dell'acqua, ottenibile a spese di una maggiore complicazione dell'impianto e di un aumento dei suoi costi fissi e di gestione. Con l'utilizzo di elettroliti polimerici di natura diversa, in grado di operare ad alta temperatura (ad esempio il sopra citato polibenzimidazolo), invece, a pressione ambiente tutta l'acqua presente è in fase vapore e non si hanno più fenomeni di condensazione all'interno dell'elettrodo. La gestione dell'acqua risulta quindi molto più semplice, con una conseguente riduzione dei costi d'impianto.
2. **Avvelenamento da CO.** Nelle PEMFC si utilizza un catalizzatore a base di platino, che è molto sensibile all'avvelenamento da CO. Il monossido di carbonio presente nel combustibile infatti si adsorbe sulle particelle di catalizzatore provocandone una diminuzione della superficie utile. L'adsorbimento è un fenomeno esotermico e quindi sfavorito alle alte temperature. Dato che l'entalpia di adsorbimento dell'idrogeno è minore di quella del monossido di carbonio, all'aumentare della temperatura l'avvelenamento del catalizzatore è attenuato, mentre l'adsorbimento di idrogeno sul catalizzatore subisce solo una piccola diminuzione. Il sistema è quindi in grado di tollerare contenuti di CO maggiori di 10 ppm . Ad esempio, a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ il monossido di carbonio può

essere tollerato in concentrazioni fino al 3 %. Il combustibile può quindi essere preparato con un processo meno complesso e costoso.

- 3. Utilizzo del calore di scarto.** Nelle PEMFC operanti a 80 °C, il 50 – 60 % del potere calorifico del combustibile viene convertito in energia termica. Per evitare il surriscaldamento dello *stack* è pertanto necessario un sistema di raffreddamento che, oltre ad essere particolarmente critico a causa della scarsa differenza di temperatura rispetto all'ambiente, recupera calore di scarso valore termodinamico e quindi poco utilizzabile. Con l'innalzamento della temperatura dello *stack* a 150 – 200 °C invece, il calore prodotto, oltre ad essere più facilmente asportabile, può essere utilizzato per altre applicazioni.

Nel resto del capitolo si discuterà in modo dettagliato delle caratteristiche delle celle a combustibile polimeriche a base di polibenzimidazolo dopato con acido fosforico.

1.2 Celle a base di polibenzimidazolo con aggiunta di acido fosforico

I polimeri dotati di siti basici reagiscono con acidi forti, formando con essi legami chimici covalenti, attraverso una reazione nota in chimica come reazione acido base (in inglese *acid base complexation*). Polimeri così costituiti possono essere in grado di condurre protoni attraverso meccanismi che non necessariamente richiedono idratazione della membrana (cf. par. 1.2.2). Il polibenzimidazolo appartiene a questa categoria e di seguito ne verranno descritte le proprietà di interesse per la tecnologia delle HT-PEMFC.

1.2.1 Caratteristiche del polibenzimidazolo

Con il termine “polibenzimidazolo” si intende, in senso più generale, una famiglia di polimeri aromatici eterociclici, costituiti da una o più unità di benzimidazolo (figura 1.1 (a)). In senso più specifico, il termine “polibenzimidazolo” indica il poli(2,2' – m – (fenilene) – 5,5' – bibenzimidazole), noto anche come meta – PBI o m - PBI o PBI (figura 1.1 b): nel seguito si utilizzeranno i termini “polibenzimidazolo” e “PBI” secondo quest'ultima accezione. Ogni unità del polibenzimidazolo è costituita da tre anelli benzenici, che conferiscono al polimero una notevole stabilità termica (temperatura di transizione vetrosa $T_g = 425 - 436$ °C) e grande resistenza meccanica, grazie anche al legame che si

crea tra i siti N e $N-H$ di due catene adiacenti. Il PBI, essendo amorfo e termoplastico, ha buona stabilità chimica e presenta eccellenti proprietà in forma di fibre [2].

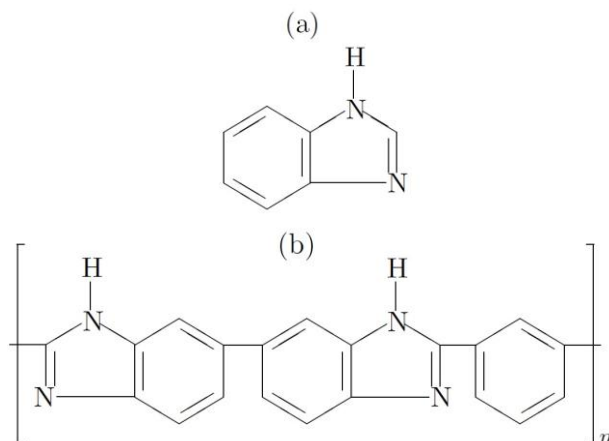
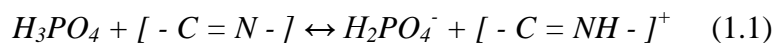


Fig. 1.1: Unità di benzimidazolo (a) e polibenzimidazolo (b).

Il polibenzimidazolo è idrofilo e ha un'alta affinità per l'acqua. Infatti, quando è immerso in acqua distillata o è esposto a un'atmosfera umida, esso è in grado di assorbire più del 19 % in peso di acqua, cioè circa 3,2 molecole di acqua per ogni unità di PBI [3]. E' probabile che questo comportamento sia causato dalla formazione di legami a idrogeno tra acqua e siti N e $N-H$.

Il PBI puro non è conduttivo, quindi il movimento di protoni può avvenire solo quando il polibenzimidazolo viene impregnato con un acido anfotero, cioè in grado di comportarsi sia come accettore che come donatore di protoni. L'acido più utilizzato a questo scopo è l'acido fosforico (PA o H_3PO_4), anche perché presenta buona stabilità termica alle alte temperature: esso infatti si decompone a 158 °C. Per caratterizzare la quantità di acido fosforico assorbita dal polimero si ricorre ad un parametro noto come livello di *acid-doping* e che corrisponde al numero di molecole di H_3PO_4 assorbite dal polimero per unità di PBI. I siti N del polimero vengono occupati dall'acido secondo la reazione:



L'acido che si lega in questo modo al polimero prende il nome di *bonded acid*. Per ogni unità di PBI possono quindi legarsi secondo la (1.1) al massimo due molecole di acido fosforico, poiché sono presenti solo due

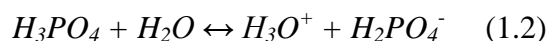
siti N . Il livello di *acid doping*, però, può essere superiore a due perché il polimero è in grado di assorbire, con legami più deboli, altro acido fosforico, detto acido libero (*free acid*).

Esistono due modi di produrre membrane a base di PBI impregnate con acido fosforico, e a seconda del processo scelto si avrà un diverso livello di *acid doping*. Un metodo di produzione consiste nell'immergere un film di PBI in una soluzione acida: la quantità di acido assorbita dal polimero dipende da temperatura e concentrazione della soluzione e da tempo di immersione [4], e il *doping level* si mantiene comunque sempre inferiore a 20. Un altro metodo consiste invece nel produrre la membrana direttamente a partire da una soluzione contenente acido fosforico (*casting diretto*): in questo caso si possono ottenere livelli di *acid doping* anche superiori a 70 [5].

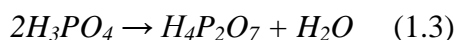
Si è osservato [3] che quando il PBI viene dopato con acido fosforico, la capacità del polimero di assorbire acqua (*water uptake*), definita come il numero di molecole di acqua assorbite per unità di PBI, cambia. Questo accade perché i siti N del polimero vengono occupati dall'acido secondo la (1.1).

1.2.2 Conduttività protonica e proprietà meccaniche del PBI impregnato con acido fosforico

Per ottenere una buona conduttività protonica il PBI deve essere impregnato con acido fosforico. Solo in questo modo, infatti, i protoni possono migrare lungo catene di legami a idrogeno con una continua formazione e rottura di legami covalenti (*proton hopping*), con un meccanismo chiamato Grotthuss. In questo meccanismo il trasporto di protoni non è veicolato da molecole di acqua, come avviene invece per il Nafion[®]. La conduttività protonica delle membrane PBI è quindi assicurata unicamente dall'acido presente, e l'idratazione della membrana non è necessaria. Nonostante ciò, il **contenuto di acqua** influenza l'equilibrio dell'acido fosforico e quindi, indirettamente, anche la conduttività protonica. L'aggiunta di acqua in soluzioni contenenti più del 45 % di acido fosforico, infatti, comporta una maggiore dissociazione dell'acido, e la formazione di anioni $H_2PO_4^-$, lungo cui avviene il trasporto di protoni nella membrana:



Ad alte temperature e bassa umidità relativa, invece, l'acido ortofosforico (H_3PO_4) tende a deidratarsi in favore della forma pirofosforica secondo la reazione:



Quest'ultima condizione si verifica difficilmente durante il funzionamento di una HT - PEMFC, in cui il quantitativo di acqua necessario a garantire una buona conduttività protonica è sempre presente all'interno dell'elettrolita. L' acqua infatti è prodotta dalla reazione elettrochimica e si muove all'interno della membrana unicamente per diffusione (cf. par. 1.2.4). Per membrane PBI dopate con acido fosforico, quindi, l'acqua favorisce la conduttività protonica, ma non partecipa direttamente al movimento di protoni: in questo tipo di membrane, infatti, il coefficiente di *drag* elettro - osmotico, definito come il numero di molecole di acqua che si muovono con ogni protone in assenza di un gradiente di concentrazione, è pari a zero [2]. L'umidificazione dei reagenti non è quindi necessaria a garantire una buona conduttività protonica della membrana.

La presenza di un meccanismo Grotthuss per il movimento di protoni è confermato dall'andamento tipo Arrhenius della conduttività con la **temperatura**. Si è infatti osservato [6] che la conduttività σ del PBI segue la legge esponenziale descritta dalla 1.4:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_{att,\sigma}}{RT}\right) = \frac{A_\sigma}{T} \exp\left(\frac{-E_{att,\sigma}}{RT}\right) \quad (1.4)$$

Dove σ_0 e A_σ sono i termini pre - esponenziali ed $E_{att, \sigma}$ è l'energia di attivazione (circa $8 - 11 \text{ kJ mol}^{-1}$).

La conduttività protonica del PBI impregnato di acido fosforico dipende anche dal livello di **acid doping**. In particolare, è emerso che il contributo alla conduttività protonica è fornito dall'acido libero è notevole, poiché comporta un aumento della concentrazione delle molecole coinvolte nel trasporto dei protoni [7]. Si è infatti osservato [3] che per un livello di acid doping pari a 2, la conduttività della membrana è di $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 200°C , mentre per un livello di acid doping pari a 5.6 la conduttività a 200° è di $6.8 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Questi livelli di conducibilità sono vicini a quelli del Nafion[®] a 80°C in condizioni di buona idratazione, che sono circa pari a 0.1 S cm^{-1} [8].

1.2.3 Proprietà meccaniche

L'aggiunta di acido fosforico in quantità elevate, pur migliorando la conduttività protonica della membrana, comporta però un peggioramento delle sue proprietà meccaniche: mentre il PBI puro, composto da catene piuttosto compatte e collegate tra loro con legami a idrogeno tra i siti = N - ed - NH -, ha un carico a rottura di 150 MPa a 125°C e di 130 MPa a 180°C , il PBI con livelli di acid doping compresi tra 5.5 e 6.7 ha un

carico di rottura pari a 12 MPa . Si suppone che la forte riduzione del carico di rottura sia legata al fatto che l'acido si inserisce tra due catene di polimero adiacenti, diminuendone la coesione. Per conciliare i vantaggi legati ad un alto contenuto di acido con le esigenze di resistenza meccanica della membrana, il livello ottimo di *acid doping* per membrane impregnate tramite immersione del film di polimero nell'acido fosforico risulta essere circa pari a 5 mol di H_3PO_4 per unità di PBI [3]. Nel caso di membrane ottenute tramite *casting* diretto, come quelle considerate in questo lavoro, si possono invece raggiungere livelli di *acid doping* molto superiori (circa 70 [5]) senza compromettere eccessivamente le proprietà meccaniche della membrana.

1.2.4 Trasporto di acqua all'interno della membrana

Dato che il trasporto dei protoni all'interno della membrana avviene con un meccanismo tipo Grotthuss, il **trascinamento elettrosmotico** (*electrosmotic drag*) di acqua all'interno della membrana è praticamente nullo [6] [9]. Gli unici meccanismi con cui l'acqua può attraversare la membrana sono quindi permeazione e diffusione. Nel meccanismo di **permeazione**, il trasporto di acqua, in assenza di gradienti di concentrazione, avviene a causa di una differenza di pressione tra anodo e catodo. In letteratura il contributo di questo meccanismo al trasporto di acqua nelle PEMFC è ritenuto di diversi ordini di grandezza inferiore rispetto al contributo diffusivo [1], e viene generalmente trascurato. Si può quindi affermare che l'acqua può attraversare la membrana solo a causa di un gradiente di concentrazione tra catodo e anodo, cioè con un meccanismo **diffusivo**. La diffusività dell'acqua in membrane di PBI impregnate con acido fosforico è nell'ordine di $10^{-14} \text{ cm}^3_{\text{STD}} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ [9] e, pur essendo molto elevata, è inferiore a quella del Nafion[®] (pari a $10^{-12} \text{ cm}^3_{\text{STD}} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$).

1.2.5 Permeabilità ai gas

Nella tabella 1.1 sono riportati valori di permeabilità ai gas misurati da Bjerrum et al. [10]. Si nota che la permeabilità ai gas del PBI puro è molto bassa, presumibilmente perché esso ha una struttura molto compatta. La presenza dell'acido fra le catene del polimero fa però aumentare drasticamente la permeabilità della membrana, sebbene il valore di permeabilità sia ancora limitato. Una maggiore permeabilità comporta l'attraversamento della membrana da parte dell'ossigeno da catodo ad anodo o da parte dell'idrogeno da anodo a catodo e conseguentemente uno spreco di combustibile che viene consumato per combustione diretta senza produrre effetto utile. Questo fenomeno è noto in letteratura come *crossover*.

	80 °C		120 °C		180 °C	
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
PBI	1.6	0.05	3.0	0.06	4.3	0.1
PA - PBI	120	30	250	70	380	90

Tab. 1.1: Permeabilità all'ossigeno e all'idrogeno per PBI puro e PBI impregnato con acido fosforico a 5 moli per unità ripetuta di polimero. La permeabilità è espressa in $10^{17} \text{ mol cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

1.3 Vita utile e degrado

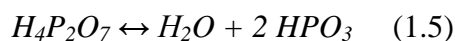
La **vita utile** di un sistema è intesa come il periodo di tempo di funzionamento durante il quale la variazione delle prestazioni del sistema è contenuta. Con il termine "**degrado**", invece, si indica la riduzione delle prestazioni di un dato sistema nel tempo. Affinchè il sistema sia affidabile, è necessario contenerne il degrado: è quindi importante comprendere quali meccanismi causano il degrado per poter intervenire su di essi.

Dato che nei sistemi basati su PEMFC il degrado riguarda più componenti, nei paragrafi successivi si distingueranno i meccanismi di degrado in base al componente in cui si verificano: membrana (par. 1.3.1), elettrodi (par. 1.3.2) e piatti bipolari (par. 1.3.3).

1.3.1 Meccanismi di degrado della membrana

La membrana ha il compito di condurre i protoni dall'anodo al catodo, di separare i gas reagenti e di fare da isolante elettrico tra gli elettrodi. La stabilità della membrana deve essere considerata sia da un punto di vista termico che da un punto di vista chimico.

Dato che la membrana opera ad alte temperature, è necessario che essa presenti una buona **stabilità termica**: come evidenziato in precedenza, il polibenzimidazolo ha una ottima stabilità termica, quindi il vero limite è dato dall'acido fosforico, che, sopra i 200 °C, tende a deidratarsi secondo la reazione (1.3) e la conseguente (1.5):



A causa della deidratazione la membrana si asciuga: in questo stato, essa può rompersi più facilmente. Inoltre, a temperature superiori a 190 °C, l'acido fosforico ha una pressione di vapore abbastanza alta e tende ad evaporare (*PA loss*), con una conseguente riduzione di conduttività protonica della membrana. Per tutti questi motivi, le temperature operative delle HT - PEMFC a base di PBI impregnato di acido fosforico devono essere sempre inferiori a 190 °C. Al di sotto di questa

temperatura, infatti, i meccanismi elencati sopra hanno un peso praticamente trascurabile nel degrado della membrana. Maggiormente problematica è invece la **stabilità chimica**: si ritiene che i radicali $\cdot OH$ e $\cdot OOH$, provenienti dalla decomposizione dell' H_2O_2 , attacchino gli atomi di idrogeno all'interno del polimero, portando alla sua completa corrosione. La stabilità chimica si può determinare sperimentalmente attraverso una procedura di degrado accelerato nota come *Fenton test*. Questo test consiste nell'immergere la membrana in una soluzione costituita da H_2O_2 e sali di ferro, che reagiscono formando radicali $\cdot OH$, $\cdot OOH$ e ioni del ferro. La resistenza del PBI in questo test è limitata rispetto a quella del Nafion[®]. Dato però che le condizioni di test sono esasperate rispetto alle reali condizioni di funzionamento della cella a combustibile, il *Fenton test* può essere considerato solo come un indicatore della minore stabilità chimica del PBI rispetto a quella del Nafion[®], ma non del degrado chimico a cui sarà soggetta la membrana in condizioni di funzionamento reali. Attualmente non esistono però altri test che permettano di caratterizzare la stabilità chimica del PBI impregnato di acido fosforico in condizioni di funzionamento simili a quelle reali.

La **perdita di acido fosforico**, oltre che per evaporazione, può avvenire anche attraverso altri meccanismi: diffusione, trasporto capillare, compressione della membrana, lavaggio da parte dell'acqua condensata nelle fasi di spegnimento e avviamento (*acid leaching*). Quest'ultima situazione è la più critica, ma nelle applicazioni stazionarie si verifica raramente. Il contributo della perdita di acido al degrado complessivo attualmente è oggetto di discussione.

Il degrado della membrana si manifesta attraverso una diminuzione della sua conducibilità protonica, o con l'aumento del *crossover*. La diminuzione di conducibilità protonica è legata alla perdita di acido fosforico, che avviene principalmente al catodo. Questa perdita contribuisce anche ad aumentare il *crossover*, perchè la resistenza alla diffusione dei gas all'interno della membrana diminuisce al ridursi del contenuto di acido [11]. L'aumento del *crossover* è correlato anche ai cambiamenti che la struttura della membrana subisce quando questa è attaccata dai radicali o si asciuga eccessivamente. In questi casi, nella membrana si formano dei micro fori o delle micro fratture attraverso cui i gas passano più facilmente. Si è infatti osservato [12] che tra l'inizio e la fine di un test di 780 ore a 160 °C la densità di corrente legata al crossover è aumentata di 14 volte rispetto al valore iniziale, arrivando a 4.5 mA cm^{-2} al termine del test.

1.3.2 Meccanismi di degrado degli elettrodi e dei gas diffusion layer

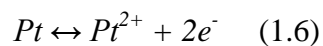
Nelle PEMFC, oltre alla membrana, si possono distinguere

principalmente due componenti, entrambi costituiti da più fasi: lo strato catalitico (*catalyst layer*) e il *gas diffusion layer* (GDL). Lo strato catalitico è il luogo in cui avviene la reazione elettrochimica, pertanto deve essere caratterizzato da: elevata superficie attiva, elevata porosità per garantire l'accesso al catalizzatore da parte dei gas reagenti, e buona conduttività elettrica e protonica, per garantire la presenza di elettroni e protoni. Le reazioni elettrochimiche al catodo e all'anodo richiedono la presenza di tutte e quattro le caratteristiche sopra elencate: in assenza o carenza di una di esse, infatti, le prestazioni della cella a combustibile sarebbero compromesse. Per questi motivi, l'elettrodo è composto da un supporto in carbonio ad elevata micro-porosità e area superficiale, in cui sono disperse particelle di platino. La coesione di questa struttura carboniosa è garantita dall'aggiunta di un polimero che agisce come legante. La conducibilità protonica dell'elettrodo è assicurata dalla presenza di acido fosforico che può provenire dalla membrana o essere aggiunto direttamente nell'elettrodo.

Il GDL ha lo scopo di garantire un buon contatto elettrico tra elettrodo e piatto bipolare e garantire una omogenea diffusione dei reagenti. Esso può avere diverse configurazioni e consiste generalmente in un tessuto o foglio di carbonio macroporoso.

Alla base del degrado degli elettrodi e del GDL ci sono diversi meccanismi, correlati alle varie fasi presenti:

1. **Agglomerazione delle particelle di platino.** Il platino è presente negli elettrodi sotto forma di particelle con un diametro equivalente dell'ordine di pochi nanometri. La superficie attiva del platino distribuito negli elettrodi della cella a combustibile a inizio vita è massima. Essa tuttavia decresce nel tempo, con un effetto negativo per la reazione elettrochimica, principalmente a causa di due fenomeni: la dissoluzione delle particelle di catalizzatore e la loro successiva agglomerazione. Termodinamicamente, la reazione di dissoluzione del platino in un acido è descritta dalla (1.6):



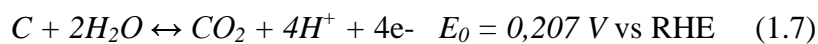
Questa reazione è influenzata dai valori di potenziale elettrico a cui si trova il platino: a potenziali elevati la dissoluzione avviene più velocemente e raggiunge un massimo in corrispondenza di 1.15 V [8]. Il meccanismo di dissoluzione del platino è piuttosto complesso, e un suo approfondimento esula dai fini di questo lavoro: si rimanda quindi al lavoro di de Bruijn [8] per una spiegazione più dettagliata del meccanismo di dissoluzione del

platino, completa di alcune ipotesi interpretative.

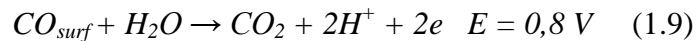
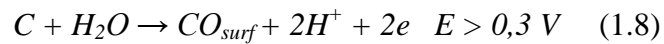
Una volta che il platino si è dissolto, può migrare verso l'anodo sia per diffusione che a causa del campo elettrico, oppure può ridepositarsi su particelle di dimensioni maggiori, che si dissolvono più difficilmente. La crescita di particelle metalliche su un supporto avviene generalmente attraverso due meccanismi: *coalescenza*, causata da collisioni casuali di particelle, o processo di *Ostwald*, per cui gli atomi migrano dai cristalli più piccoli a quelli più grandi, al fine di minimizzare l'energia libera di Gibbs [8]. In letteratura ci sono opinioni contrastanti su quale sia il meccanismo prevalente: alcuni infatti sostengono che prevale il meccanismo di coalescenza [13], altri invece sostengono che il meccanismo prevalente è quello di *Ostwald* [11].

In entrambi i casi, l'aumento di dimensioni delle particelle è accelerato a potenziali elevati e ad alte umidità relative, oltre che da condizioni di funzionamento cicliche, che favoriscono la dissoluzione del platino [8]. L'aumento di dimensioni delle particelle di platino è inoltre correlato con la corrosione del supporto carbonioso.

2. **Ossidazione del carbonio.** Un altro meccanismo di degradazione dell'elettrodo, noto come *carbon corrosion*, è l'ossidazione per via elettrochimica del supporto carbonioso dell'elettrodo. Questo fenomeno è dannoso perchè, oltre a favorire il meccanismo di dissoluzione e rideposizione del platino, comporta la riduzione della superficie di catalizzatore su cui può avvenire la reazione elettrochimica: a causa della corrosione, infatti, si ha un indebolimento strutturale. Di conseguenza, alcune parti dell'elettrodo, che è soggetto a compressione, collassano determinando un cambiamento della morfologia dell'elettrodo per cui le particelle di catalizzatore possono trovarsi in punti non più raggiungibili da parte dei reagenti. Si ritiene che la *carbon corrosion* sia di natura elettrochimica [8] [14]. Dalla termodinamica, il carbonio si può ossidare per via elettrochimica secondo la reazione:



Questa reazione è però cineticamente sfavorita, per cui il processo di ossidazione del carbonio avviene per via catalitica in due stadi: formazione di ossidi superficiali (reazione 1.8) e loro successiva ossidazione a CO_2 grazie alla presenza di platino (reazione 1.9) che fa da catalizzatore [8]:



Questo tipo di comportamento è stato dedotto dal fatto che la *carbon corrosion* non si verifica in assenza di platino fino a potenziali superiori a 1.1 V, mentre invece in presenza di platino essa può avvenire a potenziali di 0.55-0.6 V. Si è inoltre osservato [14] che al crescere della temperatura e del contenuto di platino, e al diminuire delle dimensioni delle particelle di platino, la quantità di carbonio del supporto consumata aumenta, indicando la correttezza della teoria sopra esposta. In genere la *carbon corrosion* è concentrata soprattutto al catodo, dove si raggiungono i potenziali più alti. Infatti, quando l'anodo è attraversato da fronti di idrogeno/aria e nel catodo è presente aria, il potenziale può salire a valori di 1.5 V attorno al fronte idrogeno/aria, provocando una specie di corto circuito interno all' insieme di membrana ed elettrodi (*Membrane Electrode Assembly*, MEA) [5]. A questi potenziali elettrici la corrosione del carbonio viene particolarmente accelerata: lo strato catalitico del catodo diventa così più idrofilo, si assottiglia e ha una diminuzione di volume vuoto, arrivando, nelle condizioni peggiori, a perdere integrità strutturale.

3. **Degrado del legante.** Il legante è utilizzato per assicurare la coesione degli elettrodi. Nelle HT-PEMFC in genere si usa come legante lo stesso polimero utilizzato per la membrana, che quindi è soggetto agli stessi meccanismi di degrado già esposti [8]. E' comunque probabile che per celle PBI impregnate con acido fosforico il degrado del legante non sia molto importante nel determinare il degrado degli elettrodi, dal momento che l'accesso dei protoni ai siti catalitici è garantito soprattutto dalla presenza di acido fosforico.
4. **Degrado del GDL.** Il GDL è uno strato macroporoso costituito da fibre di carbonio, reso idrofobico tramite l'aggiunta controllata di Teflon, e il suo compito è quello di far diffondere in modo uniforme i reagenti sulla superficie degli elettrodi. Il degrado del GDL si manifesta con un cambiamento delle sue proprietà idrofile: dato però che nelle HT - PEMFC non è presente acqua liquida, una variazione di queste proprietà non comporta grosse variazioni nella diffusione dei reagenti verso

gli elettrodi. Il GDL non è quindi un componente critico nel determinare il degrado delle HT - PEMFC.

Oltre ai meccanismi di degrado già descritti, durante il funzionamento si può assistere ad una **delaminazione** degli strati che compongono la MEA. Questo fenomeno accade a causa delle diverse variazioni di volume a cui sono soggetti i materiali che costituiscono la MEA al variare della temperatura e dell'umidità. Nel caso di HT-PEMFC impregnate di H_3PO_4 liquido, questo problema non sembra essere rilevante ai fini della conduttività protonica, poiché l'acido riempie gli eventuali vuoti garantendo il contatto protonico tra elettrodo e membrana, ma può rientrare fra le cause che determinano il degrado della cella a combustibile [15].

1.3.3 Meccanismo di degrado dei piatti bipolari

I piatti bipolari separano due celle adiacenti: essi devono essere conduttori di corrente, separare i gas e contenere i flussi dei reagenti. Nelle celle PBI si è osservato [16] che, quando i piatti bipolari non sono costituiti da materiali molto stabili, l'acido fosforico può corroderli. Una volta che la corrosione si è innescata, la porosità e le proprietà idrofile dei piatti bipolari aumentano e si ha così un fenomeno di degrado che si autoesalta. Se invece il materiale utilizzato per realizzare i piatti bipolari è intrinsecamente poco poroso e stabile ad alta temperatura, questo fenomeno può essere ridotto in larga misura, e non influenza la riduzione delle prestazioni. Anche in questo caso, però, la presenza di difetti superficiali sui piatti bipolari all'inizio del funzionamento può creare un ambiente elettrochimicamente favorevole all'innesco della corrosione.

1.4 Caratterizzazione sperimentale del degrado: stato dell'arte per le HT-PEMFC

La degradazione è definita come una descrizione quantitativa del degrado ed è intesa come la caduta di tensione che si verifica in ogni ora (o ciclo di funzionamento) della cella, espressa in $\mu V h^{-1}$ (o in $\mu V ciclo^{-1}$). In altre parole, la degradazione è un valore con cui è possibile quantificare la velocità a cui avviene un certo meccanismo di degrado. L'obiettivo delle prove sperimentali volte a caratterizzare il degrado, quindi, consiste principalmente nel capire quale componente degrada e con quale meccanismo: si fornisce poi un valore di degradazione per quantificare il fenomeno osservato. Le tecniche oggi utilizzate per capire quali meccanismi intervengono nel degrado sono in genere basate su misure discontinue e a volte distruttive. Le tecniche più usate sono: spettroscopia

di impedenza (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS), voltammetria ciclica (*Cyclic Voltammetry*, CV) e voltammetria lineare (*Linear Sweep Voltammetry*, LSV) e misure delle curve di polarizzazione. Alcuni autori [11] [13] [15] poi osservano la morfologia della cella a combustibile in diversi momenti del test tramite microscopio elettronico a scansione (*Scanning Electron Microscope*, SEM) o microscopio elettronico a trasmissione (*Transmission Electron Microscopy*, TEM). In alcuni casi vengono inoltre effettuate misure della quantità di acido fosforico contenuto nei reflui in diversi momenti del funzionamento [17]. Nonostante siano possibili tutte queste misure, la caratterizzazione del degrado è piuttosto difficoltosa, sia perchè i meccanismi di degrado presentati ai paragrafi precedenti intervengono in misura differente a seconda della condizione operativa, sia perchè, una volta fissata la condizione operativa, questi meccanismi agiscono in modo non lineare nel tempo. Il degrado osservato è quindi strettamente correlato alla storia della cella a combustibile analizzata e all'istante in cui viene fatta l'osservazione: a seconda delle condizioni operative studiate in precedenza, infatti, si avrà l'azione di uno o più meccanismi di degrado sovrapposti in proporzioni diverse. Inoltre, i meccanismi di degrado appaiono più o meno esaltati a seconda che si operi in condizioni stazionarie o non stazionarie.

Per questi motivi, le procedure di caratterizzazione del degrado proposte in letteratura sono le più svariate, e sono state ideate sia per simulare condizioni di funzionamento stazionario, sia per simulare funzionamenti di tipo ciclico. In questo lavoro verranno trattati test stazionari, ma per completezza nel seguito (par. 1.4.2) si riporterà una breve trattazione dei risultati presenti in letteratura per condizioni di funzionamento cicliche.

1.4.1 Test stazionari

I test stazionari consistono nel far funzionare la cella in condizioni fisse di temperatura, tensione, densità di corrente e stechiometrie. Queste prove in genere richiedono molto tempo (migliaia di ore), poiché il degrado è un processo molto lento e non deterministico. Alcuni test proseguono fino alla distruzione della cella, altri invece vengono fermati quando le prestazioni peggiorano del 10 % rispetto alle prestazioni massime [11]. I test stazionari presenti in letteratura consentono principalmente di confrontare il degrado a diverse temperature: le condizioni di corrente e stechiometria, invece, sono praticamente identiche in quasi tutti i test riportati. Di solito viene provata una sola condizione per cella: nella tabella 1.2, oltre ai valori di temperatura e stechiometria a cui sono state effettuate le prove, sono riportati i valori di degradazione ottenuti nei test stazionari presenti in letteratura.

<i>Temperatura,</i> <i>°C</i>	<i>Degradazione,</i> <i>$\mu\text{V h}^{-1}$</i>	<i>Note</i>	<i>Riferimento</i> <i>bibliografico</i>
80	45	$\lambda_{\text{H}_2} = 1.2;$ $\lambda_{\text{Aria}} = 2$	<i>Benicewicz et al.</i> [17]
120	6.3		
160	4.9		
190	60		
150	3.6	$\lambda_{\text{H}_2} = 3.7;$ $\lambda_{\text{Aria}} = 3.7$	<i>Hori et al. [11]</i>
150	150	<i>Ossidante =</i> <i>ossigeno puro;</i> *	<i>Zhang et al. [15]</i>
160	5	$\lambda_{\text{H}_2} = 1.2;$ $\lambda_{\text{Aria}} = 2$	<i>Schmidt et al. [5]</i>
160	25	$\lambda_{\text{H}_2} = 1.3;$ $\lambda_{\text{Aria}} = 1.8$	<i>Modestov et al.</i> [12]

*Tab. 1.2: Valori di degradazione in bibliografia. La densità di corrente è pari a 0.2 A cm^{-2} per tutte le prove riportate tranne che per la prova contrassegnata con *, in cui la densità di corrente è pari a 0.64 A cm^{-2} . In tutti i casi i reagenti non sono umidificati.*

Per tutte le prove mostrate in tabella 1.2, indipendentemente dal valore di degradazione ottenuto, gli autori indicano tra i principali meccanismi di degrado la dissoluzione e successiva agglomerazione delle particelle di platino al catodo. Alcuni autori [11] hanno inoltre osservato che, durante tutto il periodo di funzionamento della cella a combustibile c'è una graduale evaporazione dell'acido fosforico contenuto nella membrana. Questa perdita è però piuttosto contenuta e per test stazionari non è annoverabile tra le principali cause di degrado [17]. L'agglomerazione del platino, per tutte le temperature analizzate, avviene principalmente nelle prime centinaia di ore di funzionamento [11] [13], poi prosegue più lentamente: la dimensione delle particelle di platino nel tempo ha quindi un andamento asintotico. Nonostante questo, per tutte le prove riportate il degrado è proseguito anche nelle ore successive a quelle in cui l'agglomerazione del catalizzatore è più consistente. Ciò implica che sono intervenuti altri meccanismi di degrado, che si sono sovrapposti a quello di agglomerazione. In particolare, alcuni autori [11] ipotizzano che lo scadimento di prestazioni nella fase finale di funzionamento della cella a combustibile sia da attribuire al deterioramento della membrana, attaccata dai radicali $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{OOH}$.

Come mostrato dai valori presentati in tab. 1.2, inoltre, all'aumentare della temperatura a cui è stato fatto il test stazionario aumenta il valore di degradazione. Questo comportamento potrebbe essere collegato al fatto

che, in queste condizioni, oltre ad avere la coalescenza delle particelle di platino, la *carbon corrosion* è favorita: si ha quindi l'azione contemporanea di due meccanismi di degrado, che accelerano il deterioramento della MEA.

In genere, prima di effettuare un test di degrado, la cella a combustibile deve funzionare per un certo periodo di tempo, detto condizionamento, nelle condizioni suggerite dal costruttore. Durante questo periodo di funzionamento, la cui durata dipende dalla temperatura operativa e si aggira attorno alle 100 ore, si assiste ad un incremento della tensione nel tempo. Questo intervallo di tempo probabilmente corrisponde al tempo necessario all'acido fosforico per redistribuirsi all'interno della MEA e assicurare un buon trasferimento di carica. Durante il condizionamento si è anche osservato [15] un incremento della superficie utile del catalizzatore.

Come accennato sopra, gran parte dei meccanismi di degrado che avvengono all'interno della MEA non ha un andamento lineare nel tempo. Inoltre, dato che questi meccanismi possono sovrapporsi tra di loro in modo diverso a seconda della specifica condizione operativa e della storia della cella a combustibile analizzata, non è possibile ipotizzare a priori l'andamento della tensione nel tempo. A questa considerazione si aggiunge il fatto che più autori [15] [16] affermano di aver osservato delle oscillazioni di tensione nel tempo durante i test di degrado stazionari: questo tipo di andamento potrebbe essere correlato o a delle perturbazioni esterne o a dei fenomeni interni alla cella difficilmente verificabili. Cercare quindi una legge con cui modellizzare esattamente l'andamento della tensione nel tempo per ogni prova non avrebbe senso, perchè tale legge non sarebbe applicabile ad altre prove e/o ad altre celle. Per questo motivo, tutti gli autori che si sono occupati di test di degrado in condizioni stazionarie calcolano il valore di degradazione attraverso una regressione lineare dei valori di tensione nel tempo. Questa approssimazione, per quanto apparentemente rozza, permette comunque di quantificare la differenza di degrado tra diverse condizioni operative, e consente, anche se solo in modo qualitativo, un confronto fra test di durata simile.

1.4.2 Test ciclici

I test di funzionamento ciclico sono volti a valutare la degradazione del sistema sottoposto alla variazione periodica di uno o più parametri. Dato che le condizioni di funzionamento ciclico sono piuttosto varie, sono stati proposti diversi tipi di prova:

1. **Cicli di carico.** I cicli di carico sono costituiti da alternanze periodiche dei valori di densità di corrente. Benicewicz et al.

[17] hanno riportato che, dopo 500 cicli costituiti da 2 minuti in condizioni di circuito aperto (*open circuit voltage*, OCV), 30 minuti a 0.2 A cm^{-2} e 30 minuti a 0.6 A cm^{-2} , alla temperatura di $160 \text{ }^\circ\text{C}$, il degrado è di, rispettivamente, $34.1 \mu\text{V h}^{-1}$, $27.9 \mu\text{V h}^{-1}$ e $41.3 \mu\text{V h}^{-1}$, quindi molto più alto di quello ottenuto in condizioni stazionarie a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e 0.2 A cm^{-2} (cf. tab 1.2). Dallo stesso studio, la perdita di acido fosforico è risultata maggiore di quella registrata in funzionamento stazionario a 0.2 A cm^{-2} e temperature pari a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e $160 \text{ }^\circ\text{C}$, probabilmente a causa di una maggior produzione di acqua nei periodi a 0.6 A cm^{-2} . La perdita di acido fosforico è comunque risultata inferiore rispetto a quella misurata in funzionamento stazionario a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ perché ad alte temperature si pensa che intervenga un meccanismo di distillazione dell'acido da parte del vapore al catodo [17]. In ogni caso, la principale causa di degrado in cicli di carico non è la perdita di acido fosforico, ma la corrosione del supporto carbonioso durante gli OCV e a carichi elevati.

2. **Cicli on/off.** I cicli *on/off* consistono in una serie di accensioni/spengimenti del sistema. In alcuni casi [17], la cella spenta è mantenuta a temperatura superiore rispetto alla temperatura ambiente. Con un funzionamento di questo tipo, per cui la temperatura della cella spenta è mantenuta a $55 \text{ }^\circ\text{C}$, il degrado è pari a $48.4 \mu\text{V h}^{-1}$, con una perdita di acido fosforico intermedia rispetto a quelle ottenute in condizioni stazionarie a $80 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$ e $190 \text{ }^\circ\text{C}$. In altri casi, la cella viene lasciata raffreddare fino a temperatura ambiente ($20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$) nei periodi in cui è spenta. Per esempio, in [5] si hanno 240 cicli costituiti da 12 ore di funzionamento a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ con densità di corrente 0.2 A cm^{-2} e 12 ore di stop in condizioni ambiente, che portano a un degrado di $11 \mu\text{V h}^{-1}$, circa doppio rispetto a quello osservato in una cella funzionante in modo continuo nelle stesse condizioni (cf. tab. 1.2).

Si ritiene che i principali meccanismi di degrado durante i cicli *on/off* siano due: corrosione del catodo dovuta a escursioni di potenziale a $E > 1.3 \text{ V}$ e redistribuzione dell'elettrolita dovuta alle variazioni di volume, tipica di sistemi in cui l'elettrolita è presente almeno in parte in forma liquida. La redistribuzione dell'elettrolita avviene a causa delle contrazioni – espansioni di volume indotte dalle variazioni di temperatura o di concentrazione. Quest'ultimo è un fenomeno di natura termodinamica tipico di elettroliti igroscopici come l'acido fosforico: queste sostanze si portano verso l'equilibrio con

l'ambiente cambiando la concentrazione della propria fase liquida a seconda della temperatura e della pressione parziale dell'acqua, per cui, per umidità relative basse e alte temperature si hanno soluzioni molto concentrate. La redistribuzione dell'elettrolita in celle PBI impregnate di acido fosforico è comunque piccola in cicli *on/off* perché la membrana è in grado di compensare gran parte delle variazioni di volume.

3. **Cicli di temperatura.** I cicli di temperatura consistono nel cambiare la temperatura operativa della cella mantenendo costanti la densità di corrente e le stechiometrie. Si è osservato [17] che per cicli di temperatura tra $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, in cui la cella è mantenuta a ognuna delle due temperature per circa 2 ore (esclusi i tempi necessari al riscaldamento e al raffreddamento), il degrado nelle parti a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ è pari a $239\text{ }\mu\text{V ciclo}^{-1}$, mentre nelle parti a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ è nullo. Per cicli costruiti in modo analogo, ma operanti tra $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, si è registrato un progressivo miglioramento delle prestazioni, con un aumento di tensione pari a $39\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$ per le parti a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e di $121\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$ per le parti a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Probabilmente questo accade perché a basse temperature la membrana è più idratata. Infatti, mentre alle alte temperature la conduttività dell'acido fosforico diminuisce perché esso, reagendo secondo la (1.3), perde molecole di acqua, a bassa temperatura si ha una reidratazione dell'acido fosforico (cioè la (1.3) avviene in senso opposto), che raggiunge un nuovo equilibrio con l'acqua prodotta al catodo.
4. **Cicli stagionali.** In alcuni casi è necessario studiare il comportamento del sistema in cicli che riproducono il funzionamento reale della specifica applicazione. Questi cicli sono spesso una combinazione dei test presentati ai punti precedenti, e possono presentare anche periodi di funzionamento stazionario. Per studi di questo tipo, orientati all'applicazione delle celle PBI dopate in sistemi di micro – cogenerazione, si è osservato [18] che le maggiori perdite di prestazione sono dovute alle parti con funzionamento *on/off*.

1.5 Obiettivo di questo lavoro

L'obiettivo di questo lavoro consiste nella caratterizzazione del degrado di celle a combustibile a base di PBI impregnato con acido fosforico in diverse condizioni di funzionamento stazionario. Particolare attenzione è

dedicata alla comprensione dei meccanismi di degrado in atto nelle condizioni di funzionamento analizzate e alla loro quantificazione in termini di degradazione, per cui è stato implementato un apposito metodo. L'indagine sperimentale è stata effettuata usando un impianto appositamente costruito per permettere lo svolgimento di prove di lunga durata e per avere un'acquisizione continua dei parametri di interesse nel tempo. L'incertezza di queste misure è controllata e minimizzata tramite l'utilizzo di strumenti calibrati e la valutazione della loro incertezza combinata. Per la comprensione delle cause del degrado, oltre alle misure acquisite in continuo si sono effettuate delle misure di EIS, CV, LSV e delle curve di polarizzazione. Il lavoro è organizzato come segue:

Capitolo 2: Impianto sperimentale e metodo di analisi dei dati

Capitolo 3: Analisi dei risultati ottenuti dalle misure effettuate in continuo

Capitolo 4: Analisi dei risultati ottenuti dalle misure EIS, CV, LSV e dalle curve di polarizzazione

Apparato sperimentale e metodo di indagine

In questo capitolo viene descritto l'impianto sperimentale appositamente realizzato per condurre la campagna di studio del degrado. Si illustra poi il metodo implementato per analizzare i dati misurati.

2.1 Impianto sperimentale

L'impianto sperimentale utilizzato per condurre l'indagine è stato appositamente progettato e costruito in modo da garantire il funzionamento della HT-PEMFC e un'acquisizione delle grandezze di interesse continui nel tempo. Questa necessità risulta fondamentale per lo studio del degrado, che comporta test di lunga durata in condizioni stazionarie. I principi con cui è stato progettato l'impianto sono: affidabilità, minimizzazione dell'incertezza di misura e ridondanza delle misure. Il modo in cui sono stati messi in pratica questi principi è descritto nel seguito.

La scelta delle grandezze da misurare è stata fatta in modo da riuscire a distinguere la degradazione nel tempo dei vari componenti.

2.1.1 Schema d'impianto

Lo schema d'impianto è riportato nella figura 2.1: al centro dell'immagine è rappresentato l'insieme di membrana ed elettrodi oggetto dell'analisi.

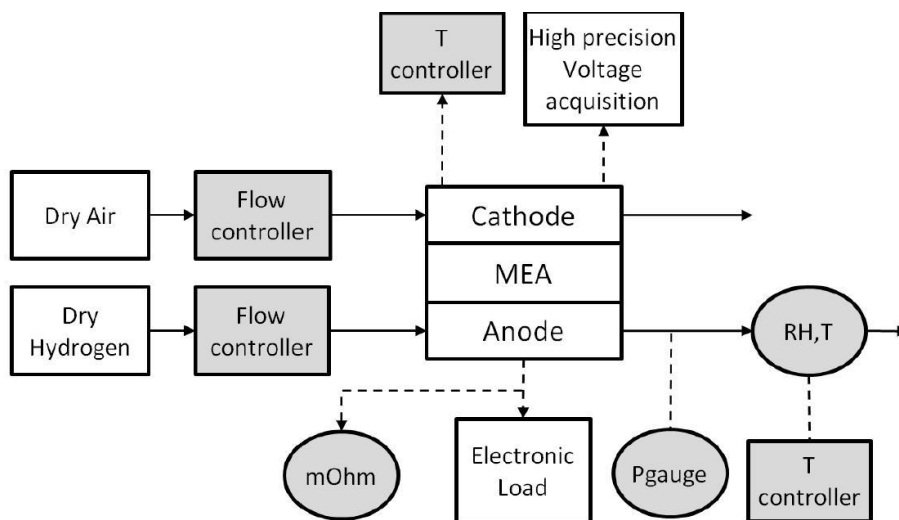


Fig. 2.1: Schema dell'impianto sperimentale: flussi (\rightarrow), collegamenti elettrici ($---$). Gli elementi grigi di forma circolare si riferiscono ai parametri misurati, gli elementi grigi rettangolari si riferiscono ai parametri controllati.

All'anodo viene alimentato idrogeno puro prodotto da un elettrolizzatore, mentre al catodo si alimenta aria proveniente dalla rete interna al

laboratorio. I flussi sono entrambi secchi, e la regolazione della portata è effettuata attraverso due flussimetri (*Flow controller* di fig. 2.1). La cella è mantenuta in temperatura tramite un dispositivo elettronico di regolazione (*T controller* collegato alla cella di fig. 2.1). Un carico elettronico (*Electronic Load* di fig. 2.1) misura la tensione agli elettrodi della cella e assorbe la potenza elettrica da essa prodotta. In parallelo al carico, un milliohmometro (*mOhm* di fig. 2.1), misura nuovamente la tensione agli elettrodi della HT-PEMFC ed esegue anche una misura della sua impedenza ad alta frequenza (1 kHz). In parallelo a carico e milliohmometro si ha una scheda di acquisizione (*High precision voltage acquisition* di fig. 2.1), che misura sia la tensione agli elettrodi, che la corrente erogata dalla cella, attraverso il segnale analogico restituito dal carico elettronico. Siccome l'argomento principale di questo studio è la tensione, si è scelta una ridondanza nell'acquisizione di questa grandezza. E' così possibile confrontare i valori di tensione rilevati nello stesso istante dai tre strumenti (carico, mOhm e scheda): dato che tra un valore e l'altro si ha una differenza inferiore all'incertezza di misura si può affermare che i tre valori, seppure con diversa accuratezza, coincidono e quindi che la misura di tensione corrisponde alla tensione realmente presente ai capi della cella.

All'uscita dall'anodo si è disposto un sistema che consente di valutare il contenuto di acqua nell'esausto anodico. Il flusso uscente dall'anodo entra in un alloggiamento metallico riscaldato (*RH, T* di fig. 2.1) dove ne vengono misurate temperatura, umidità relativa e pressione; esso viene poi rilasciato in atmosfera, e la parte che in queste condizioni condensa viene raccolta in un contenitore. Il flusso catodico viene invece direttamente rilasciato in atmosfera, e anche in questo caso la parte condensata viene raccolta in un altro contenitore.

Una descrizione più dettagliata dell'impianto, con particolare attenzione alla strumentazione impiegata e alle incertezze di misura, è riportata nei paragrafi seguenti.

2.1.2 Componenti e strumentazione

La Cella a Combustibile

La cella a combustibile analizzata è una cella ad elettrolita polimerico per applicazioni ad alta temperatura con una superficie attiva pari a 20 cm^2 prodotta da BASF Fuel Cells [19] (serie CELTEC – P modello 2100). Questo prodotto commerciale consiste in una membrana polimerica a base di polibenzimidazolo (PBI) imbevuto con acido fosforico dello spessore di circa $50 - 75\ \mu\text{m}$, su cui sono applicati i due elettrodi. Su catodo ed anodo è dispersa una lega di platino supportata su Vulcan XC72 con un carico, rispettivamente, di $0,75\ \text{mg}_{\text{Pt}}\ \text{cm}^{-2}$ e $1\ \text{mg}_{\text{Pt}}\ \text{cm}^{-2}$.

Esternamente agli elettrodi sono posti i GDL, sempre forniti dai produttori. La struttura è completata da due guarnizioni in PTFE, per assicurare la tenuta e proteggere la membrana da compressioni eccessive. La MEA, dello spessore totale di $1000\ \mu\text{m}$ (compressa a $800\ \mu\text{m}$), è posta tra i due distributori, costituiti da blocchi di grafite su cui sono scavati dei piccoli canali a serpentina. I canali per l'alimentazione dei reagenti hanno sezione quadrata di $0,8\ \text{mm}$ di lato e sono lunghi $700\ \text{mm}$. Il circuito anodico è costituito da una singola serpentina, mentre il circuito catodico è composto da tre serpentine in parallelo, necessarie per contenere le perdite di carico sul catodo dove la portata volumetrica alimentata è molto maggiore rispetto all'anodo (ciò accade perché si alimenta aria e non ossigeno puro). Esternamente ai distributori sono posti due piatti metallici conduttivi di ottone a cui sono collegati i dispositivi per le misure elettriche (carico, milliohmetro e scheda). I distributori di grafite sono tenuti compressi da due piastre di acciaio inossidabile imbullonate con otto viti serrate con un momento torcente di $12 (\pm 0,5)\ \text{Nm}$. Esternamente alle piastre di acciaio si è posto uno strato dello spessore di circa $1,5\ \text{cm}$ di lana di vetro Superwool 607 (Densità $128\ \text{kgm}^{-3}$; Conducibilità termica $0,08\ \text{W(mK)}^{-1}$ a $200\ ^\circ\text{C}$ e $0,12\ \text{W(mK)}^{-1}$ a $400\ ^\circ\text{C}$; massima T tollerata $1200\ ^\circ\text{C}$), con lo scopo di isolare termicamente la cella rispetto all'ambiente esterno.

La temperatura della HT-PEMFC è misurata per mezzo di una termocoppia di tipo K connessa ad una scheda di acquisizione delle temperature ed è controllata tramite un algoritmo PID. Questa termocoppia è alloggiata nella piastra catodica, mentre un'altra termocoppia è posta nella piastra anodica per verificare l'uniformità della temperatura. Il sistema di controllo fornisce potenza termica alle piastre di acciaio per effetto Joule attraverso due resistenze elettriche situate internamente alle piastre stesse, in modo da mantenere la temperatura misurata al valore imposto. L'incertezza nella misura di temperatura è di $1,5\ ^\circ\text{C}$, e, poiché la MEA è molto sottile, si può ragionevolmente supporre che la distribuzione di temperatura al suo interno sia uniforme. Inoltre, l'elevata capacità termica delle piastre in acciaio garantisce una buona stabilità termica.

Flussimetri

I due flussimetri per la regolazione delle portate di reagenti sono controllati attraverso personal computer. Il flussimetro per l'aria ha un fondo scala di $2\ \text{Nl min}^{-1}$ ed è alimentato con aria secca proveniente dalla rete del laboratorio. Il flussimetro dell'idrogeno ha fondo scala $0,05\ \text{Nl min}^{-1}$ ed è alimentato attraverso un idrolizzatore portatile che fornisce idrogeno puro e secco. Entrambi i flussimetri sono certificati e hanno un'incertezza nella misura di portata data dalla somma di una parte

variabile pari a 0,7 % della lettura e una parte fissa pari a 0,2 % del fondo scala. I flussimetri sono stati calibrati all'inizio della campagna sperimentale e ogni volta che l'impianto è stato riavviato dopo un lungo periodo di spegnimento. I reagenti arrivano alla cella per mezzo di due condotti realizzati in Teflon di cui è assicurata la tenuta e la stabilità termica.

Carico elettronico

Il carico elettronico ha lo scopo di assorbire la potenza prodotta dalla HT – PEMFC e di misurarne la tensione e la corrente. Esso, attraverso una serie di circuiti interni, varia la propria resistenza elettrica in modo da mantenere costante la corrente elettrica che attraversa la cella. La tensione elettrica della cella viene misurata come risposta alla corrente imposta. Questa tensione non deve essere corretta della caduta di tensione ohmica che si ha sui cavi del carico stessi (pari a $R_{cavi} \cdot I$), poiché il carico fa una misura a quattro punte. In questo modo, infatti, la corrente passa attraverso due cavi (detti *sources*), distinti dai due cavi attraverso cui si misura la tensione (*senses*), che non sono invece attraversati da corrente e non risentono quindi di cadute ohmiche. L'incertezza di misura della corrente è composta di una parte fissa, pari a 5 mA, e di una parte variabile, pari allo 0,25 % del valore misurato. L'incertezza di misura della tensione è stata calcolata come incertezza combinata, tenendo conto di tutti i parametri da cui dipende, secondo la procedura riportata in appendice (A.1), e risulta pari a 6.9 mV. Il carico elettronico comunica con il computer per mezzo di una interfaccia GPIB.

Milliohmetro

Il milliohmetro è stato utilizzato per misurare l'impedenza ad alta frequenza della cella. Esso dà una perturbazione AC ad 1 kHz e, in base alla tensione di risposta della cella, ne calcola l'impedenza. Dato che le PEMFC hanno caratteristiche principalmente capacitive, è ragionevole assumere che a queste frequenze l'impedenza misurata coincida con la resistenza protonica della membrana. Da questa misura, e conoscendo l'area della MEA, è quindi possibile ricavare il valore della resistenza protonica con un'incertezza di $2 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$. Il milliohmetro misura anche la tensione agli elettrodi con un'incertezza combinata stimata pari a 1.6 mV. Anche la misura effettuata dal milliohmetro è a quattro punte, e quindi non necessita della correzione legata alla resistenza dei cavi. Il milliohmetro è in comunicazione con il computer attraverso un cavo GPIB.

Convertitore analogico digitale

Nell'impianto è presente una scheda ad alta risoluzione per la

conversione da analogico a digitale di tutti i segnali. Questa scheda ha otto canali differenziali dedicati alle misure di temperatura, umidità relativa e pressione. Si è scelto di dedicare due dei canali liberi alla misura della tensione della HT-PEMFC e della corrente attraverso un segnale analogico fornito dal carico elettronico (canale di *current sample*). Il vantaggio della terza misura indipendente di tensione è da cercarsi nel principio di ridondanza e ha lo scopo di aumentare l'affidabilità del sistema e la sua stabilità. La misura fornita dalla scheda utilizza un'interfaccia USB diversa rispetto a quella a cui si riferiscono gli altri due strumenti con cui viene misurata la tensione. L'incertezza combinata della misura di tensione dalla scheda è stimata in 1.4 mV .

Misure uscita anodo

All'uscita dalla cella si misurano temperatura, umidità relativa e pressione dell'esausto anodico con lo scopo di quantificarne il contenuto di acqua. Temperatura e umidità relativa vengono misurate tramite un sensore, che può operare in un campo di temperature comprese tra 0 e $120 \text{ }^\circ\text{C}$ e in un campo di umidità relative compreso tra 0 e 100% . L'incertezza del sensore sulla misura di temperatura è di $0,3 \text{ }^\circ\text{C}$, mentre l'incertezza sulla misura di umidità è costituita da una parte fissa pari a $1,5$ punti di umidità relativa percentuale e da una parte variabile pari all' $1,5 \%$ della lettura. Si utilizza inoltre un trasduttore di pressione per misurare la pressione relativa, con un'incertezza di 10 mbar .

Perché la misura di umidità relativa abbia senso, è necessario che l'acqua contenuta nell'esausto anodico non condensi. Per questo motivo il sensore di temperatura e umidità relativa è contenuto in un alloggiamento in alluminio riscaldato e connesso alla HT-PEMFC mediante una tubazione metallica. L'alloggiamento è mantenuto in temperatura da un dispositivo per il controllo della temperatura analogo a quello descritto per la HT-PEMFC, ed è dotato di una presa a cui connettere il trasduttore di pressione.

2.1.3 Acquisizione

Tutti gli strumenti, tranne la scheda, sono collegati ad un personal computer tramite GPIB, mentre la scheda è connessa allo stesso personal computer tramite USB. Si hanno quindi due tipi diversi di collegamento tra gli strumenti che misurano tensione e corrente e computer: in questo modo si è sicuri che, se uno dei due collegamenti non dovesse funzionare, i valori di tensione e corrente verrebbero comunque comunicati al computer tramite l'altro collegamento funzionante.

Il controllo della strumentazione avviene attraverso il personal computer con un'interfaccia grafica implementata in Labview e già disponibile all'inizio del presente lavoro. Il sistema acquisisce ad una frequenza di

0.5 Hz i dati relativi a temperature, pressione, umidità relativa, flussi, resistenza protonica, tensione e corrente, ed è realizzato in modo che, quando vengono effettuate altre misure oltre a quelle in corso, tutti gli strumenti, ad eccezione del milliohmetro e della scheda, continuino ad acquisire. I dati acquisiti vengono memorizzati in appositi file con una frequenza di 0.5 Hz.

2.1.4 Procedure di sicurezza

Il sistema di controllo è stato realizzato in modo da garantire un funzionamento continuo dell'impianto. E' però possibile che si verifichino interruzioni nell'esecuzione del software di gestione della stazione, fatto che si manifesta con il verificarsi di condizioni anomale nei parametri controllati. A questo allarme si aggiungono altre possibili situazioni di emergenza, causate da eventi esterni al laboratorio: i più frequenti e dannosi consistono in interruzioni nella fornitura di energia elettrica dovute a problemi sulla rete esterna, o interruzioni nella fornitura di aria compressa per problemi al sistema di compressione e distribuzione. Tutti questi inconvenienti possono alterare o addirittura interrompere il funzionamento del sistema sperimentale. E' stato quindi necessario studiare e implementare delle procedure specifiche che intervengono in modo automatico, senza intervento dell'operatore, quando si verifica una delle situazioni appena descritte. Lo scopo di queste procedure è quello di interrompere il funzionamento e mettere in sicurezza la HT-PEMFC, cioè di preservarla dal danneggiamento che subirebbe al verificarsi di un incidente. Una volta che è scattata la procedura di sicurezza, le condizioni di funzionamento devono essere ripristinate dall'operatore. Poiché gli inconvenienti tecnici possono essere di vario tipo, sono state realizzate diverse procedure di sicurezza, ognuna legata al verificarsi di una particolare anomalia:

1. **Anomalia di tensione agli elettrodi della cella.** Il valore di tensione viene controllato per ogni acquisizione e per ciascuna delle tre misure di questa grandezza. Se tutte e tre le misure risultano inferiori a 0.3 V, si attiva l'allarme e parte la procedura di sicurezza. L'abbassamento di tensione è infatti segnale di un funzionamento anomalo della cella e potrebbe essere causato da un consumo non controllato di reagenti. In tali condizioni, il carico viene spento: si è così in condizioni di circuito aperto (OCV). Dato che anche questa condizione è dannosa per la cella, e ne accelera il degrado (cfr. cap. 1), è necessario interrompere il funzionamento del sistema. A questo scopo, i flussimetri dell'aria e dell'idrogeno vengono chiusi, rispettivamente, 30 secondi e 3 minuti dopo l'attivazione dell'allarme. Nel tempo che

intercorre tra le chiusure dei due flussimetri, tutto l'ossigeno presente sull'elettrodo viene consumato dall'idrogeno di *crossover*. In questo modo, si è certi che al termine della procedura di sicurezza non sono presenti reagenti all'interno della cella, e che, di conseguenza, la tensione sarà circa nulla. Al termine della procedura, quindi, la cella risulta spenta, ma viene comunque mantenuta alla temperatura operativa che si aveva prima dell'allarme per evitare che del vapore eventualmente presente al suo interno possa condensare asportando dell'acido dalla MEA;

2. **Anomalia di corrente.** Anche il valore di corrente è controllato per ogni acquisizione del carico e della scheda. Se entrambe le misure sono inferiori a 0.5 A si attiva la procedura di sicurezza del punto 1. La diminuzione di corrente potrebbe infatti essere legata ad una perdita di controllo del sistema da parte del carico: attivando la procedura di sicurezza il comportamento anomalo legato a questa condizione, tipicamente un OCV, è limitato ai 3 minuti di durata della procedura;
3. **Anomalia di temperatura.** Se la differenza tra le temperature misurate sulle due piastre è maggiore di $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ si attiva la stessa procedura del punto 1, e viene interrotto il controllo di temperatura. Questo provvedimento è necessario poiché si ritiene che, quando la differenza fra le due temperature è così grande, è presente un errore di misura e quindi il sistema non sarebbe in grado di controllare la temperatura. Se invece la temperatura imposta sul lato catodo risulta minore di $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, si prosegue all'attivazione del sistema di controllo della temperatura secondario. Quando, al contrario, la temperatura sul lato catodo è maggiore di $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, si interrompe il controllo e la cella viene lasciata raffreddare.

Lo scopo di queste procedure è quello di evitare che, in seguito ad inconvenienti tecnici, la cella si trovi ad operare in condizioni di funzionamento anomale, che possono accelerarne il degrado o comprometterne il funzionamento in modo permanente.

2.2 Metodo di analisi della tensione nel tempo

Per caratterizzare il degrado in condizioni fisse di corrente, temperatura e stechiometria, si osserva l'andamento della tensione elettrica nel tempo.

In particolare, in questo lavoro, avendo a disposizione tre misure di tensione in parallelo, si è utilizzata la misura di tensione proveniente dal milliohmetro, poiché risulta meno disturbata da rumore esterno rispetto alle altre. Si è comunque verificato che il risultato non cambia in misura apprezzabile utilizzando le altre misure. Come mostrato al capitolo 1 dai dati presenti in letteratura, il degrado nelle HT – PEMFC è un fenomeno piuttosto lento, nell'ordine dei $\mu V h^{-1}$. Di conseguenza, i test di degrado sono necessariamente molto lunghi, e durano centinaia se non migliaia di ore: infatti, solo in questo modo è possibile osservare e quantificare il degrado con sufficiente accuratezza. Si consideri inoltre che un qualsiasi inconveniente tecnico come quelli citati al par. 2.1.4 può rendere necessario un ulteriore prolungamento della prova. Infatti, nonostante l'intervento delle procedure di sicurezza e il successivo ripristino del normale funzionamento da parte dell'operatore, possono trascorrere molte ore prima che si riescano ad osservare i fenomeni che si vedevano prima dell'emergenza. Nonostante la lunghezza delle prove, nel presente lavoro è stato possibile caratterizzare tre condizioni di funzionamento diverse su due HT-PEMFC, compito che generalmente richiederebbe diversi anni. Ciò è stato possibile grazie all'attenta analisi statistica e al metodo di analisi appositamente ideato e implementato. Le condizioni analizzate sono state scelte in modo da dare una panoramica generale delle possibili condizioni operative reali in cui la cella potrebbe funzionare in applicazioni stazionarie.

2.2.1 Dalle misure sperimentali al calcolo della degradazione: schema generale

Dalle prove effettuate è emerso che, in accordo con quanto riportato in letteratura [15] [16], l'andamento della tensione nel tempo è segnato da fluttuazioni di varia natura, con periodi che vanno dalle poche ore alle decine di ore. Questo conferma che il degrado localmente non è un fenomeno stazionario: la modellizzazione in termini di un unico parametro, espresso in $\mu V h^{-1}$, è quindi valida solo sul lungo periodo ma non localmente. Per questo motivo, in questo lavoro, oltre a quantificare il degrado in $\mu V h^{-1}$ con una retta di regressione su tutta la prova, si è cercato di capire quale fosse l'entità delle fluttuazioni locali e come il valore di degradazione complessivo cambiasse a seconda della durata della prova. E' stato quindi necessario progettare e implementare un metodo di analisi dati che permettesse di ricavare queste informazioni aggiuntive, oltre al valore di degradazione ricavato dalla retta di regressione ed espresso in $\mu V h^{-1}$.

Il metodo di analisi dati, come prima operazione, calcola la media dei dati misurati su intervalli di tempo di ampiezza pari a 4 ore, utilizzando l'algoritmo presentato al par. 2.2.2. L'ampiezza dell'intervallo di tempo

scelta rappresenta l'ottimo tra diverse esigenze: da una parte, se l'intervallo fosse troppo ampio, si perderebbero informazioni sulle fluttuazioni locali e la media calcolata potrebbe risentire del degrado, dall'altra, se l'intervallo fosse troppo piccolo, si avrebbe un onere computazionale eccessivo. Nel seguito, i dati misurati verranno chiamati "misure", mentre i risultati dell'operazione di media delle misure verranno chiamati "punti": ad ognuno di questi punti si farà riferimento utilizzando delle coordinate (x_i, y_i) dove x ed y sono, rispettivamente, i valori medi di tempo e di tensione sull'intervallo di misure considerato.

Dopo questa prima operazione, si è calcolata la retta di regressione sull'insieme di tutti i punti disponibili utilizzando il procedimento riportato al par. 2.2.3. La pendenza β_1 di questa retta corrisponde al valore di degradazione, espresso in $\mu V h^{-1}$, e può essere confrontata con i dati presenti in letteratura. Calcolando la degradazione con questo metodo si è osservato che, man mano che si aggiungono punti il valore di degradazione varia. Per osservare l'evoluzione di queste variazioni al crescere del numero di punti utilizzati per la regressione complessiva si è calcolata e analizzata la funzione di degradazione cumulata nel tempo C , utilizzando il metodo presentato al par. 2.2.4. Infine, si è suddiviso l'insieme di tutti i punti in più intervalli, e per ciascun intervallo si è calcolata la corrispondente retta di regressione, come mostrato al par. 2.2.5. Le pendenze delle rette così ottenute sono state confrontate sia rispetto ad un riferimento, tramite test t (par. 2.2.5), sia fra di loro, tramite un test ANOVA (par. 2.2.6). L'operazione di suddivisione, calcolo della retta di regressione locale e successivo confronto statistico delle pendenze è stata ideata per evidenziare eventuali disomogeneità nell'andamento della tensione nel tempo, dovute a disturbi, errori o inconvenienti non prevedibili.

Nel corso delle prove si è svolta periodicamente l'analisi dati, per stabilire quando fosse opportuno cambiare condizione operativa.

I risultati analizzati con questo metodo verranno presentati nel capitolo 3.

2.2.2 Algoritmo robusto per l'eliminazione degli outliers

Un algoritmo specifico è stato utilizzato per eliminare eventuali *outliers* o errori di misura nell'intervallo di tempo di 4 ore su cui si esegue l'operazione di media. Con questo algoritmo è possibile individuare i valori anomali (*outliers*) presenti all'interno di una data popolazione ed eliminarli. Per individuare gli *outliers* si calcola la mediana della popolazione, definita come il valore che ha frequenza cumulata pari a 0,5. Una volta ottenuto il valore della mediana, supponendo di avere m misure Y_i , aventi distribuzione normale, del misurando Y , si calcola:

$$MAD = \text{mediana} | Y_i - \text{mediana}(Y_i) | \quad (2.1)$$

Il prodotto $1,3 \cdot MAD$ è ritenuto uno stimatore della deviazione standard di una popolazione normale contenente elementi anomali.

La misura è considerata *outlier* se

$$|Y_i - \text{mediana}(Y_j)| > 3 \cdot 1,3 \cdot MAD \quad (2.2)$$

Il software è stato programmato in modo da segnalare gli intervalli che contengono una percentuale di outliers superiore al 5 %: i punti calcolati a partire da questi intervalli non vengono considerati nelle operazioni di elaborazione successive. Per calcolare le medie sempre a partire dallo stesso numero di misure anche in quegli intervalli in cui la percentuale di outliers è inferiore o uguale al 5 % si esegue la media su una selezione casuale del 95% del campione. A ogni valore di tensione y_i calcolato con questo metodo si associa il corrispondente valore di tempo x_i , inteso come tempo medio dell'intervallo.

2.2.3 Regressione lineare

La seconda operazione svolta dal metodo di analisi dati consiste nel calcolo della retta di regressione a partire dai punti (x_i, y_i) calcolati seguendo l'algoritmo presentato al paragrafo 2.2.2. La retta viene calcolata con una regressione lineare su tutte le n coppie di osservazioni (x_i, y_i) che hanno passato l'eliminazione degli *outliers*: i coefficienti β_1 e β_0 (intercetta corrispondente al valore di tensione all'inizio della prova) vengono stimati con il metodo dei minimi quadrati. Si ottiene così la retta di regressione stimata

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x \quad (2.3)$$

Per ogni osservazione si ha quindi un residuo e_i che descrive l'errore nell'adattamento del modello alla i -esima osservazione y_i .

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (2.4)$$

È così possibile stimare la varianza degli errori del modello tramite lo stimatore $\hat{\sigma}^2$:

$$SS_E = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2.5)$$

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{SS_E}{n-2} \quad (2.6)$$

Con un grafico dei quantili normali si è controllato che i residui avessero distribuzione normale.

E' quindi possibile affermare che $\hat{\beta}_0$ e $\hat{\beta}_1$ hanno distribuzioni normali e sono stimatori non distorti, cioè sono centrati sui valori veri β_0 e β_1 , dell'intercetta e della pendenza. I valori di $\hat{\beta}_0$ e $\hat{\beta}_1$ vengono valutati con un intervallo di confidenza al 95 %. L'ampiezza dell'intervallo di confidenza su $\hat{\beta}_1$ è considerata, assieme al verificarsi di altre condizioni che verranno mostrate nel seguito, un indicatore del momento in cui è opportuno terminare la prova: si ritiene infatti che il valore di degradazione calcolato sia sufficientemente preciso quando

$$\frac{|\hat{\beta}_{IC} - \hat{\beta}_1|}{\hat{\beta}_1} \cdot 100 < 5\% \quad (2.7)$$

Dove $\hat{\beta}_{IC}$ è l'estremo superiore (o inferiore) dell'intervallo di confidenza di $\hat{\beta}_1$.

Per capire orientativamente se il modello lineare è adeguato per descrivere l'andamento dei dati sperimentali si può utilizzare il coefficiente di determinazione R^2 , interpretabile come la proporzione di variabilità in y_i che è spiegata dal modello di regressione lineare [20]. Occorre precisare però che non sempre questo indice è sufficiente ad assicurare la validità della regressione: per un approfondimento sul significato di R^2 si rimanda all'appendice A.2.

Prima di determinare la fine della prova si è comunque sempre controllato che R^2 fosse superiore a 0,9.

2.2.4 Regressione cumulata

Aggiungendo progressivamente punti al campione su cui si calcola la regressione complessiva la pendenza varia. Si è tuttavia notato che, quando la prova supera una certa durata, l'aggiunta di nuovi punti non comporta significative variazioni nel valore di degradazione ottenuto. E' quindi lecito supporre che la prova possa essere fermata soltanto quando si raggiunge un valore di degradazione ragionevolmente stabile nel tempo. Per questo motivo si è introdotto un criterio secondo cui decidere se i punti già acquisiti permettono una stima stabile del degrado. La terza

operazione svolta dal metodo di analisi dati consiste quindi nel calcolo e nell'analisi della funzione di degradazione cumulata nel tempo C . La funzione cumulata è una funzione definita in ogni istante di tempo e i suoi valori si determinano calcolando la pendenza della retta di regressione su tutti i punti a partire dall'inizio della prova fino al tempo a cui C viene valutata. In altre parole, C rappresenta la pendenza della retta di regressione calcolata su un campione di dimensioni crescenti. Il calcolo si esegue a partire dall'insieme dei primi 5 punti: si calcola la retta di regressione su questo insieme e il valore di degradazione ottenuto diventa il primo valore della funzione C ; dopodichè si aggiunge un punto e si calcola nuovamente la retta di regressione su questi 6 punti, ottenendo il secondo valore di C . Si prosegue in questo modo aggiungendo ogni volta 1 punto, fino all'esaurimento dei punti a disposizione. In assenza di disturbi o di *outliers* e se il fenomeno è lineare, l'andamento di C deve risultare asintotico al valore effettivo della degradazione. Si è poi calcolata anche la quantità D in base alla (2.8):

$$D = \frac{\hat{\beta}_{1,n} - \hat{\beta}_{1,n-1}}{t_n - t_{n-1}} \quad (2.8)$$

dove t_n e t_{n-1} rappresentano gli istanti in cui sono stati calcolati, rispettivamente, $\hat{\beta}_{1,n}$ e $\hat{\beta}_{1,n-1}$. D si può interpretare come indice della variazione della degradazione stimata nel corso della prova, e viene utilizzata come ulteriore criterio per studiare l'andamento di C . Si suppone infatti che l'andamento di C può essere ragionevolmente ritenuto asintotico (a meno di piccole oscillazioni) quando D è compresa nell'intervallo $[-0,01; +0,01]$.

2.2.5 Regressione a tratti e test t

L'insieme di tutti i punti viene infine suddiviso in gruppi di punti. Ogni gruppo di punti verrà chiamato "blocco". Il numero di blocchi dipende sia dal numero di punti complessivi, sia dal numero di punti che si vogliono considerare all'interno del singolo blocco: per esempio, su un insieme di 200 punti si potranno avere 2 blocchi da 100 punti l'uno, 4 blocchi da 50 punti l'uno e così via. Nel caso specifico delle prove di degrado, non è possibile stabilire a priori il numero di punti complessivo, che dipende dalla durata della prova: per questo motivo, non è stato fissato il numero di blocchi, ma la loro dimensione, cioè il numero di punti da considerare per ogni blocco, riportato in tab. 2.1. Come mostrato da questa tabella, ci sono diverse dimensioni per il singolo blocco. Ognuna di queste dimensioni corrisponde ad una suddivisione.

L'operazione di suddivisione viene infatti effettuata più volte, ogni volta partendo dall'insieme di tutti i punti: fissato il numero di punti complessivo, al diminuire delle dimensioni del blocco si avrà un numero N di blocchi crescente. La scelta di suddividere l'insieme di tutti i punti in un numero diverso di intervalli è stata dettata dalla necessità di considerare gli effetti delle oscillazioni di tensione nel tempo con periodi diversi.

<i>Suddivisione</i>	<i>Numero punti del singolo blocco</i>	<i>Ore corrispondenti</i>
1	50	200
2	32	128
3	25	100
4	20	80
5	15	60
6	10	40
7	7	28
8	6	24

Tab. 2.1: Punti considerati nei singoli blocchi per ogni suddivisione. Le ore corrispondenti sono pari al prodotto fra il numero di punti del singolo blocco e l'ampiezza dell'intervallo di tempo su cui è stata calcolata la media delle misure (4 ore).

Il procedimento spiegato nel seguito è riferito ad una singola suddivisione, ed è stato applicato per tutte le suddivisioni. Fissato l'insieme di punti complessivo e la suddivisione che si intende analizzare, si avranno a disposizione N blocchi: su ogni blocco si calcola la retta di regressione. La normalità dei residui è controllata tramite un grafico dei quantili normali. Si ha così a disposizione un insieme di N pendenze. Ad ognuna di queste pendenze $\hat{\beta}_j$ è associato un errore standard $se(\hat{\beta}_j)$:

$$se(\hat{\beta}_j) = \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_j^2}{S_{xx,j}}} \quad (2.9)$$

dove $\hat{\sigma}_j^2$ è la stima della varianza degli errori, calcolata secondo la (2.6) e $S_{xx,j}$ è data dalla (2.10).

$$S_{xx,j} = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n} \quad (2.10)$$

Si assume quindi che per ognuno degli N blocchi la pendenza stimata abbia una distribuzione normale con media $\hat{\beta}_j$ e varianza $S_{p,j} = (se(\hat{\beta}_j))^2$.

Dato che, in tutte le suddivisioni, per stimare la retta di regressione si sono usati insiemi di n punti con $n \leq 50$, si è deciso di verificare che la differenza tra le pendenze degli N pacchetti $\hat{\beta}_j$ e una pendenza di riferimento $\hat{\beta}_{rif}$ fosse nulla utilizzando un test t. Per ottenere la pendenza di riferimento si calcola la mediana delle pendenze degli N blocchi. Il blocco che ha pendenza pari alla mediana delle pendenze viene assunto come blocco di riferimento. Al valore di $\hat{\beta}_{rif}$ viene così associata una varianza $S_{p,rif}$, pari alla varianza del blocco di riferimento. Dato che le varianze $S_{p,j}$ sono diverse dalla varianza $S_{p,rif}$, per verificare l'ipotesi $\hat{\beta}_j - \hat{\beta}_{rif} = 0$ si è utilizzata la statistica

$$t_0 = \frac{\hat{\beta}_j - \hat{\beta}_{rif}}{\sqrt{S_{p,j} + S_{p,rif}}} \quad (2.11)$$

dove t_0 è distribuita approssimativamente come una t con ν gradi di libertà:

$$\nu = \frac{(S_{p,j} + S_{p,rif})^2}{S_{p,j}^2 + S_{p,rif}^2} \cdot (n-1) \quad (2.12)$$

L'ipotesi $\hat{\beta}_j - \hat{\beta}_{rif} = 0$ non può essere rifiutata se

$$|t_0| \leq t_{\frac{\alpha}{2}, \nu} \quad (2.13)$$

con $\alpha = 0,05$.

Con questo test è possibile capire se la pendenza del singolo blocco è significativamente diversa dalla pendenza mediana dell'insieme di tutti i blocchi: se questo accade, i punti che costituiscono il blocco scartato potrebbero essere legati ad un comportamento anomalo della tensione nel tempo.

2.2.6 Test ANOVA

Con il test t è possibile fare solo un confronto a coppie fra il singolo blocco e il blocco di riferimento, ma non un confronto sull'insieme di tutti i blocchi per verificarne l'omogeneità. Per svolgere quest'ultima operazione si è utilizzato un altro test statistico, il test ANOVA, che permette il confronto fra medie di popolazioni per cui si conoscono i valori delle singole osservazioni. In questo caso, però, dato che si vogliono confrontare delle pendenze calcolate da regressione lineare, non si hanno a disposizione le singole osservazioni. Infatti, mentre con l'operazione di media si ricava un solo valore rappresentativo della popolazione, cioè la media, con l'operazione di regressione lineare si ricavano due valori rappresentativi della popolazione, cioè la pendenza e l'intercetta della retta di regressione. Per questo motivo, è stato necessario adattare il test ANOVA riconducendo le operazioni che andrebbero fatte sulle osservazioni a dei parametri collegabili ai soli valori di pendenza, come verrà mostrato nel seguito.

Il test t del par. 2.2.5 viene applicato a tutte le N pendenze: il numero di pendenze per cui la (2.13) è verificata è quindi pari ad A , con $A \leq N$. Nel seguito si farà riferimento a ciascuna delle A pendenze che hanno superato il test t con l'indice a . Il confronto tramite ANOVA viene fatto solo tra i blocchi che hanno superato il test t perchè si suppone che i blocchi che non hanno superato questo test non potrebbero superare il test ANOVA complessivo.

Si hanno quindi A valori di pendenza $\hat{\beta}_a$: a ciascuno di questi valori è associata una varianza $S_{p,a}$. Per risalire alla varianza delle osservazioni a partire da cui è stata calcolata questa pendenza, $S_{pop,a}$, è necessario moltiplicare $S_{p,a}$ per il numero di punti da cui è costituito il blocco. Gli A valori di pendenza si possono quindi vedere come A distribuzioni normali con media $\hat{\beta}_a$ e varianza $S_{pop,a}$. Si calcolano quindi:

$$SS_E = \sum_{a=1}^A S_{pop,a} \cdot (n-1) \quad (2.14)$$

$$SS_{tratt} = \sum_{a=1}^A (\hat{\beta}_a - \bar{\beta})^2 \quad (2.15)$$

$$MS_E = \frac{SS_E}{a \cdot (n-1)} \quad (2.16)$$

$$MS_{tratt} = \frac{SS_{tratt}}{(a-1)} \cdot n \quad (2.17)$$

$$F_0 = \frac{MS_{tratt}}{MS_E} \quad (2.18)$$

dove $\bar{\beta}$ è la media degli A valori β_a . MS_{tratt} si può interpretare come varianza complessiva degli A $\hat{\beta}_a$, mentre MS_E si può vedere come media delle varianze delle popolazioni da cui sono stati calcolati i singoli $\hat{\beta}_a$. F_0 ha quindi una distribuzione F con $A - 1$ e $A \cdot (n - 1)$ gradi di libertà. Se si verifica che

$$F_0 \leq F_{0,05,(A-1),A \cdot (n-1)} \quad (2.19)$$

è possibile affermare che non esiste una differenza statisticamente significativa tra le pendenze dei vari tratti.

Se questo accade, si può affermare che le pendenze dei blocchi che hanno superato l'ANOVA appartengono alla stessa distribuzione normale, centrata sul valore $\bar{\beta}$. Con questa operazione si può quindi capire almeno se le pendenze locali appartengono alla stessa distribuzione normale: questo risultato, per quanto migliorabile, rappresenta quindi uno strumento utile per iniziare a caratterizzare il comportamento locale della tensione nel tempo.

2.3 Conclusioni

In questo capitolo si è fornita una descrizione dell'apparato sperimentale appositamente costruito per questa sperimentazione, dei suoi componenti e del suo funzionamento. Si è poi illustrato il metodo di analisi dei dati appositamente ideato e implementato per questa sperimentazione, costituito da vari passaggi:

1. Calcolo dei punti da utilizzare nelle operazioni successive partendo dalle misure ottenute dall'acquisizione in continuo dei valori di tensione nel tempo;
2. Calcolo della retta di regressione sui punti ottenuti al punto 1. La pendenza di questa retta rappresenta il degrado complessivo;

3. Calcolo e analisi della funzione di degrado cumulato: è così possibile vedere come la durata della prova influisce sul risultato ottenuto;
4. Calcolo della regressione su insiemi di punti (blocchi) di diversa ampiezza e confronto fra la pendenza del singolo blocco e la pendenza del blocco mediano tramite test t;
5. Confronto delle pendenze che hanno superato il test t del punto 4 tramite test ANOVA.

Analisi dei risultati ottenuti dalle acquisizioni in continuo

In questo capitolo viene analizzato l'andamento della tensione nel tempo nel corso dell'intera campagna sperimentale, utilizzando il metodo di analisi dati appositamente implementato. Inizialmente vengono presentati i valori di degradazione ottenuti nelle varie prove e successivamente vengono fornite delle ipotesi interpretative riguardanti i meccanismi di degrado.

3.1 Campagna sperimentale

3.1.1 Obiettivo della campagna sperimentale

L'obiettivo della campagna sperimentale consiste nel valutare il degrado della cella a combustibile in diverse condizioni di funzionamento stazionario. Per quantificare il degrado si monitora l'andamento della tensione nel tempo, mentre per capire quali fenomeni lo determinano o lo influenzano si osserva l'andamento nel tempo anche di altri parametri misurati in modo continuo come la resistenza protonica, le temperature e la concentrazione di acqua in uscita all'anodo. Per approfondire ulteriormente lo studio delle cause del degrado sono state effettuate anche altre misure di tipo non continuo e più specifiche che verranno presentate al cap. 4.

3.1.2 Condizioni indagate

Prima di analizzare il degrado è necessario che la cella completi un periodo di condizionamento nelle condizioni suggerite dal costruttore durante il quale le sue prestazioni migliorano a causa dell'attivazione dei suoi meccanismi di funzionamento. A partire dal termine del condizionamento è possibile cominciare ad osservare il degrado. Per le celle utilizzate in questo studio, le condizioni in cui fare il condizionamento consistono in $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $i = 0.2 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{H_2} = 1.2$, $\lambda_{Aria} = 2$ e coincidono con le condizioni di funzionamento nominale.

La prima cella utilizzata (a cui ci si riferirà con la sigla HT5) ha avuto un periodo di condizionamento di circa 330 ore. A queste ore, in cui si è assistito a una crescita della tensione nel tempo, ne sono seguite altre 493 nelle stesse condizioni di temperatura, densità di corrente e stechiometria, in cui è stato possibile caratterizzare il degrado in condizioni nominali. Si è infine verificato un fatto accidentale per cui la HT5 ha subito dei danni che hanno impedito di eseguire ulteriori test su questa cella. Le condizioni indagate per la HT5 sono riassunte nella tab. 3.1.

<i>Condizione</i>	<i>Durata, ore</i>	<i>T, °C</i>	<i>i, A cm⁻²</i>	<i>λ_{H2}</i>	<i>λ_{Aria}</i>
<i>Condizionamento</i>	330	160	0.2	1.2	2
<i>Funzionamento nominale HT5</i>	493	160	0.2	1.2	2
<i>Totale ore = 793</i>					

Tab. 3.1: Condizioni analizzate per la HT5.

La sperimentazione è stata quindi continuata su di una seconda HT-PEMFC (d'ora in poi indicata come HT6), che ha avuto un periodo di

condizionamento di circa 300 ore. Come nel caso della HT5, il condizionamento è avvenuto in condizioni nominali e ad esso è seguito un periodo di funzionamento nelle stesse condizioni, durato circa 896 ore. Lo scopo di questo secondo studio consiste nell'ottenimento di una conferma del valore di degrado in condizioni nominali. La determinazione di un valore ripetibile e affidabile per il degrado in queste condizioni risulta fondamentale poiché costituisce un riferimento per il successivo studio di condizioni differenti. Inoltre, dato che si hanno a disposizione i risultati della HT5 nelle stesse condizioni, è stato possibile confrontare, oltre al degrado in condizioni nominali, anche il condizionamento delle due celle.

La temperatura della HT6 è stata poi portata a 180 °C, lasciando invariate densità di corrente e stechiometria dei reagenti per un periodo di 412 ore. Si è scelto di studiare questa condizione perché dalla letteratura è emerso che, con l'aumento della temperatura, da una parte si assiste ad un miglioramento delle prestazioni, ma dall'altra si ha un degrado maggiore (cf. par. 1.4.1). Lo studio del degrado in questa condizione risulta quindi interessante soprattutto in relazione ad una possibile ottimizzazione complessiva del funzionamento di un sistema HT-PEMFC.

Si è poi tornati alle condizioni standard ($T = 160$ °C, $\lambda_{H_2} = 1,2$, $\lambda_{Aria} = 2$ e $i = 0,2$ Acm⁻²) per 602 ore (periodo chiamato in seguito: "Condizioni di riferimento 1"), per verificare se siano avvenuti eventuali cambiamenti anche nel degrado in queste condizioni. Al termine di questa prova l'impianto è stato spento per circa un mese e tenuto in condizioni ambiente.

Dopo aver verificato la taratura dei flussimetri, l'impianto è stato riavviato nelle condizioni standard per permettere alla cella di raggiungere nuovamente una condizione di equilibrio dopo un periodo di spegnimento lungo. L'impianto ha funzionato in queste condizioni per 841 ore (periodo chiamato in seguito: "Condizioni di riferimento 2"), interrotte da 2 spegnimenti accidentali, durante i quali è stata interrotta l'alimentazione dei reagenti e la cella è stata mantenuta in temperatura.

Infine, la cella è stata fatta funzionare a $T = 160$ °C, $i = 0,4$ A cm⁻², $\lambda_{H_2} = 1,2$ e $\lambda_{Aria} = 2$ per 833 ore. Questa condizione risulta interessante perché, dalla curva di polarizzazione fornita dal costruttore [19] si ha che la tensione corrispondente a $i = 0,4$ A cm⁻² è poco inferiore rispetto a quella corrispondente ad $i = 0,2$ A cm⁻²: per la prima densità di corrente, infatti, la tensione vale 0.671 V, mentre per la seconda vale 0.605 V. Teoricamente, quindi, raddoppiando la i si potrebbe produrre quasi il doppio della potenza elettrica con una diminuzione molto contenuta del rendimento. Osservare l'entità del degrado in queste condizioni permetterebbe una ottimizzazione del funzionamento della HT - PEMFC:

se infatti il degrado risultasse poco più grande di quello osservato in condizioni nominali, il funzionamento a 0.4 A cm^{-2} potrebbe risultare conveniente. Le condizioni indagate per la HT6 sono riassunte nella tab. 3.2.

Nome prova	Durata, ore	T, °C	i, A cm ⁻²	λ _{H2}	λ _{Aria}
Condizionamento	300	160	0.2	1.2	2
Funzionamento nominale HT6	896	160	0.2	1.2	2
T 180	412	180	0.2	1.2	2
Condizioni di riferimento 1	602	160	0.2	1.2	2
Condizioni di riferimento 2	841	160	0.2	1.2	2
Densità di corrente doppia	833	160	0.4	1.2	2
Totale ore = 3884					

Tab. 3.2: Condizioni analizzate per la HT6.

Al termine di ogni prova si sono pesati i reflui anodico e catodico raccolti durante il funzionamento e si sono fatte delle misure elettrochimiche specifiche, messe a punto appositamente per questa sperimentazione, che verranno presentate nel capitolo 4. Inoltre, nel corso di tutte le prove, si sono fatte periodicamente delle misure di Spettroscopia di Impedenza (EIS), che verranno presentate sempre nel capitolo 4.

3.1.3 Trasporto di acqua attraverso la membrana

Oltre ad osservare l'andamento della resistenza protonica nel tempo, un metodo per capire se ci sono state variazioni nelle proprietà della membrana consiste nel calcolo della portata di acqua uscente dall'anodo. Una variazione di questa grandezza, infatti, implica che la quantità di acqua che passa da catodo ad anodo attraverso la membrana è cambiata e quindi che anche le proprietà della membrana sono cambiate. Per il calcolo della portata di acqua uscente dall'anodo si sono utilizzate le misure di umidità relativa effettuate. L'umidità relativa si può definire come:

$$UR_A^{out} = \frac{P_{H_2O,A}^{out}}{P_{vap}(T)} = \frac{\dot{n}_{H_2O,A}^{out}}{\dot{n}_{dry,A}^{out} + \dot{n}_{H_2O,A}^{out}} \cdot \frac{P_A^{out}}{P_{vap}(T)} \quad (3.1)$$

Dove $p_{H_2O,A}^{out}$ è la pressione parziale dell'acqua nel refluo anodico, $p_{vap}(T)$ è la pressione di saturazione dell'acqua alla temperatura misurata, $\dot{n}_{H_2O,A}^{out}$ è la portata molare di acqua, p_A^{out} è la pressione assoluta nel punto di misura all'uscita dell'anodo, $\dot{n}_{dry,A}^{out}$ è la portata molare del flusso secco in uscita dall'anodo. Invertendo la 3.1 si ottiene la portata molare di acqua:

$$\dot{n}_{H_2O,A}^{out} = \frac{UR_A^{out}}{\left(\frac{p_A^{out}}{p_{vap}(T)}\right) - UR_A^{out}} \cdot \dot{n}_{dry,A}^{out} \quad (3.2)$$

La portata secca uscente dall'anodo non è misurata, ma viene calcolata in base alla 3.3 ipotizzando che non vi sia trasporto di gas attraverso la membrana:

$$\dot{n}_{dry,A}^{out} = \dot{n}_A^{in} - \frac{i}{2F} \quad (3.3)$$

Il termine \dot{n}_A^{in} corrisponde alle moli di idrogeno alimentate all'ingresso dell'anodo e misurate, mentre il termine $\frac{i}{2F}$ rappresenta le moli di idrogeno consumate nella reazione elettrochimica. L'incertezza di misura della portata di acqua uscente dall'anodo è stata stimata come incertezza combinata sulle misure di umidità relativa (UR_A^{out}), di temperatura del flusso (T), di pressione del flusso (p_A^{out}) e sulla misura della portata molare secca in uscita ($\dot{n}_{dry,A}^{out}$) utilizzando la procedura riportata in appendice (A.1) e risulta pari al 12 % del valore calcolato. La misura di trasporto di acqua è stata implementata nel corso dell'attività sperimentale ed è stata disponibile solo a partire dalla fine del periodo di condizionamento della HT5.

3.2 Confronto fra i condizionamenti della HT5 e della HT6

3.2.1 Andamento della tensione nel tempo

Come mostrato dalla fig. 3.1, l'andamento della tensione nel tempo durante i due condizionamenti è piuttosto diverso. In particolare, la crescita iniziale della tensione avviene molto più rapidamente per la HT6 piuttosto che per la HT5: nel primo caso essa è concentrata soprattutto

nelle prime 50 ore di funzionamento, seguite da altre 150 ore in cui la tensione cresce meno velocemente, mentre nel secondo caso avviene più gradualmente nelle prime 200 ore di funzionamento. Inoltre, la tensione massima della HT5 risulta pari a 0.664 V, mentre la tensione massima della HT6 è pari a 0.678 V. In entrambi i casi il valore di tensione massima viene mantenuto per circa 100 ore.

Il comportamento della HT6 nel corso del condizionamento è coerente con quanto dichiarato dal produttore [19] e con quanto riportato da Boaventura et al. [21] per una simile tipologia di cella a combustibile, mentre quello della HT5 non trova riscontri in letteratura. E' quindi probabile che il comportamento della HT5 sia anomalo. Dato però che, come verrà mostrato più avanti, il degrado registrato dopo il condizionamento per la HT5 non presenta forti scostamenti rispetto ai dati di letteratura, si può supporre che l'anomalia registrata durante il condizionamento della HT5 non abbia influito sui meccanismi di degrado. La diversità tra i comportamenti delle due celle a combustibile può essere giustificata da possibili differenze dovute ad una non perfetta riproducibilità del processo produttivo. Per una comprensione delle cause che possono aver portato a questo tipo di comportamento si rimanda al par. 4.1.4, dove il discorso verrà integrato con all'ausilio di ulteriori misure.

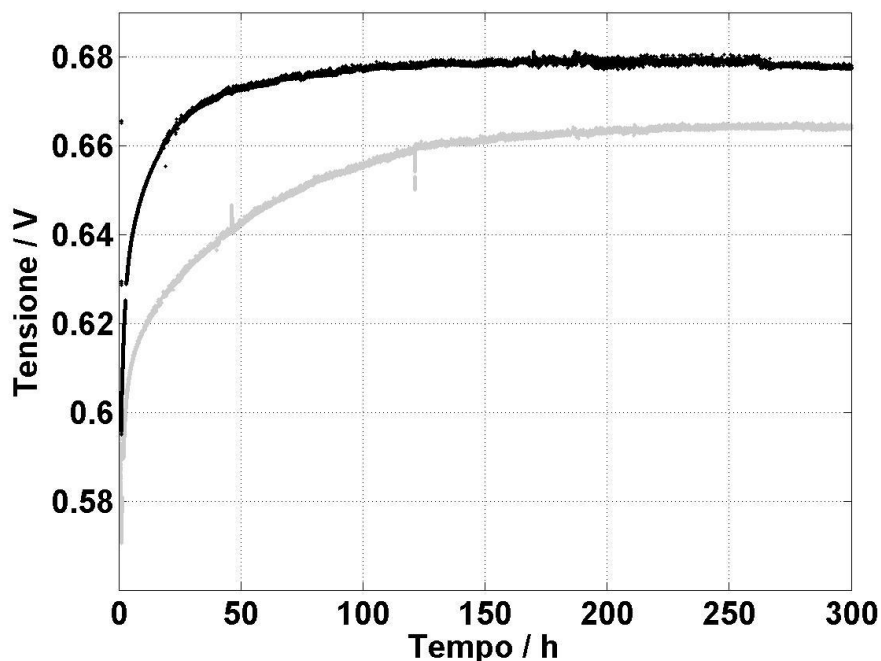


Fig. 3.1: Andamenti della tensione nel tempo durante il condizionamento

della HT5 (in grigio) e della HT6 (in nero).

3.2.2 Andamento della resistenza protonica nel tempo

Nel corso di entrambi i condizionamenti si osserva una riduzione di resistenza protonica, che può essere dovuta alla progressiva idratazione dell'acido contenuto nella MEA. Come mostrato dalle fig. 3.2 e 3.3, inoltre, la riduzione di resistenza protonica avviene negli stessi periodi di tempo in cui si assiste all'incremento di tensione. In particolare, la resistenza protonica della HT5 ha un iniziale incremento fino a raggiungere un valore massimo di circa $148 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, essa poi decresce sino a $130 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ al termine del condizionamento, mentre nel caso della HT6 la resistenza protonica parte da $147 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ e arriva a $137 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Queste variazioni di resistenza non bastano però a giustificare le variazioni di 0.093 V per la HT5 e di 0.083 V per la HT6 che si sono verificate nello stesso periodo. E' quindi probabile che, oltre ad un miglioramento della conduttività protonica della membrana, sia in atto qualche altro fenomeno. In particolare, in letteratura [21] è riportato che durante il condizionamento l'acido, oltre ad idratarsi, migra verso gli elettrodi raggiungendo una nuova distribuzione e favorendo così il contatto fra le fasi che li compongono. Il miglioramento di prestazioni a cui si assiste durante il condizionamento sarebbe quindi legato ad un miglioramento della cinetica, ma da questi dati non è possibile affermarlo con sicurezza. Si rimanda quindi alle misure di EIS presentate al par. 4.2.1 per un riscontro più specifico.

Durante il condizionamento della HT6 non si sono osservate significative variazioni della portata di acqua uscente dall'anodo, che risulta sempre pari a circa $1.1 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^2$ (equivalenti al 4.4 % della produzione elettrochimica), per cui la variazione di resistenza della membrana non è ricollegabile ad una variazione delle sue proprietà legate al trasporto di acqua.

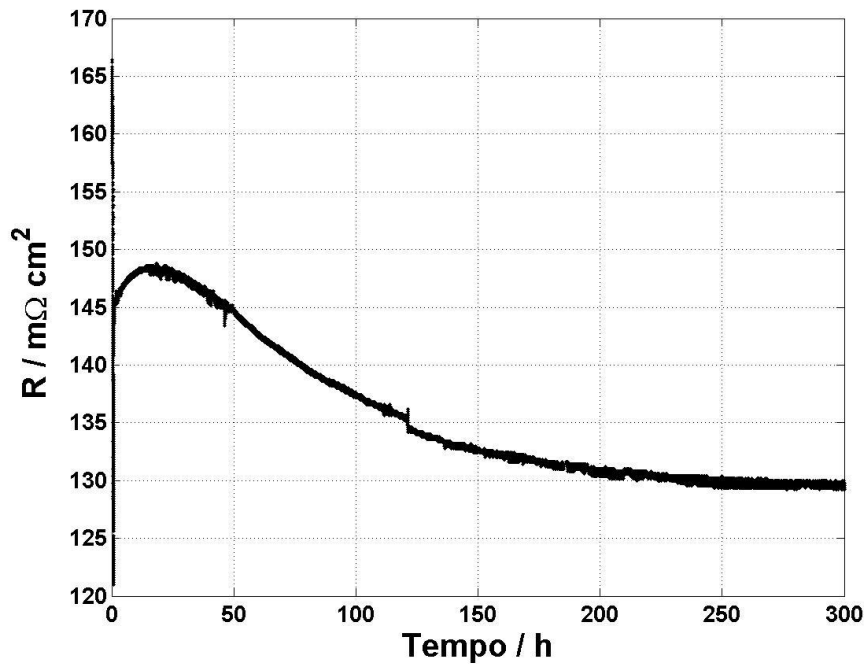


Fig. 3.2: Andamento della resistenza protonica della membrana nel tempo per il condizionamento della HT5.

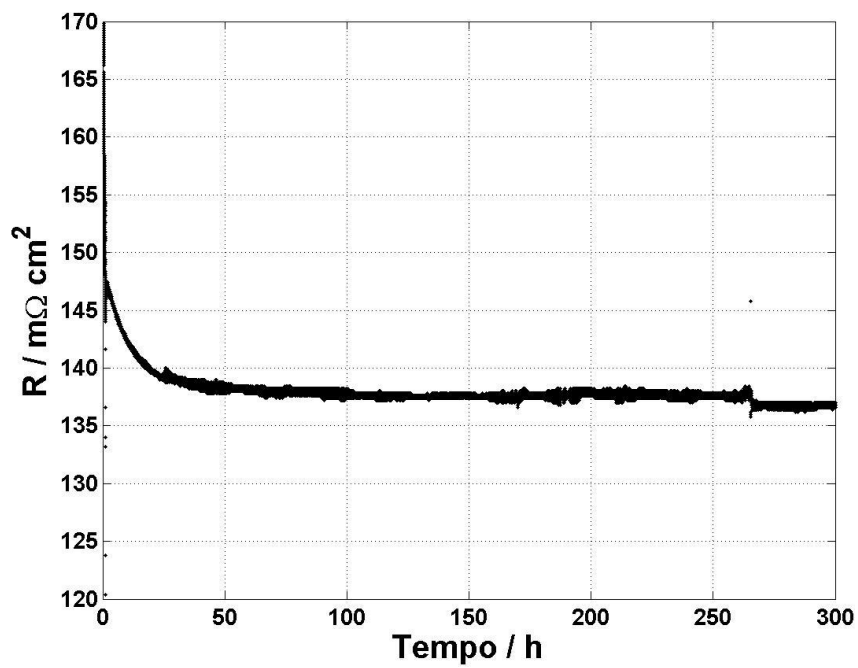


Fig. 3.3: Andamento della resistenza protonica della membrana nel tempo per il condizionamento della HT5.

tempo per il condizionamento della HT6.

3.3 Funzionamento della HT5 in condizioni nominali

La degradazione¹ complessiva della HT5 nelle 463 ore seguite al condizionamento e calcolata per mezzo di regressione lineare come descritto al par. 2.2.3 risulta pari a $5.58 \pm 0.32 \mu V h^{-1}$. La retta di regressione calcolata su questo insieme di punti è mostrata in figura 3.4. Il valore di degradazione ottenuto rispecchia quanto dichiarato dal costruttore [19] ed è coerente con i dati riportati in letteratura da Schmidt [5] e Benicewicz [17] per condizioni di funzionamento analoghe a quella analizzata. Si può quindi supporre che l'anomalia registrata durante il condizionamento della HT5 non abbia influito sui meccanismi di degrado e che non è legata all'impianto o all'impostazione della prova.

In fig. 3.4 si possono notare delle variazioni di tensione piuttosto evidenti a circa 100 e 300 ore dall'inizio del test: queste variazioni non sono direttamente collegabili a eventi accaduti nel corso della prova stessa. Un precedente studio relativo al degrado in HT-PEMFC [15] ha documentato la presenza di fluttuazioni nella tensione in questo tipo di cella a combustibile durante una prova in condizioni stazionarie. Spiegazioni chiare per questo tipo di fenomeno non sono ancora disponibili, tuttavia tale lavoro fornisce un supporto agli andamenti riscontrati nel presente studio. Oltretutto, dalla regressione a blocchi è emerso che i primi tre blocchi da 100 ore superano il test t a coppie e il test ANOVA complessivo (secondo la procedura descritta ai paragrafi 2.2.5 e 2.2.6): si può quindi affermare che le fluttuazioni verificatesi a 100 ore e a 300 ore dall'inizio della prova non hanno influito sul degrado delle prime 300 ore, dato che le pendenze dei primi tre tratti sono statisticamente uguali. La media dei valori di degradazione su questi tre blocchi risulta pari a $7.20 \mu V h^{-1}$, mentre la degradazione ottenuta sull'ultimo blocco da 100 ore (dall'ora 300 all'ora 400) è pari a $3.02 \mu V h^{-1}$, e risulta quindi molto più bassa rispetto a quella dei blocchi che la precedono. La riduzione di degradazione nelle ultime 100 ore non giustifica l'aumento di tensione che si verifica a questo punto del test ma potrebbe essere collegabile ad un andamento non lineare del fenomeno di degrado in atto: in particolare, più autori [11] [13] riportano che l'agglomerazione delle particelle di platino procede più velocemente nelle prime 300 - 500 ore di funzionamento e poi rallenta. Tuttavia in questa fase non sono state effettuate misure di superficie attiva del catalizzatore e pertanto non

¹ Il valore di degradazione viene fornito con gli estremi dell'intervallo di confidenza al 95 % (termine $\pm 0.32 \mu V h^{-1}$)

risulta possibile arrivare a conclusioni certe. Si può comunque affermare che il degrado osservato non è attribuibile ad un degrado della membrana, perchè la sua resistenza rimane stabile per tutta la prova e pari al valore registrato al termine del condizionamento, ovvero $130 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Questa ipotesi è supportata anche dal fatto che la portata di acqua uscente dall'anodo si mantiene sempre pari a $1.06 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^2$ (equivalenti al 4.2 % della produzione elettrochimica).

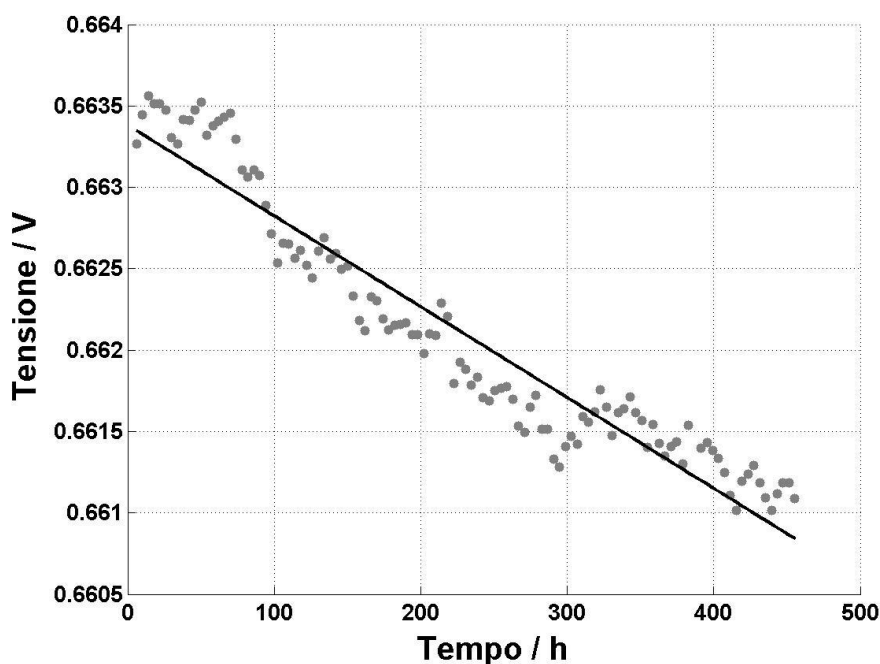


Fig. 3.4: Retta di regressione per il funzionamento in condizioni nominali della HT5. I punti in grigio rappresentano i valori di tensione mediati su 4 ore, mentre la linea nera rappresenta la retta di regressione complessiva.

3.4 Funzionamento della HT6 in condizioni nominali

Dato che nelle prime 160 ore della prova in condizioni nominali per la HT6 la tensione si è mantenuta costante nel tempo e si è verificato un OCV, l'analisi della degradazione è stata condotta a partire da 160 ore dopo l'inizio della prova. Come mostrato dalla fig. 3.5, l'andamento della tensione nel tempo per la HT6 presenta fluttuazioni piuttosto consistenti. In particolare, tra la quattrocentesima e la cinquecentesima ora di funzionamento si è registrato un incremento di tensione di circa 2 mV, che non si può collegare ad alcuna variazione degli altri parametri

misurati. Coerentemente con quanto osservato in letteratura [15] [16] e per la HT5, si può quindi affermare che l'andamento della tensione nel tempo consiste in una serie di oscillazioni, alcune positive e altre negative: dato che queste ultime sono più consistenti, si deduce che è in atto un fenomeno di degrado. Calcolando la retta di regressione su tutto il campione, si ottiene un valore di degradazione² di $8.05 \pm 0.46 \mu V h^{-1}$. Questo valore, pur essendo leggermente più alto rispetto a quello calcolato per la HT5 e ai valori riportati in letteratura da Benicewicz [17] e Schmidt [5], si può comunque ritenere valido: la differenza rispetto agli altri valori può essere attribuita alla natura stocastica intrinseca del fenomeno.

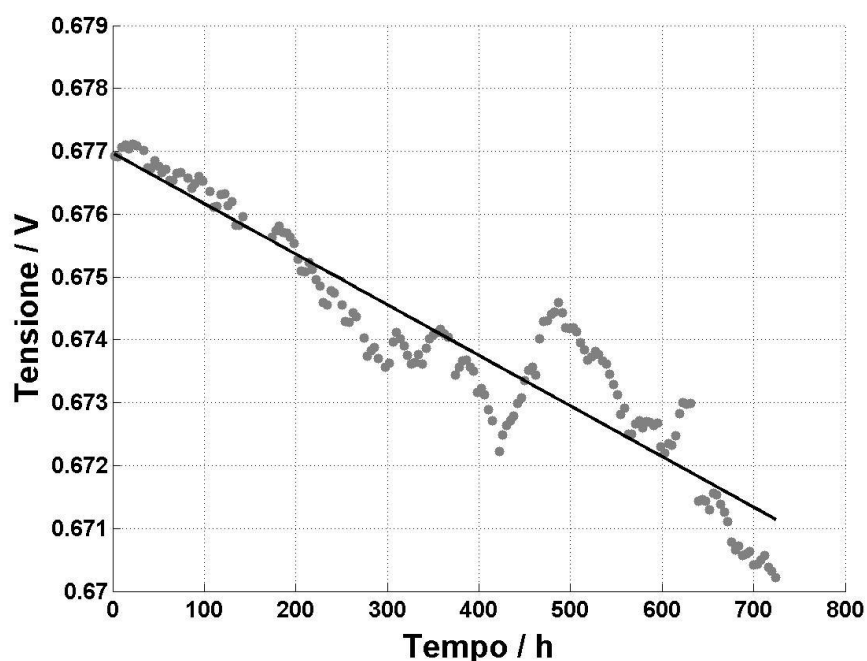


Fig. 3.5: Retta di regressione per il funzionamento in condizioni nominali della HT6. I punti in grigio rappresentano i valori di tensione mediati su 4 ore, mentre la linea nera rappresenta la retta di regressione complessiva. Il tempo è calcolato a partire dall'ora 160 dall'inizio del test.

La suddivisione in blocchi da 100 ore porta ad avere 6 blocchi, rappresentati in fig. 3.6 (a). Il valor medio delle degradazioni calcolate su

² Il valore di degradazione viene fornito con gli estremi dell'intervallo di confidenza al 95 % (termine $\pm 0.46 \mu V h^{-1}$)

questi blocchi (ovvero il $\bar{\beta}$ definito nel par. 2.2.6) è pari a $10.3 \mu V h^{-1}$. Tutti questi blocchi superano il test t a coppie e il test ANOVA complessivo. Si deduce quindi che la degradazione calcolata sull'insieme di tutti i punti sottostima la degradazione visibile in intervalli di tempo di 100 ore, perchè risente maggiormente delle oscillazioni positive di tensione. La suddivisione in blocchi di dimensioni inferiori permette di individuare meglio l'andamento locale del fenomeno. Riducendo la dimensione del blocco si è osservato che, al limite, per intervalli troppo piccoli la pendenza assume valori positivi e negativi e che l'insieme di tutte le pendenze è molto disperso. Nella prova qui riportata, questo fenomeno inizia ad essere evidente per blocchi di 80 ore. Utilizzando blocchi di dimensioni inferiori è quindi possibile cogliere sempre più nel dettaglio le fluttuazioni di tensione nel tempo. A titolo di esempio, in fig. 3.6 (b) si mostrano le rette calcolate su blocchi di 24 ore.

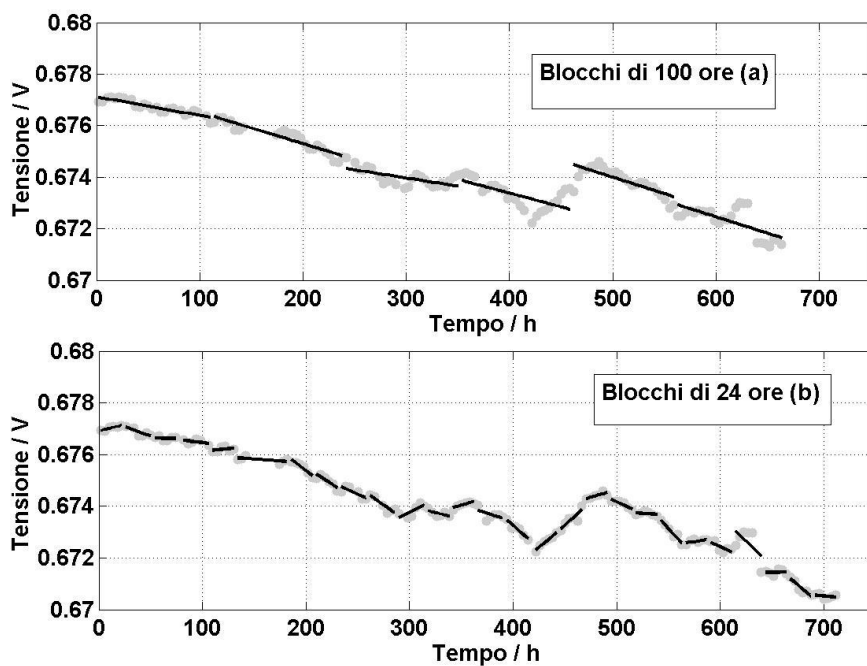


Fig. 3.6: Regressione su blocchi di 100 (a) e di 24 ore (b). I punti in grigio rappresentano i valori di tensione mediati su 4 ore, le rette in nero corrispondono alle rette di regressione calcolate su ogni blocco.

Le pendenze delle rette calcolate su blocchi di 24 ore sono piuttosto varie: per capire come si distribuiscono, sono state riportate in forma di istogramma in figura 3.7. Da questo tipo di grafico si vede che esiste un valore di pendenza più frequente di altri, che si confonde con lo zero a

causa della elevata dispersione ma che è comunque vicino al valore di degradazione stimato. Il 55 % dei blocchi da 24 ore, inoltre, supera il test t a coppie e il successivo test ANOVA: questo implica che il 55 % dei valori di degradazione calcolati su blocchi da 24 ore appartiene alla stessa distribuzione normale centrata su di un valor medio pari a $8.9 \mu V h^{-1}$. Questo valor medio sovrastima del 12 % la degradazione complessiva: si può quindi concludere che, anche se le pendenze su blocchi da 24 ore sono molto diverse dalla degradazione complessiva, almeno il 55 % di esse appartiene ad una distribuzione normale centrata su un valore ragionevolmente vicino alla degradazione complessiva.

Come accennato sopra, anche il 100 % dei blocchi da 100 ore supera il test ANOVA, ma la media delle pendenze è diversa da quella dei blocchi da 24 ore. Questo implica che, a seconda del periodo della fluttuazione considerata si avrà una diversa distribuzione di pendenze locali, il cui valor medio sarà più o meno vicino al valore di degradazione complessiva.

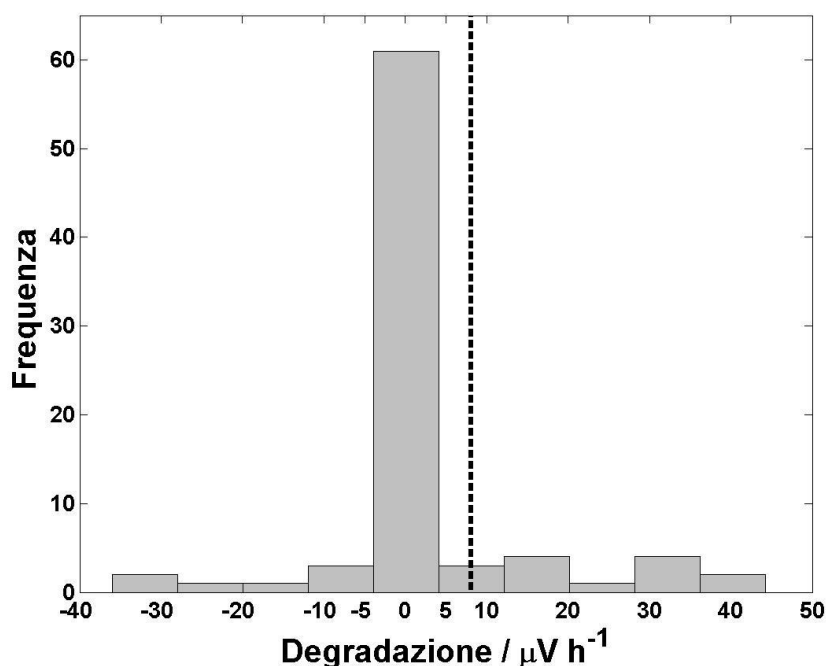


Fig. 3.7: Istogramma dei valori di degradazione ottenuti su blocchi da 24 ore. La linea tratteggiata in nero rappresenta il valore di degradazione complessiva.

La resistenza della membrana si è mantenuta costante e pari a circa $136 m\Omega cm^{-2}$: durante questo test quindi non si è osservato un peggioramento

della conducibilità protonica della membrana. Dall'analisi del trasporto di acqua attraverso la membrana si ha che il trasporto di acqua risulta pari a $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^2$: dato che la differenza fra questo valore e quello registrato al termine del condizionamento rientra nell'incertezza di misura stimata, si deduce che durante la prova non si sono innescati cambiamenti riguardanti il trasporto di acqua.

3.5 Funzionamento della HT6 a $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$

Dopo aver misurato il degrado in condizioni di riferimento, la HT6 è stata fatta funzionare per 412 ore alla temperatura di $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (cf. tab. 3.2). Nel passaggio da $160 \text{ }^\circ\text{C}$ a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ si è osservato un incremento di tensione di 0.018 V , attribuibile alla maggiore attività del catalizzatore alle alte temperature e coerente con quanto riportato da Hori et al. [11]. Da quanto riportato in letteratura [17], ci si aspetta che il degrado a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ avvenga molto più velocemente che a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ sin dai primi istanti a temperatura più elevata. Nella fig. 3.8 si riporta il valore di tensione misurato durante la prova a 180°C in funzione del tempo: si può vedere che, nelle prime 70 ore di funzionamento a $180 \text{ }^\circ\text{C}$, la curva ha una pendenza minore rispetto a quella nelle ore successive e la tensione sembra diminuire nel tempo meno velocemente. Infatti, osservando la funzione di degrado cumulato, calcolata con l'algoritmo descritto al par. 2.2.4 e presentata in fig. 3.9, si nota un assestamento del valore di degradazione attorno ai $4 \mu\text{V h}^{-1}$ nelle prime 70 ore di funzionamento, mentre nelle ore successive tale valore cresce sino ad assestarsi intorno a $18 \mu\text{V h}^{-1}$. Nel grafico vengono anche riportati gli intervalli di confidenza relativi a questi valori: nel caso delle prime 70 ore di funzionamento l'intervallo di confidenza è molto ampio, tuttavia non include i valori di degradazione cumulata raggiunti dopo le 120 ore di funzionamento. Si ha così conferma anche a livello statistico della differenza fra questi due valori. A prima vista, quindi, l'andamento della tensione nelle prime 70 ore sembrerebbe anomalo. Una conferma di questa ipotesi arriva dal test t a coppie: per le suddivisioni in blocchi da 128, 100, 80, 60 e 40 ore, infatti, il primo blocco viene sempre scartato dal test t. Questo implica che l'andamento del degrado osservato nelle prime ore di funzionamento non può essere statisticamente attribuito a fluttuazioni casuali, ma è presumibilmente legato a dinamiche del sistema. In letteratura non sono presenti risultati analoghi a quelli riportati in questo lavoro, ma dal lavoro di Benicewicz et al. [17] emerge che in 600 ore di cicli di temperatura tra $120 \text{ }^\circ\text{C}$ e $180 \text{ }^\circ\text{C}$ il degrado a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ è nullo: è quindi probabile che l'andamento iniziale osservato nel presente lavoro si

verifichi ogni volta che si passa da una temperatura operativa più bassa ad una più alta. Le cause di questo fenomeno non sono però ancora chiare: si può ipotizzare che ci sia una sovrapposizione di diversi meccanismi, con effetti contrastanti che si compensano. È comunque evidente che il fenomeno osservato è riconducibile ad una dinamica del sistema, le cui conseguenze si esauriscono in circa 70 ore.

Il fatto che nelle prime ore di funzionamento a 180 °C il degrado è ridotto risulta interessante in vista di un'ottimizzazione delle prestazioni della HT - PEMFC. Infatti, se passando da 160 °C a 180 °C il degrado delle prime 70 ore a 180 °C è comparabile al degrado osservato a 160 °C, ma le prestazioni sono più alte, si potrebbe pensare di operare con cicli di temperatura tra queste due temperature. Ovviamente si tratta solo di una ipotesi che andrebbe verificata con prove apposite, tenendo conto anche dello stress meccanico e termico a cui sarebbero sottoposti la membrana e gli altri componenti del sistema.

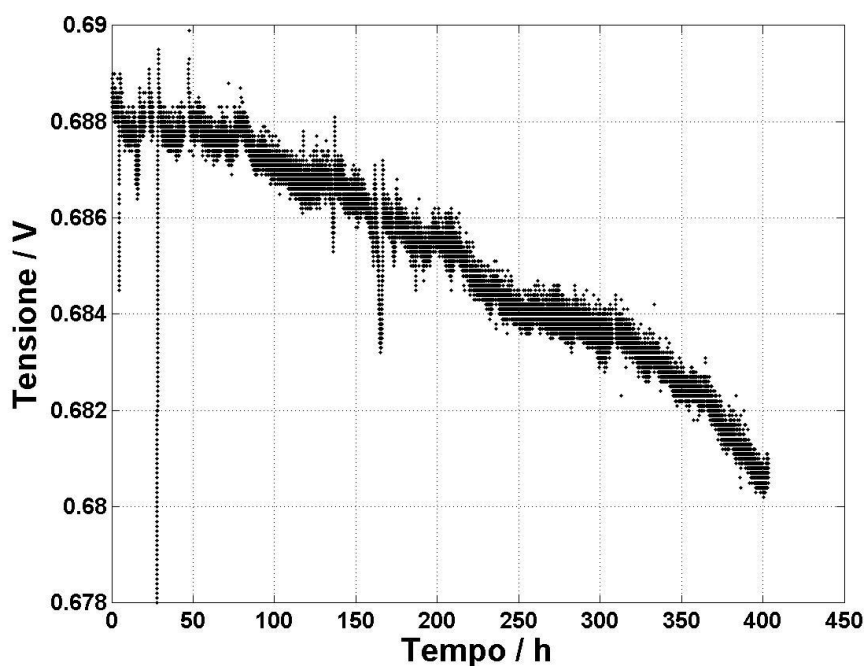


Fig. 3.8: Andamento della tensione misurata nel tempo per la cella HT6 a 180°C, $\lambda_{H_2}=1.2$, $\lambda_{Aria}=2$.

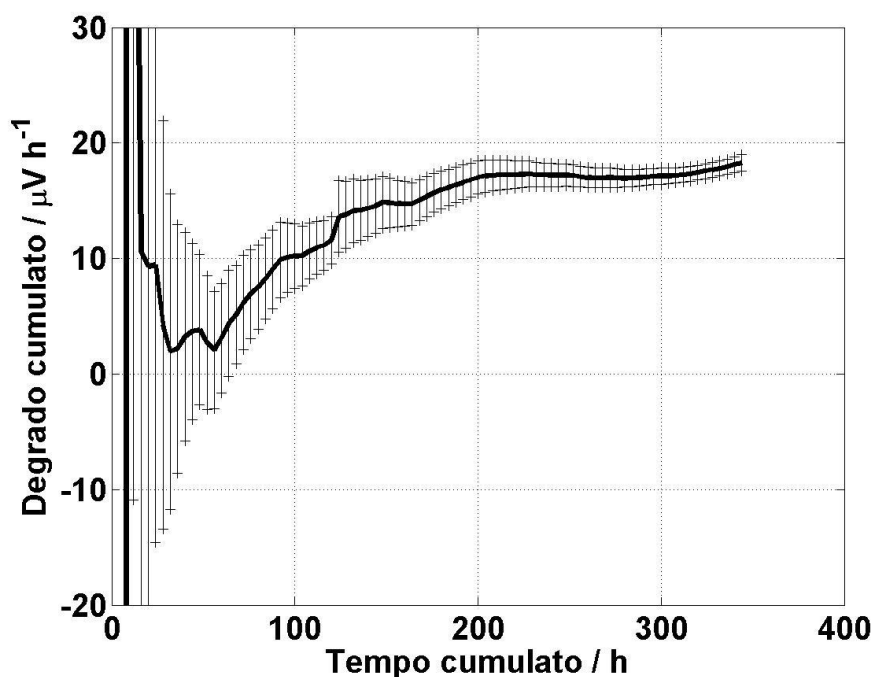


Fig. 3.9: Funzione di degrado cumulato relativo alla prova raffigurata in Fig. 3.8. La linea nera rappresenta la degradazione calcolata con la regressione, le barre sottili rappresentano l'ampiezza dell'intervallo di confidenza al 95 % sul valore di degradazione calcolato. Il tempo cumulato è inferiore a 412 ore perché si sono esclusi i punti considerati outliers.

Visto che nelle prime 70 ore si assiste ad un comportamento anomalo, per ottenere un valore di degradazione indicativo del solo fenomeno di degrado in atto a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ senza sovrapposizione di altri effetti positivi si è calcolata la retta di regressione a partire dalla centesima ora. Tale retta è mostrata in fig. 3.10. Il valore di degradazione³ complessiva ottenuto è pari a $19.50 \pm 0.92\ \mu\text{V h}^{-1}$: dato che Hori et al. [11] alla temperatura di $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ hanno rilevato una degradazione di circa $16\ \mu\text{V h}^{-1}$, mentre Benicewicz et al. [17] a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ hanno rilevato una degradazione di $60\ \mu\text{V h}^{-1}$, il valore calcolato in questo lavoro si può ritenere in accordo con quanto riportato in letteratura. Inoltre, il valore di degradazione complessiva e quello di degradazione media su blocchi da 80 e 24 ore differiscono meno dell'1 %. Siccome il 100 % e il 64 %, rispettivamente, di questi blocchi superano sia il test t che l'ANOVA, si può affermare che la degradazione locale per fluttuazioni di tensione con questi periodi

³ Il valore di degradazione viene fornito con gli estremi dell'intervallo di confidenza al 95 % (termine $\pm 0.92\ \mu\text{V h}^{-1}$)

di tempo ha una distribuzione centrata sul valore di degradazione complessivo.

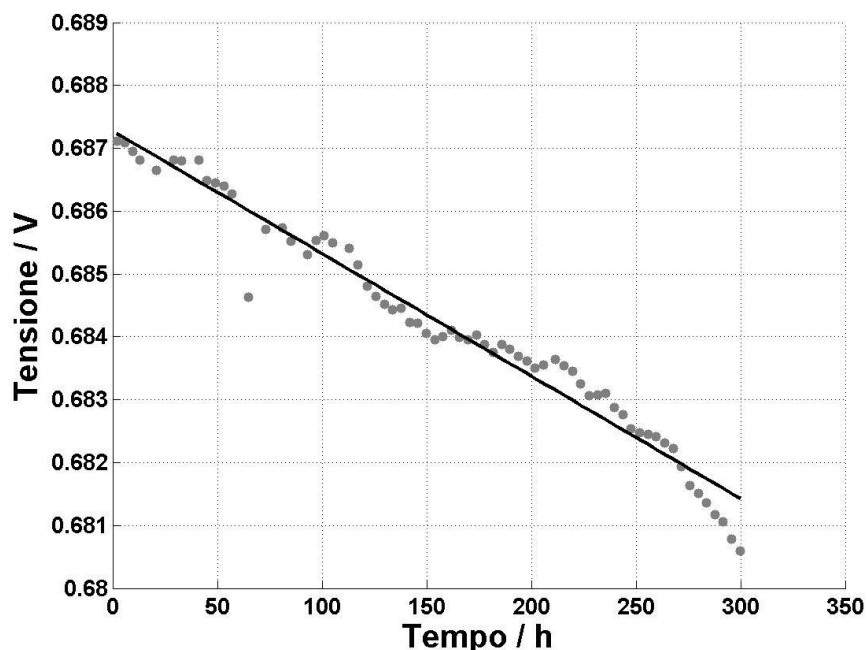


Fig. 3.10: Retta di regressione per il funzionamento a 180 °C della HT6. I punti in grigio rappresentano i valori di tensione mediati su 4 ore, mentre la linea nera rappresenta la retta di regressione complessiva. Il tempo è calcolato a partire dalla centesima ora di prova.

La resistenza protonica della membrana si mantiene costante e pari circa a $135 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-2}$ (valore leggermente più basso rispetto a quello rilevato a 160°C , ma che rientra nell'incertezza di misura) per tutta la durata della prova: questo implica innanzitutto che l'andamento anomalo osservato nelle prime 70 ore non è legato a fenomeni che avvengono all'interno della membrana e in secondo luogo che, anche per questa prova, non si attivano meccanismi di degradazione della membrana che ne modificano la conduttività protonica. Anche la portata di acqua uscente dall'anodo si mantiene costante e pari a $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^2$, indicando che anche le proprietà della membrana influenti per il trasporto di acqua rimangono invariate.

3.6 Funzionamento della HT6 nelle "Condizioni di riferimento 1"

Al fine di verificare se il periodo di funzionamento a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ha alterato in modo permanente il comportamento della MEA modificandone il degrado anche in condizioni nominali, si è effettuato un nuovo test in queste condizioni, assunte come riferimento.

Come mostrato dalla fig. 3.11, anche in questo test l'andamento della tensione nelle prime 200 ore è molto diverso da quello osservato nelle successive 400 ore. Osservando l'andamento della funzione di degrado cumulato di fig. 3.12 si nota che il valore di degradazione⁴ si assesta attorno a $19 \pm 1.50\ \mu\text{V h}^{-1}$ nelle prime 200 ore di funzionamento, poi diminuisce, portandosi sotto i $10\ \mu\text{V h}^{-1}$ nelle ore successive. Anche il test a coppie per blocchi da 128, 100, 80, 60 e 40 ore porta sempre all'esclusione dei primi blocchi. Analogamente a quanto fatto per il test a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, si può concludere che statisticamente l'andamento osservato nelle prime ore di funzionamento non può essere assimilabile a fluttuazioni casuali di tensione, ma deve essere legato alla dinamica del sistema. Questa osservazione è coerente con quanto riportato in letteratura per test ciclici di temperatura: si è infatti osservato [17] che passando da $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ il degrado nelle parti a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ è molto maggiore rispetto a quello riscontrato in test stazionari alla medesima temperatura. Una chiara spiegazione di questo fenomeno non è ancora disponibile, ma potrebbe essere ricondotta ai transitori di alcuni fenomeni fisici piuttosto lenti. Tra questi, si potrebbe ipotizzare un fenomeno di interazione fra acqua e acido fosforico. Infatti, passando da $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ la MEA potrebbe idratarsi con un effetto positivo sulle prestazioni. Questo processo tuttavia richiede del tempo e per questa ragione nelle prime ore di funzionamento a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ il degrado rimane inalterato risentendo della precedente condizione di funzionamento. Si può anche ipotizzare che all'interno della MEA sia in atto un transitorio, forse legato alla delaminazione fra gli strati che compongono la MEA. Questa delaminazione è causata dal diverso comportamento mostrato dai materiali che compongono ciascuno strato al variare della temperatura e del contenuto di acqua [15]. E' possibile che la delaminazione sia stata piuttosto consistente durante il periodo a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, ma che venga in parte recuperata durante il successivo test a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Fra gli strati è comunque sempre presente dell'acido fosforico, che fa da elettrolita, per cui anche ad alte temperature non sono visibili significative variazioni di resistenza interna [15]: anche per questo motivo l'ipotesi interpretativa appena esposta non può essere confermata dalle misure effettuate.

Indipendentemente dal transitorio in atto, si registra comunque una

⁴ Il valore di degradazione viene fornito con gli estremi dell'intervallo di confidenza al 95 % (termine $\pm 1.50\ \mu\text{V h}^{-1}$)

differenza di 0.008 V fra la tensione registrata prima e dopo il periodo di funzionamento a 180°C : si può quindi supporre che durante questa prova si sia verificata una consistente agglomerazione delle particelle di platino. Per una misura dell'area attiva del catalizzatore al termine della prova a 180°C si rimanda al cap. 4.

L'eventuale ottimizzazione del funzionamento della cella a combustibile con cicli di temperatura dovrebbe tener conto anche del comportamento osservato passando da 180°C a 160°C : nelle prime ore a 160°C , infatti, oltre ad avere prestazioni intrinsecamente più basse (perché la temperatura è più bassa), si ha anche un degrado più consistente.

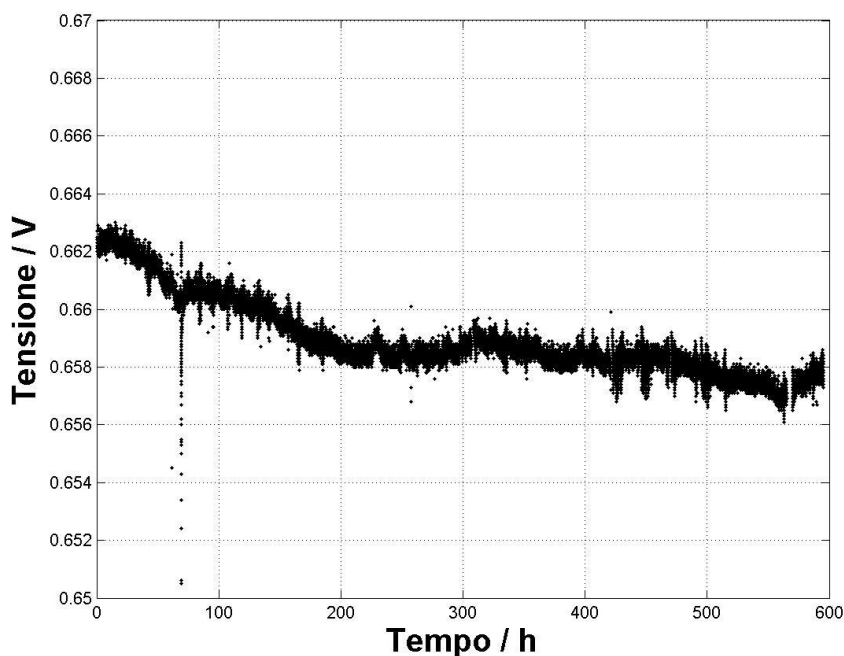


Fig. 3.11: Andamento della tensione misurata nel tempo in condizioni nominali dopo la prova a 180°C .

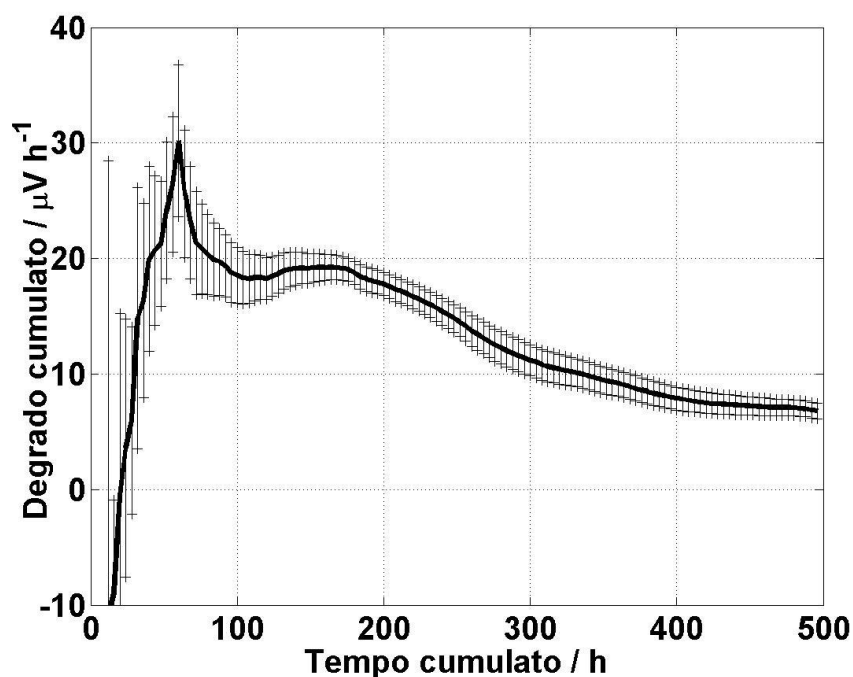


Fig. 3.12: Funzione di degrado cumulato. La linea nera rappresenta la degradazione calcolata con la regressione, le barre sottili rappresentano l'ampiezza dell'intervallo di confidenza al 95 % sul valore di degradazione calcolato. Il tempo cumulato è inferiore a 600 ore perché si sono esclusi i punti considerati outliers.

Anche in questo caso, per ottenere un valore di degradazione indicativo del solo fenomeno di degradazione in atto dopo il comportamento anomalo iniziale, si è calcolata la retta di regressione a partire dalla duecentottantesima ora. Si è così ottenuto un valore di degradazione⁵ di $4.84 \pm 0.59 \mu V h^{-1}$: nonostante la distanza fra gli estremi dell'intervallo di confidenza e il valore di degradazione sia maggiore del 10 %, il valore di degradazione è comunque compatibile con quello ricavato nella precedente prova in condizioni nominali.

⁵ Il valore di degradazione viene fornito con gli estremi dell'intervallo di confidenza al 95 % (termine $\pm 0.59 \mu V h^{-1}$)

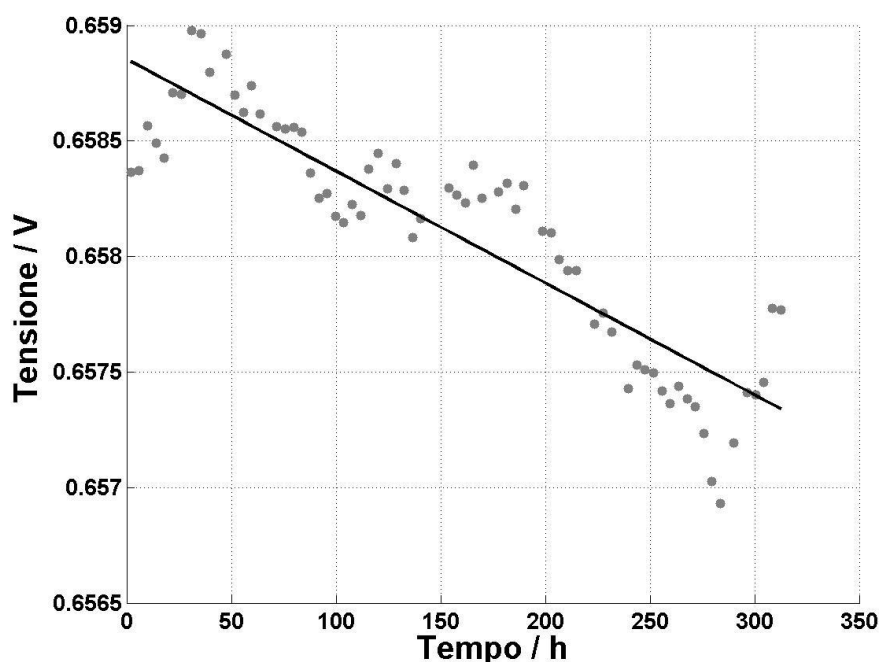


Fig. 3.13: Retta di regressione per il secondo periodo di funzionamento in condizioni nominali della HT6. I punti in grigio rappresentano i valori di tensione mediati su 4 ore, mentre la linea nera rappresenta la retta di regressione complessiva. Il tempo è calcolato a partire dalla duecentottantesima ora di prova.

Durante la prova la resistenza della membrana e la portata di acqua uscente dall'anodo si mantengono costanti e pari, rispettivamente, a $135 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-2}$ e $1.2 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^2$ indicando nuovamente che non vi sono cambiamenti notevoli nelle proprietà elettrolitiche della membrana.

3.7 Funzionamento della HT6 nelle "Condizioni di riferimento 2"

Al termine della prova mostrata al par. 3.6, l'impianto è stato spento in modo programmato e mantenuto in condizioni ambiente per 812 ore. In seguito, l'impianto è stato riavviato e portato alle condizioni di funzionamento di riferimento che si avevano prima dello spegnimento, corrispondenti alle condizioni nominali. Il funzionamento in queste condizioni è proseguito per 841 ore. Durante questo test si sono però verificati una serie di inconvenienti tecnici che hanno interrotto lo svolgimento della prova. A seguito di questi inconvenienti, all'ora 416 e all'ora 489 è intervenuta la procedura di sicurezza per cui la cella a

combustibile è stata spenta, rimanendo però in temperatura, per circa 8 ore entrambe le volte. All'ora 746 c'è stata una interruzione programmata del funzionamento per effettuare alcune misure che verranno presentate al cap. 4.

3.7.1 Andamento della tensione nel tempo

Dato che prima dello spegnimento programmato di 812 ore si è osservato un decadimento delle prestazioni della HT - PEMFC nel tempo, ci si aspetterebbe di assistere al degrado anche in seguito al riavvio dell'impianto. Come mostrato dalla fig. 3.14, dove è riportato l'andamento della tensione nel tempo nel corso del test, invece, si assiste ad un incremento di tensione nelle prime 400 ore di funzionamento. Questo incremento, pari a 0.003 V, avviene nonostante nello stesso intervallo di tempo si verifichi un aumento di resistenza protonica di 5 $m\Omega cm^2$. In letteratura non si hanno riscontri di situazioni di questo tipo, per cui si possono solo fare delle ipotesi circa il fenomeno in atto. Si potrebbe comunque supporre che l'aumento di tensione e di resistenza protonica siano dovuti al lento raggiungimento di una nuova condizione di equilibrio dell'acido fosforico all'interno della MEA [5].

Le condizioni a cui è stata mantenuta la cella in seguito all'attivazione delle procedure di sicurezza in corrispondenza dei due sopracitati eventi accidentali hanno inciso negativamente sulle sue prestazioni. Infatti, come mostrato dalla figura 3.14, tra l'ora 416 e l'ora 489 si assiste ad una perdita secca di 0.003 V, mentre tra l'ora 489 e l'ora 746 si ha una perdita secca di 0.006 V. Questo indica che la cella a combustibile non riesce a recuperare le prestazioni precedenti all'inconveniente. Durante la prova quindi non si assiste ad un degrado continuo simile a quello osservato nelle altre prove in condizioni di riferimento, ma si ha uno scadimento delle prestazioni dovuto principalmente agli eventi accidentali che si sono verificati nel corso della prova. In particolare, dato che con l'intervento della procedura di sicurezza si ha un OCV, si può ipotizzare che si siano verificati dei meccanismi di corrosione del supporto carbonioso, causati dalle escursioni di potenziale che si verificano durante l'OCV. Dato che la riduzione di tensione a cui si è assistito nel corso della prova non è avvenuta in modo continuo, la retta di regressione non è stata calcolata per questo test.

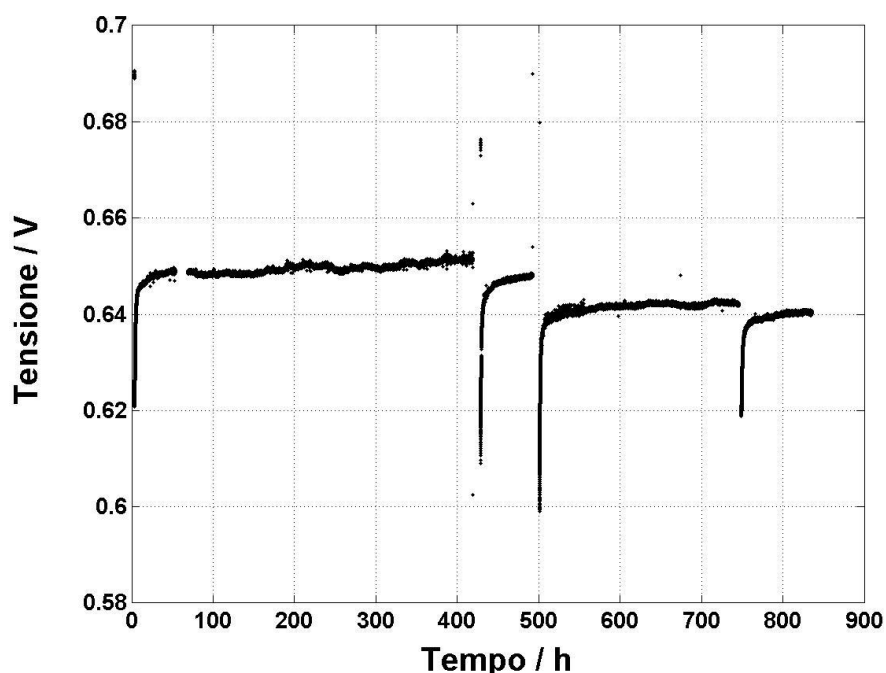


Fig. 3.14: Andamento della tensione misurata nel tempo durante il terzo test in condizioni nominali denominato: "Condizioni di riferimento 2".

3.7.2 Andamento della resistenza protonica nel tempo

Durante questa prova si sono riscontrate delle significative variazioni di resistenza della membrana, il cui andamento è riportato in fig. 3.15. La resistenza della membrana all'inizio della prova risulta invariata rispetto a quella che si aveva prima dello spegnimento programmato e pari a $135 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, poi però cresce nelle 400 ore successive, portandosi ad un valore di $140 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Entrambe le volte in cui si è attivata la procedura di sicurezza, la resistenza della membrana è immediatamente salita sino ad un valore vicino ai $155 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Questo fenomeno è dovuto all'interruzione della produzione di corrente che provoca l'annullamento della produzione di acqua per via elettrochimica. Così facendo la membrana si deidrata velocemente incrementando la propria resistenza protonica. A seguito della riaccensione della cella a combustibile invece si assiste ad una veloce reidratazione della membrana, e la resistenza protonica scende così nuovamente fino al valore che aveva all'inizio della prova. Dopo il secondo evento accidentale, però, la resistenza continua a crescere per circa 300 ore, raggiungendo un valore di $143 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ al termine della prova. In questo caso l'intervallo di tempo in cui la resistenza aumenta è abbastanza lungo da far ipotizzare che sia in atto una perdita di acido fosforico. In genere questa perdita avviene nel corso

di tutto il funzionamento della cella [11], ma è possibile che gli spegnimenti possano aver accelerato questo processo: Benicewicz et al. [17] infatti riportano che la perdita di acido fosforico in cicli *on/off* a 160 °C è maggiore rispetto a quella registrata per un funzionamento stazionario a questa temperatura.

La portata di acqua uscente dall'anodo non varia nel corso della prova, e rimane uguale a quella che si aveva prima dello spegnimento programmato dell'impianto. Si deduce quindi che l'aumento di resistenza non è accompagnato da una variazione delle proprietà di trasporto di acqua della membrana.

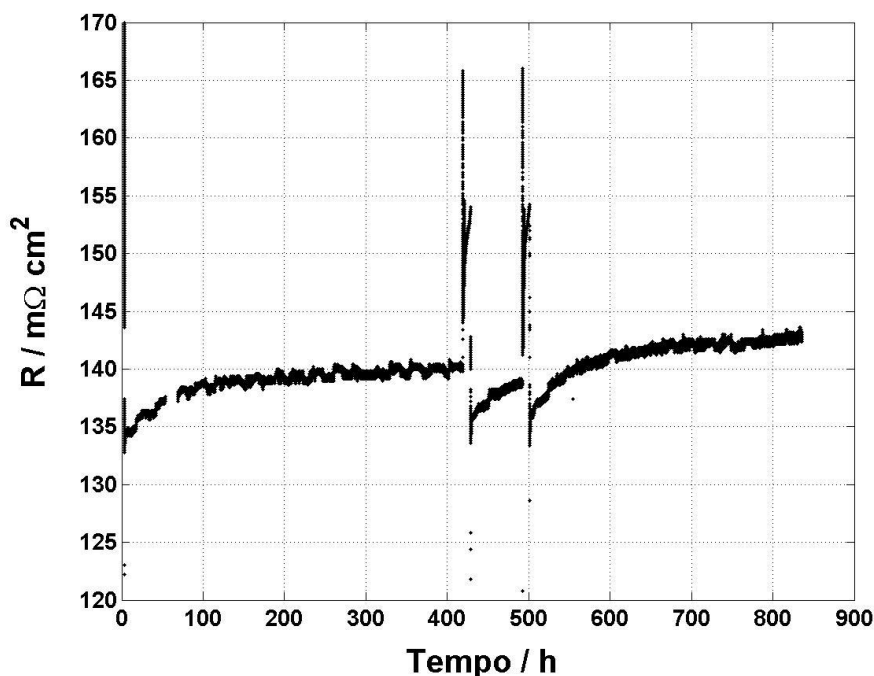


Fig.3.15: Andamento della resistenza della membrana nel tempo durante la terza prova in condizioni nominali denominata “Condizioni di riferimento2”.

3.8 Funzionamento della HT6 a densità di corrente doppia

Nonostante il comportamento anomalo osservato nel test in condizioni di riferimento seguito allo spegnimento programmato dell'impianto, si è deciso di cambiare condizione operativa, analizzando il funzionamento con densità di corrente doppia rispetto a quella di riferimento e pari a $i = 0.4 \text{ A cm}^{-2}$. In questa condizione raddoppia la quantità di acqua prodotta al catodo: se l'andamento della tensione nel tempo osservato nel corso del

test in condizioni di riferimento è legato ad una progressiva idratazione dell'acido fosforico dovuto alla produzione di acqua per via elettrochimica, una densità di corrente più elevata potrebbe accelerare questo fenomeno con un conseguente vantaggio in termini di tempo. Inoltre, l'unico lavoro [15] presente in letteratura su test di degrado per densità di corrente maggiori di 0.2 A cm^{-2} riguarda una cella fabbricata in laboratorio, e quindi non rispecchia lo stato dell'arte.

Il test in queste condizioni è proseguito per 833 ore (cf. tab. 3.2), interrotte da un OCV accidentale nell'ora 719.

3.8.1 Andamento della tensione nel tempo

Anche in questa condizione, per le prime 600 ore l'andamento della tensione risulta anomalo. In particolare, come mostrato dalla fig. 3.16, nelle prime 200 ore si sono verificate delle fluttuazioni di tensione di circa 2 mV e si è registrato un andamento della tensione globalmente crescente nel tempo. Il funzionamento è poi proseguito per altre 400 ore durante le quali la tensione si è mantenuta costante nel tempo. E' possibile che questo tipo di funzionamento sia legato ancora al raggiungimento di un equilibrio tra acido ed acqua all'interno della MEA. Dopo queste 600 ore iniziali, la tensione ha cominciato a diminuire. Si è quindi calcolata la retta di regressione a partire dalla seicentesima ora dall'inizio del test ed escludendo le 30 ore successive all'OCV avvenuto a 719 ore.

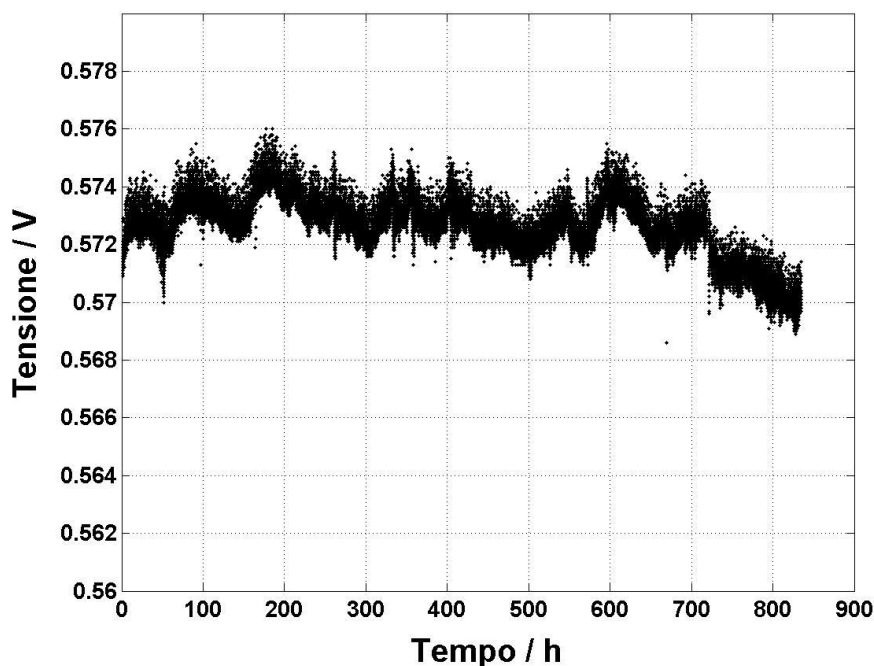


Fig. 3.16: Andamento della tensione misurata nel tempo a $T=160^{\circ}\text{C}$, $i=0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{H}_2}=1.2$, $\lambda_{\text{Aria}}=2$.

Dalle fig. 3.16 e 3.17 si nota che anche nel tratto su cui si è fatta la regressione sono presenti delle fluttuazioni di tensione nell'ordine di 1 mV . Il valore di degradazione⁶ complessiva è pari a $16.3 \pm 2 \mu\text{V h}^{-1}$. Nonostante l'ampiezza dell'intervallo di confidenza su questo valore sia maggiore del limite fissato al par. 2.2.3, è possibile fare un confronto, anche se qualitativo, con il valore di degradazione ottenuto nella prima prova in condizioni nominali. In prima analisi, quindi, il degrado osservato a densità di corrente doppia è circa doppio rispetto a quello osservato per $i = 0.2 \text{ A cm}^{-2}$: si può di conseguenza affermare che il degrado è proporzionale alla densità di corrente.

⁶ Il valore di degradazione viene fornito con gli estremi dell'intervallo di confidenza al 95 % (termine $\pm 2 \mu\text{V h}^{-1}$)

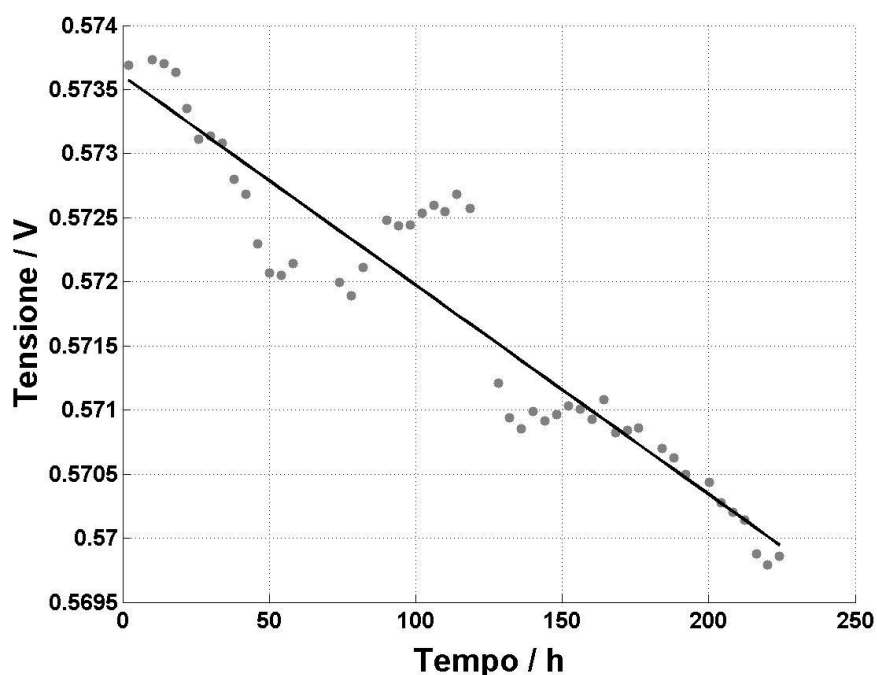


Fig. 3.17: Retta di regressione per il funzionamento a $i = 0.4 \text{ A cm}^{-2}$ della HT6. I punti in grigio rappresentano i valori di tensione mediati su 4 ore, mentre la linea nera rappresenta la retta di regressione complessiva. Il tempo è calcolato a partire dalla seicentesima ora di prova.

3.8.2 Andamento della resistenza protonica nel tempo

La maggior produzione di acqua che si ha per $i = 0.4 \text{ A cm}^{-2}$ ha due effetti contrastanti sulla membrana: da una parte, infatti, contribuisce a migliorarne la conducibilità protonica, dall'altra favorisce la perdita di acido fosforico [17]. I valori di resistenza protonica della membrana misurati nel corso della prova sono riportati in figura 3.18. All'inizio della prova, a causa della maggior idratazione, la resistenza è pari a $140 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$, cioè $3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ più bassa rispetto al valore registrato al termine del secondo test in condizioni di riferimento. In seguito, si assiste ad un graduale incremento di resistenza nel corso di tutta la prova, fino a $143 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Questo indicherebbe che eventuali meccanismi di perdita di acido fosforico prevalgono sul beneficio derivante dall'idratazione dell'acido stesso, portando ad un peggioramento progressivo della conducibilità protonica della membrana.

La portata di acqua uscente dall'anodo è pari a $2.5 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^2$ e non varia nel corso della prova. L'incremento rispetto al valore registrato in tutte le altre prove è da attribuire alla maggior quantità di acqua prodotta

al catodo dalla reazione elettrochimica e alla sua conseguente maggiore diffusione verso l'anodo.

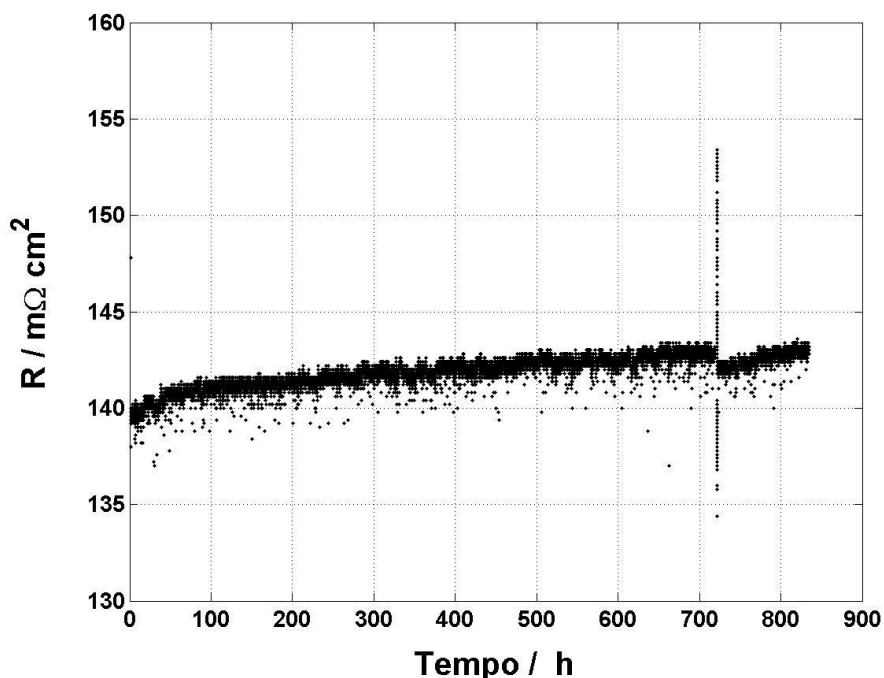


Fig. 3.18: Andamento della resistenza della membrana misurata nel tempo.

3.9 Conclusioni

Con la campagna sperimentale presentata in questo capitolo si sono ottenuti dei risultati che hanno permesso sia di fare un confronto fra i condizionamenti e i funzionamenti in condizioni nominali di due diverse celle a combustibile, sia di studiare il degrado in diverse condizioni operative. In particolare, dai risultati ottenuti è emerso che:

- I condizionamenti sulle due celle sono avvenuti con tempi diversi e hanno portato a tensioni diverse probabilmente a causa di differenze intrinseche nei campioni studiati.
- Il degrado osservato in condizioni nominali è della stessa entità su entrambe le celle (rispettivamente 5.58 e $8.00 \mu V h^{-1}$) ed è coerente con i dati di letteratura.

- In tutte le condizioni studiate si riscontrano delle fluttuazioni di tensione nel tempo. Queste fluttuazioni sono state riscontrate anche in letteratura, ma una motivazione non è ancora stata fornita. Con il metodo di analisi dati è però stato possibile studiare l'entità del degrado locale su intervalli di tempo di diverse ampiezze.
- Passando da $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ il degrado nelle prime 70 ore a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ avviene ad una velocità paragonabile a quella riscontrata a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Passando da $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ il degrado nelle prime 200 ore a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ avviene ad una velocità paragonabile a quella riscontrata a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Questo comportamento potrebbe essere studiato in associazione a quello riportato al punto precedente per ottimizzare il funzionamento della HT – PEMFC.
- Escludendo il transitorio iniziale, il degrado a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ avviene più velocemente che a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($19.50\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$ contro $8.00\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$), coerentemente con quanto riportato in letteratura.
- Il degrado può essere ritenuto in prima approssimazione proporzionale alla densità di corrente: passando da $i = 0.2\text{ A cm}^{-2}$ a $i = 0.4\text{ A cm}^{-2}$ il degrado passa da $8.00\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$ a $16.30 \pm 2\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$. Dato che in letteratura non sono presenti test in condizioni paragonabili a quelle analizzate non è stato possibile avere altri riscontri di questa osservazione.
- La resistenza protonica si mantiene stabile per le prime 2210 ore cumulative di funzionamento, poi aumenta progressivamente a causa di possibili fenomeni di perdita di acido fosforico o di degrado chimico del polimero.
- La portata di acqua in uscita dall'anodo non subisce variazioni sensibili, pertanto si ritiene che non vi siano variazioni delle proprietà legate al trasporto di acqua della membrana.

Caratterizzazione del degrado con misure EIS, CV, LSV e curve di polarizzazione

In questo capitolo vengono descritte le misure non continue effettuate per caratterizzare il degrado della HT-PEMFC e dei suoi singoli componenti. Nella prima parte si riportano i risultati ottenuti dalle misure di spettroscopia di impedenza (EIS), voltammetria ciclica (CV) e voltammetria lineare (LSV). Nella seconda parte vengono presentati i risultati ottenuti dalle curve di polarizzazione e il modello utilizzato per interpretarli.

4.1 Misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

I sistemi elettrochimici, come le celle a combustibile, hanno un comportamento complesso: non sono dei semplici resistori ma coinvolgono anche processi di natura principalmente capacitiva. Per questo motivo, la misura di impedenza ad alta frequenza presentata al cap. 3 ed effettuata col milliohmmetro non è sufficiente a dare una caratterizzazione completa di ciò che accade all'interno della HT-PEMFC. La resistenza protonica infatti descrive unicamente il comportamento resistivo della cella a combustibile, tralasciando gli effetti capacitivi che si manifestano a frequenze minori. Una caratterizzazione completa dell'impedenza della cella a diversi valori di frequenza può però essere ottenuta con la tecnica di misura di spettroscopia di impedenza elettrochimica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* o EIS). La EIS è in generale utilizzata per studiare processi e sistemi elettrochimici: nel campo delle celle a combustibile, questa tecnica si usa per ottenere informazioni sulle perdite interne alla cella in condizioni di funzionamento reali [22].

4.1.1 Metodo di misura

In questo lavoro le misure di spettroscopia di impedenza sono state effettuate in modalità galvanostatica [22] collegando alla cella a combustibile un potenziostato (Autolab PGSTAT 30, Eco Chemie) dotato di un modulo per l'analisi della risposta in frequenza. Il potenziostato invia alla cella una piccola perturbazione di corrente sinusoidale (nell'ordine dei 100 mA) in un ampio spettro di frequenze (da 20 kHz a poche centinaia di mHz), e ne rileva la risposta in termini di tensione. L'impedenza della cella a combustibile viene ottenuta valutando in modulo e fase il rapporto tra la perturbazione di tensione e la perturbazione di corrente [23] [24]. A seconda della frequenza del segnale in corrente alternata, si eccitano diversi fenomeni fisici nella cella a combustibile, ciascuno con la propria scala di tempi caratteristici. Infatti, mentre le reazioni elettrochimiche veloci rispondono ad alta frequenza, i fenomeni di trasporto di massa, più lenti, sono visibili alle basse frequenze. Questo comporta dei cambiamenti nel modulo e nella fase dell'impedenza, e dà informazioni utili per valutare l'entità delle perdite interne alla cella [23]. In genere il risultato della misura EIS viene riportato in uno "spettro di impedenza", che consiste in un grafico in cui sono rappresentate le parti reali e immaginarie dell'impedenza della cella, registrate a diverse frequenze [24]. Un esempio di spettro di impedenza è riportato nella figura 4.1.

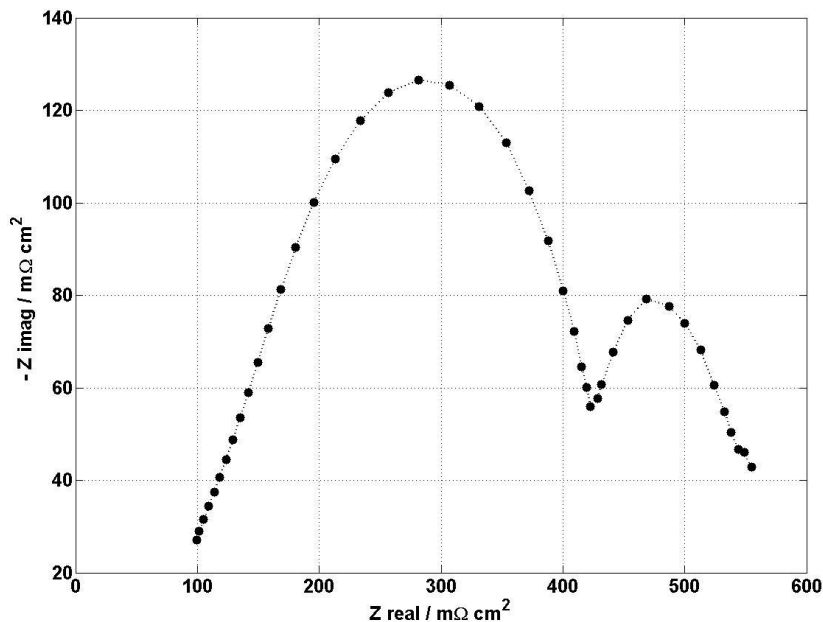


Fig. 4.1: Esempio di spettro di impedenza eseguito su una delle celle a combustibile analizzate a $T = 160$ °C; $\lambda_{H_2} = 1.2$; $\lambda_{Aria} = 2$, $i = 0.2$ A cm⁻².

Procedendo da sinistra a destra lungo lo spettro riportato in figura 4.1 la frequenza diminuisce e si possono riconoscere diversi elementi: un tratto lineare che parte in prossimità dell'asse reale e un primo arco seguito da un secondo arco più piccolo. Questi elementi sono tipici per una HT – PEMFC e possono essere attribuiti a diversi processi fisici [23] [25] [26], ovvero, rispettivamente, a:

1. **Conduzione di protoni nella membrana e negli elettrodi.** I protoni migrano attraverso la membrana a causa della presenza di un campo elettrico. In prima approssimazione si considera questo comportamento come puramente resistivo, in analogia con la legge di Ohm. Questo fenomeno è rappresentato dall'intersezione dello spettro di impedenza con l'asse reale alle alte frequenze (non visibile dalla fig. 4.1). I protoni vengono poi trasportati negli elettrodi fino ai siti catalitici dove avviene la reazione di riduzione dell'ossigeno. A causa della presenza di questa ricombinazione di cariche, la conduzione dei protoni all'interno degli elettrodi non è rappresentata da un comportamento puramente resistivo, ma da un'impedenza complessa con una componente immaginaria non trascurabile, e

che corrisponde al tratto lineare alle alte frequenze dello spettro di impedenza.

2. **Reazione di riduzione dell'ossigeno.** La reazione di riduzione dell'ossigeno risulta limitante poiché avviene molto più lentamente della reazione di ossidazione dell'idrogeno. Questo fenomeno è osservabile ad elevate frequenze dal momento che l'ordine di grandezza del tempo caratteristico di questo fenomeno è del millisecondo. L'impedenza associata alla reazione di riduzione dell'ossigeno è rappresentata nello spettro di impedenza dall'arco a frequenze più elevate.
3. **Diffusione dell'ossigeno verso lo strato catalitico del catodo.** La diffusione dell'ossigeno dalla canalina del distributore verso lo strato catalitico del catodo risulta difficoltosa a causa della bassa concentrazione dell'ossigeno in aria, della presenza dell'acido fosforico e della generazione di acqua sull'elettrodo. Per questo motivo, in alcune condizioni di funzionamento, la velocità di diffusione dell'ossigeno risulta limitante nel far avvenire la reazione. Trattandosi di un fenomeno di trasporto di massa, esso avviene molto più lentamente della reazione elettrochimica ed è quindi visibile solo alle basse frequenze. L'impedenza associata alla diffusione dell'ossigeno è rappresentata nello spettro di impedenza dall'arco a frequenze più basse.

Su queste interpretazioni qualitative c'è generale accordo. Al contrario, una interpretazione quantitativa degli spettri si può ottenere solo fittando i dati sperimentali con circuiti equivalenti [24] [27] [28] [29] [30] o sviluppando modelli fisici complessi [31] [32]. In entrambi i casi, la connessione tra gli andamenti delle impedenze osservate e il singolo meccanismo fisico non è del tutto chiara ed è ancora oggetto di studio. In questo lavoro si è utilizzato un circuito equivalente per interpretare gli spettri di impedenza misurati e si è deciso di considerare solo quegli andamenti che sono ad oggi largamente accettati e confermati.

4.1.2 Circuito equivalente

Le EIS sono state interpretate utilizzando un circuito equivalente sviluppato in ambiente Matlab[®] che esclude il tratto lineare iniziale, legato alla conduzione di protoni negli elettrodi. Questo circuito è costituito da elementi elettrici che rappresentano i vari fenomeni fisici descritti al par. 4.1.1. Ogni elemento è caratterizzato da diversi parametri costitutivi, che verranno illustrati nel seguito. I valori attribuiti ai singoli

parametri costitutivi dei componenti del circuito equivalente sono stati valutati in modo da rendere minimo lo scarto quadratico medio tra l'impedenza ottenuta perturbando il circuito e quella misurata sperimentalmente. Questo processo è stato svolto attraverso un algoritmo per il fitting non lineare di numeri complessi. Dal momento che la densità di corrente coinvolta nei fenomeni elencati al par. 4.1.1 è la stessa, il circuito utilizzato è di tipo serie, ed è rappresentato in figura 4.2. Questo circuito è comunemente impiegato in letteratura come equivalente elettrico di HT-PEMFC [32] [33], e rappresenta essenzialmente i fenomeni che avvengono all'elettrodo catodico. La riduzione dell'ossigeno al catodo, infatti, avviene molto meno velocemente dell'ossidazione dell'idrogeno all'anodo, per cui si ritiene che questo ultimo fenomeno non sia osservabile nello spettro: di conseguenza, si ritiene che l'anodo si comporti approssimativamente come elettrodo di riferimento.

Poichè i tempi caratteristici della reazione di riduzione dell'ossigeno e della diffusione dell'ossigeno verso lo strato catalitico del catodo sono diversi, all'interno del circuito si sono inseriti due paralleli tra elementi resistivi e capacitivi: le due costanti di tempo dei paralleli capacitore - resistore (che si ricorda essere pari a $R \cdot C$) possono così rappresentare, rispettivamente, i tempi caratteristici della cinetica di reazione e del trasporto di massa. Per la cinetica si è osservato che il capacitore non era in grado di riprodurre fedelmente lo spettro e si è quindi utilizzato un elemento generalmente impiegato per questo scopo, noto come *Constant Phase Element* (CPE). Fisicamente, il CPE serve a tener conto della distorsione della capacità dovuta alla non uniformità della superficie dell'elettrodo. L'impedenza del CPE è espressa dalla seguente relazione:

$$Z_{CPE} = q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (4.1)$$

A seconda del valore di q , il CPE può essere ricondotto a diversi elementi elettrici. Per il CPE_{ct} , (si veda Fig 4.2) il valore di n è stato ricavato tramite un processo di fitting di dati sperimentali, ottenendo sempre valori compresi tra 0.9 e 1.

Sempre considerando il circuito in Fig. 4.2, la R_{ct} rappresenta la resistenza associata al trasferimento di carica, e corrisponde all'ampiezza dell'arco ad alta frequenza nello spettro di impedenza. La R_{mt} rappresenta la resistenza associata al trasporto di massa (*mass transfer*) e corrisponde al diametro del cerchio a bassa frequenza dello spettro di impedenza. La R_{mem} di fig. 4.2 rappresenta invece la resistenza protonica della membrana, e coincide con l'intersezione dello spettro di impedenza con l'asse reale (Z_{real}) alle alte frequenze. Ciascuna di queste resistenze è

correlata a uno specifico fenomeno fisico che determina una perdita di polarizzazione, ossia la riduzione del potenziale elettrico rispetto a quello ideale. In particolare, le resistenze misurate con le EIS si possono interpretare come derivate rispetto alla corrente delle perdite ohmiche (R_{mem}), di attivazione (R_{ct}) e di trasporto di massa (R_{mt}).

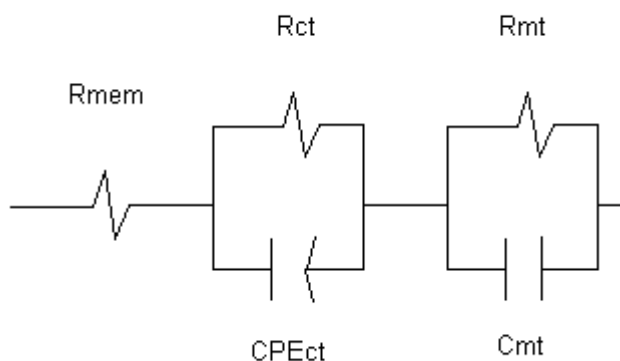


Fig. 4.2: Circuito equivalente utilizzato per il fitting: R_{mem} rappresenta la resistenza ohmica della membrana, R_{ct} la resistenza al trasporto di carica, CPE_{ct} il constant phase element legato al trasporto di carica, R_{mt} e C_{mt} la resistenza e il capacitore legati al trasporto di massa.

4.2 Risultati delle misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica

La spettroscopia di impedenza ha il vantaggio di essere una misura che si può eseguire durante il funzionamento stazionario della cella a combustibile senza perturbare l'andamento della prova. Qui di seguito verranno presentati ed analizzati i risultati ottenuti utilizzando questa tecnica sperimentale durante i condizionamenti della HT5 e della HT6 e durante i successivi periodi di funzionamento in condizioni nominali della HT6.

4.2.1 Confronto fra i condizionamenti della HT5 e della HT6

Nella fig. 4.3 sono riportati gli spettri di impedenza osservati all'inizio e alla fine dei condizionamenti delle due HT – PEMFC testate durante la campagna sperimentale (si ricorda che si utilizzano le sigle HT5 e HT6 per distinguerle). Da una prima analisi qualitativa emerge che, per entrambe le celle a combustibile, mentre l'arco ad alta frequenza

inizialmente è molto ampio e poi si riduce fino a raggiungere un'ampiezza minima (cf. par. 4.2.2), l'ampiezza del semicerchio a bassa frequenza non sembra subire significative variazioni. Sono inoltre evidenti le differenze fra gli spettri delle due celle, soprattutto all'inizio del condizionamento.

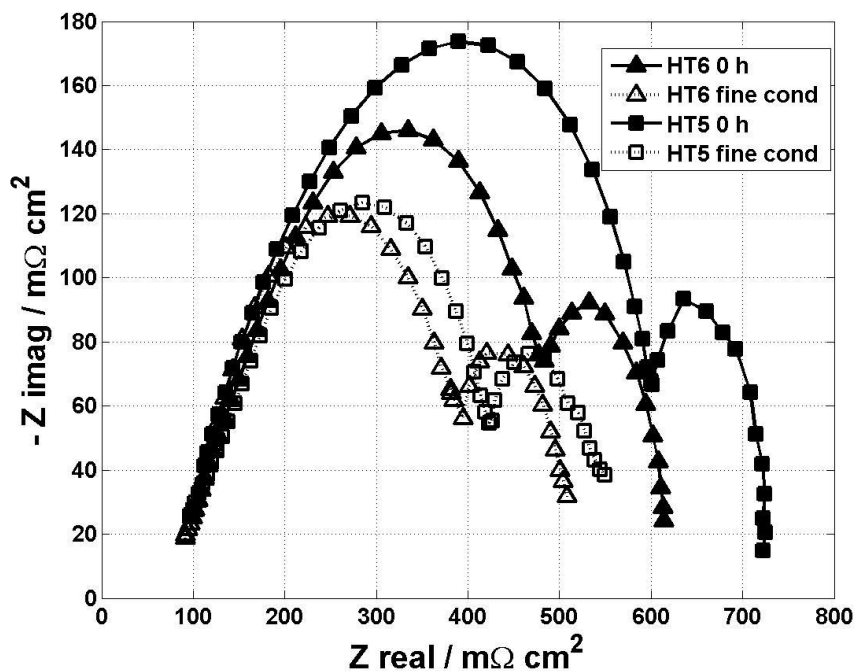


Fig. 4.3: Spettri di impedenza della HT5 e della HT6 all'inizio e alla fine del condizionamento.

Confrontando tra di loro i condizionamenti delle due HT – PEMFC con un metodo più quantitativo, cioè utilizzando i risultati del fitting degli spettri, si osserva una certa differenza nel valore assoluto delle singole resistenze equivalenti che sono state riportate in tab. 4.1. Questa differenza è maggiore all'inizio del condizionamento: il diverso comportamento delle due HT – PEMFC può essere quindi legato a delle differenze nella conformazione iniziale, che danno origine ad un comportamento non perfettamente riproducibile. D'altra parte, la differenza negli spettri di impedenza delle due HT-PEMFC è coerente con la differenza di tensione elettrica riscontrata al termine dei due condizionamenti. Infatti, come mostrato al par. 3.2.1, la tensione al termine del condizionamento della HT5 vale 0.664 V, mentre quella della HT6 è pari a 0.678 V: si può quindi dedurre che le perdite interne alla HT5 sono maggiori rispetto alle perdite interne alla HT6. Una possibile

spiegazione per questo comportamento può essere legata a una distribuzione di acido impropria o insufficiente all'interno della HT5, che presenta così una R_{ct} ed una R_{mem} più alte. Si tratta comunque solo di una ipotesi, che non è stato possibile verificare.

Per entrambi i condizionamenti le tre resistenze (R_{mem} , R_{ct} ed R_{mt}) subiscono una riduzione tra l'inizio e la fine del condizionamento. Questa riduzione risulta più consistente per la R_{ct} , indicando che durante il condizionamento si assiste a un miglioramento nella reazione di riduzione dell'ossigeno al catodo, a causa di una maggiore attività del catalizzatore. La maggiore attività potrebbe essere legata a una redistribuzione dell'acido fosforico all'interno della MEA, secondo quanto dichiarato dal produttore e riportato in letteratura [21]. La redistribuzione dell'acido fa aumentare la zona di contatto fra le tre fasi presenti nell'elettrodo e si ha così un incremento dell'area attiva del catalizzatore, per cui la velocità di reazione è favorita.

La riduzione di R_{mem} durante il periodo di condizionamento è simile a quella osservata in letteratura [21] ed è da associare a una maggiore idratazione della membrana: la presenza di acqua infatti migliora la conduttività protonica, come ampiamente discusso al paragrafo 1.2.2.

Dato che la diminuzione di R_{mt} è piuttosto piccola rispetto a quella subita da R_{ct} ed R_{mem} , si può supporre che l'effetto del condizionamento sul trasporto di massa è ridotto

	R_{mem} HT5, $m\Omega$ cm^2	R_{mem} HT6, $m\Omega$ cm^2	R_{ct} HT5, $m\Omega$ cm^2	R_{ct} HT6, $m\Omega$ cm^2	R_{mt} HT5, $m\Omega$ cm^2	R_{mt} HT6, $m\Omega$ cm^2
<i>Inizio condizionamento</i>	158	114	444	370	120	126
<i>Fine condizionamento</i>	116	98	308	290	118	118

Tab. 4.1: Valori di R_{mem} , R_{ct} ed R_{mt} all'inizio e alla fine del condizionamento per la HT5 e la HT6.

4.2.2 Evoluzione delle resistenze della HT5 durante il funzionamento in condizioni nominali

Come mostrato dalla figura 4.4, il primo arco dello spettro di impedenza della HT5 dopo 793 ore di funzionamento cumulato nelle condizioni descritte al par. 3.1.2 sembra avere una dimensione intermedia fra quella che aveva all'inizio e alla fine del condizionamento, mentre il secondo arco sembra non variare significativamente. Qualitativamente si può quindi affermare che le dimensioni dello spettro di impedenza sono

minime al termine del condizionamento, poi aumentano.

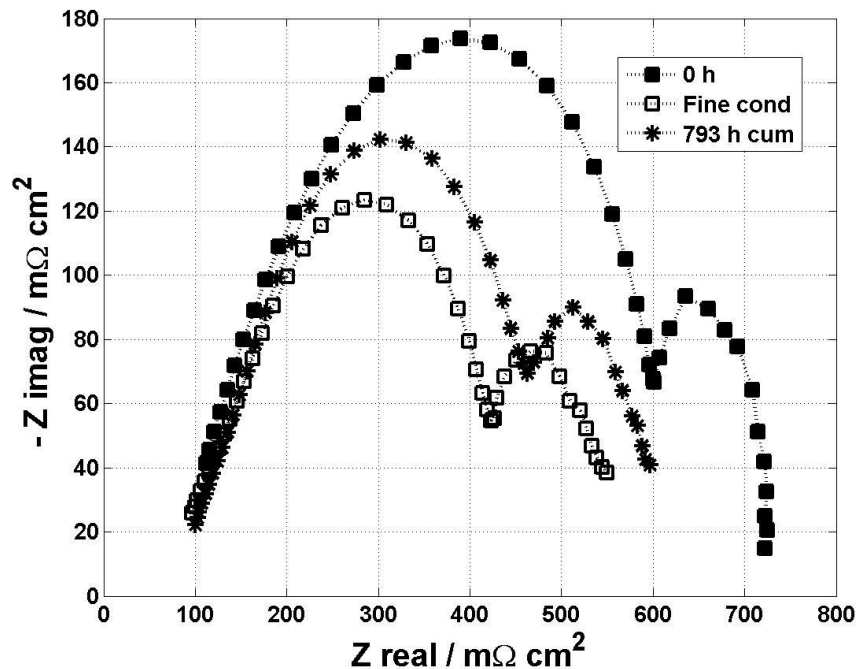


Fig. 4.4: Spettro di impedenza della HT5 all'inizio del condizionamento (0 ore di funzionamento cumulato), al termine del condizionamento (300 ore di funzionamento cumulato) e al termine della prova in condizioni nominali (793 ore di funzionamento cumulato).

Dai risultati del fitting degli spettri misurati durante il condizionamento e durante la successiva prova in condizioni nominali, mostrati in fig. 4.5, emerge che la R_{ct} rimane invariata fra il termine del condizionamento (300 ore di funzionamento cumulato) e il termine della prova in condizioni nominali (793 ore di funzionamento cumulato), mentre R_{mem} ed R_{mt} subiscono, nello stesso intervallo di tempo, un incremento di $4 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ e di $8 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ rispettivamente. Il fatto che le tre resistenze non diminuiscono più dal termine del condizionamento in poi indica che i processi descritti al par. 4.2.1 sono terminati. Durante il successivo funzionamento in condizioni nominali (cioè dall'ora cumulata 300 all'ora cumulata 793), come mostrato al par. 3.3, si è assistito alla riduzione della tensione nel tempo: è quindi probabile che si sia innescato qualche meccanismo di degrado, ma che la durata del test non sia stata sufficiente a mostrare una variazione apprezzabile delle tre resistenze.

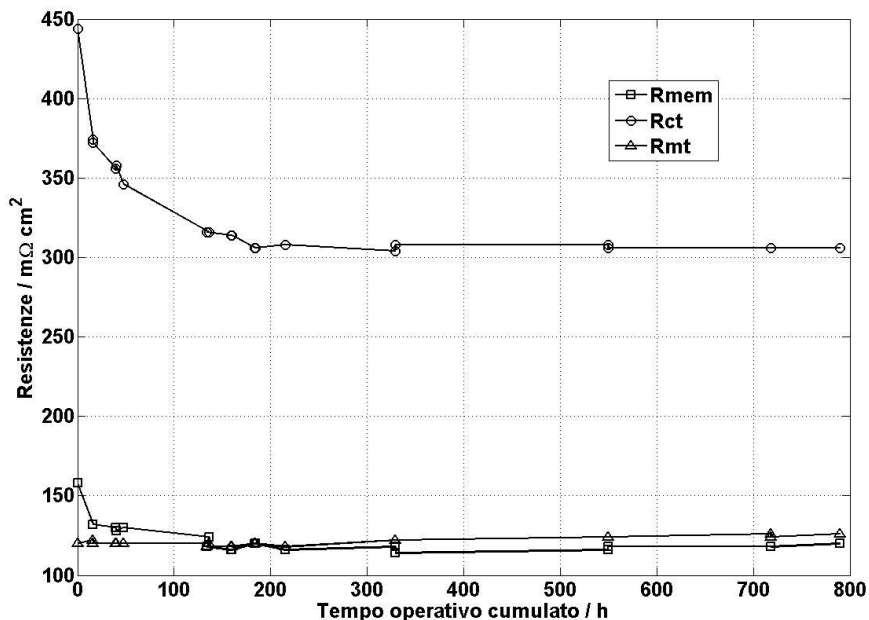


Fig. 4.5: Andamento di R_{mem} , R_{ct} ed R_{mt} registrate in tutte le EIS effettuate durante il condizionamento e il successivo periodo di funzionamento in condizioni nominali per la HT5.

4.2.3 Evoluzione delle resistenze della HT6 durante le prove in condizioni nominali

In fig. 4.6 è riportato l'andamento nel tempo di R_{mem} , R_{ct} ed R_{mt} durante tutta la campagna sperimentale per la HT6. Per le condizioni operative di ciascun periodo si rimanda al par. 3.1.2 ed alla tab. 3.2. Tutti gli spettri utilizzati per ricavare le resistenze riportate in figura sono stati misurati nelle medesime condizioni (ovvero nelle condizioni nominali, o di riferimento) nel corso di tutta la campagna sperimentale. A circa 2210 ore dall'inizio della prova, tra il periodo di riferimento 1 (Rifer.1 di fig. 4.6) e il periodo di riferimento 2 (Rifer. 2 di fig. 4.6) la HT - PEMFC è stata spenta in modo preventivamente programmato e mantenuta in condizioni ambiente per circa 812 ore.

Dalla fig. 4.6 emerge che R_{ct} aumenta in modo lineare nel corso di tutto il tempo operativo cumulato, indipendentemente dalla condizione analizzata, passando da $290 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ al termine del condizionamento (ora cumulata 300) a $346 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ al termine del secondo periodo in condizioni di riferimento (ora cumulata 3049). Da ciò si deduce che il catodo è stato interessato da fenomeni di degrado che ne hanno inibito il

trasporto di carica. In particolare, è possibile che si sia verificata una diminuzione di area attiva del catalizzatore causata dall'agglomerazione delle particelle di platino, in accordo con quanto noto in letteratura [5] [11] [12] [15] [17]. Dato che la crescita di R_{ct} avviene in modo lineare nel tempo, si può dedurre che l'agglomerazione delle particelle di platino non ha subito variazioni durante il periodo a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, e quindi che la causa del maggior degrado registrato in queste condizioni è da attribuire a qualche altro meccanismo.

Anche R_{mt} aumenta nel tempo, ma l'incremento di R_{mt} tra l'inizio e la fine della prova a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ risulta maggiore di quello registrato in tutte le condizioni nominali. Infatti, R_{mt} passa da $118\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ al termine del condizionamento (ora cumulata 300) a $164\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ al termine del secondo periodo in condizioni di riferimento (ora cumulata 3049), ma subisce un incremento di $30\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ (pari al 65 % dell'incremento totale) tra l'inizio e la fine del periodo a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Questo comportamento indica che l'aumento di R_{mt} è da considerare come la probabile causa del maggior degrado registrato a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dall'andamento di R_{mt} nel tempo si può quindi dedurre che durante tutto il tempo operativo la morfologia del catodo cambia ostacolando la diffusione di ossigeno, e che questo cambiamento di morfologia è accentuato alle alte temperature. Il cambiamento di morfologia è probabilmente da attribuire ad un fenomeno di *carbon corrosion*, che risulta favorita alle alte temperature, come illustrato al par. 1.3.2.

R_{mem} ha un aumento molto contenuto e in prima approssimazione trascurabile: essa infatti passa da $98\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ al termine del condizionamento a $102\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ al termine del secondo periodo in condizioni di riferimento (ora cumulata 3049), indicando che la membrana non è soggetta a meccanismi di degrado evidenti.

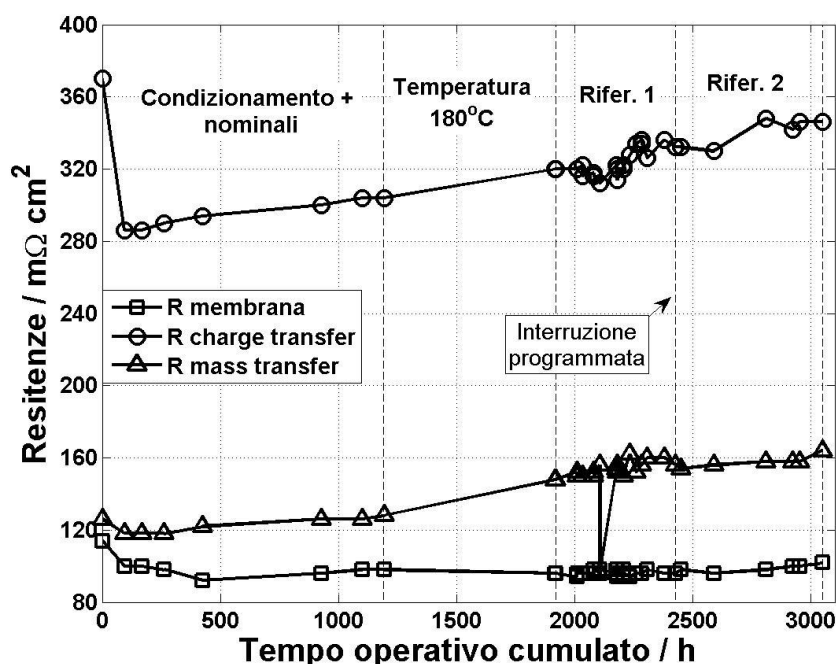


Fig. 4.6: Evoluzione di R_{memb} , R_{ct} ed R_{mt} nel tempo per la HT6. Le linee tratteggiate sono indicative degli istanti in cui si è cambiata condizione e possono non coincidere con i tempi riportati in tab. 3.2 perché si riferiscono agli istanti in cui si sono effettuate le misure di EIS, che non necessariamente coincidono con l'inizio o la fine della prova.

4.3 Misure di voltammetria ciclica (CV)

A inizio vita della cella il catalizzatore contenuto nei due elettrodi è distribuito in modo tale da garantire la massima superficie utile per la reazione elettrochimica. Durante il funzionamento, però, l'area attiva diminuisce, a causa di diversi meccanismi descritti al paragrafo 1.3.2., tra cui l'agglomerazione del catalizzatore. L'ossigeno ha quindi a disposizione sempre meno siti catalitici su cui reagire, e conseguentemente aumentano le perdite di attivazione. Si ha così un peggioramento delle prestazioni, legato alla riduzione di area attiva dell'elettrodo, in particolare al catodo. Le misure effettuate e presentate fino a qui confermano questo tipo di andamento e suggerirebbero che la riduzione della superficie attiva del catalizzatore è una delle cause principali del degrado. Per avere anche una quantificazione della superficie attiva del catodo si sono fatte delle misure di voltammetria ciclica (*Cyclic Voltammetry*, CV) in diversi momenti del funzionamento della HT6.

4.3.1 Metodo di misura

Per realizzare le misure di CV relative al catodo il funzionamento della cella a combustibile è stato interrotto e si sono alimentati idrogeno secco all'anodo ($33.4 \text{ Nml min}^{-1}$) ed azoto secco al catodo (140 Nml min^{-1}). In queste condizioni la superficie catalitica del catodo viene coperta da idrogeno proveniente dall'anodo che attraversa la membrana polimerica e si adsorbe sul catalizzatore catodico. Si è quindi fatto variare il potenziale del catodo ciclicamente tra 0.05 V e 0.5 V ad una velocità di 100 mV s^{-1} . La densità di corrente in risposta al potenziale presenta un picco positivo (anodico) legato al desorbimento dell'idrogeno dal catalizzatore del catodo [22]. I picchi misurati durante le CV effettuate sono riportati nella figura 4.7 e risultano tanto più grandi quanto maggiore è la quantità di idrogeno che ricopre l'elettrodo catodico. Questa quantità è a sua volta proporzionale alla superficie attiva che il catalizzatore catodico mette a disposizione. Per stimare la superficie di catalizzatore disponibile per la reazione sull'elettrodo catodico si è fatta un'integrazione dei picchi riportati, ipotizzando che il catalizzatore sia coperto da un unico strato di idrogeno con una densità di carica pari a $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ [22].

4.3.2 Risultati

L'area attiva è stata misurata in tre diversi momenti del funzionamento della HT6: al termine del periodo a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (1606 ore cumulate dall'inizio del funzionamento, CV_1), a 2210 ore cumulate dall'inizio del funzionamento, (CV_2) e a 2956 ore operative cumulate dall'inizio del funzionamento. L'area attiva passa da circa $145 \text{ cm}^2/\text{cm}^2_{\text{cell}}$ (o $19.3 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) nella CV_1 a circa $108 \text{ cm}^2/\text{cm}^2_{\text{cell}}$ (o $14 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) nella CV_2 e infine a circa $53 \text{ cm}^2/\text{cm}^2_{\text{cell}}$ (o $7.1 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) nella CV_3 . La CV_2 e la CV_3 mostrano quindi che si è avuta, rispettivamente, una riduzione di area attiva del 25 % e del 63 % rispetto a quella rilevata con la CV_1 . I risultati ottenuti sono dello stesso ordine di grandezza dei valori riportati in letteratura [12] [34], e descrivono la riduzione di area attiva subita dal catalizzatore durante il funzionamento della cella. Come ipotizzato osservando le misure di EIS al par. 4.2.3, inoltre, la riduzione di area attiva è avvenuta durante tutto il periodo di funzionamento considerato.

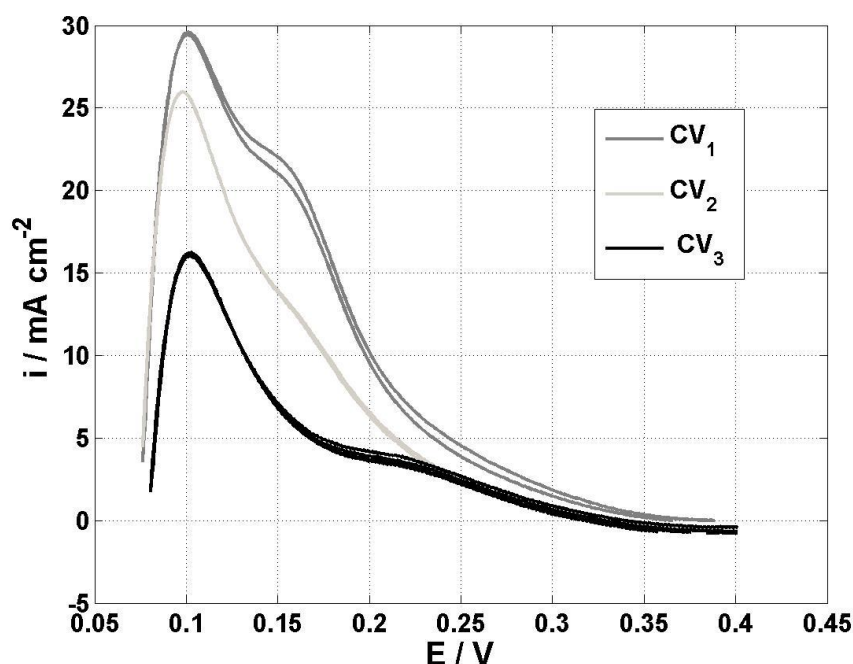


Fig. 4.7: Picchi di desorbimento dell'idrogeno ottenuti mediante le misure di CV.

4.4 Misure di voltammetria lineare (LSV)

Uno dei problemi in cui può incorrere la membrana è il *crossover* dei reagenti (combustibile e comburente): l'idrogeno o l'ossigeno passano attraverso la membrana reagendo direttamente l'uno con l'altro senza produrre corrente elettrica. Questo implica che in presenza di *crossover* diminuiscono le prestazioni della cella perchè parte del combustibile viene sprecato. In genere, l'idrogeno ha sia permeabilità più alta (cf. par. 1.2.5) sia concentrazione maggiore rispetto all'ossigeno, motivo per cui il suo *crossover* è generalmente più frequente. Il *crossover* di idrogeno è ritenuto uno dei parametri indicatori dello stato di degradazione della membrana e generalmente aumenta al crescere del degrado della membrana [11] [12]. Per quantificare il *crossover* esistono diversi metodi: il più noto utilizza una tecnica sperimentale, chiamata voltammetria lineare o *Linear Sweep Voltammetry* (LSV), che è stata impiegata anche in questo lavoro.

4.4.1 Metodo di misura

Per realizzare le misure di LSV si sono alimentati idrogeno ($33.4 \text{ Nml min}^{-1}$) all'anodo ed azoto (140 Nml min^{-1}) al catodo analogamente a

quanto fatto per le misure di CV. L'anodo è utilizzato come elettrodo di riferimento (*reference electrode*, RE), mentre il catodo è usato come elettrodo di lavoro (*working electrode*, WE). A causa del *crossover*, l'idrogeno diffonde attraverso la membrana verso il catodo. Il potenziale del catodo viene quindi fatto variare linearmente da 0.05 V a 0.5 V , in modo che l'idrogeno sul catalizzatore catodico viene progressivamente ossidato elettrochimicamente. Al contrario della CV, si vuole studiare una condizione stazionaria: per permettere il raggiungimento dell'equilibrio tra *crossover* e ossidazione dell'idrogeno, l'incremento di potenziale è stato fatto avvenire lentamente, ad una velocità di 1 mV s^{-1} . Quando la tensione dell'elettrodo catodico è abbastanza alta (sopra 0.2 V), tutto l'idrogeno che attraversa la membrana polimerica per *crossover* viene ossidato. In questa condizione, la corrente misurata è necessariamente uguale al *crossover*.

4.4.2 Risultati

La LSV è stata effettuata in due diversi momenti del funzionamento della HT6: a 2210 ore cumulative dall'avvio, cioè al termine del primo periodo in condizioni di riferimento (LSV_1), e a 2956 ore operative cumulative dall'inizio del funzionamento (LSV_2). La densità di corrente i misurata tramite LSV è riportata in figura (4.8) in funzione della tensione imposta. Si trascura la parte inferiore a 0.2 V , dove il sovra potenziale non è sufficiente a ossidare tutto l'idrogeno. I due profili di i mostrano circa lo stesso andamento: in entrambi, a partire da 0.2 V , si può individuare una crescita lineare di i con il potenziale. I valori a cui la i si stabilizza a 0.5 V sono però diversi, e pari a 9 mA cm^{-2} per la LSV_1 e a 12 mA cm^{-2} per la LSV_2 . Il tratto lineare dei due profili è dovuto a un corto circuito interno alla membrana, che si verifica quando il potenziale viene fatto aumentare. Infatti, durante il funzionamento la membrana si assottiglia progressivamente, si formano piccoli fori e micro fratture [8] [11], e la separazione elettrica tra i due elettrodi non è più garantita. Imponendo una differenza di potenziale, si genera quindi corrente e la membrana si comporta come una resistenza elettrica, seguendo la legge di Ohm: si ha così un andamento lineare della corrente con la tensione.

La resistenza elettrica della membrana si può calcolare come l'inverso della pendenza del tratto lineare del profilo della i ricavato con la LSV. In questo modo, dalla LSV_1 si ricava una resistenza $R_{ShortCircuit1}$ di $773\ \Omega\text{cm}^2$, mentre dalla LSV_2 si ricava una resistenza $R_{ShortCircuit2}$ di $509\ \Omega\text{cm}^2$. Il fatto che $R_{ShortCircuit2}$ sia minore di $R_{ShortCircuit1}$ significa che tra le due misure di LSV c'è stato un degrado della membrana.

Nel grafico di figura 4.8 è rappresentata la densità di corrente totale i_{tot} misurata tramite LSV, data dalla somma della corrente di *crossover* $i_{crossover}$ e della corrente di corto circuito i_{cc} . Per ottenere quindi la

corrente di *crossover* è necessario sottrarre il valore della corrente di corto circuito dalla corrente totale [35]. Il valore di $i_{crossover}$ si può ricavare graficamente come intercetta della parte lineare del profilo di i con l'asse delle ordinate. In questo modo, si ottiene che la corrente di *crossover* di idrogeno rilevata con la LSV₁ ($i_{crossover1}$) risulta pari a 8 mA cm^{-2} , mentre la $i_{crossover2}$ è pari a 11 mA cm^{-2} . Questi valori sono molto grandi rispetto a quelli tipici delle PEMFC tradizionali: esse infatti arrivano a rottura per valori di $i_{crossover}$ intorno a 15 mA cm^{-2} . L'aumento della corrente di *crossover* indica che, come riportato in letteratura [11] [12] c'è stato un progressivo degrado della membrana dovuto probabilmente all'usura del polimero e alla formazione di micro fessure. Dato che si è assistito all'aumento di $i_{crossover}$ e alla riduzione di $R_{Short \text{ Circuit}}$ si può concludere che il degrado ha interessato non solo le proprietà elettriche della membrana, ma ha anche influito sul *crossover*.

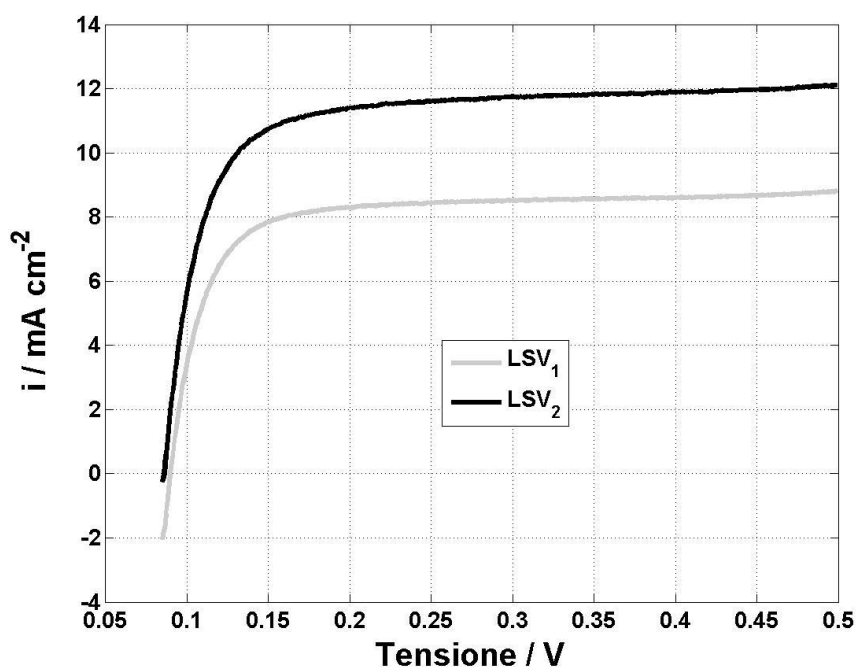


Fig. 4.8: Confronto tra le correnti misurate tramite LSV dopo 2210 ore di funzionamento (LSV₁, in grigio) e 2956 ore di funzionamento cumulato (LSV₂, in nero).

4.5 Caratterizzazioni

Al termine di ogni condizione analizzata si è fatta una caratterizzazione

della condizione operativa. La caratterizzazione consiste nella misura di alcuni punti della curva di polarizzazione a $\lambda_{H_2} = 1.2$ e $\lambda_{Aria} = 2$, tutti alla temperatura $T = 160$ °C, e di un punto a stechiometria più alta ($\lambda_{H_2} = 1.2$ e $\lambda_{Aria} = 4$). Le caratteristiche dei punti misurati durante le caratterizzazioni sono riportate in tab. 4.2. Nella curva di polarizzazione le portate sono state regolate in modo da mantenere la stechiometria costante per correnti superiori a 0.2 A cm^{-2} e mantenendo le portate costanti e pari ai valori corrispondenti a 0.2 A cm^{-2} per correnti inferiori. Ogni condizione è stata mantenuta per circa 15 minuti, durante i quali si è fatta una misura di EIS. In ogni condizione di funzionamento è stato valutato il trasporto di acqua secondo la procedura riportata al par. 3.1.3. Le misure di tensione, corrente, temperatura, flussi, pressione e umidità relativa e le grandezze relative al trasporto di acqua calcolate per ciascuno degli intervalli di funzionamento di 15 minuti considerati sono state mediate utilizzando l'algoritmo presentato al par. 2.2.2, in modo da ottenere un solo valore rappresentativo per ciascuna condizione. Per ogni condizione di tensione, corrente e stechiometria della singola caratterizzazione si ha così a disposizione un solo valore per ogni grandezza di interesse.

<i>Punto</i>	<i>i, A cm⁻²</i>	<i>λ_{H2}</i>	<i>λ_{Aria}</i>
1	0.05	1.2	2
2	0.1	1.2	2
3	0.2	1.2	2
4	0.3	1.2	2
5	0.4	1.2	2
6	0.2	1.2	4

Tab. 4.2: Punti utilizzati per caratterizzare la condizione operativa. La temperatura è sempre pari a 160 °C.

Gli scopi delle caratterizzazioni sono diversi e consistono in:

- **Quantificare il degrado permanente.** Il degrado calcolato al cap.3 potrebbe essere in parte recuperabile. Confrontando curve di polarizzazione ottenute nelle stesse condizioni è possibile stimare il degrado permanente: la differenza tra il degrado complessivo e quello permanente coincide con la parte di degrado recuperabile;
- **Quantificare il valore della densità di corrente di scambio (i_0).** i_0 è un parametro elettrochimico che dipende dalla concentrazione dei reagenti, dalla temperatura, dal carico di catalizzatore

sull'elettrodo e dalla sua superficie specifica. A pari condizioni di lavoro, attraverso un modello è possibile ottenere dalla curva di polarizzazione una stima di i_0 e quindi di come varia la superficie attiva del catalizzatore nel tempo;

- **Osservare come variano R_{ct} , R_{mt} ed R_{mem} .** Le tre resistenze ricavabili dalle misure di EIS possono essere viste come le derivate delle perdite di polarizzazione visibili nella curva di polarizzazione. Capire quindi come le resistenze variano all'interno della singola curva di polarizzazione permette di verificare se l'andamento delle perdite ipotizzato è corretto. Inoltre, un confronto tra le resistenze osservate in caratterizzazioni diverse può dare una misura della variazione subita dalla singola perdita tra una caratterizzazione e l'altra.

4.5.1 Quantificazione del degrado permanente

Il degrado permanente è stato calcolato dividendo la differenza tra le tensioni misurate in due curve di polarizzazione per il tempo trascorso tra una polarizzazione e l'altra. I valori ottenuti sono riportati in tab. 4.3 e sono confrontati con quelli ottenuti al capitolo 3 (riportati tra parentesi). Il valore riportato tra parentesi per la condizione di riferimento 2 è stato calcolato come la perdita secca di tensione registrata in seguito ai due eventi accidentali diviso il tempo intercorso tra il primo evento e l'ora 746 del test in questione (cf. par. 3.7.1). Come mostrato dalla tab. 4.3, gran parte del degrado complessivo è legato a fenomeni di degrado permanente.

	$i = 0.05$ $A\ cm^{-2}$	$i = 0.1$ $A\ cm^{-2}$	$i = 0.2$ $A\ cm^{-2}$	$i = 0.3$ $A\ cm^{-2}$	$i = 0.4$ $A\ cm^{-2}$
$\Delta V_1 / \Delta t$ @ 180 °C [$\mu V\ h^{-1}$]	17.4	18.7	23.5 (19.50)	25.7	29.4
$\Delta V_2 / \Delta t$ @ Rif 1 [$\mu V\ h^{-1}$]	8.7	10.2	8.6 (4.84)	7.6	5.3
$\Delta V_3 / \Delta t$ @ Rif 2 [$\mu V\ h^{-1}$]	25.5	26.6	27.7 (27.27)	28.2	28.7

Tab. 4.3: Degrado permanente nelle condizioni $T = 180\ ^\circ C$, riferimento 1 e riferimento 2.

4.5.2 Stima della densità di corrente di scambio

Per stimare il valore di i_0 si è utilizzato un modello semplificato della curva di polarizzazione. I parametri di input del modello consistono nei valori di corrente, temperatura, portate di reagenti e resistenza ohmica misurati.

In condizioni di equilibrio, la reazione elettrochimica avviene alla stessa velocità in entrambi i sensi. La corrente complessivamente prodotta dalla cella è nulla, e la cella si trova al potenziale ideale E_{id} . Chiudendo il circuito, la reazione si sbilancia in un senso e si ha così produzione di corrente. Si ha però uno scostamento dalle condizioni di equilibrio, dovuto a diverse perdite. Il potenziale della cella in condizioni di funzionamento reali è quindi pari a:

$$V = E_{id} - \eta_c - \eta_{mt} - \eta_{Ohm} \quad (4.2)$$

Dove η_c rappresenta le perdite di attivazione al catodo, η_{mt} rappresenta la perdita di polarizzazione di concentrazione ed η_{Ohm} la perdita ohmica. Il potenziale ideale nelle condizioni di funzionamento in cui sono state effettuate le caratterizzazioni è stato calcolato come:

$$E_{id} = E_{id}^{rif} + \frac{\Delta S}{2F}(T - T^{rif}) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{H_2}^{rif} (p_{O_2}^{rif})^{0.5}}{p_{H_2O}^{rif}} \right) \quad (4.3)$$

E_{id}^{rif} per $T^{rif} = 298.15 \text{ K}$ è stato posto pari a 1.185 V , in base a quanto riportato da Zhang et. al.[15]. La pressione parziale dell'idrogeno nelle condizioni di riferimento è pari alla pressione ambiente ($p^{rif} = 101325 \text{ Pa}$), mentre la pressione parziale dell'ossigeno $p_{O_2}^{rif}$ è pari alla pressione dell'ossigeno nell'aria ($0.21 \cdot p^{rif} = 212728 \text{ Pa}$). La perdita η_c è stata calcolata in base alla legge di Tafel come:

$$\eta_c = b \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (4.4)$$

$$b = \frac{RT}{\alpha_c F} \quad (4.5)$$

α_c è noto come *apparent transfer coefficient* ed è un altro parametro elettrochimico, scelto come parametro di fitting, il cui valore è stato poi confrontato con valori analoghi visti in letteratura.

η_{mt} è stata calcolata ipotizzando un ordine di reazione unitario [25] come:

$$\eta_{mt} = b \ln \left(\frac{C_{O_2}^{rif}}{C_{O_2}^{media}} \right) \quad (4.6)$$

$C_{O_2}^{rif}$ è la concentrazione dell'ossigeno in condizioni di riferimento, ed è pari a:

$$C_{O_2}^{rif} = \frac{p_{O_2}^{rif}}{RT} \quad (4.7)$$

$C_{O_2}^{media}$ è pari alla media tra le concentrazioni di ossigeno sull'elettrodo in ingresso e in uscita dalla canalina, che sono state calcolate, rispettivamente, in base alle seguenti equazioni, che applicano la legge di Fick:

$$C_{O_2}^{in} = \frac{p_{O_2}^{rif}}{p^{rif}} \cdot C^{rif} - \frac{i}{4F} \frac{D_{O_2}}{d_{GDL}} \quad (4.8)$$

$$C_{O_2}^{out} = \frac{\frac{p_{O_2}^{rif}}{p^{rif}} \cdot n_{Aria}^{in} - \frac{i}{4F}}{n_{Aria}^{in} + \frac{i}{4F} - n_{H_2O}^{Anodo}} \cdot C^{rif} - \frac{i}{4F} \cdot \frac{D_{O_2}}{d_{GDL}} \quad (4.9)$$

Analogamente alla $C_{O_2}^{rif}$, C^{rif} è stata calcolata come:

$$C^{rif} = \frac{p^{rif}}{RT} \quad (4.10)$$

D_{O_2} è la diffusività dell'ossigeno nel GDL ed è stato posto come parametro di fitting, confrontando poi il risultato ottenuto con quanto riportato letteratura. d_{GDL} è lo spessore del GDL, pari a $3 \cdot 10^{-4} m$ mentre n_{Aria}^{in} e $n_{H_2O}^{Anodo}$ corrispondono, rispettivamente, alle portate molari di aria in ingresso al catodo e di acqua che è passata dal catodo all'anodo attraverso la membrana.

Infine, η_{Ohm} è stata calcolata come:

$$\eta_{Ohm} = R_{Ohm} \cdot i \quad (4.11)$$

La R_{Ohm} è stata posta pari alla R_{mem} misurata con le EIS effettuate nei vari punti della caratterizzazione.

Il fitting è stato eseguito per mezzo di Matlab[®] sull'insieme di tutti i dati ricavati dalle quattro caratterizzazioni. α_c e D_{O_2} sono state scelte come variabili di fitting da mantenere costanti per tutte e quattro le polarizzazioni, mentre i_0 è stata posta come parametro di fitting variabile tra una polarizzazione e l'altra. Le curve ottenute con il fitting dei dati sperimentali sono riportate nella fig. 4.9.

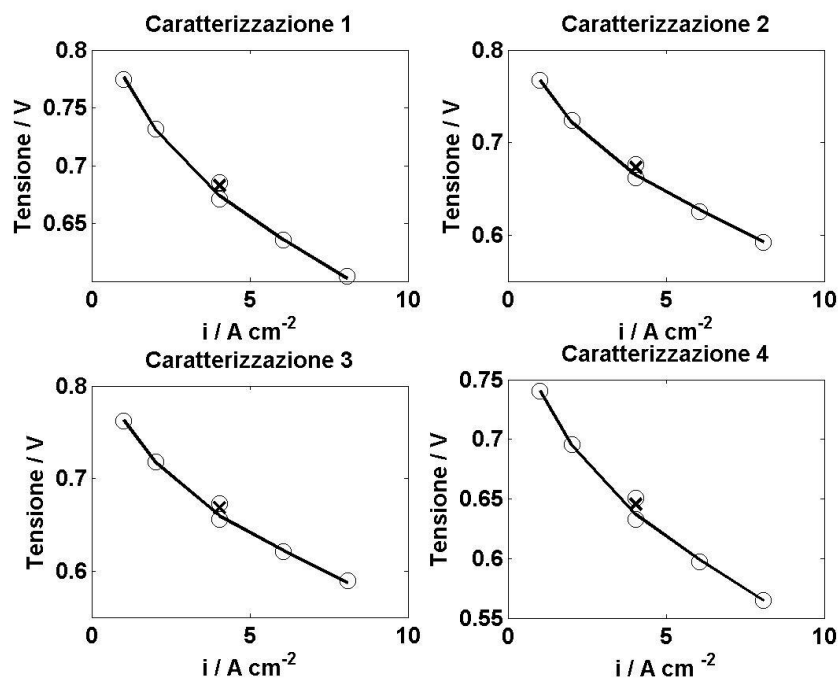


Fig. 4.9: Fitting dei risultati sperimentali. La linea continua e la x rappresentano i dati simulati dal modello, i cerchi vuoti rappresentano i dati sperimentali.

La diffusività D_{O_2} calcolata tramite fitting risulta pari a $0.014\ cm^2\ s^{-1}$ ed è coerente con quanto riportato in letteratura [15]. Anche il valore di α_c ricavato tramite fitting rispecchia i dati di letteratura [36] e risulta pari a 0.782. I valori di i_0 ottenuti dal fitting sono riportati in tab. 4.3 per le diverse caratterizzazioni

Caratterizzazione	$i_0, \text{mA cm}^{-2}$
1	0.015
2	0.012
3	0.011
4	0.007

Tab. 4.4: i_0 nelle diverse caratterizzazioni.

Le tre CV sono state effettuate in corrispondenza delle caratterizzazioni 2, 3 e 4: è così possibile correlare le i_0 di queste caratterizzazioni con l'area attiva misurata tramite CV. In fig. 4.10 sono mostrate le variazioni percentuali di i_0 e di area attiva rispetto ai valori registrati in corrispondenza della seconda caratterizzazione. La riduzione di area attiva, analogamente con quanto avviene per la R_{ct} di cui si è parlato al paragrafo 4.2.3, avviene in modo lineare nel tempo tra la caratterizzazione 2 e 4, mentre la riduzione di i_0 avviene più velocemente fra le caratterizzazioni 3 e 4 piuttosto che tra le caratterizzazioni 2 e 3. E' quindi probabile che tra le caratterizzazioni 3 e 4 si sia innescato qualche altro fenomeno, oltre alla riduzione di area attiva, che ha portato alla maggior riduzione di i_0 .

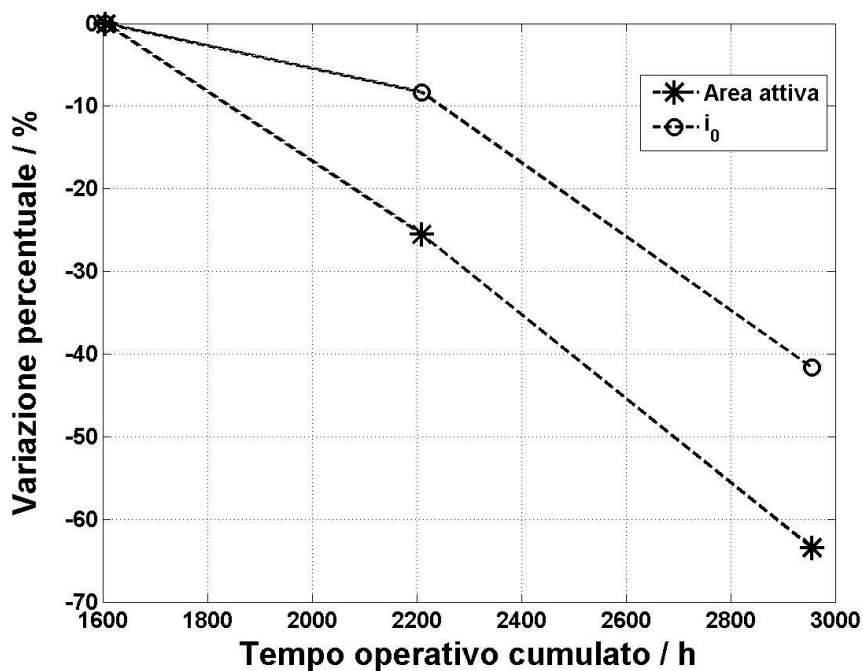


Fig. 4.10: Andamento di i_0 e dell'area attiva misurata tramite CV in funzione del tempo operativo cumulato.

4.5.3 Andamento di R_{ct} , R_{mt} ed R_{mem}

Qui si analizzano i risultati ottenuti dall'interpretazione degli spettri di impedenza eseguiti in diverse condizioni (le stesse della curva di polarizzazione) durante la caratterizzazione. I risultati sono riportati come andamento di R_{mt} , R_{ct} ed R_{mem} tra una caratterizzazione e la successiva. Tutte le EIS tranne quelle a $i = 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ sono state fittate utilizzando il circuito equivalente presentato in figura 4.2 ed escludendo il tratto lineare iniziale. Per le EIS a $i = 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ si è trascurato il parallelo tra R_{mt} e C_{mt} , dal momento che nello spettro di impedenza manca il semicerchio a bassa frequenza. Dato che le EIS della caratterizzazione 2 sono state svolte con un metodo diverso rispetto alle altre, i risultati ottenuti sono poco confrontabili con i risultati delle altre tre caratterizzazioni e sono qui omessi.

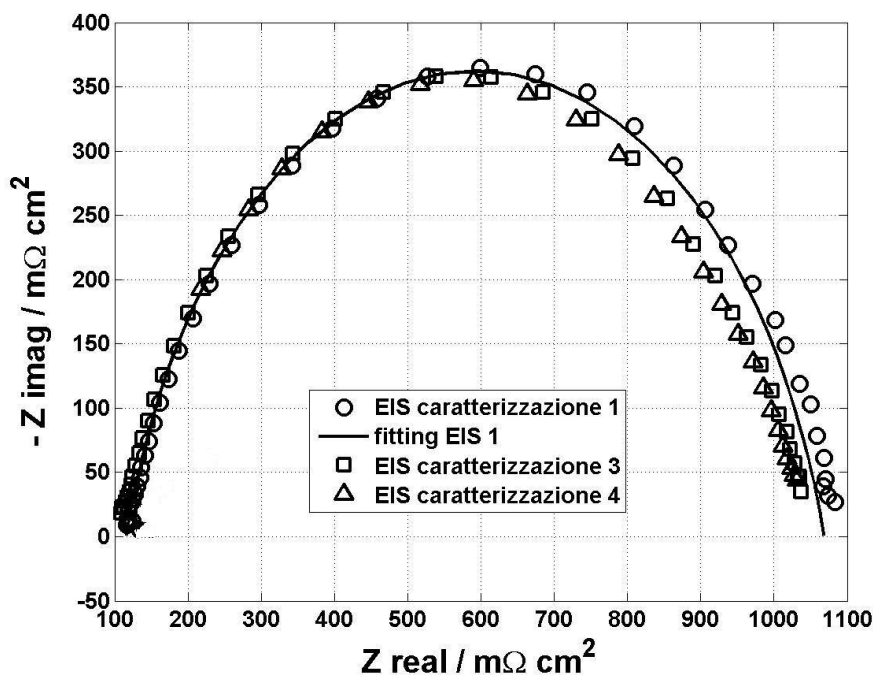


Fig. 4.11: EIS nel punto di funzionamento ad $i = 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ per le caratterizzazioni 1, 3, 4 (rispettivamente, cerchi, quadrati e triangoli). La linea nera rappresenta il fitting della EIS ad $i = 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ per la caratterizzazione 1. I valori relativi alla caratterizzazione 2 sono stati volutamente omessi perchè non confrontabili con gli altri.

Per basse densità di corrente, dato il largo eccesso di ossigeno, le perdite associate al trasporto di massa risultano trascurabili. Nello spettro di impedenza questo fenomeno corrisponde ad avere un unico cerchio, il cui

diametro corrisponde alla R_{ct} . Qualitativamente, le differenze fra gli spettri di impedenza per $i = 0.05 \text{ A cm}^2$ appaiono ridotte. Le R_{ct} ottenute dal fitting delle EIS per tutte le densità di corrente analizzate sono rappresentate in fig. 4.12. Per le curve di polarizzazione 1, 3 e 4 R_{ct} diminuisce al crescere di i : questo implica che la reazione di riduzione dell'ossigeno è limitante soprattutto a basse correnti. A queste correnti prevale la perdita per attivazione η_c , che, come mostrato dalla 4.4, è proporzionale a $\ln(i)$. Dato che a prima vista R_{ct} sembra essere proporzionale ad $\frac{1}{i}$, si può supporre che R_{ct} sia pari alla derivata di η_c rispetto ad i . Dal grafico di $\log_{10}(R_{ct})$ in funzione di $\log_{10}(i)$, riportato in fig. 4.13, emerge che si ha in effetti un andamento lineare tra le due grandezze, e che le rette hanno pendenza compresa tra -0.66 e -0.71 : in prima approssimazione è quindi confermata la dipendenza di R_{ct} da $\frac{1}{i}$.

Infine, a conferma di quanto osservato al par. 4.2.3, R_{ct} aumenta per tutte le densità di corrente passando dalla curva di polarizzazione 1 alle curve 3 e 4 (Fig. 4.12).

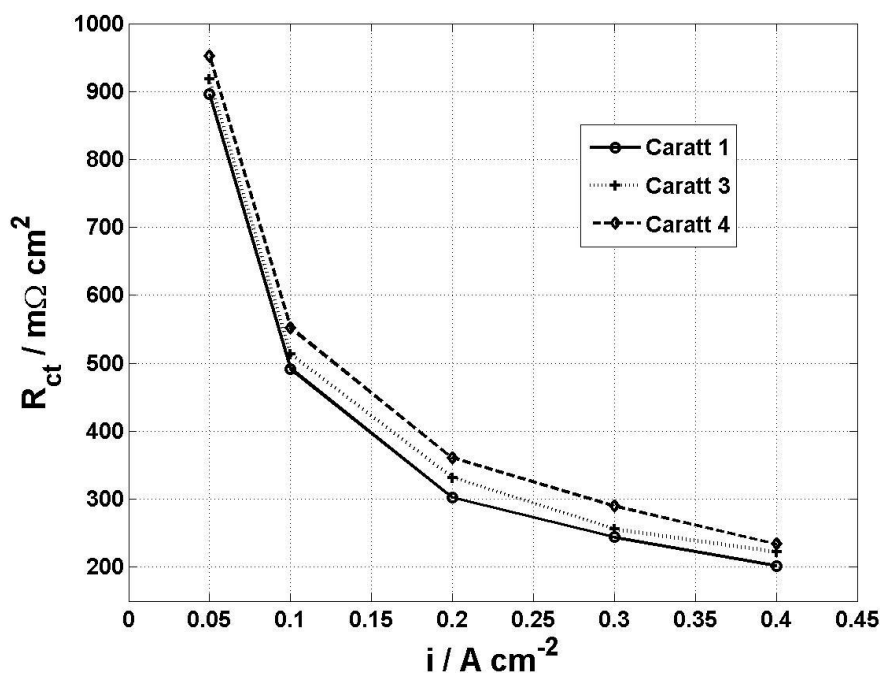


Fig. 4.12: Andamento di R_{ct} nelle curve di polarizzazione 1, 3 e 4.

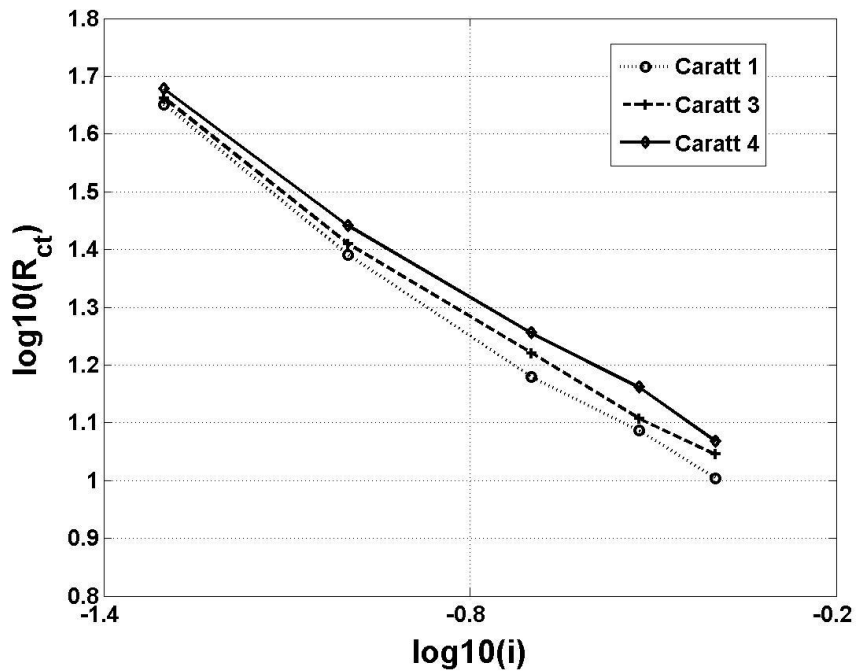


Fig. 4.13: Andamento di R_{ct} nelle curve di polarizzazione 1, 3 e 4 in scala logaritmica.

Come mostrato dalla fig. 4.14, R_{mt} parte da 0 per $i = 0.05 A cm^{-2}$, e risulta crescente fino a $0.2 A cm^{-2}$. Per valori di i superiori R_{mt} ha un andamento non chiaro, in prima approssimazione costante, ma non è possibile ricavare una semplice relazione che ne esprima la dipendenza da i . Si può comunque osservare un aumento di R_{mt} passando dalla caratterizzazione 1 alla caratterizzazioni 3 e 4: questo andamento è coerente con quello osservato al par. 4.2.3

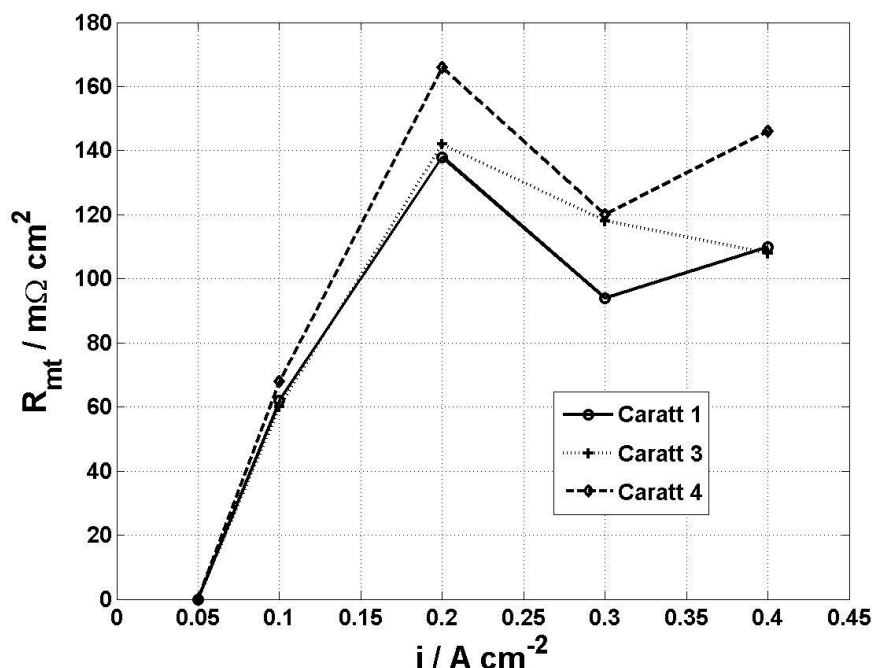


Fig. 4.14: Andamento di R_{mt} nelle curve di polarizzazione 1, 3 e 4.

Per le polarizzazioni 1, 3 e 4 R_{mem} tende a diminuire al crescere di i . E' possibile che questo andamento sia legato al fatto che, al crescere di i , la membrana è più idratata, poichè si ha una maggiore produzione di acqua [33]. Le differenze tra le R_{mem} delle tre curve di polarizzazione considerate sono comunque piuttosto piccole, e, tenendo conto dei possibili errori commessi nelle misure, non è possibile fare alcuna distinzione. Si può pertanto affermare che non vi sono variazioni apprezzabili di R_{mem} tra una polarizzazione e l'altra durante la campagna sperimentale.

4.6 Conclusioni

In questo capitolo si sono presentati tre tipi di misura elettrochimica effettuati per comprendere le cause del degrado: EIS, CV ed LSV. Le misure EIS sono state analizzate tramite un circuito equivalente, ottenendo così i valori di R_{ct} , R_{mt} ed R_{mem} . Osservando l'andamento nel tempo di questi valori è emerso che R_{ct} e R_{mt} subiscono un aumento, attribuibile principalmente ad una agglomerazione delle particelle di platino e alla corrosione del supporto carbonioso dell'elettrodo al catodo, mentre R_{mem} si mantiene circa costante.

Con le misure di CV si è quantificata l'area attiva del catalizzatore, e si è

visto che diminuisce nel tempo: si ha così conferma della presenza dei fenomeni di agglomerazione ipotizzati osservando l'andamento di R_{ct} nel tempo.

Le misure di LSV hanno permesso una quantificazione della corrente di *crossover* e della resistenza elettrica della membrana $R_{ShortCircuit}$. In base ai risultati delle LSV è emerso che, coerentemente con quanto riportato in letteratura, la resistenza elettrica della membrana diminuisce nel tempo dando luogo ad una corrente di corto circuito crescente. Anche la corrente di *crossover* aumenta nel tempo: la membrana quindi si deteriora e, oltre a subire un peggioramento delle proprietà elettriche, vede incrementare il *crossover*.

Si sono poi modellizzati i risultati ottenuti dalle caratterizzazioni, ottenendo un andamento di i_0 decrescente nel tempo. La diminuzione di i_0 nel tempo, però, non ha lo stesso andamento della diminuzione di area attiva misurata con le CV. Questa discrepanza può essere dovuta all'innescarsi di qualche fenomeno non rilevabile tramite le misure di CV e di EIS. Infine, si è osservato l'andamento delle R_{ct} , R_{mt} ed R_{mem} ricavate nei punti delle caratterizzazioni sia al variare di i che al crescere del tempo. Da queste osservazioni è emerso che:

- R_{ct} diminuisce al crescere di i e risulta in prima approssimazione proporzionale a $\frac{1}{i}$. R_{ct} aumenta inoltre in modo inequivocabile nel tempo rappresentando una delle principali cause del degrado della cella a combustibile;
- R_{mt} aumenta nel tempo a causa di possibili fenomeni di corrosione del supporto carbonioso dell'elettrodo. Non è stato tuttavia possibile ricavarne un andamento in funzione di i ;
- R_{mem} diminuisce al crescere di i a causa di una maggiore produzione di acqua interna alla cella che provoca un aumento nella conduttività protonica della membrana. R_{mem} rimane pressoché costante nel tempo e non contribuisce perciò significativamente al degrado delle prestazioni della cella.

Conclusioni

L'indagine sperimentale presentata in questo lavoro ha riguardato due HT – PEMFC, di cui è stato possibile caratterizzare il condizionamento e il degrado in diverse condizioni di funzionamento. L'attività sperimentale è stata condotta utilizzando un apparato appositamente costruito per acquisire in modo continuo nel tempo i dati riguardanti tensione, temperature, flussi, resistenza protonica e pressione. L'utilizzo di strumentazione certificata ha inoltre consentito una stima accurata dell'incertezza di misura. I dati acquisiti in continuo nel tempo sono stati analizzati con un metodo statistico appositamente ideato e implementato. Con questo metodo è possibile: ottenere un valore di degradazione sull'intera prova, capire come la durata della prova influisce sul valore di degradazione ottenuto, confrontare i valori di degradazione locale rispetto ad un riferimento e fra di loro.

La campagna sperimentale sulla prima HT-PEMFC è consistita in 330 ore di condizionamento, seguite da 493 ore di funzionamento in condizioni nominali. Si è poi effettuata un'altra campagna sperimentale su una seconda cella, costituita da: 300 ore di condizionamento, 2339 ore cumulative di funzionamento in condizioni nominali, 412 ore di funzionamento a $T = 180^{\circ}\text{C}$ e 833 ore di funzionamento a densità di corrente doppia rispetto alla nominale. Dal confronto fra i condizionamenti e il funzionamento in condizioni nominali delle due HT – PEMFC è emerso che i due condizionamenti sono avvenuti in tempi diversi, ma il degrado osservato in condizioni nominali è della stessa entità su entrambe le celle ed è coerente con i dati di letteratura. In tutte le condizioni testate e per entrambe le celle si sono riscontrate delle fluttuazioni di tensione nel tempo, la cui entità è stata analizzata con il metodo implementato in questo lavoro. Grazie a questo metodo è stato possibile inoltre verificare la presenza di fenomeni di isteresi nell'andamento della tensione nel tempo nel passaggio della temperatura operativa da 160°C a 180°C e viceversa. Dalle prove effettuate è inoltre emerso che il degrado a 180°C avviene più velocemente che in condizioni di riferimento, coerentemente con quanto riportato in letteratura, e che il degrado è proporzionale alla densità di corrente. Dall'analisi dell'andamento della resistenza protonica nel tempo si è visto che essa si è mantenuta costante per tutta la campagna condotta sulla HT5 e per le prime 2210 ore di funzionamento cumulato della HT6,

dopo le quali ha cominciato a crescere. Anche la portata di acqua uscente dall'anodo si è mantenuta costante in tutte e due le campagne sperimentali. Dall'andamento di queste due grandezze si è quindi potuto dedurre che il degrado, almeno entro le prime 2210 ore di funzionamento, non è attribuibile alla membrana.

Un'indagine più approfondita per comprendere le cause del degrado è stata effettuata tramite delle misure periodiche di EIS, CV, LSV e curve di polarizzazione. L'interpretazione delle misure di EIS è stata effettuata utilizzando un circuito equivalente, da cui è stato possibile ricavare i valori di R_{ct} , R_{mt} ed R_{mem} . Dall'andamento nel tempo di questi valori è emerso che R_{ct} e R_{mt} subiscono un aumento, attribuibile principalmente ad una agglomerazione delle particelle di platino e alla corrosione del supporto carbonioso dell'elettrodo al catodo, mentre R_{mem} si mantiene circa costante. L'agglomerazione del platino è stata confermata anche dalle misure di CV. Con le misure LSV si è quantificata la corrente di *crossover* e la resistenza elettrica della membrana $R_{ShortCircuit}$. Si è così osservato che, coerentemente con quanto riportato in letteratura, la resistenza elettrica della membrana diminuisce nel tempo dando luogo ad una corrente di corto circuito crescente e che la corrente di *crossover* aumenta nel tempo, indicando un progressivo deterioramento della membrana, non quantificabile dai risultati delle altre misure. Si sono poi modellizzati i risultati ottenuti dalle caratterizzazioni, ottenendo un andamento di i_0 decrescente nel tempo ma non del tutto coerente con le misure di CV e di EIS: si suppone quindi che si sia innescato qualche meccanismo non rilevabile da queste due misure. Infine, si è osservato l'andamento delle R_{ct} , R_{mt} ed R_{mem} ricavate nei punti delle caratterizzazioni sia al variare di i che al crescere del tempo, notando che:

R_{ct} aumenta nel tempo ed è proporzionale ad $\frac{1}{i}$, R_{mt} aumenta nel tempo a

causa di possibili fenomeni di corrosione del supporto carbonioso dell'elettrodo, esaltati alle alte temperature, ma non presenta un andamento chiaramente riconoscibile al variare di i , R_{mem} diminuisce al crescere di i a causa di una maggiore produzione di acqua interna alla cella ma rimane pressoché costante nel tempo, non contribuendo al degrado delle prestazioni della cella.

In conclusione, i risultati riportati in questo lavoro evidenziano che il degrado dipende dalla condizione operativa analizzata ed è da attribuire principalmente ad un meccanismo di agglomerazione del catalizzatore catodico, come riportato in letteratura. Sono inoltre emersi dei comportamenti anomali della tensione nel tempo, la cui causa non è molto chiara e per cui non si hanno riscontri in letteratura ma che potrebbero risultare interessanti in vista di un'eventuale ottimizzazione

del funzionamento di HT – PEMFC. Possibili sviluppi del presente lavoro possono quindi riguardare la comprensione delle dinamiche e dei meccanismi che si innescano nel cambiamento della temperatura operativa.

A

Appendici

A.1 Calcolo dell'incertezza di misura composta

Il calcolo dell'incertezza è stato effettuato seguendo le direttive della norma UNI CEI ENV 13005 [37]. Per una grandezza generica y , dipendente da un certo numero N di parametri x_i , $i = 1, 2, \dots, N$: $y = f(x_i)$, si definisce l'incertezza di misura:

$$\hat{u}_y = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \cdot \hat{u}_{x_i} \right]^2} \quad (\text{A. 1})$$

L'incertezza di tipo combinato (\hat{u}_y) è uno scarto tipo stimato e caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuiti al misurando (y).

L'equazione (A. 1) è la legge nota come la legge di propagazione dell'incertezza; le derivate parziali $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ sono chiamati coefficienti di

sensibilità: essi descrivono come la stima y varia al variare delle stime dei parametri utilizzati nel suo computo: x_1, x_2, \dots, x_N . In particolare, una piccola variazione nella stima x_i pari a Δx_i dà una variazione sulla

stima y pari a $\Delta y = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \cdot \Delta x_i, \Delta x_i \rightarrow 0$. Quindi, immaginando

l'incertezza \hat{u}_{x_i} come una piccola variazione della stima di x_i , si calcola la varianza composta \hat{u}_y^2 come somma di termini, ognuno dei quali rende conto della variazione di y associata alla variazione della stima della grandezza i . Questo metodo di calcolo è stato applicato per valutare l'incertezza della stima delle moli di acqua e della tensione elettrica.

A. 2 Significato di R^2 nel calcolo della regressione lineare

Il coefficiente di determinazione R^2 è definito come:

$$R^2 = 1 - \frac{SS_E}{SS_T} = \frac{SS_R}{SS_T} \quad (\text{A.2})$$

Dove

$$SS_R = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (\text{A.3})$$

$$SS_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = SS_R + SS_E \quad (\text{A.4})$$

SS_T è una misura della variabilità totale di y_i e si può scomporre in due parti: una (SS_R) legata alla variabilità dei dati modellati con la retta di regressione \hat{y}_i rispetto alla media, l'altra (SS_E) data dalla somma degli errori introdotti modellizzando y_i con \hat{y}_i . Di conseguenza, R^2 rappresenta la frazione di variabilità di y_i dovuta al fatto di aver scelto come modello la retta di regressione. Dalla (A.2), si ha che $0 \leq R^2 \leq 1$ per cui un valore di R^2 vicino a 1 suggerisce che gran parte della variabilità di y_i è imputabile alla scelta del modello, che risulta quindi adeguato.

Bibliografia

- [1] J. Zhang, Z. Xie, Y. Yang, et al., *High temperature fuel cells*, Journal of Power Sources, 160(2): 872 - 891, October 2006.
- [2] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C*, Chem. Mater. 2003, 15, 486 – 4915
- [3] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *PBI – Based Polymer Membranes for High Temperature Fuel Cells – Preparation, Characterisation and Fuel Cell Demonstration*, Fuel Cells 2004, 4, No. 3
- [4] Q. Li, R. He, R. W. Berg, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, *Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells*, Solid State Ionics, 168 (1 - 2): 177 185, 2004
- [5] T. J. Schmidt, J. Bauermeister, *Properties of high – temperature PEFC Celtec ® - P 1000 MEAs in start/stop operation mode*, Journal of Power Sources 176 (2008) 428 – 434
- [6] Q. Li, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, *Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: physiochemical characterization and fuel cell applications*, J. Appl. Electrochem., 31 (7): 773 - 779, July 2001
- [7] Z. Liu, Y. M. Tsou, G. Calundann, E. De Castro, *New process for high temperature polybenzimidazole membrane production and its impact on the membrane and the membrane electrode assembly*, Journal of Power Sources, 196 (2011) 1055 – 1060
- [8] F. A. De Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen, *Review : Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components*, FUEL CELLS 08, 2008 No. 1, 3 – 22
- [9] D. Weng, J. S. Wainright, U. Landau, R. F. Savinell, *Electro - osmotic drag coefficient of water and methanol in polymer electrolytes at elevated temperatures*, J. Electrochem. Soc., 143 (4):1260 - 1263, April 1996
- [10] R. He, Q. Li, A. Bach, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole*

membranes for fuel cells, J. Mem. Sci., 277 (1 - 2): 38 - 45, June 2006

[11] Y. Oono, T. Fukuda, A. Sounai, M. Hori, *Influence of operative temperature on cell performance and endurance of high temperature proton exchange membrane fuel cells*, Journal of power sources 195 (2010) 1007 – 1014

[12] A. D. Modestov, M. R. Tarasevich, V. Ya. Filimonov, N.M. Zagudaeva, *Degradation of high temperature MEA with PBI – H₃PO₄ membrane in a life test*, Electrochimica Acta 54 (2009) 7121 – 7127

[13] Y. Zhai, H. Zhang, D. Xing, Z.G. Shao, *The stability of Pt/C catalyst in H₃PO₄/PBI PEMFC during high temperature life test*, Journal of Power Sources 164 (2007) 126 – 133

[14] D. A. Stevens, J. R. Dahn, *Thermal degradation of the support in carbon – supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells*, Carbon 43 (2005) 179 – 188

[15] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu, J. Hu, B. Yi, *Performance degradation studies on PBI/H₃PO₄ high temperature PEMFC and one – dimensional numerical analysis*, Electrochimica Acta 52 (2006) 394 – 401

[16] C. Hartnig, T.J. Schmidt, *On a new degradation mode for high – temperature polymer electrolyte fuel cells: How bipolar plate degradation affects cell performance*, Electrochimica Acta 56 (2011) 4237 – 4242

[17] S. Yu, L. Xiao, B. C. Benicewicz, *Durability Studies of PBI – based High Temperature PEMFCs*, FUEL CELLS 08, 2008, No. 3 – 4, 165 – 174

[18] P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, Y. Nedellec, D. J. Jones, J. Rozière, *Long – Term Testing in Dynamic Mode of HT – PEMFC H₃PO₄/PBI Celtec – P Based Membrane Electrode Assemblies for Micro – CHP Applications*, FUEL CELLS 10, 2010, No. 2, 299 – 311

[19] C. Henschel, *Celtec – P1000 Membrane electrode assembly: technical information brochure*, BASF FUEL CELLS GMBH, June 2007

[20] D. C. Montgomery, G. C. Runger, N. Faris Hubele, *Engineering Statistics, 3rd Edition*, John Wiley & Sons, Inc.

- [21] M. Boaventura, A. Mendes, *Activation procedures characterization of MEA based on phosphoric acid doped PBI membranes*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 11649 – 11660
- [22] Edited by H. Wang, X. Yuan, H. Li, *PEM fuel cell diagnostic tools*. Number 13:978 - 1 - 4398 - 3920 - 1, CRC Press.
- [23] K. R. Cooper, V. Ramani, J. M. Fenton, H. R. Russell Kunz, *Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells*, Scribner Associates, 2005
- [24] Gamry Instruments Inc., *Basics of electrochemical impedance spectroscopy*, Technical report, 2010
- [25] F. Barbir, *PEM fuel cells: theory and practice*. Elsevier Academic Press, 2005
- [26] R. O’Hayre, S. W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley and Sons, 2006
- [27] X. Yuan, H. Wang, J. C. Sun, J. Zhang, *AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis – a review*, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (17): 4365 4380, 2007
- [28] J. L. Jespersen, E. Schalz, S. K. Kaer, *Electrochemical characterisation of a polybenzimidazole – based high temperature proton exchange membrane unit cell*, Journal of power Sources, 191:289 96, 2009
- [29] N. Wagner, *Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a. c. impedance spectroscopy*, Journal of Applied Electrochemistry, 32:859 863, 2002
- [30] M. S. Kondratenko, M. O. Gallyamov, A. R. Khokholov, *Performance of high temperature fuel cells with different types of PBI membranes as analysed by impedance spectroscopy*, International Journal of Hydrogen Energy, 2011
- [31] S. K. Roy, M. E. Orazem, B. Tribollet, *Interpretation of low frequency inductive loops in PEM fuel cells*, Journal of the Electrochemical society, 154(12):B1378 B1388, 2007

- [32] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy*, Journal of the Electrochemical Society, 143(2):587-599, 1996
- [33] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, *Polybenzimidazole – membrane – based PEM fuel cell in the temperature range of 120 – 200 °C*, Journal of power sources 172 (2007) 163 – 171
- [34] K. Kwon, J. O. Park, D. Y. Yoo, J. S. Yi, *Phosphoric acid distribution in the membrane electrode assembly of high temperature proton exchange membrane fuel cells*, Electrochimica Acta, 54:6570-5, 2009
- [35] S. S. Kocha, J. D. Yang, J. S. Yi, *Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells*, American Institute of Chemical Engineers Journal, 52:1916-1925, 2006
- [36] A. A. Kulikovskiy, H. F. Oetjen, C. Wannek, *A Simple and Accurate Method for High – Temperature PEM Fuel Cell Characterisation*, Fuel Cells 10, 2010, No. 3, 363 - 368
- [37] International organization for standardization. *19 ISO Guide to expression of uncertainty in measurement*, 1993. Env. 13005:1999, corrected and reprinted 1995