

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Specialistica in
Ingegneria Energetica



**Sviluppo di un modello per l'interpretazione
degli spettri di impedenza di DMFC**

Relatore: Prof. Andrea Casalegno

Correlatore: Ing. Matteo Zago

Tesi di Laurea di:
Emiliano Sergio Verga

Matr. 750247

Anno Accademico 2010 - 2011

Ringraziamenti

Desidero esprimere la mia gratitudine nei confronti del Prof. Casalegno per avermi permesso di lavorare ad un progetto così avveniristico e stimolante. Lo ringrazio, inoltre, per avermi dedicato assiduamente tempo ed attenzione, prendendo in considerazione i miei dubbi ed idee.

Desidero inoltre esprimere la mia riconoscenza nei confronti dell'Ing. Zago per avermi dedicato tantissime ore e per avermi offerto sovente un gradito aiuto nella risoluzione di problemi.

Ringrazio poi il Fuel Cell Team per aver creato un clima sereno, rendendo piacevoli anche i momenti più faticosi del presente lavoro di tesi.

Indice

Indice delle figure	7
Indice delle tabelle	10
Sommario	13
Abstract	15
Introduzione	17
1 Le celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC)	19
1.1 Storia delle celle a combustibile.....	19
1.2 Principi di funzionamento delle DMFC	21
1.3 Caratteristiche costruttive delle DMFC.....	24
1.3.1 L'elettrolita polimerico	24
1.3.2 Il Gas Diffusion Layer	25
1.3.3 Gli elettrodi	27
1.3.4 I distributori.....	27
1.4 Principali problematiche delle DMFC.....	28
1.4.1 Cross-over di metanolo	28
1.4.2 Gestione dell'acqua.....	28
1.4.3 Costo elevato.....	28
1.4.4 Degradazione.....	29
2 La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)	31
2.1 Principio di funzionamento	31
2.2 La misura sperimentale.....	32
2.3 Metodo classico di indagine: i circuiti elettrici equivalenti.....	34
3 Implementazione di un modello analitico preliminare per la simulazione di spettri di impedenza	39
3.1 Metodo innovativo di indagine degli spettri di impedenza	39
3.2 Implementazione di un modello analitico esistente per la simulazione di spettri di impedenza	41
3.2.1 Modello analitico esistente.....	41
3.2.2 Variazioni rispetto al modello esistente	46
3.2.3 Risultati ottenuti	48

3.3	Analisi numerica delle impedenze di mass transfer.....	49
3.4	Implementazione di un loop induttivo	53
4	Sviluppo di un modello analitico di spettri di impedenza anodica.....	59
4.1	La polarizzazione anodica: misura sperimentale e modellizzazione ...	59
4.2	La spettroscopia di impedenza anodica: misura sperimentale e modellizzazione	61
4.3	Variazioni sul modello della curva di polarizzazione anodica	66
4.4	Variazioni sul modello dello spettro di impedenza anodica	69
4.4.1	Derivazione analitica del modello	69
4.4.2	Risultati ottenuti.....	76
4.5	Analisi numerica delle impedenze di mass transfer.....	80
4.6	Validazione del modello in una nuova condizione operativa	88
5	Sviluppo di un modello analitico di spettri di impedenza	93
5.1	La spettroscopia di impedenza catodica: misura sperimentale e modellizzazione	93
5.2	Analisi numerica delle impedenze di mass transfer.....	97
5.3	Modello per la simulazione di spettri di impedenza complessiva	102
6	Applicazione dei modelli di spettroscopia allo studio della degradazione.....	107
6.1	Analisi preliminare delle prove di degradazione anodica.....	107
6.2	Analisi della degradazione anodica.....	109
6.3	Analisi preliminare delle prove di degradazione complessiva.....	113
6.4	Analisi della degradazione complessiva	115
6.5	Risultati ottenuti.....	121
	Conclusioni.....	123
	Bibliografia.....	125

Indice delle figure

Figura 1.1. Cella a combustibile di Grove	19
Figura 1.2. Schema di una DMFC	21
Figura 1.3. Curva di polarizzazione di una DMFC.	22
Figura 1.4. Formula chimica del Nafion®	24
Figura 1.5. Water uptake all'interno del Nafion®	25
Figura 1.6. Carbon Fiber Paper	26
Figura 1.7. Woven Carbon Cloth.	26
Figura 1.8. Ostwald Ripening.	29
Figura 2.1. Spettroscopia di impedenza applicata ad una cella a combustibile ...	31
Figura 2.2. Spettro di impedenza sperimentale nelle condizioni operative: temperatura 333 K, concentrazione di metanolo 1M, alimentazione anodica 0.5 g/min, alimentazione catodica 0.62 g/min, pressurizzazione 112000 Pa.....	33
Figura 2.3. Interfaccia di EIS Spectrum Analyzer	34
Figura 2.4. Circuito elettrico equivalente.....	35
Figura 2.5. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	36
Figura 2.6. Circuito elettrico equivalente.....	37
Figura 2.7. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	38
Figura 3.1. Confronto fra la curva di polarizzazione simulata e sperimentale. Condizioni operative: temperatura 333 K, concentrazione di metanolo 1M, alimentazione anodica 0.5 g/min, alimentazione catodica 0.62 g/min, pressurizzazione 112000 Pa	40
Figura 3.2. Circuito elettrico equivalente.....	41
Figura 3.3. Circuito elettrico equivalente.....	47
Figura 3.4. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	48
Figura 3.5. Circuito elettrico equivalente.....	51
Figura 3.6. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	52
Figura 3.7. Circuito elettrico equivalente.....	53
Figura 3.8. Circuito elettrico equivalente.....	55
Figura 3.9. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	56
Figura 4.1. Confronto fra la curva di polarizzazione anodica simulata e sperimentale. Condizioni operative: temperatura 333 K, concentrazione di metanolo 1M, alimentazione anodica 0.5 g/min, pressurizzazione 112000 Pa ...	60
Figura 4.2. Spettro di impedenza anodica sperimentale nelle condizioni operative: temperatura 333 K, concentrazione di metanolo 1M, alimentazione anodica 0.5 g/min, pressurizzazione 112000 Pa, densità di corrente 0.075 A/cm ²	61

Figura 4.3. Spettri di impedenza anodica a diverse portate di alimentazione. Condizioni operative: temperatura 333 K, concentrazione di metanolo 1M, pressurizzazione 112000 Pa, densità di corrente 0.075 A/cm ²	63
Figura 4.4. Circuito elettrico equivalente	64
Figura 4.5. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	65
Figura 4.6. Confronto fra la curva di polarizzazione anodica simulata e sperimentale	68
Figura 4.7. Circuito elettrico equivalente	69
Figura 4.8. Circuito elettrico equivalente	77
Figura 4.9. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	78
Figura 4.10. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	79
Figura 4.11. Circuito elettrico equivalente	81
Figura 4.12. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	82
Figura 4.13. Confronto fra l'impedenza locale di trasporto di massa analitica, numerica ed analitica corretta con un opportuno coefficiente	83
Figura 4.14. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	84
Figura 4.15. Profilo di R _{ctM} locale	85
Figura 4.16. Profilo di Re(Z _{mt,a}) locale	86
Figura 4.17. Profilo di R _{ctX} locale	86
Figura 4.18. Profilo di R _{cov} locale	87
Figura 4.19. Profilo di L _{cov} locale	87
Figura 4.20. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	89
Figura 4.21. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	90
Figura 5.1. Spettro di impedenza catodica nelle condizioni operative: temperatura 333 K, concentrazione metanolo 1M, alimentazione anodica 0.5 g/min, alimentazione catodica 0.62 g/min, pressurizzazione 112000 Pa, densità di corrente 0.075 A/cm ²	94
Figura 5.2. Circuito elettrico equivalente	95
Figura 5.3. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	96
Figura 5.4. Circuito elettrico equivalente	98
Figura 5.5. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	99
Figura 5.6. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	100
Figura 5.7. Profilo di R _{ct,c} locale	101
Figura 5.8. Profilo di Z _{mt,c} locale	101
Figura 5.9. Circuito elettrico equivalente	103
Figura 5.10. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	104
Figura 6.1. Analisi statistica della degradazione anodica	108
Figura 6.2. Confronto fra la curva di polarizzazione anodica simulata e sperimentale	109
Figura 6.3. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	110

Figura 6.4. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale dopo 102 ore di degradazione	112
Figura 6.5. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale dopo 148 ore di degradazione	112
Figura 6.6. Analisi statistica della degradazione complessiva.....	114
Figura 6.7. Confronto fra la curva di polarizzazione simulata e sperimentale ..	116
Figura 6.8. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale	117
Figura 6.9. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale dopo 66 ore di degradazione	119
Figura 6.10. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale dopo 114 ore di degradazione	119
Figura 6.11. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale dopo 234 ore di degradazione	120
Figura 6.12. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale dopo 286 ore di degradazione	120

Indice delle tabelle

Tabella 2.1. Valore degli elementi circuitali di fig. 2.4.....	36
Tabella 2.2. Valore degli elementi circuitali di fig. 2.6.....	37
Tabella 3.1. Fitting sulla curva di polarizzazione.....	40
Tabella 3.2. Resistenze medie calcolate	48
Tabella 3.3. Fitting sullo spettro di impedenza.....	49
Tabella 3.4. Resistenze medie calcolate	52
Tabella 3.5. Fitting sullo spettro di impedenza.....	53
Tabella 3.6. Fitting sulla curva di polarizzazione.....	56
Tabella 3.7. Resistenze medie calcolate	57
Tabella 3.8. Fitting sullo spettro di impedenza.....	57
Tabella 4.1. Fitting sulla curva di polarizzazione anodica	61
Tabella 4.2. Resistenze medie calcolate	65
Tabella 4.3. Fitting sullo spettro di impedenza.....	65
Tabella 4.4. Fitting sulla curva di polarizzazione anodica	68
Tabella 4.5. Espressione analitica degli elementi circuitali.....	76
Tabella 4.6. Resistenze medie calcolate	78
Tabella 4.7. Fitting sullo spettro di impedenza.....	78
Tabella 4.8. Resistenze medie calcolate	82
Tabella 4.9. Fitting sullo spettro di impedenza.....	82
Tabella 4.10. Fitting sullo spettro di impedenza.....	85
Tabella 4.11. Fitting sulla curva di polarizzazione.....	88
Tabella 4.12. Fitting sullo spettro di impedenza.....	88
Tabella 4.13. Resistenze medie calcolate	90
Tabella 5.1. Fitting sulla curva di polarizzazione.....	95
Tabella 5.2. Resistenze medie calcolate	96
Tabella 5.3. Fitting sullo spettro di impedenza.....	96
Tabella 5.4. Resistenze medie calcolate	98
Tabella 5.5. Fitting sullo spettro di impedenza.....	98
Tabella 5.6. Fitting sullo spettro di impedenza.....	100
Tabella 5.7. Resistenze medie calcolate	104
Tabella 6.1. Fitting sulla curva di polarizzazione.....	110
Tabella 6.2. Trend di degradazione anodica.....	111
Tabella 6.3. Resistenze medie calcolate	111
Tabella 6.4. Resistenze medie calcolate	113
Tabella 6.5. Fitting sulla curva di polarizzazione.....	115
Tabella 6.6. Trend di degradazione complessiva.....	117

Tabella 6.7. Resistenze medie calcolate.....	118
Tabella 6.8. Resistenze medie calcolate.....	121

Sommario

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è diffusamente impiegata come strumento diagnostico per lo studio dei diversi fenomeni che avvengono nelle celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC). L'interpretazione delle misure sperimentali comporta tuttavia alcune problematiche. Comunemente, gli spettri di impedenza vengono analizzati con il metodo dei circuiti elettrici equivalenti. Tale metodo permette di ottenere informazioni prevalentemente qualitative e spesso lacunose.

Nel presente lavoro si propone un metodo innovativo per l'interpretazione degli spettri di impedenza, che consiste nel legare gli elementi dei circuiti elettrici equivalenti con le grandezze fisiche caratteristiche della DMFC, ottenute tramite la validazione di un modello stazionario esistente sulle curve di polarizzazione sperimentali. Partendo da un modello di spettri di impedenza per celle a combustibile ad idrogeno, è stato sviluppato un modello che sia in grado di riprodurre gli spettri di una DMFC e che dunque permetta di distinguerne e quantificarne i diversi fenomeni. Il modello sviluppato è stato infine utilizzato come strumento diagnostico per l'interpretazione degli spettri di impedenza, misurati durante le prove di degradazione di una DMFC.

Parole chiave: DMFC, EIS, modello, degradazione.

Abstract

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is commonly used as a powerful diagnostic tool for Direct Methanol Fuel Cells (DMFC). Impedance spectra are usually qualitatively interpreted with a numerical fitting on equivalent electrical circuit, but, in this way, only few useful information are achieved.

In the present work, a different and original approach is proposed. Equivalent circuit elements are related to DMFC physical quantities, that are obtained from validation of a previously developed steady-state model on experimental polarization curves.

An existing impedance model of hydrogen fuel cells has been properly modified, in order to develop a model that permits to simulate DMFC impedance spectra and quantify DMFC internal losses.

The developed model has been finally used for the analysis of DMFC degradation tests.

Keywords: DMFC, EIS, model, degradation.

Introduzione

La spettroscopia di impedenza elettrochimica è oggi considerata un potente strumento di indagine dei complessi meccanismi, che si manifestano in una cella a combustibile a metanolo diretto. La perturbazione del funzionamento su diverse scale temporali permette, infatti, la sollecitazione e, di conseguenza, l'analisi di fenomeni distinti. L'interpretazione degli spettri di impedenza è comunemente effettuata, realizzando un fitting numerico sugli elementi di opportuni circuiti elettrici equivalenti. Al fine di minimizzare l'aleatorietà nei risultati prodotti dal fitting, comunemente si adottano circuiti di complessità limitata, da cui si possono ottenere poche informazioni, per lo più qualitative.

Oggetto del presente lavoro è lo sviluppo di un metodo innovativo per l'interpretazione degli spettri di impedenza. Tale metodo consiste nella simulazione dello spettro mediante un circuito elettrico equivalente, i cui elementi sono funzione delle grandezze fisiche caratteristiche di una DMFC. Tali grandezze sono stimate tramite la validazione di un modello stazionario esistente sulle curve di polarizzazione sperimentali.

In questo modo si vuole ottenere un'interpretazione quantitativa degli spettri di impedenza e quindi ovviare al problema dell'interpretazione qualitativa dei circuiti elettrici equivalenti.

La trattazione è organizzata secondo l'ordine di seguito riportato.

Nel primo capitolo sono presentati lo stato dell'arte e le relative problematiche delle celle a combustibile a metanolo diretto.

Nel secondo capitolo si descrive la spettroscopia di impedenza elettrochimica e si presenta il metodo classico di interpretazione con i circuiti elettrici equivalenti e le relative criticità.

Nel terzo capitolo è proposta l'implementazione di un modello preliminare esistente per la simulazione degli spettri di impedenza di una DMFC.

Nel quarto e quinto capitolo si descrive lo sviluppo di un modello originale per la simulazione degli spettri di impedenza.

Infine, nel sesto capitolo il modello sviluppato è applicato allo studio della degradazione.

1 Le celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC)

1.1 Storia delle celle a combustibile

Con il termine *fuel cell* o cella a combustibile, si definisce un dispositivo atto a realizzare la conversione elettrochimica diretta di un combustibile in energia elettrica.

Nel 1838, il chimico tedesco Christian Friedrich Schönbein, famoso per aver scoperto l'ozono, pubblicò un lavoro teorico, nel quale argomentava la possibilità di produrre elettricità tramite una cella elettrochimica, basata su elettrodi porosi di platino ed un bagno di acido solforico. Partendo dagli studi di Schönbein, nel 1839 l'avvocato e scienziato inglese Sir William Robert Grove costruì la prima pila a combustibile: egli collegò un generatore ai capi di due elettrodi immersi in acqua, allo scopo di eseguirne l'elettrolisi in idrogeno e ossigeno, e, in un secondo tempo, sostituì il generatore con un amperometro, in modo da misurare il passaggio di corrente dovuto alla reazione inversa.

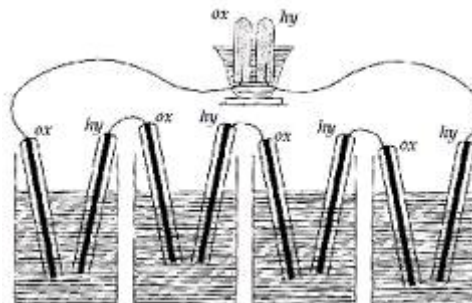


Figura 1.1. Cella a combustibile di Grove.

Lo scopo dell'esperimento di Grove fu quello di testare la validità delle teorie di Schönbein, senza investigare alcun tipo di applicazione tecnico-commerciale per la pila costruita. Oltretutto, l'energia prodotta era insufficiente per un suo utilizzo pratico [1]. Nel 1954, la General Electric riprese in considerazione tale tecnologia e diede avvio alla ricerca nel campo delle celle a combustibile, realizzando il primo prototipo [2]. L'interesse suscitato derivava da una serie di potenzialità intrinseche, quali l'impatto ambientale locale nullo e l'elevato rendimento elettrico. Infatti, realizzando una conversione elettrochimica diretta, il rendimento elettrico teorico non è vincolato dai limiti termodinamici del ciclo di Carnot.

Negli anni sessanta, lo sviluppo di nuovi materiali portò ai primi risultati concreti: l'utilizzo nell'ambito del programma di volo spaziale Gemini rappresentò la prima grande applicazione delle celle a combustibile, come sistema adibito sia alla produzione di energia elettrica che alla generazione di acqua per l'equipaggio. Negli stessi anni, inoltre, si cominciò a valutare l'utilizzo di combustibili liquidi, alternativi all'idrogeno, al fine di risolverne le problematiche di stoccaggio e produzione. Un forte interesse fu rivolto all'impiego diretto del metanolo. In precedenza, l'uso del metanolo era stato concepito unicamente per via indiretta, ovvero attraverso un'operazione di reforming catalitico, effettuabile a temperature più basse, rispetto a quelle richieste per la benzina (250-300 °C contro gli 800-900 °C). In quegli anni, però, nei laboratori Shell, Exxon e Hitachi si tentò la produzione di celle a combustibile a metanolo diretto con elettrolita ad acido solforico e catalizzatore in nero di platino. I risultati non furono però soddisfacenti e lo sviluppo di una tecnologia a metanolo diretto rimase, per il momento, irrealizzabile [3].

Nel 1973, la crisi energetica diede un nuovo impulso alla ricerca di fonti energetiche alternative al petrolio per l'alimentazione di veicoli: ciò decretò un nuovo interesse per le celle a combustibile a metanolo diretto. Nei primi anni novanta, uno studio compiuto dall'istituto di ricerca dell'università della California del sud "Loker Hydrocarbon Research Institute", in collaborazione con il Jet Propulsion Laboratory, portò Surya Prakash e George A. Olah a realizzare la prima DMFC. Decisivo per la competitività di tale prototipo, fu la sostituzione dell'elettrolita ad acido solforico con il polimero solfonato Nafion[®], grazie al quale fu elevata l'attività elettrochimica degli elettrodi e fu limitato il crossover di metanolo [4]. Problemi di costo ed affidabilità hanno però rallentato l'introduzione nel mercato delle DMFC. Nel 2007, tuttavia, sono state vendute ad utilizzatori finali le prime celle a combustibile a metanolo diretto, montate su prodotti destinati ai settori dell'educational e del tempo libero [5].

1.2 Principi di funzionamento delle DMFC

In fig. 1.2 si riporta lo schema di una cella a combustibile a metanolo diretto.

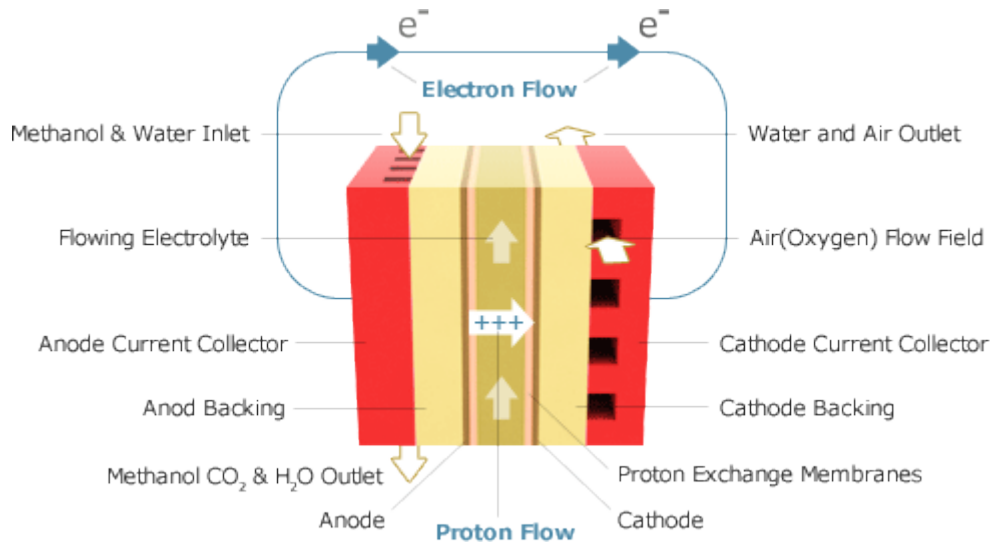
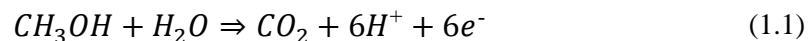


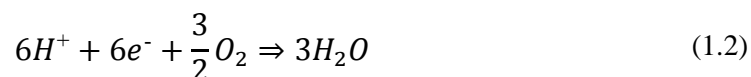
Figura 1.2. Schema di una DMFC.

Il metanolo è alimentato all'anodo, in soluzione acquosa fortemente diluita: ciò comporta un'efficace idratazione della membrana, caratteristica essenziale al fine di favorire la conduttività protonica dell'elettrolita. Tuttavia tale diluizione è volta a limitare la permeazione di combustibile attraverso la membrana (meccanismo di *cross-over*): il passaggio di metanolo al lato catodico, senza che esso abbia partecipato alla reazione elettrochimica anodica, ha un duplice impatto negativo sulle prestazioni della cella. Oltre al mancato utilizzo del combustibile permeato, infatti, il metanolo che effettua *cross-over* viene ossidato dall'aria alimentata al catodo, riducendone il potenziale all'elettrodo e, conseguentemente, la tensione della DMFC. All'anodo, l'acqua ed il metanolo alimentati reagiscono elettrochimicamente, fornendo anidride carbonica, protoni ed elettroni, secondo la stechiometria indicata dall'eq. (1.1).

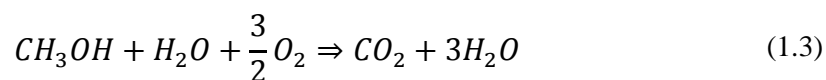


Questa reazione presenta un potenziale reversibile pari a 0.03 V. I protoni attraversano l'elettrolita polimerico, mentre gli elettroni fluiscono attraverso un circuito esterno, fornendo il lavoro elettrico utile della cella a combustibile. Il reflu anodico è composto da reagenti non convertiti (con abbondanza di acqua solvente in eccesso rispetto alla stechiometria della reazione) e dall'anidride carbonica prodotta.

L'alimentazione catodica è generalmente aria, allo scopo di fornire ossigeno, che, insieme ad i protoni attraversanti la membrana ed agli elettroni circolanti sul ramo esterno, permettono la formazione di acqua; tale reazione presenta un potenziale reversibile pari a 1.24 V.



Il refluo catodico si trova così composto da acqua, da ossigeno non convertito e da azoto inerte. Sommando le due reazioni elettrochimiche, descritte dalle eq. (1.1) e (1.2), si ricava la reazione complessiva della DMFC, espressa dall'eq. (1.3).



Il potenziale reversibile di quest'ultima reazione è dato dalla differenza fra i potenziali reversibili di catodo e anodo ed è pari a 1.21 V [6]. Esso corrisponde al potenziale misurato fra gli elettrodi a circuito aperto; la tensione, durante il normale funzionamento, è generalmente penalizzata da irreversibilità, note come perdite di polarizzazione o sovratensioni.

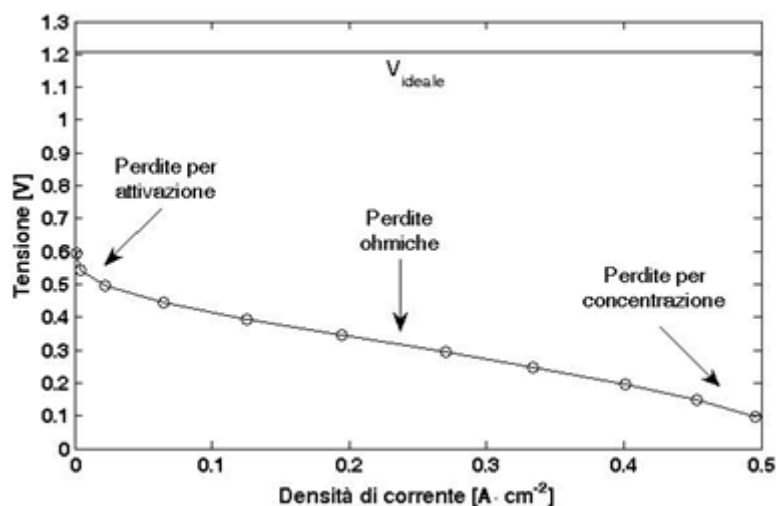


Figura 1.3. Curva di polarizzazione di una DMFC.

La fig. 1.3 mostra la curva di polarizzazione di una DMFC, in cui si evidenziano le tre tipologie principali di irreversibilità.

- Perdite per attivazione. La velocità di reazione è correlata all'energia di attivazione da una legge esponenziale; ciò limita il proseguimento delle reazioni elettrochimiche al solo caso in cui la barriera energetica di attivazione sia superata. Tale fenomeno comporta una diminuzione del potenziale al catodo (elettrodo positivo) ed un aumento del potenziale all'anodo (elettrodo negativo), decretando, complessivamente una penalizzazione molto marcata del potenziale di cella (circa il 50% della tensione reversibile).
- Perdite ohmiche. Tale perdita è dovuta alle resistenze dell'elettrolita al passaggio di protoni e dell'elettrodo al transito di elettroni (generalmente trascurabile).
- Perdite per concentrazione. Tale irreversibilità è dovuta alla generazione di gradienti di concentrazione dei reagenti in corrispondenza degli elettrodi. In particolare, si verificano tali gradienti, qualora la portata di alimentazione dei reagenti o la rimozione dei prodotti risultino inferiori al flusso corrispondente alla densità di corrente, a cui sta funzionando la DMFC. Tale fenomeno diventa particolarmente critico per valori elevati di densità di corrente, poiché la concentrazione di reagenti e prodotti sui siti di reazione diviene notevolmente dissimile rispetto ai valori di bulk.

Peculiarità sfavorevole della tecnologia DMFC è la penalizzazione dovuta alle perdite cinetiche anodiche di polarizzazione per attivazione, in quanto l'ossidazione del metanolo è un processo chimico inefficiente, rispetto ad altri combustibili come l'idrogeno. Proprio per tale ragione, vi sono numerose ricerche volte allo sviluppo di catalizzatori alternativi, atti ad agire in modo più efficace sulle reazioni anodiche del metanolo ed a ridurre il carico catalitico, altrimenti necessario per il corretto funzionamento dell'elettrodo. Questo aspetto, unitamente al cross-over del metanolo ed alla presenza di un flusso bifase anodico, costituiscono i principali difetti di questa classe di celle a combustibile.

1.3 Caratteristiche costruttive delle DMFC

Una cella a combustibile a metanolo diretto è costituita da:

- l'elettrolita polimerico (*Proton Exchange Membrane*);
- una coppia di strutture porose, atte a realizzare la diffusione dei reagenti (*Gas Diffusion Layers*);
- gli elettrodi, consistenti in una coppia di strati aventi un carico catalitico (*Catalyst Layers*), inseriti fra la membrana e lo strato diffusivo;
- una coppia di piastre, aventi la duplice funzione di canali distributori per i reagenti e collettori di carica.

L'unità base, composta dalla membrana e dai due elettrodi, è denominata MEA (*Membrane Electrode Assembly*).

1.3.1 L'elettrolita polimerico

L'elettrolita permette il passaggio di cariche protoniche fra anodo e catodo. Il polimero più comunemente utilizzato è il Nafion[®]: la formula chimica è riportata in fig. 1.4.

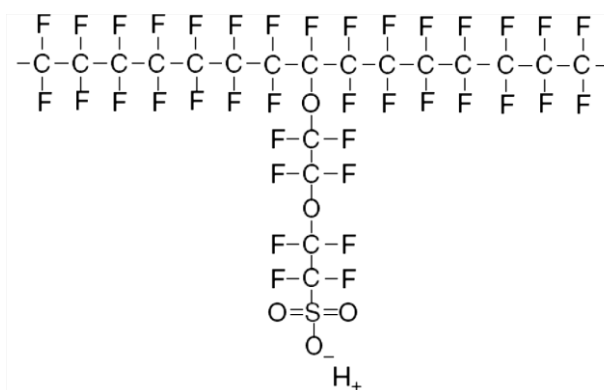


Figura 1.4. Formula chimica del Nafion[®].

Tale polimero è costituito da una catena centrale idrofoba di politetrafluoroetilene (Teflon[®]), a cui sono collegate catene laterali idrofile, terminanti con acido solfito HSO₃⁻ (ione idrogenosolfito). La presenza di regioni idrofile permette l'assorbimento di un'ingente quantità di acqua (*water uptake*), che è racchiusa esternamente da catene idrofobe. In tali zone i protoni sono debolmente attratti e dunque liberi di muoversi, dando origine al comportamento di un acido diluito all'interno di un nucleo resistente ed idrofobo.

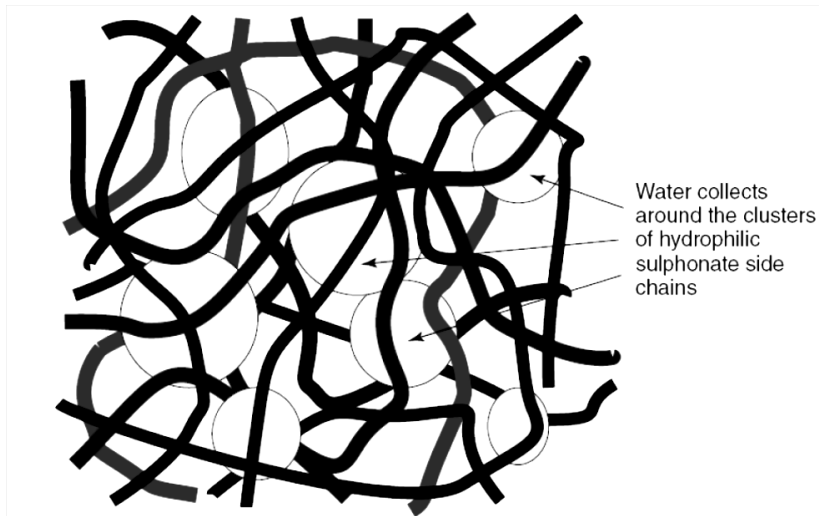


Figura 1.5. Water uptake all'interno del Nafion[®].

La membrana presenta, tuttavia, problemi di permeabilità al metanolo: per limitare il fenomeno del cross-over, si adottano polimeri con spessori compresi fra i 50 e i 180 μm , nonostante ciò comporti un peggioramento dell'idratazione ed un incremento delle perdite ohmiche, rispetto all'impiego di membrane più sottili.

1.3.2 Il Gas Diffusion Layer

Il Gas Diffusion Layer (GDL) è lo strato poroso situato tra il distributore dei reagenti ed il rispettivo elettrodo. La sua funzione principale è quella di assicurare un flusso costante e uniforme di reagenti ai siti attivi per le reazioni elettrochimiche. Tale elemento è costituito da una base di carbonio, avente una duplice funzione: da un lato garantisce la porosità necessaria alla diffusione dei reagenti attraverso l'elettrodo, dall'altro deve assicurare una elevata conducibilità elettrica, al fine di permettere il transito degli elettroni prodotti verso i collettori di corrente. Inoltre tale struttura assume il compito di supporto meccanico per l'intero apparato, in virtù della maggiore rigidità rispetto a membrana ed elettrodi.

Si impiegano in genere due tipologie di Gas Diffusion Layer:

- Carbon Fiber Paper. E' una struttura assorbente prodotta tramite un processo di sinterizzazione ad alta temperatura. E' un materiale molto rigido e fragile; presenta, tuttavia, il vantaggio di possedere un'ottima conducibilità elettrica.

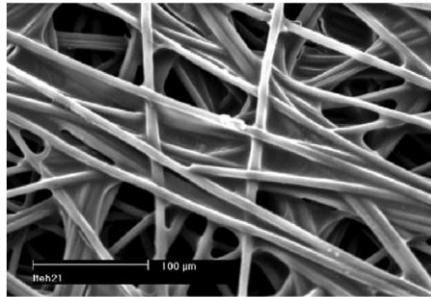


Figura 1.6. Carbon Fiber Paper.

- Woven Carbon Cloth. Consiste in un tessuto in fibra di carbonio non pressata, che permette una migliore gestione dell'acqua e presenta caratteristiche di diffusione ottimizzate per i gas.

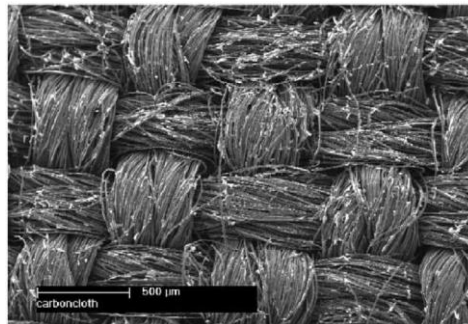


Figura 1.7. Woven Carbon Cloth.

All'interno del GDL è incorporato del Teflon[®], il quale svolge una duplice funzione: al catodo contrasta la formazione di gocce d'acqua, le quali sarebbero di ostacolo al trasporto di ossigeno; all'anodo, invece, consente un'evacuazione più efficace del biossido di carbonio prodotto. La quantità di Teflon[®] impiegata in un GDL è tuttavia limitata, poiché influisce negativamente sulla conducibilità elettrica del componente.

1.3.3 Gli elettrodi

Gli elettrodi, noti anche come strati catalizzatori, sono costituiti da un substrato di grafite con nanoparticelle di platino finemente disperse sulla superficie. Sono di spessore ridotto (fra i 10 e i 50 μm) e svolgono la funzione di promuovere le reazioni elettrochimiche, anodiche e catodiche, che portano alla generazione di potenza. Per quanto concerne l'attività dei reagenti, l'unico catalizzatore, in grado di assicurare adeguate prestazioni, è il platino. All'anodo è effettuata l'aggiunta di rutenio, un componente in grado di contrastare in modo efficace l'avvelenamento chimico dei siti attivi. Per realizzare l'interfaccia trifase in prossimità dei siti attivi, viene inserito, nei pori del supporto, un polimero con proprietà affini a quelle del Nafion[®]. La sua funzione è quella di ponte per il trasporto dei protoni dalla zona di reazione alla membrana polimerica.

1.3.4 I distributori

Le piastre esterne svolgono la duplice funzione di collettori di carica e canali distributori. Per quanto concerne il primo scopo, tali strutture devono possedere un'elevata conduttività elettrica; i metalli rappresentano, dunque, una categoria di materiali di grande interesse. Lo svantaggio principale riguarda l'alta massa volumica e la predisposizione alla corrosione: l'interno di una cella a combustibile comporta un'atmosfera corrosiva a causa del vapore d'acqua e dell'ossigeno, oltre a filtrazioni acide dovute all'elettrolita. La scelta ricade allora su acciaio inossidabile (costoso e difficile da lavorare) o su acciai rivestiti (prolungando i tempi del ciclo di produzione). Alla luce di tali considerazioni si predilige l'uso della grafite. La geometria deve tener conto di molti fattori: al fine di ottimizzare il passaggio elettrico, i punti di contatto devono essere estesi, ma ciò riduce lo spazio utile ai canali per l'apporto dei reagenti, i quali, dovendo essere di dimensioni ridotte, vengono tracciati con elevata frequenza. Ciò aumenta fortemente la complessità dei piatti. Teoricamente lo spessore dovrebbe essere minimizzato, allo scopo di ridurre la resistenza elettrica e le dimensioni dello stack; questo fatto non deve però comportare eccessive perdite di carico.

La descrizione dei componenti, esposta nel presente paragrafo, è stata tratta da [7].

1.4 Principali problematiche delle DMFC

Le celle a combustibile a metanolo diretto sono oggi considerate una tecnologia promettente, soprattutto nell'ambito delle basse potenze: affinché si raggiunga una produzione commerciale, alcune criticità devono essere ancora risolte.

1.4.1 Cross-over di metanolo

Come accennato al par. 1.2, questo fenomeno consiste nella diffusione di molecole di metanolo da anodo a catodo, dove sono direttamente ossidate dall'ossigeno reagente. Tale problematica ha gravi ripercussioni, poiché riduce la tensione utile della DMFC (*mixed-potential*), provoca l'avvelenamento del catalizzatore catodico ed impedisce l'utilizzo di miscele con elevate concentrazioni di metanolo.

1.4.2 Gestione dell'acqua

Il trasporto d'acqua attraverso la membrana è dovuto a tre contributi: flusso diffusivo causato da gradienti di concentrazione, flusso permeativo (solitamente da catodo ad anodo) causato da gradienti di pressione e flusso di drag causato dal trasporto protonico (insieme ad ogni protone vengono trasportate circa tre molecole di acqua). L'acqua che arriva al catodo può essere a sua volta smaltita per diffusione e per permeazione attraverso il GDL. Se la rimozione dell'acqua al catodo non è sufficientemente rapida, si può verificare il fenomeno del *flooding*, ovvero l'allagamento dell'elettrodo e del GDL, con conseguente limitazione al trasporto di ossigeno (diminuzione delle prestazioni ed instabilità di funzionamento).

1.4.3 Costo elevato

L'utilizzo del platino, per la catalisi delle reazioni, comporta un elevato costo per la tecnologia; inoltre, essendo l'ossidazione del metanolo meno efficiente di quella dell'idrogeno, è richiesto un carico catalitico maggiore, rispetto alle celle a combustibile tradizionali. Si ritiene, tuttavia, che l'industrializzazione della tecnologia potrebbe portare ad economie di scala, favorendo una considerevole riduzione dei costi: tale effetto non è, ad oggi, osservabile, poiché i limiti tecnici non permettono ancora la commercializzazione su grande scala delle DMFC.

1.4.4 Degradazione

Affinché si giunga ad una commercializzazione delle DMFC, è indispensabile che sia garantito il funzionamento per alcune migliaia di ore (40000 ore per la trazione e la microgenerazione residenziale, 5000 ore per altri tipi di applicazioni [8]). Tali risultati sono difficilmente raggiungibili, a causa di una marcata degradazione delle prestazioni nel tempo; i principali meccanismi coinvolti in tale fenomeno sono:

- Ostwald Ripening. Tale fenomeno consiste nell'agglomerazione del platino secondo il meccanismo di dissoluzione e precipitazione [9] [10]. La dissoluzione delle particelle è favorita al decrescere del raggio; di conseguenza, le particelle più piccole sono maggiormente soggette a tale processo. A seguito della dissoluzione, le particelle di raggio inferiore si caricano negativamente: ciò causa una migrazione degli elettroni, attraverso il supporto carbonioso del catalizzatore, verso particelle di raggio maggiore (fig. 1.8).

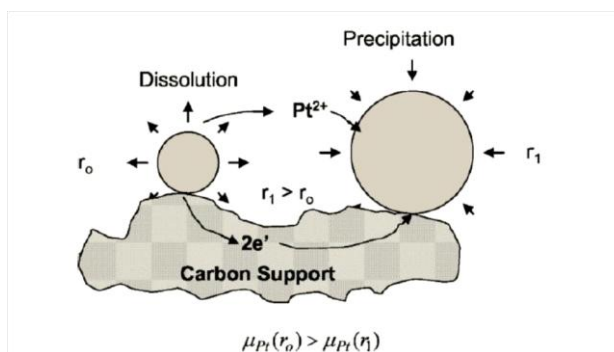


Figura 1.8. Ostwald Ripening.

Gli ioni Pt^{2+} prodotti dalla dissoluzione del catalizzatore e gli elettroni vanno così a ricombinarsi sulle particelle di raggio maggiore, formando degli agglomerati di platino di dimensioni più grandi; l'incremento del raggio medio della particella di catalizzatore comporta una riduzione dell'area attiva a parità di carico catalitico e, quindi, una diminuzione dell'efficienza di conversione.

- Avvelenamento del catalizzatore (catalyst poisoning). Un intermedio della reazione di ossidazione del metanolo è il monossido di carbonio, che, se non convertito a biossido di carbonio, può causare l'avvelenamento dei siti attivi del platino. Sia il metanolo all'anodo, che quello al catodo proveniente dal cross-over, possono causare un parziale avvelenamento del catalizzatore, con conseguente diminuzione delle prestazioni [11].

- Deterioramento fisico e chimico della membrana. L'elettrolita polimerico è soggetto a delaminazione e deterioramento delle interfacce di contatto con gli elettrodi, a causa di stress termici e variazioni nell'umidificazione della membrana. Inoltre, l'elettrolita è soggetto a degradazione chimica: questo fatto comporta la perdita di gruppi sulfonici, principali responsabili del trasporto protonico [12].

Il Fuel Cell Lab del Politecnico di Milano ha aderito all'ambizioso progetto europeo PREMIUM ACT (*PREdictive Modelling for Innovative Unit Management and ACcelerated Testing procedures of PEFC*) ed ha intrapreso un'intensa attività sperimentale e modellistica, volta allo studio dei meccanismi di degradazione nelle celle a combustibile a metanolo diretto. In particolare, nella seconda metà del 2011, è stata compiuta una campagna sperimentale sulla degradazione delle DMFC, caratterizzata da due tipologie di prove.

- Curva di polarizzazione. Tale tipologia di prova permette di visualizzare, in condizioni stazionarie, i punti di funzionamento della cella a combustibile (si veda fig. 1.3).
- Spettroscopia di impedenza elettrochimica. La EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) è una tecnica di misura, che consiste nel sollecitare il sistema con un impulso sinusoidale di corrente o tensione di ampiezza limitata (fra 1 e 10 % del valore nominale) e di valutare la risposta in frequenza del sistema. Ad ogni frequenza, corrisponde la sollecitazione di un diverso fenomeno (si veda il cap. 2); per tale ragione, la EIS è considerata uno strumento potente di indagine dei complessi meccanismi, che si manifestano durante il funzionamento di una DMFC [13]. Gli spettri di impedenza sono comunemente interpretati in modo qualitativo, approssimando i dati sperimentali con opportuni circuiti elettrici equivalenti [14] [15] [16].

2 La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

2.1 Principio di funzionamento

Il comportamento dinamico di una cella a combustibile dipende dall'interazione fra diversi fenomeni. Al fine di distinguere i singoli effetti, si può perturbare il funzionamento di una cella a combustibile secondo una funzione di eccitazione, mutevole su diverse scale temporali. Il segnale di input perturbante e la relativa risposta in output sono analizzati da strumenti, al fine di valutare una funzione della frequenza. Se tale relazione è riconducibile al rapporto fra il potenziale e la corrente, tale funzione è definita elettricamente impedenza. L'impedenza è, infatti, una misura della resistenza tempo variante, offerta da un mezzo al passaggio di corrente.

La fig. 2.1 ben rappresenta la tecnica descritta: in corrispondenza di un punto della curva di polarizzazione, ovvero in una condizione di funzionamento della DMFC, determinata dalla coppia di valori tensione-corrente, si introduce una perturbazione sinusoidale nel segnale di tensione (l'input perturbante può essere introdotto, in modo analogo, nel segnale di corrente). La cella a combustibile eroga una corrente dipendente dalla tensione imposta: di conseguenza la corrente prodotta seguirà, anch'essa, un andamento sinusoidale. Se l'ampiezza del segnale è piccola (tipicamente fra 1 e 10 % del valore nominale), si considera una pseudolinearità del legame fra tensione e corrente, semplificando l'analisi [17].

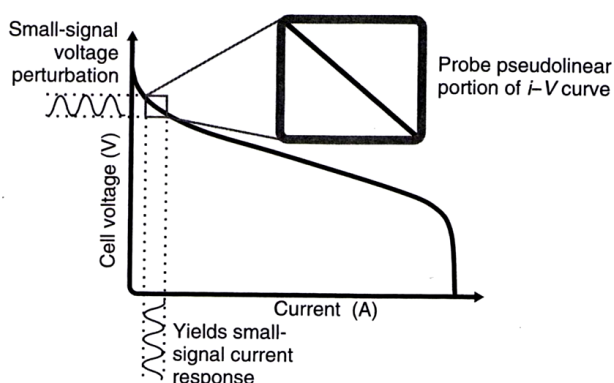


Figura 2.1. Spettroscopia di impedenza applicata ad una cella a combustibile.

Il rapporto fra le componenti variabili di tensione e corrente fornisce una stima dell'impedenza, come espresso dall'eq. (2.1).

$$Z = \frac{\tilde{\eta}}{\tilde{i}} \quad (2.1)$$

Ad ogni frequenza di perturbazione è associata la sollecitazione di un fenomeno differente e, quindi, la stima di un diverso valore di impedenza. In una DMFC, l'impedenza valutata ad altissima frequenza (fra i 65 kHz e i 900 Hz) mostra l'effetto prodotto dalla resistenza ionica della membrana. A frequenza medio-alta (fra i 3 kHz e 1 Hz) l'impedenza riproduce gli effetti della cinetica chimica; a bassa frequenza (meno di 1 Hz), è possibile osservare il trasporto di massa nel GDL [18].

2.2 La misura sperimentale

In fig. 2.2 è rappresentato uno spettro di impedenza sperimentale: sugli assi sono riportati, rispettivamente, la parte reale (ascisse) e la parte immaginaria cambiata di segno (ordinate) dell'impedenza. Le misure sono ordinate a frequenza via via decrescente, seguendone il trend sul grafico da sinistra a destra, lungo la direzione della parte reale dell'impedenza crescente. Tale spettro è stato ottenuto impiegando lo strumento PG STAT 30 AUTOLAB ECOCHEMIE; le frequenze adottate variano da 20 kHz a 0.05 Hz. La perturbazione di input è stata introdotta all'interno del segnale di corrente e presenta un'ampiezza di 50 mA, corrispondente al 3% del valore nominale.

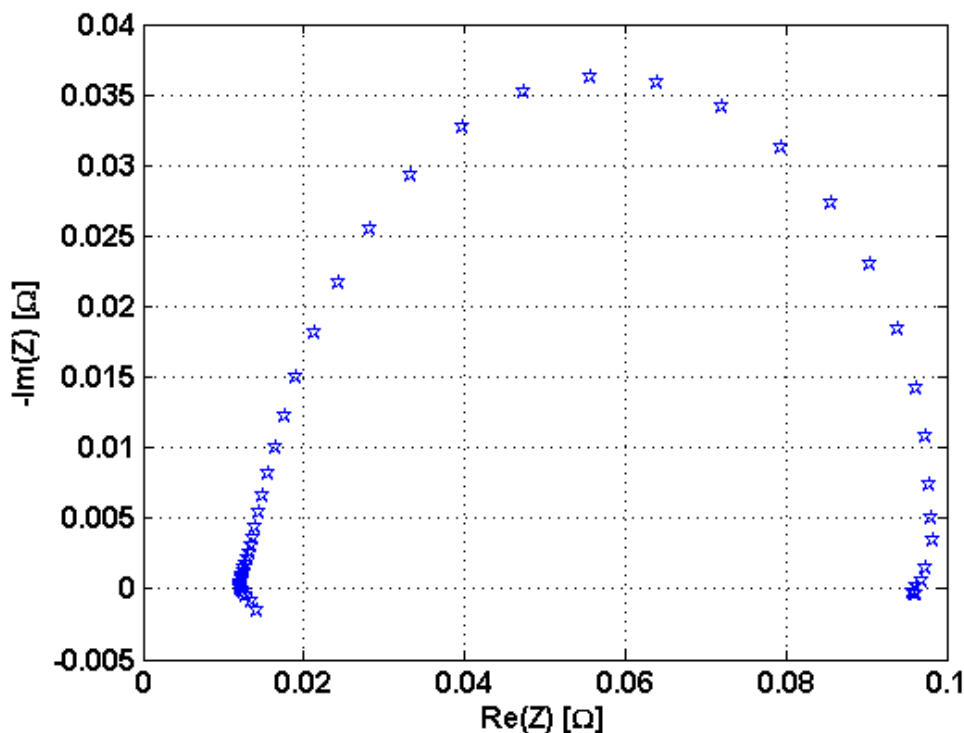


Figura 2.2. Spettro di impedenza sperimentale nelle condizioni operative: temperatura 333 K, concentrazione di metanolo 1M, alimentazione anodica 0.5 g/min, alimentazione catodica 0.62 g/min, pressurizzazione 112000 Pa.

Da fig. 2.1 si può evincere il legame esistente fra la curva di polarizzazione e lo spettro di impedenza. La curva di polarizzazione descrive il luogo dei punti di funzionamento della cella a combustibile (ovvero le coppie tensione-corrente), in condizioni stazionarie. Lo spettro di impedenza, invece, rapporta la tensione alla corrente, per un singolo punto di funzionamento e a diverse frequenze di eccitazione: le due misure devono quindi coincidere, se si valuta lo stesso punto di funzionamento e la medesima frequenza (nulla).

Si va dunque a eseguire una verifica di coerenza fra la curva di polarizzazione sperimentale (riportata nel capitolo successivo, in fig. 3.1) ed il relativo spettro impedenza sperimentale (fig. 2.2). Per una densità di corrente pari a 0.075 A/cm^2 , la curva di polarizzazione presenta una pendenza locale di $0.078 \text{ } \Omega$; tale valore è tuttavia inferiore, rispetto all'impedenza sperimentale, ottenuta a frequenza minima. Ciò può essere, però, giustificato col mancato raggiungimento, in sede di misura dello spettro di impedenza, di un valore di frequenza sufficientemente basso, da risultare infinitesimo, per le condizioni considerate [19].

Tuttavia, i dati sperimentali a bassa frequenza suggeriscono la presenza di un loop induttivo: come si può notare da fig. 2.2, i punti a minima frequenza non presentano una componente reale dell'impedenza massima. In letteratura, tale loop induttivo è stato rilevato sperimentalmente, realizzando misure di impedenza a frequenze minori (5 mHz) [20]. Si ritiene, quindi, che la misura effettuata dello spettro di impedenza, riportata in fig. 2.2, sia corretta e coerente con la curva di polarizzazione sperimentale; per quanto riguarda l'interpretazione, nel paragrafo successivo, si descrive il metodo classico di analisi, con le relative criticità.

2.3 Metodo classico di indagine: i circuiti elettrici equivalenti

Il metodo impiegato comunemente nell'interpretazione degli spettri di impedenza è quello dei circuiti elettrici equivalenti. Questo metodo consiste nell'approssimazione dello spettro con gli elementi di un circuito, ai quali è possibile associare un diverso significato fisico. Il valore degli elementi circuitali è ottenuto attraverso un processo di fitting numerico sui dati empirici. Esistono numerosi software per realizzare tale procedimento. In fig. 2.3 è riportata l'interfaccia del software utilizzato, EIS Spectrum Analyzer, implementato da Bondarenko e Ragoisha per il Fuel Cell Laboratory del Nissan Research Center.

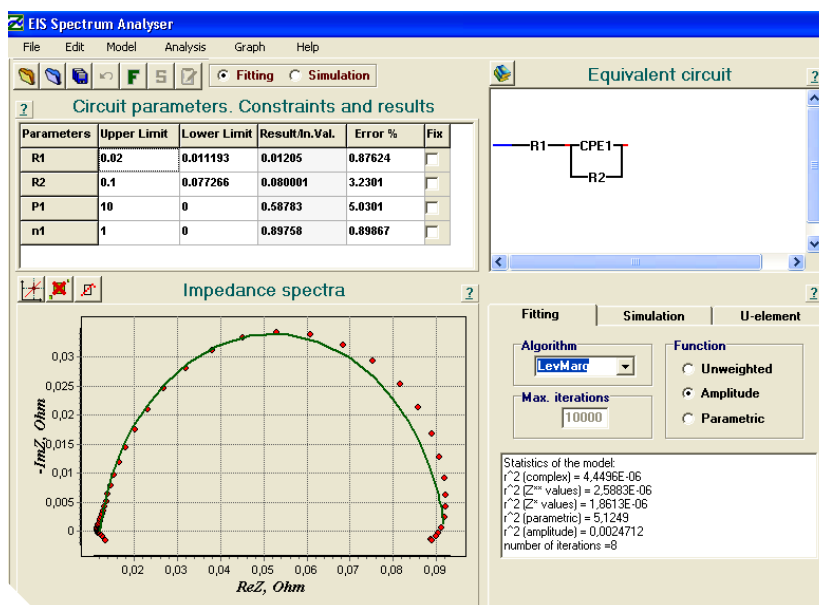


Figura 2.3. Interfaccia di EIS Spectrum Analyzer.

Tale processo è affetto da limiti notevoli. Innanzitutto, la scelta del circuito non è univoca: un determinato spettro di impedenza può essere rappresentato con diversi circuiti equivalenti, senza che necessariamente i singoli elementi circuitali abbiano un determinato significato fisico. Per comprendere meglio quest'aspetto, si esamini il seguente esempio. Si consideri un circuito come quello riprodotto in fig. 2.4, adottato per modellizzare lo spettro di impedenza di fig. 2.2. Tale circuito è stato proposto da [21].

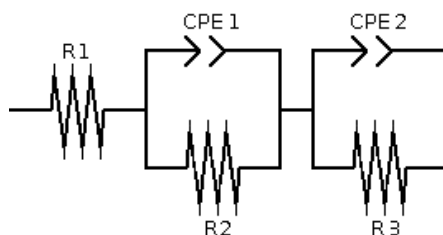


Figura 2.4. Circuito elettrico equivalente.

Il circuito di fig. 2.4 presenta un resistore R_1 , volto a rappresentare la resistenza interna dell'elettrolita (parte reale dell'impedenza osservabile ad alta frequenza), due resistori R_2 e R_3 allo scopo di modellizzare le cinetiche di anodo e catodo ed infine due condensatori per tener conto dell'effetto capacitivo del *charge double layer* degli elettrodi. In realtà, per riprendere meglio l'andamento sperimentale, al posto dei semplici condensatori sono stati utilizzati dei *Constant Phase Element (CPE)*, la cui impedenza, riportata nell'eq. (2.2), tiene in considerazione l'imperfetta omogeneità nella distribuzione dei reagenti, attraverso l'esponente correttivo ν .

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q \cdot (j \cdot \omega)^\nu} \quad (2.2)$$

Tramite fitting numerico sullo spettro sperimentale, sono stati ricavati i valori degli elementi circuitali; lo spettro riproducibile dal circuito di fig. 2.4 è riportato in fig. 2.5.

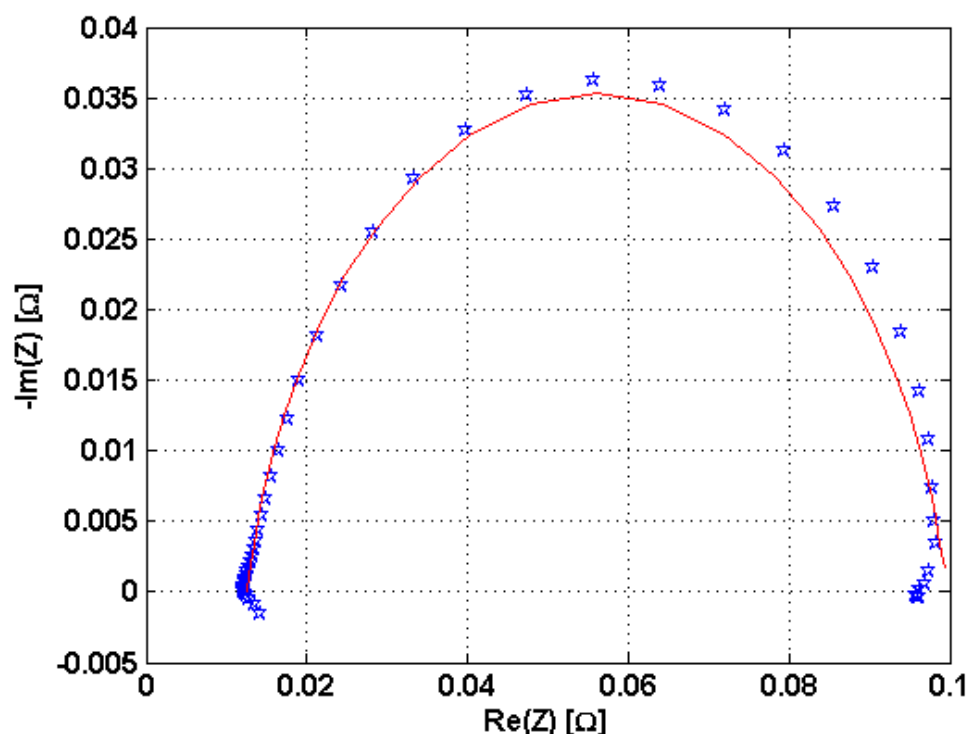


Figura 2.5. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Lo spettro, riprodotto in fig. 2.5, approssima accuratamente i dati sperimentali; esistono tuttavia delle incertezze, in merito alle informazioni estrapolabili. I valori assegnati dal software sono tali da minimizzare lo scarto quadratico medio tra il modello circuitale e lo spettro sperimentale: essi non dipendono dai parametri fisici di funzionamento della DMFC, ma sono valutati mediante algoritmi numerici di minimizzazione dell'errore. A titolo di esempio si riporta la tab. 2.1; impiegando algoritmi differenti, per fittare i parametri circuitali sui dati empirici, si giunge a diversi risultati, efficaci nell'approssimazione delle grandezze sperimentali: tale non univocità dei risultati corrobora i dubbi esposti riguardo a tale metodo.

Tabella 2.1. Valore degli elementi circuitali di fig. 2.4.

	R_1 [Ω]	R_2 [Ω]	R_3 [Ω]	Q_1 [s ^v /Ω]	n_1 [-]	Q_2 [s ^v /Ω]	n_2 [-]
Powell	9.98e-3	8.63e-2	1.73e-3	5.52e-1	8.88e-1	6.78e-13	8.97e-1
Nelder-Mead	5.82e-3	8.72e-2	6.72e-3	6.47e-1	8.67e-1	9.90e-13	8.89e-1
Levenberg-Marquard	1.25e-2	4.94e-2	3.63e-2	1.00	1.00	1.00	8.40e-1
Newton	1.25e-2	2.08e-10	8.72e-2	6.95e-1	2.18e-1	6.47e-1	8.67e-1

Per ovviare a tale problematica, si potrebbe ricorrere ad un circuito semplice, in modo tale da minimizzare l'aleatorietà del fitting numerico sui dati sperimentali; la riduzione del numero di parametri comporta, comunque, una diminuzione delle informazioni ottenibili. L'utilizzo di un circuito, come quello riportato in fig. 2.6, garantirebbe l'univocità dei risultati prodotti dal fitting numerico, riportati in tab. 2.2.

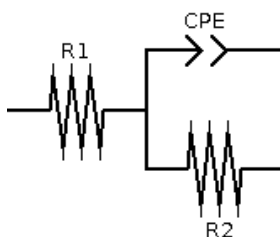


Figura 2.6. Circuito elettrico equivalente.

Tabella 2.2. Valore degli elementi circuitali di fig. 2.6.

R_1 [Ω]	R_2 [Ω]	Q_1 [s^{ν}/Ω]	n_1 [-]
1.25e-2	8.72e-2	6.67e-1	7.87e-1

Nonostante la maggior semplicità, il circuito proposto in fig. 2.6 permetterebbe comunque un'accurata approssimazione dei dati sperimentali, come si può notare dallo spettro simulato in fig. 2.7.

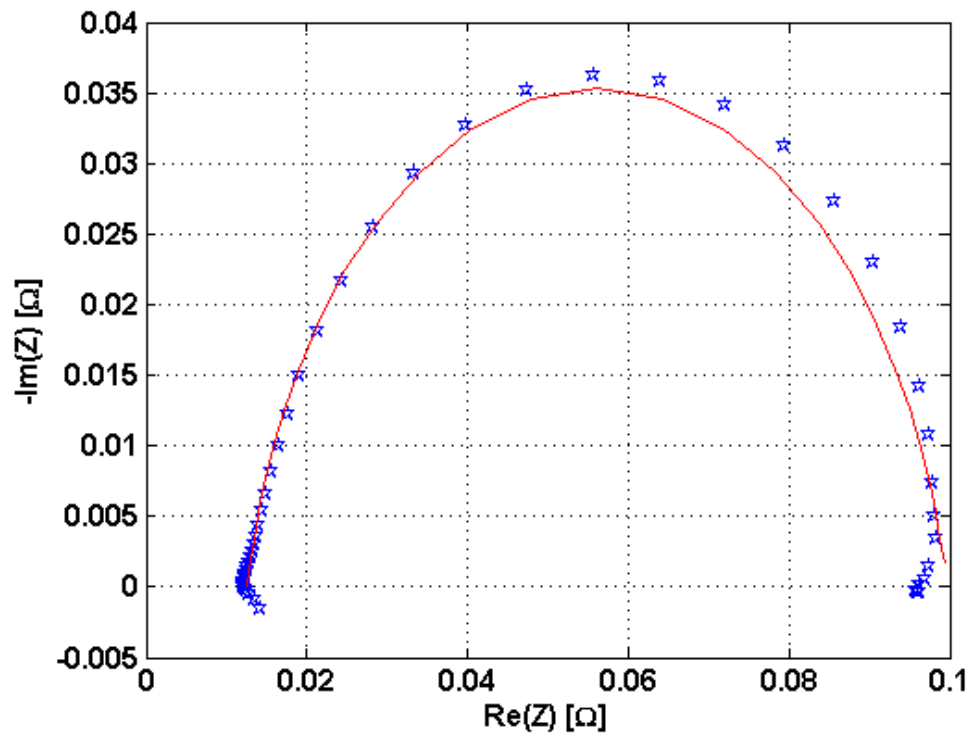


Figura 2.7. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Tuttavia le informazioni estrapolabili da tab. 2.2 sono prettamente qualitative; non è possibile, infatti, distinguere il contributo dell'anodo da quello del catodo, né possono essere differenziati fenomeni interni alla cinetica, come il trasferimento di carica o di massa. In conclusione, la semplificazione del circuito elettrico equivalente garantirebbe l'unicità dei risultati numerici, ma comporterebbe, allo stesso tempo, una grave perdita di informazioni. L'inadeguatezza del metodo classico di analisi degli spettri di impedenza è trattato, con esempi affini, in [22].

Nei capitoli successivi si propone un metodo innovativo per l'interpretazione delle EIS.

3 Implementazione di un modello analitico preliminare per la simulazione di spettri di impedenza

3.1 Metodo innovativo di indagine degli spettri di impedenza

La spettroscopia di impedenza è una tecnica diagnostica dall'elevato contenuto informativo. Tuttavia, i limiti riscontrati nel metodo qualitativo dei circuiti equivalenti (par. 2.3), rendono tale approccio classico di analisi inadatto a cogliere le potenzialità intrinseche della EIS.

Lo scopo del presente lavoro è lo sviluppo di un metodo originale ed innovativo per l'analisi degli spettri di impedenza, che permetta di discernere e quantificare i diversi fenomeni, che avvengono durante il funzionamento di una DMFC. Il metodo proposto consiste nell'esprimere gli elementi del circuito elettrico equivalente in funzione dei parametri fisici di una DMFC, ricavati dalla validazione sperimentale di un modello stazionario esistente [23], sviluppato dal Fuel Cell Lab. del Politecnico di Milano.

Il modello stazionario è 1D numerico + 1D analitico e riproduce prestazioni e cross-over di metanolo in un ampio range di condizioni operative con un'accuratezza generalmente inferiore all'incertezza di misura. Inoltre, il modello è in grado di fornire una stima affidabile delle concentrazioni dei reagenti, lungo la canalina e all'elettrodo, ipotizzato di spessore nullo. La procedura di validazione consiste nella minimizzazione dell'errore quadratico medio tra la curva di polarizzazione sperimentale e quella simulata dal modello. Per la validazione del modello stazionario, è stata utilizzata la routine *nlinfit* di MATLAB[®], grazie alla quale è possibile realizzare un fitting non lineare ai minimi quadrati, mediante l'algoritmo di Gauss-Newton.

Partendo dai valori iniziali riportati in [23], è stata condotta un'analisi di sensitività sui parametri di fitting, allo scopo di approssimare col modello la curva di polarizzazione sperimentale, variando un numero limitato di regressori e ottenendo risultati fisicamente coerenti. I parametri così selezionati ed i relativi risultati numerici, sono riportati in tab. 3.1.

Tabella 3.1. Fitting sulla curva di polarizzazione.

	Parametri di fitting
b anodo [V]	9.77e-2
i* anodo [A/cm²]	1.94e-4
b catodo [V]	3.47e-2
i* catodo [A/cm²]	9.88e-8

In fig. 3.1 si riporta la curva di polarizzazione simulata, introducendo i parametri di fitting elencati in tab. 3.1; si può osservare un'approssimazione accurata della curva di polarizzazione sperimentale.

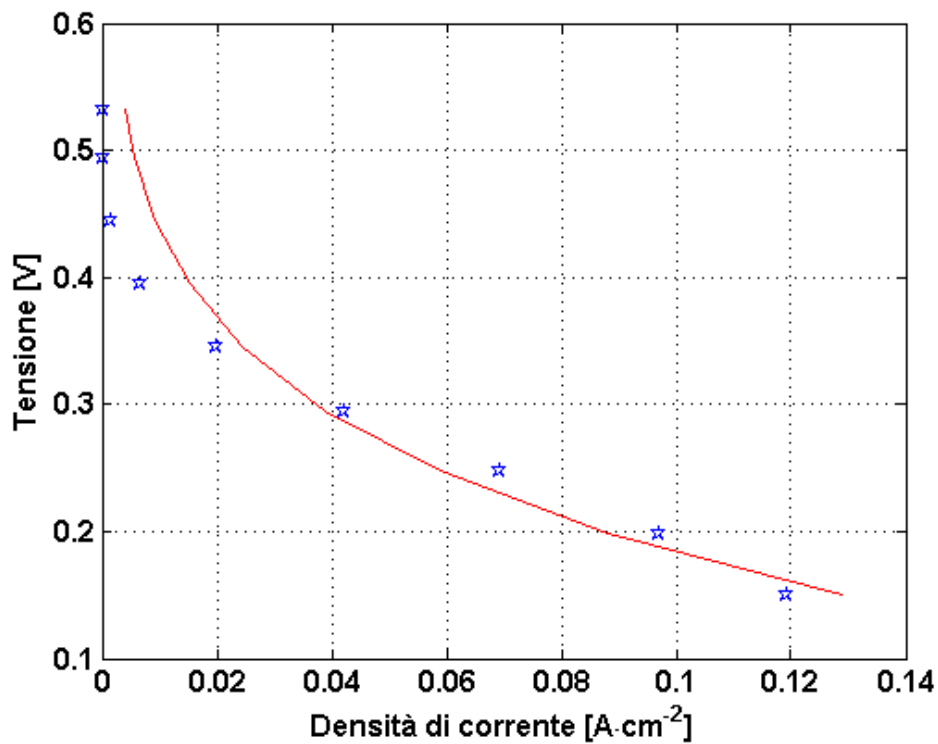


Figura 3.1. Confronto fra la curva di polarizzazione simulata e sperimentale. Condizioni operative: temperatura 333 K, concentrazione di metanolo 1M, alimentazione anodica 0.5 g/min, alimentazione catodica 0.62 g/min, pressurizzazione 112000 Pa.

Il modello stazionario permette di valutare localmente le grandezze fisiche, caratteristiche in una DMFC; si vuole, quindi, simulare lo spettro di impedenza, correlando i parametri fisici così stimati, con gli elementi circuitali di un modello equivalente di impedenza.

La questione, che sarà affrontata nel prosieguo del lavoro, riguarda lo sviluppo di un modello analitico per la simulazione degli spettri di impedenza, da integrare in [23]. L'originalità dell'approccio proposto porta con sé, tuttavia, un'esiguità della letteratura su tale argomento: in particolare, non esistono modelli per le DMFC, mentre sono stati proposti pochi modelli per le celle a combustibile a idrogeno [19] [24]. Per tale ragione, si è scelto di modificare opportunamente il modello [19]: la trattazione è riportata nel paragrafo successivo.

3.2 Implementazione di un modello analitico esistente per la simulazione di spettri di impedenza

3.2.1 Modello analitico esistente

Il modello considerato è stato proposto da M. Orazem et al. [19]. In tale lavoro, lo spettro di impedenza, prodotto da una cella a combustibile ad idrogeno, è simulato con il circuito riportato in fig. 3.2.

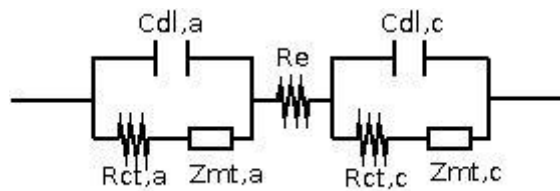


Figura 3.2. Circuito elettrico equivalente.

In [19], la resistenza dell'elettrolita R_e e le capacità di double layer C_{dl} sono ipotizzate; sono, invece, calcolate analiticamente le resistenze dovute al trasferimento di carica R_{ct} e le impedenze di mass transfer Z_{mt} .

La cinetica è modellizzata tramite la legge di Tafel, nella quale le concentrazioni di reagenti sugli elettrodi sono riferite alla particella di catalizzatore.

Il trasporto di massa è, invece, descritto dalla legge di Fick e rappresenta il fenomeno di trasporto dalla particella di platino attraverso lo ionomero.

Si riporta, di seguito, lo sviluppo analitico, che permette di ricavare l'espressione matematica degli elementi circuitali, in funzione dei parametri fisici della cella a combustibile.

La trattazione è eseguita per un elettrodo generico, essendo analoga per anodo e catodo.

Si consideri di esprimere il legame tra la corrente locale i e la sovratensione all'elettrodo η , mediante una cinetica di Tafel.

$$i = K \cdot e^{\frac{\eta}{b}} \quad (3.1)$$

dove il fattore pre-esponenziale K è la costante di Tafel (avente le medesime dimensioni di i e, quindi, di una densità di corrente), mentre b è la pendenza di Tafel (avente le medesime dimensioni di η e dunque di una tensione).

La costante di Tafel K è correlata alla concentrazione di reagente all'elettrodo C_t secondo un ordine di reazione ζ (in [19] ζ è considerato pari a 1).

$$K = i_* \cdot \left(\frac{C_t}{C_{ref}} \right)^\zeta \quad (3.2)$$

Dove i_* è densità di corrente di scambio, mentre C_{ref} è la concentrazione di riferimento di reagente all'elettrodo.

L'impedenza complessiva Z può essere calcolata con il rapporto fra la componente variabile di tensione $\tilde{\eta}$ rispetto alla componente variabile di corrente \tilde{i} , come espresso nell'eq. (2.1).

La componente variabile di corrente \tilde{i} può essere valutata attraverso uno sviluppo in serie di Taylor arrestato al primo ordine (si ipotizza la pseudolinearità del legame fra tensione e corrente, come descritto al par. 2.1).

$$\tilde{i} \approx \left(\frac{\partial i}{\partial \eta} \right)_{C_t} \cdot \tilde{\eta} + \left(\frac{\partial i}{\partial C_t} \right)_\eta \cdot \tilde{C}_t \quad (3.3)$$

Esplicitando nell'eq. (3.3) la dipendenza espressa dalle eq. (3.1) e (3.2), la componente variabile della corrente \tilde{i} può essere riscritta come:

$$\tilde{i} = \frac{K}{b} \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b}} \cdot \tilde{\eta} + \zeta \cdot \frac{\tilde{C}_t^{\zeta-1}}{C_{ref}^\zeta} \cdot i_* \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b}} \cdot \tilde{C}_t \quad (3.4)$$

Per valutare l'effetto della componente variabile della concentrazione di reagente, è necessario tener conto dello scambio di massa, descritto tramite la legge di Fick.

$$\tilde{i} = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{\partial \tilde{C}}{\partial y} \quad (3.5)$$

n è il numero di elettroni coinvolti nella reazione, F è la costante di Faraday (corrispondente alla carica di una mole di elettroni), D è la diffusività attraverso lo ionomero, mentre $\frac{\partial \tilde{C}}{\partial y}$ rappresenta il gradiente lungo lo ionomero della componente variabile della concentrazione.

Adimensionalizzando la coordinata spaziale lungo lo ionomero y rispetto ad una lunghezza caratteristica δ e la variazione di concentrazione \tilde{C} rispetto alla variazione di concentrazione sulla particella di catalizzatore \tilde{C}_t , come riportato nell'eq. (3.6), l'eq. (3.5) può essere riscritta come l'eq. (3.7).

$$\begin{cases} \xi = \frac{y}{\delta} \\ \theta = \frac{\tilde{C}}{\tilde{C}_t} \end{cases} \quad (3.6)$$

$$\tilde{i} = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{\tilde{C}_t}{\delta} \cdot \theta'_t \quad (3.7)$$

Sostituendo \tilde{C}_t , ricavato dall'eq. (3.7), all'interno dell'eq. (3.4) si ottiene:

$$\tilde{i} = \frac{K}{b} \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b}} \cdot \tilde{\eta} + \varsigma \cdot \frac{\tilde{C}_t^{\varsigma-1}}{C_{ref}^{\varsigma}} \cdot i_* \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b}} \cdot \tilde{i} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \theta'_t} \quad (3.8)$$

Raccogliendo la componente variabile della corrente \tilde{i} , si può riscrivere l'eq. (3.8) come:

$$\frac{K}{b} \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b}} \cdot \tilde{\eta} = \tilde{i} \cdot \left(1 - \varsigma \cdot \frac{\tilde{C}_t^{\varsigma-1}}{C_{ref}^{\varsigma}} \cdot i_* \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \theta'_t} \right) \quad (3.9)$$

Valutando l'impedenza Z con il rapporto fra le componenti variabili di tensione $\tilde{\eta}$ e corrente \tilde{i} , come descritto dall'eq. (2.1), si ricava:

$$Z = \frac{\tilde{\eta}}{\tilde{i}} = \frac{1 - \varsigma \cdot \frac{\tilde{C}_t^{\varsigma-1}}{C_{ref}^{\varsigma}} \cdot i_* \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \theta'_t}}{\frac{K}{b} \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b}}} \quad (3.10)$$

Il primo termine della differenza a secondo membro dell'eq. (3.10) corrisponde alla resistenza offerta al trasferimento di carica.

$$R_{ct} = \frac{1}{\frac{K}{b} \cdot e^{\frac{\eta}{b}}} \quad (3.11)$$

Dal secondo termine, invece, si ricava l'espressione dell'impedenza legata allo scambio di massa.

$$Z_{mt} = \frac{-\zeta \cdot \frac{\bar{C}_t^{\zeta-1}}{C_{ref}^{\zeta}} \cdot i_* \cdot e^{\frac{\eta}{b}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \theta'_t}}{\frac{K}{b} \cdot e^{\frac{\eta}{b}}} \quad (3.12)$$

Esplicitando l'eq. (3.2) all'interno dell'eq. (3.12) si ottiene:

$$Z_{mt} = \frac{-\zeta \cdot \frac{\bar{C}_t^{\zeta-1}}{C_{ref}^{\zeta}} \cdot i_* \cdot e^{\frac{\eta}{b}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \theta'_t}}{i_* \cdot \left(\frac{\bar{C}_t}{C_{ref}}\right)^{\zeta} \cdot \frac{1}{b} \cdot e^{\frac{\eta}{b}}} \quad (3.13)$$

da cui:

$$Z_{mt} = -\frac{\zeta \cdot \delta \cdot b}{n \cdot F \cdot D \cdot \theta'_t \cdot \bar{C}_t} \quad (3.14)$$

Per ottenere un'espressione analitica dell'impedenza di mass transfer Z_{mt} , è necessario esplicitare il gradiente di concentrazione all'elettrodo adimensionale θ'_t . Considerando uno scambio di massa puramente diffusivo (*Nerst stagnant diffusion layer*) [19] [25], l'equazione generale del problema diviene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (3.15)$$

Per l'eq. (3.15) si considerano le condizioni al contorno di mezzo semi-infinito adatte per uno strato di dimensione finita.

$$\begin{cases} y = \delta \Rightarrow C = C_{\infty} \\ y = 0 \Rightarrow C = C_t \end{cases} \quad (3.16)$$

Introducendo le medesime variabili adimensionali considerate nell'eq. (3.6), e denominando H la frequenza adimensionale di oscillazione della concentrazione:

$$\begin{cases} \xi = \frac{y}{\delta} \\ \theta = \frac{\tilde{C}}{\tilde{C}_t} \\ H = \frac{\omega \cdot \delta^2}{D} \end{cases} \quad (3.17)$$

L'eq. (3.15) può essere adimensionalizzata:

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} - j \cdot H \cdot \theta = 0 \quad (3.18)$$

La soluzione generale del problema è:

$$\theta = A \cdot e^{\xi \cdot \sqrt{j \cdot H}} - B \cdot e^{-\xi \cdot \sqrt{j \cdot H}} \quad (3.19)$$

Introducendo le condizioni al contorno per il problema adimensionale, ottenute sostituendo l'eq. (3.17) all'interno dell'eq. (3.16):

$$\begin{cases} \xi = 0 \Rightarrow \theta = 1 \\ \xi = 1 \Rightarrow \theta = 0 \end{cases} \quad (3.20)$$

Si giunge alla soluzione particolare del problema.

$$\theta = \frac{\sinh((\xi - 1) \cdot \sqrt{j \cdot H})}{\sinh(-\sqrt{j \cdot H})} \quad (3.21)$$

Valutando la derivata dell'eq. (3.21), per una distanza nulla dall'elettrodo, si trova l'espressione del gradiente di concentrazione all'elettrodo adimensionale, che può essere sostituito nell'eq. (3.14).

$$\frac{-1}{\theta'_t} = \frac{\tanh\sqrt{j \cdot H}}{\sqrt{j \cdot H}} \quad (3.22)$$

Si è così ottenuta un'espressione analitica dell'impedenza di mass transfer:

$$Z_{mt} = \frac{\zeta \cdot \delta \cdot b}{n \cdot F \cdot D \cdot \bar{C}_t} \cdot \frac{\tanh\sqrt{j \cdot H}}{\sqrt{j \cdot H}} \quad (3.23)$$

3.2.2 Variazioni rispetto al modello esistente

L'approccio presentato nel precedente paragrafo è stato modificato, al fine di sviluppare un modello per la simulazione di spettri di impedenza, prodotti da celle a combustibile a metanolo diretto. Rispetto al modello esistente [19], sono state introdotte importanti variazioni.

- La reazione di ossidazione dell'idrogeno è stata sostituita con quella del metanolo, adottando comunque una cinetica di Tafel.
- Si è considerato un ordine di reazione anodico ζ non unitario, ricavato in [23] da calibrazione sui dati sperimentali.
- In [19] la cinetica secondo Tafel è definita rispetto alla concentrazione locale sul particolato di catalizzatore; il trasporto di massa è valutato, quindi, all'interfaccia fra tale sito catalitico e lo ionomero. Il modello [23], invece, non è in grado di stimare la concentrazione locale sul sito catalitico (l'elettrodo è modellizzato 0D), ma fornisce una stima media della concentrazione di reagente all'elettrodo, rispetto al flusso alimentato nella canalina. Di conseguenza, si considera un trasporto diffusivo fra canalina ed elettrodo, ed i termini cinetici sono riferiti rispetto a tale concentrazione media all'elettrodo.
- L'anodo di una DMFC si trova in condizioni bifase liquido-vapore; di conseguenza le concentrazioni anodiche sono calcolate come media ponderata sul grado di vuoto volumetrico. La diffusività anodica del GDL è stata valutata, invece, come media ponderata sui flussi di massa che avvengono in fase liquida ed in fase vapore.

- Infine, come già esposto in precedenza, il modello analitico per la simulazione dello spettro di impedenza è stato integrato nel modello stazionario [23]. Tale modello stazionario permette il calcolo dei valori locali delle grandezze fisiche: conseguentemente è possibile valutare localmente il circuito equivalente, in ognuna delle sezioni, secondo le quali è discretizzata la DMFC. Tale discretizzazione è effettuata valutando la lunghezza equivalente del canale di alimentazione (risultato pari a 461 mm) e suddividendo tale coordinata spaziale in 461 sezioni di 1 mm. I circuiti locali così costruiti, si trovano ad operare in parallelo fra la differenza di tensione imposta agli elettrodi. Il circuito risultante è riportato in fig. 3.3.

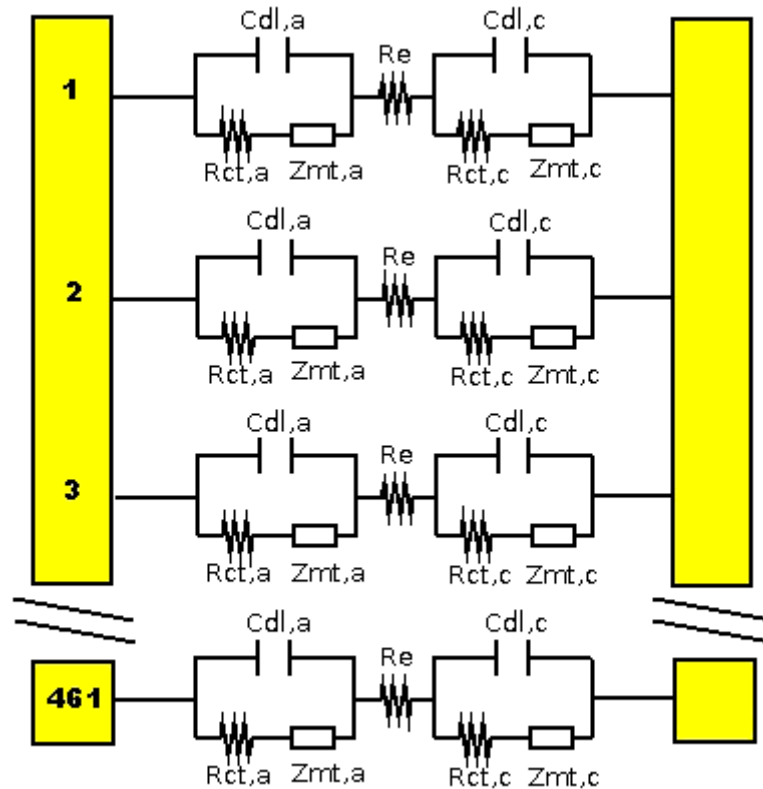


Figura 3.3. Circuito elettrico equivalente.

3.2.3 Risultati ottenuti

Adottando i parametri di fitting, riportati in tab. 3.1, è stato implementato il modello rappresentato in fig. 3.3: lo spettro simulato è riprodotto in fig. 3.4; in tab. 3.2 si riportano i valori medi delle resistenze simulate, mentre in tab. 3.3 sono presentate le capacità di double layer, ottenute tramite fitting numerico sullo spettro sperimentale.

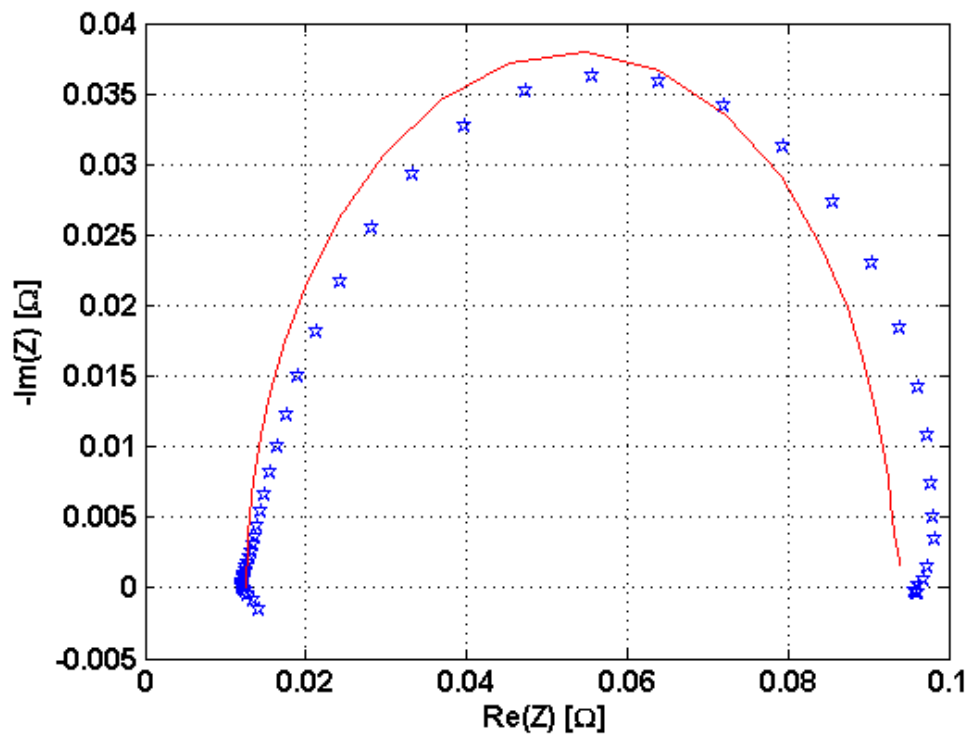


Figura 3.4. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Tabella 3.2. Resistenze medie calcolate.

Elemento	Resistenza media [Ω]
R_e	1.16e-2
$R_{ct,a}$	5.92e-2
$Re(Z_{mt,a})$	1.16e-3
$R_{ct,c}$	2.10e-2
$Re(Z_{mt,c})$	3.81e-4

Tabella 3.3. Fitting sullo spettro di impedenza.

C_{dl,a} globale [F]	9.23e-1
C_{dl,c} globale [F]	1.15

Analizzando i risultati, riportati in tab. 3.2, si osserva che la resistenza anodica è circa il triplo di quella catodica. La parte reale delle impedenze di mass transfer presenta valori limitati: per entrambi gli elettrodi, essa corrisponde a circa il 2% della resistenza dovuta al trasferimento di carica. Il punto di funzionamento della DMFC, che si sta valutando, presenta una corrente ridotta (0.075 A/cm²), per la quale dovrebbero essere minime le perdite per concentrazione (si veda par. 1.2) e dunque l'effetto del trasporto di massa; tuttavia, le impedenze di mass transfer, così calcolate, sono soggette ad approssimazioni (ipotesi di *Nerst stagnant diffusion layer*) e, per tale ragione, potrebbero risultare non accurate. Considerando lo spettro simulato in fig. 3.4, si osserva la coerenza fra i risultati del modello ed i dati sperimentali. Tuttavia lo spettro simulato tende a sottostimare la parte reale dell'impedenza; tale errore deriva, probabilmente, dalle approssimazioni introdotte nel calcolo delle impedenze per il trasporto di massa. Avendo a disposizione un modello stazionario validato [23], si preferisce valutare le impedenze di mass transfer per via numerica.

3.3 Analisi numerica delle impedenze di mass transfer

Si consideri la legge di Tafel, proposta nell'eq. (3.1) e si vada ad esplicitare il potenziale:

$$\eta = b \cdot \log\left(\frac{i}{K}\right) \quad (3.24)$$

Si vada poi a separare, la dipendenza di η da i e da K , applicando le regole dei logaritmi:

$$\eta = b \cdot \log(i) - b \cdot \log(K) \quad (3.25)$$

L'impedenza è espressa come rapporto fra la componente variabile di tensione $\tilde{\eta}$ rispetto alla componente variabile di corrente \tilde{i} , come visto nell'eq. (2.1). Tale operazione può essere discretizzata semplicemente nel seguente modo:

$$Z = \frac{\tilde{\eta}}{\tilde{i}} \approx \frac{\Delta\eta}{\Delta i} \quad (3.26)$$

Ovvero, si consideri la condizione di funzionamento desiderata, determinata dalla coppia di valori (i, η) ; incrementando lievemente (1% del valore nominale) la tensione (condizione η_1), si riscontrerà una nuova corrente i_1 (ed una nuova costante di Tafel K_1 , determinata da una variazione della concentrazione dei reagenti). Analogamente, riducendo la tensione (condizione η_2), si otterrà un nuovo punto di funzionamento, caratterizzato da una corrente i_2 e da una costante di Tafel K_2 . Valutando tali grandezze con [23], è possibile ricavare una stima numerica dell'impedenza:

$$Z = \frac{\eta_1 - \eta_2}{i_1 - i_2} \quad (3.27)$$

Sostituendo l'eq. (3.25) all'interno dell'eq. (3.27), è possibile eliminare la dipendenza da η .

$$Z = \frac{[b \cdot \log(i_1) - b \cdot \log(K_1)] - [b \cdot \log(i_2) - b \cdot \log(K_2)]}{i_1 - i_2} \quad (3.28)$$

Suddividendo tale relazione in due termini, si ottiene:

$$Z = \frac{[b \cdot \log(i_1) - b \cdot \log(i_2)]}{i_1 - i_2} + \frac{[b \cdot \log(K_2) - b \cdot \log(K_1)]}{i_1 - i_2} \quad (3.29)$$

Il primo termine nell'eq. (3.29) è riconducibile ad una valutazione numerica della resistenza al trasferimento di carica; tale termine, infatti, può essere riscritto come:

$$R_{ct} = \frac{[b \cdot \log(i_1) - b \cdot \log(i_2)]}{i_1 - i_2} = \frac{b}{\frac{i_1 - i_2}{\log \frac{i_1}{i_2}}} \quad (3.30)$$

L'espressione riportata nell'eq. (3.30) è analoga all'eq.(3.11); sostituendo, infatti, l'eq. (3.1) all'interno dell'eq. (3.11), si ottiene:

$$R_{ct} = \frac{1}{\frac{K}{b} \cdot e^{\frac{\eta}{b}}} = \frac{b}{K \cdot e^{\frac{\eta}{b}}} = \frac{b}{i} \quad (3.31)$$

Al secondo termine dell'eq. (3.29) è attribuito il significato fisico di resistenza legata al trasporto di massa.

$$R_{mt} = \frac{[b \cdot \log(K_2) - b \cdot \log(K_1)]}{i_1 - i_2} \quad (3.32)$$

L'utilizzo di un modello stazionario, per la valutazione degli elementi circuitali, permette la stima di grandezze non tempo-varianti e, quindi, la valutazione di resistenze. Per tale ragione, nella modellizzazione circuitale, è introdotto un condensatore in parallelo alla resistenza di mass transfer (la cui capacità è ottenuta per fitting numerico sui dati sperimentali), allo scopo di simulare la componente immaginaria dovuta al trasporto di massa. In fig. 3.5 si riporta il circuito elettrico risultante.

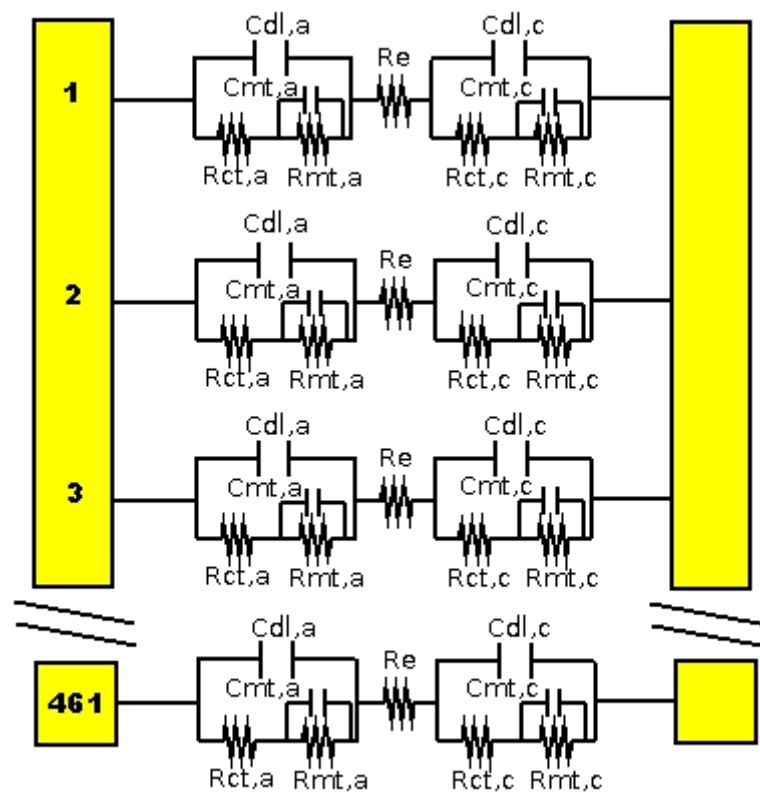


Figura 3.5. Circuito elettrico equivalente.

In fig. 3.6 è riportato lo spettro di impedenza, simulato impiegando il modello appena descritto. I parametri, ottenuti dal fitting sulla polarizzazione, sono i medesimi del caso precedente, riportati in tab. 3.1. In tab. 3.4 si riportano i valori medi delle resistenze simulate, mentre in tab. 3.5 sono presentate le capacità, ottenute tramite fitting numerico sullo spettro sperimentale.

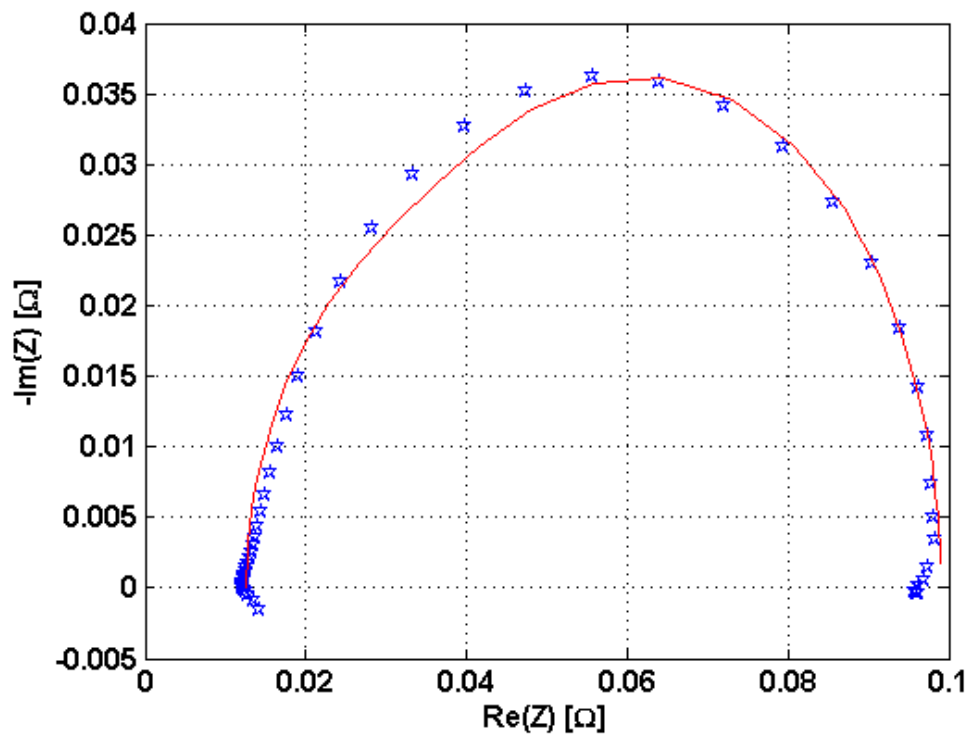


Figura 3.6. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Tabella 3.4. Resistenze medie calcolate.

Elemento	Resistenza media [Ω]
R_e	1.16e-2
$R_{ct,a}$	5.92e-2
$Re(Z_{mt,a})$	5.69e-3
$R_{ct,c}$	2.10e-2
$Re(Z_{mt,c})$	1.09e-3

Tabella 3.5. Fitting sullo spettro di impedenza.

C_{dl,a} globale [F]	6.94e-1
C_{dl,c} globale [F]	1.29
C_{mt,a} globale [F]	9.21e-2
C_{mt,c} globale [F]	9.21e-2

Confrontando i risultati riportati in tab. 3.4, con i valori ottenuti in precedenza e riportati in tab. 3.2, si può osservare un'importante variazione nella stima delle impedenze di mass transfer (le altre resistenze non sono state modificate). La Z_{mt} catodica risulta pari al 5% della relativa resistenza dovuta al trasferimento di carica (contro il precedente 2%), mentre l'impedenza di mass transfer anodica sale dal 2% al 10% della relativa R_{ct} . Si ritiene che i valori stimati numericamente siano più corretti: confrontando fig. 3.6 con fig. 3.4, si nota come la valutazione numerica dell'impedenza legata al trasporto di massa permetta di approssimare in modo più accurato i dati sperimentali. Si è quindi trovato un metodo più preciso per stimare il mass transfer.

Alle basse frequenze, lo spettro simulato tende, però, ad allontanarsi dal trend dei dati empirici. Analizzando lo spettro sperimentale si nota, infatti, che il punto, avente una parte reale maggiore, non coincide con il punto a minima frequenza, ma lo spettro presenta un loop nella parte finale. Per tale ragione, nel par. 3.4 si discuterà un possibile miglioramento del modello, con l'introduzione di un elemento induttivo.

3.4 Implementazione di un loop induttivo

Si vuole integrare il modello per la simulazione dello spettro di impedenza, introducendo un elemento induttivo nel circuito; tale modifica è volta al fine di modellizzare il loop a bassa frequenza osservabile dai dati sperimentali. In letteratura [26] [27] il comportamento induttivo alle basse frequenze è attribuito al fenomeno del cross-over di metanolo. Il circuito elettrico risultante è il seguente:

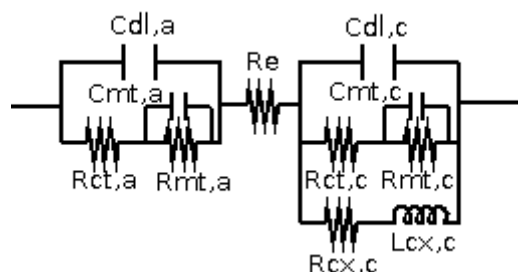


Figura 3.7. Circuito elettrico equivalente.

R_{cx} rappresenta la resistenza dovuta alla corrente parassita di cross-over, mentre l'induttanza L_{cx} tiene conto del "ritardo" nella cinetica del cross-over rispetto alla cinetica della DMFC.

La presenza di un flusso parassita di cross-over influisce negativamente sul potenziale catodico; tale effetto è stato modellizzato in [28], modificando l'espressione della legge di Tafel, come nell'eq. (3.33).

$$\eta = b \cdot \log\left(\frac{i + i_{cx}}{K}\right) \quad (3.33)$$

Con i_{cx} si considera la corrente parassita dovuta al cross-over, che è pari a:

$$i_{cx} = 6 \cdot F \cdot N_{cross} \quad (3.34)$$

N_{cross} rappresenta il flusso molare di cross-over di metanolo ed è stimato col modello stazionario [23].

Se si sostituisce l'eq. (3.33) all'interno dell'eq. (3.11) si ricava:

$$\frac{1}{\frac{K}{b} \cdot e^{\frac{\eta}{b}}} = \frac{1}{\frac{K}{b} \cdot e^{\log\frac{i+i_{cx}}{K}}} = \frac{1}{\frac{i+i_{cx}}{b}} \quad (3.35)$$

L'eq. (3.35) corrisponde proprio al parallelo fra due resistenze: una dovuta al trasferimento di carica, la cui espressione è analoga all'eq. (3.11), l'altra dovuta al cross-over di metanolo ed espressa dall'eq. (3.36).

$$R_{cx} = \frac{b}{i_{cx}} \quad (3.36)$$

L'introduzione della resistenza, espressa dall'eq. (3.36), in parallelo alla cinetica dell'elettrodo, permette di ridurre la componente reale dell'impedenza; introducendo, in serie a tale resistenza, l'induttanza L_{cx} è possibile ottenere il loop induttivo desiderato (il valore dell'induttanza è ricavato per fitting numerico sui dati sperimentali). Il circuito, che si va dunque ad implementare, è riportato in fig. 3.8.

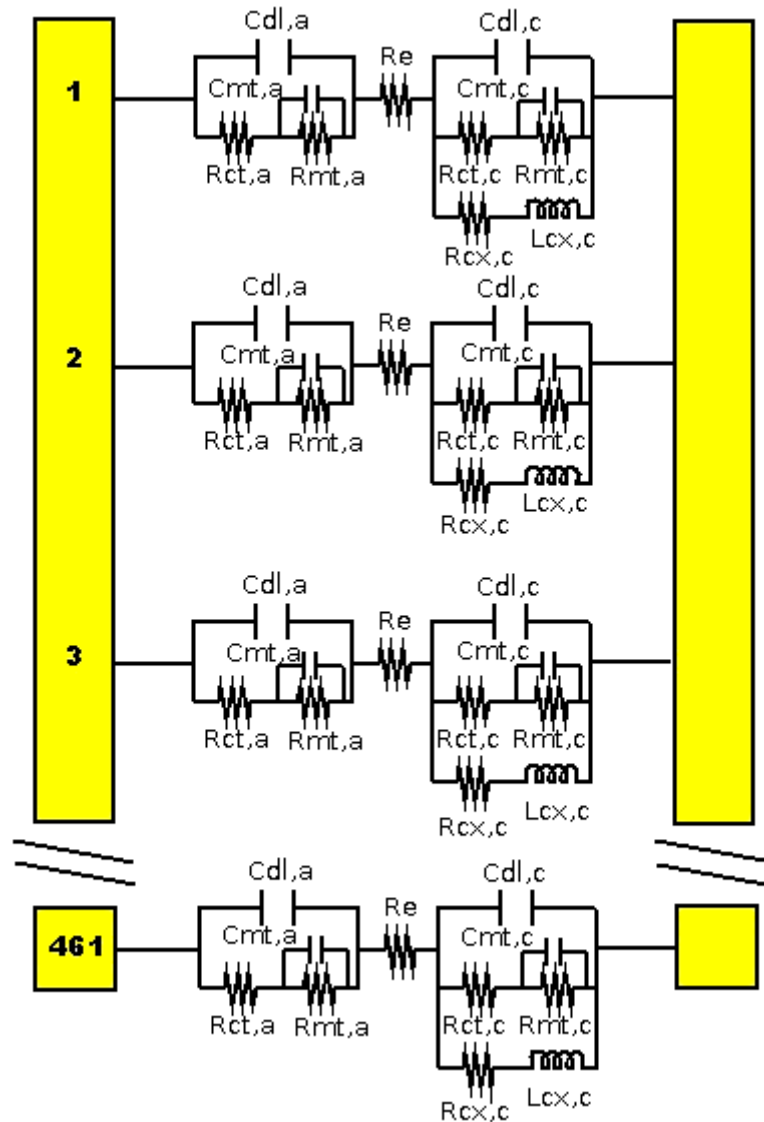


Figura 3.8. Circuito elettrico equivalente.

Per implementare il circuito di fig. 3.8, la cinetica catodica in [23] è stata modificata come nell'eq. (3.33). Di conseguenza, per simulare tale circuito, è stato eseguito un nuovo fitting sulla curva di polarizzazione, tenendo conto della nuova cinetica.

I risultati di tale fitting numerico sono riportati in tab. 3.6.

Tabella 3.6. Fitting sulla curva di polarizzazione.

	Parametri di fitting
b anodo [V]	9.97e-2
i* anodo [A/cm²]	2.01e-4
b catodo [V]	3.58e-2
i* catodo [A/cm²]	1.62e-7

In fig. 3.9 è riportato lo spettro di impedenza, simulato impiegando il modello appena descritto. In tab. 3.7 si riportano i valori medi delle resistenze simulate, mentre in tab. 3.8 sono presentati i risultati prodotti dal fitting numerico sullo spettro sperimentale.

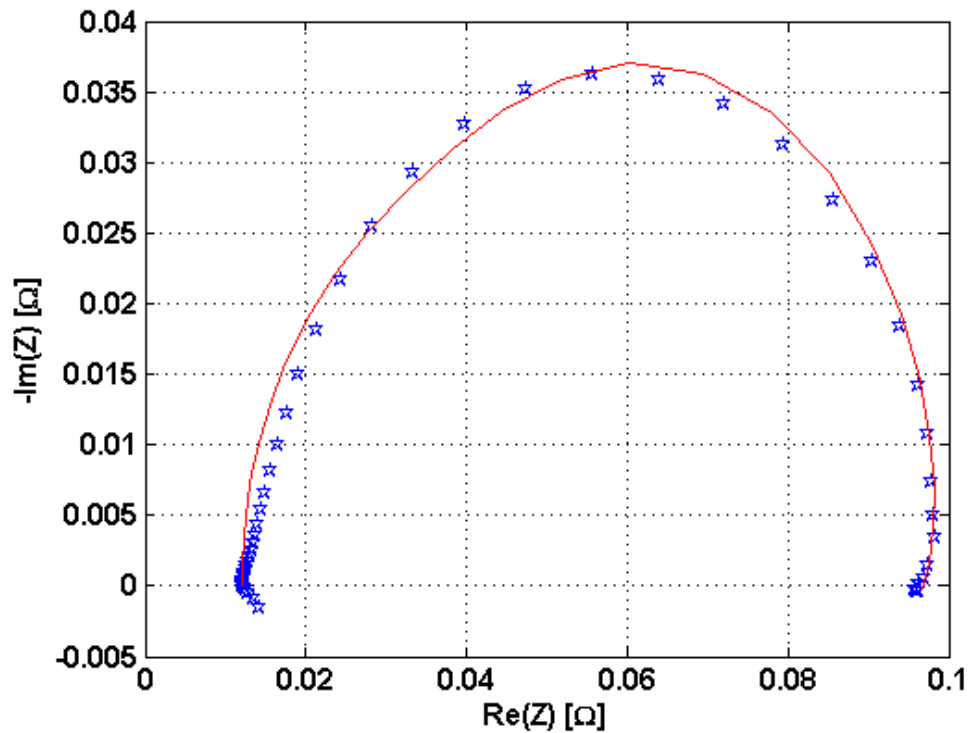


Figura 3.9. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Tabella 3.7. Resistenze medie calcolate.

Elemento	Resistenza media [Ω]
R_e	1.16e-2
$R_{ct,a}$	6.02e-2
$Re(Z_{mt,a})$	5.77e-3
$R_{ct,c}$	2.16e-2
$Re(Z_{mt,c})$	1.11e-3
$R_{ex,c}$	2.97e-2

Tabella 3.8. Fitting sullo spettro di impedenza.

$C_{dl,a}$ globale [F]	9.53e-1
$C_{dl,c}$ globale [F]	1.40
$C_{mt,a}$ globale [F]	9.21e-2
$C_{mt,c}$ globale [F]	9.21e-2
L_{ex} globale [H]	1.90e-1

I risultati riportati in tab. 3.7 non si discostano molto da quelli presentati in tab. 3.4. Come si può osservare da fig. 3.9, lo spettro simulato, introducendo il loop induttivo, permette di approssimare i dati sperimentali con grande accuratezza. Tuttavia, l'approccio adottato dipende fortemente dal processo a monte di fitting della curva di polarizzazione sui dati sperimentali. In particolar modo, il processo di fitting non è in grado di discernere, con validità fisica assicurata, i fenomeni anodici da quelli catodici.

Per ovviare a tale problema, nel capitolo successivo si andranno ad esaminare ed a modellizzare i dati ottenuti, studiando la medesima DMFC in funzionamento anodico. Tale operazione renderà più affidabili i risultati, vincolando l'aleatorietà ad un solo elettrodo.

4 Sviluppo di un modello analitico di spettri di impedenza anodica

4.1 La polarizzazione anodica: misura sperimentale e modellizzazione

Al fine di consolidare le ipotesi e ridurre l'aleatorietà sui risultati, si è deciso di studiare e modellizzare i dati ottenuti con il funzionamento della medesima DMFC in polarizzazione anodica. Come descritto in [29], tale condizione di funzionamento è ottenuta alimentando il catodo con idrogeno prodotto da elettrolisi dell'acqua (purezza molare 99.999%). In questo modo il catodo può essere considerato un riferimento pseudo-DHE (*Dynamic Hydrogen Electrode*), il cui potenziale è ritenuto circa costante e trascurabile, se confrontato con l'anodo.

Di conseguenza, le perdite di potenziale, valutate rispetto all'elettrodo di riferimento di idrogeno reversibile, sono unicamente dovute alla sovratensione anodica e alla perdita ohmica della membrana, come descritto dall'eq. (4.1).

$$V = \eta_a + \eta_o \quad (4.1)$$

In fig. 4.1 si riporta una curva di polarizzazione anodica.

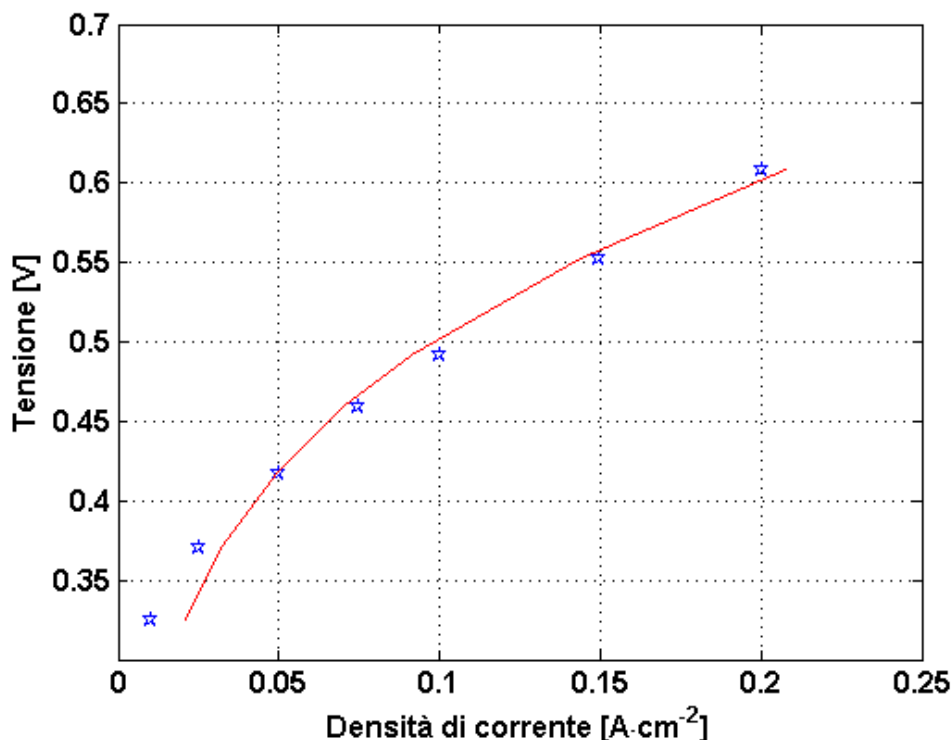


Figura 4.1. Confronto fra la curva di polarizzazione anodica simulata e sperimentale. Condizioni operative: temperatura 333 K, concentrazione di metanolo 1M, alimentazione anodica 0.5 g/min, pressurizzazione 112000 Pa.

Al fine di riprodurre una curva di polarizzazione anodica, il modello stazionario [23] deve essere modificato.

- La tensione di cella è data dall'eq. (4.1); di conseguenza tale relazione deve sostituire l'eq. (29) nel modello [23].
- Il catodo è alimentato con idrogeno, invece che con aria. Per tale ragione, nel modello [23], devono essere tolte le equazioni di continuità per l'azoto, eq. (15), e per l'ossigeno, eq. (12). Al loro posto, va introdotta un'equazione di continuità per l'idrogeno.

$$\frac{h_c}{2} \cdot \frac{\partial(v_c \cdot C_{c,H_2})}{\partial z} = \frac{i}{2 \cdot F} \quad (4.2)$$

Dove con h_c si intende l'altezza del canale catodico, v_c è la velocità del flusso catodico, C_{c,H_2} è la concentrazione catodica di idrogeno, z è la coordinata spaziale descrivente la lunghezza del canale.

In fig. 4.1 si riporta la curva di polarizzazione anodica simulata con il modello descritto; i risultati prodotti dal fitting sulla curva sperimentale sono riportati in tab. 4.1. Si nota una variazione nei valori stimati, rispetto a quelli ottenuti in precedenza, da fitting numerico sulla curva di polarizzazione, e riportati in tab. 3.6.

Tabella 4.1. Fitting sulla curva di polarizzazione anodica.

	Parametri di fitting
b anodo [V]	7.50e-2
i* anodo [A/cm²]	3.15e-4

4.2 La spettroscopia di impedenza anodica: misura sperimentale e modellizzazione

In fig. 4.2 è rappresentato uno spettro di impedenza anodica sperimentale.

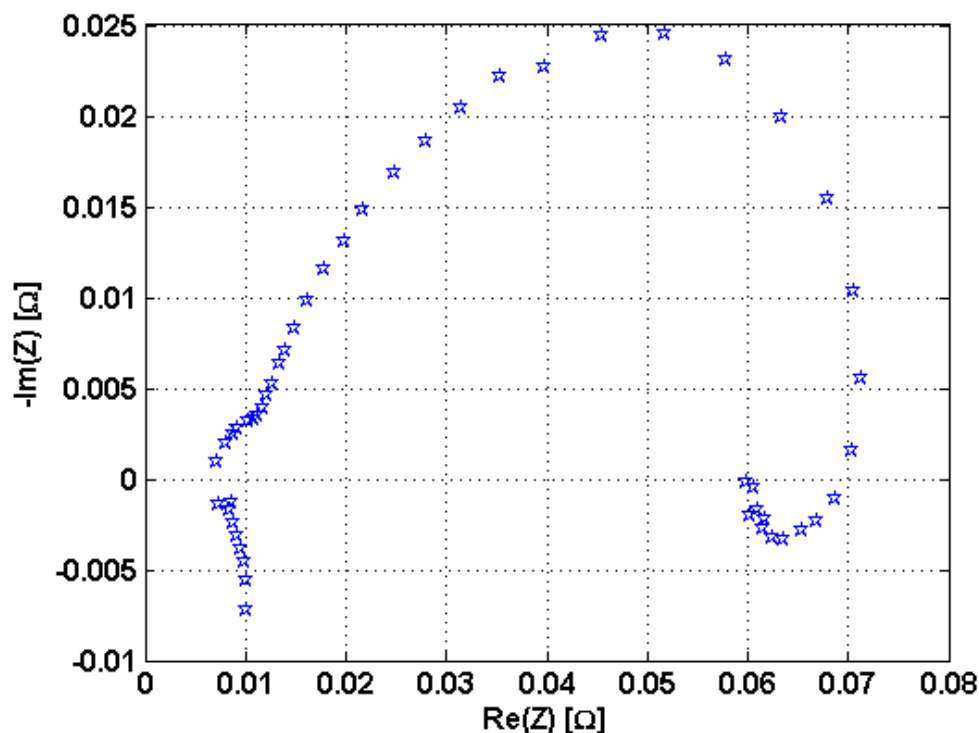


Figura 4.2. Spettro di impedenza anodica sperimentale nelle condizioni operative: temperatura 333 K, concentrazione di metanolo 1M, alimentazione anodica 0.5 g/min, pressurizzazione 112000 Pa, densità di corrente 0.075 A/cm².

Analogamente al par. 2.2, si esegue una verifica di coerenza fra lo spettro di impedenza anodica, riportato in fig. 4.2, e la curva di polarizzazione anodica, rappresentata in fig. 4.1. Riprendendo le considerazioni esposte nel par. 2.2, la curva di polarizzazione mette in correlazione la tensione alla corrente, in condizioni stazionarie e per diversi punti di funzionamento. La misura dello spettro di impedenza, invece, rapporta la tensione alla corrente, per un singolo punto di funzionamento e a diversa frequenza: le due misure devono quindi coincidere, se si valuta lo stesso punto di funzionamento e la medesima frequenza (nulla). Nell'intorno del punto di funzionamento a 0.075 A/cm^2 , la curva di polarizzazione anodica di fig. 4.1 presenta una pendenza pari a circa 0.060Ω . Il punto a frequenza minima nello spettro di impedenza, riportato in fig. 4.2, presenta una componente immaginaria nulla ed una componente reale anche essa pari circa a 0.060Ω . La misura dello spettro di impedenza anodica è, dunque, corretta e fisicamente coerente con la curva di polarizzazione anodica.

Analizzando lo spettro di fig. 4.2, si osserva un andamento irregolare dei dati ottenuti ad altissima frequenza (parte reale dell'impedenza minore di 0.01Ω). Tali valori sono soggetti ad errore, poiché rappresentano fenomeni di disturbo nelle misure, causati dall'alimentatore e dai cavi e, dunque, non riguardano il comportamento reale della DMFC [30].

Alle basse frequenze, invece, lo spettro di impedenza anodica presenta un loop induttivo. Questo fenomeno è in contrasto con l'ipotesi portata avanti nel par. 3.4: il loop induttivo non può essere attribuito solo al catodo. Confrontando, inoltre, due spettri di impedenza, realizzati variando la portata di alimentazione anodica, come riportato in fig. 4.3, non è possibile osservare cambiamenti sensibili nel loop a bassa frequenza: il cross-over di metanolo non influenza, dunque, tale effetto.

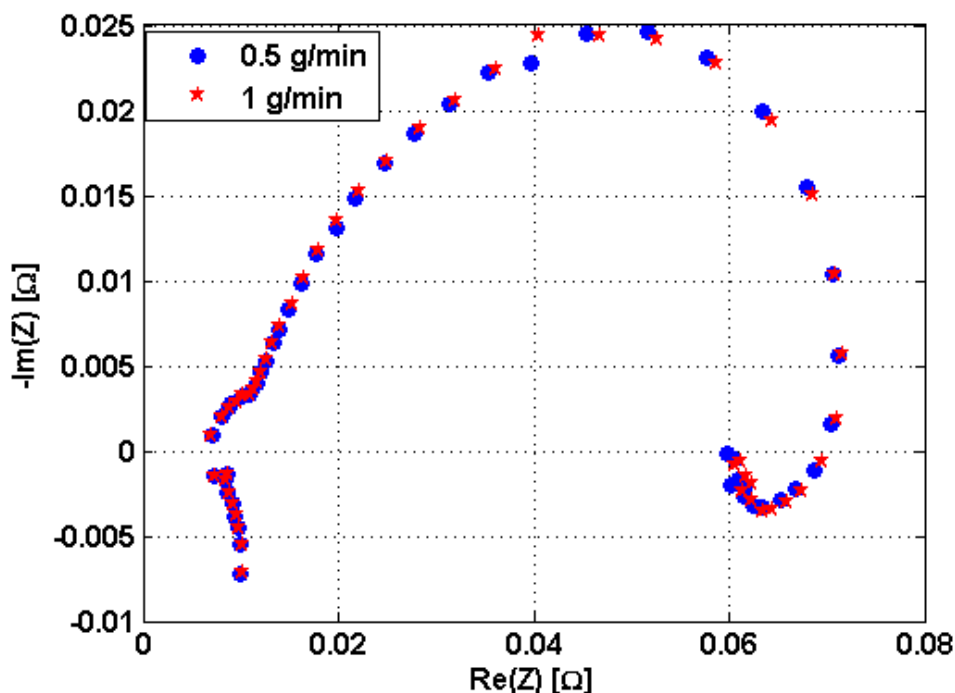


Figura 4.3. Spettri di impedenza anodica a diverse portate di alimentazione. Condizioni operative: temperatura 333 K, concentrazione di metanolo 1M, pressurizzazione 112000 Pa, densità di corrente 0.075 A/cm^2 .

Per tale ragione, è necessario rivedere l'attribuzione dei fenomeni induttivi al cross-over e trovare una diversa spiegazione, coerente con la generazione di un loop induttivo anodico. Per approfondire la comprensione del problema e capire come sia possibile migliorare un modello preliminare, si va ad implementare l'anodo del modello, descritto nel par. 3.3, integrato sul modello stazionario, presentato al par. 4.1 (i parametri di fitting sono riportati in tab. 4.1). Il circuito elettrico equivalente è presentato in fig. 4.4.

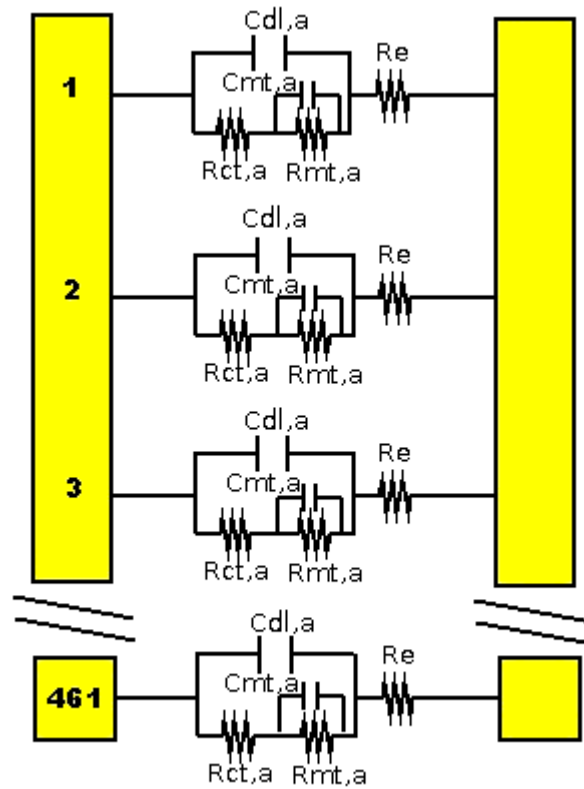


Figura 4.4. Circuito elettrico equivalente.

In fig. 4.5 è presentato lo spettro di impedenza anodica, simulato impiegando il modello di fig. 4.4. In tab. 4.2 si riportano i valori medi delle resistenze simulate, mentre in tab. 4.3 sono presentate le capacità, ottenute tramite fitting numerico sullo spettro sperimentale.

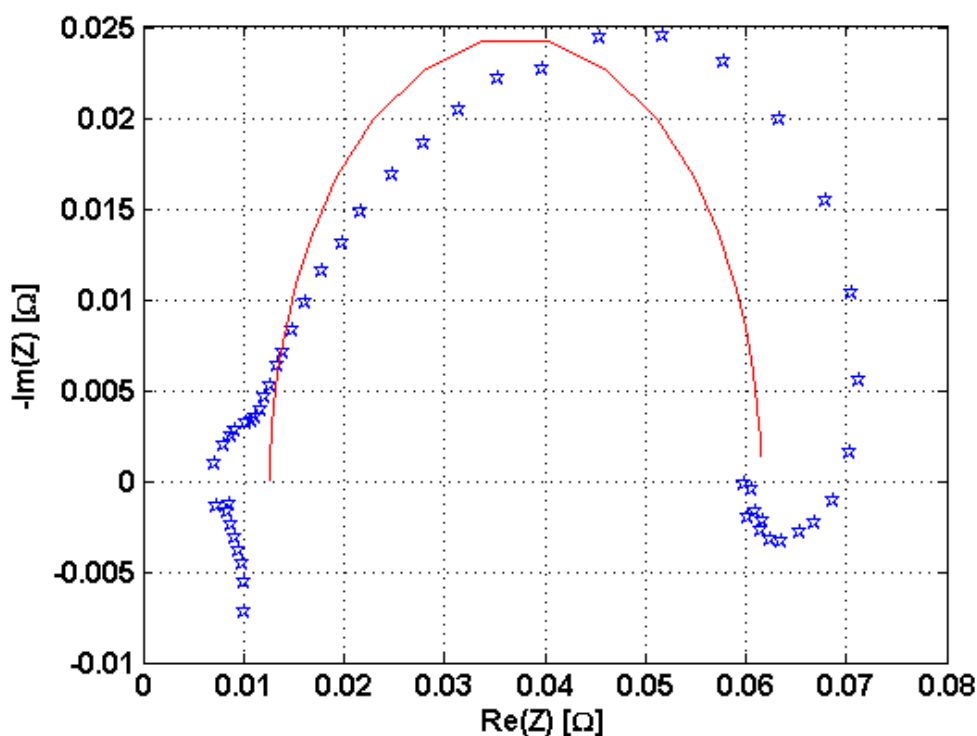


Figura 4.5. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Tabella 4.2. Resistenze medie calcolate.

Elemento	Resistenza media [Ω]
R_e	1.16e-2
$R_{ct,a}$	4.33e-2
$Re(Z_{mt,a})$	5.89e-3

Tabella 4.3. Fitting sullo spettro di impedenza.

$C_{dl,a}$ globale [F]	6.94e-1
$C_{mt,a}$ globale [F]	9.21e-2

La resistenza anodica dovuta al trasferimento di carica, riportata in tab. 4.2, è sensibilmente inferiore al valore presentato in tab. 3.7 (riduzione del 28% circa); si ritiene, quindi, che i processi di fitting numerico sulla curva di polarizzazione, eseguiti nel cap. 3, abbiano portato ad una sovrastima della resistenza anodica e, di conseguenza, ad una sottostima di quella catodica. Questo fatto evidenzia l'aleatorietà dei processi di fitting numerico e avvalora l'analisi degli spettri di impedenza anodica, che si sta eseguendo nel presente capitolo.

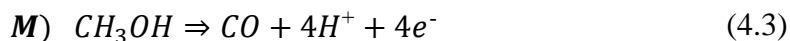
Analizzando la fig. 4.5, si osserva che il punto a frequenza minima (approssimabile con il valore della pendenza della curva di polarizzazione) è circa il medesimo nello spettro sperimentale ed in quello simulato; il modello è, dunque, fisicamente coerente. Tuttavia, i punti dello spettro mostrano un trend sperimentale dissimile rispetto a quello simulato. Si ritiene, quindi, che il problema non riguardi soltanto il modello dello spettro di impedenza anodica, ma il modello stazionario stesso, descritto al par. 4.1. Questo non significa, però, che il modello stazionario sia erraneo; semplicemente, si ritiene che tale modello sia sufficientemente accurato per rappresentare il comportamento stazionario e, dunque, per simulare la curva di polarizzazione, ma che le approssimazioni siano eccessive, qualora si voglia simulare il comportamento dinamico e, quindi, lo spettro di impedenza. In particolare, si vogliono modificare il modello stazionario e, di conseguenza, il modello dello spettro di impedenza, in modo da poter simulare il loop induttivo anodico.

In letteratura [31] il loop induttivo a bassa frequenza, è correlato alla variazione del grado di copertura del catalizzatore ad opera degli intermedi di reazione (*surface coverage*), in particolare del monossido di carbonio. Si va, quindi, ad implementare, nel modello stazionario, una cinetica di ossidazione del metanolo, che tenga conto degli intermedi di reazione.

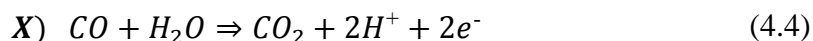
4.3 Variazioni sul modello della curva di polarizzazione anodica

Nonostante i numerosi sforzi compiuti dalla ricerca, per la comprensione e la modellizzazione della cinetica del metanolo in una DMFC, ad oggi, non esiste ancora un modello definitivo [32] [33]. In [31] è proposta una cinetica di ossidazione del metanolo in due step e dipendente dal *surface coverage* del CO sul platino.

- La prima reazione elettrochimica M descrive il consumo di metanolo; tale reazione porta alla formazione di monossido di carbonio, adsorbito sul platino.



- La seconda reazione elettrochimica X descrive il consumo del monossido di carbonio reagente con l'acqua, adsorbita sul rutenio; tuttavia, a causa dell'abbondanza di acqua, si considera che tale reazione sia limitata unicamente dal CO adsorbito sul platino.



In condizioni stazionarie, per ogni mole di metanolo ossidato si generano 6 moli di elettroni, come visto nell'eq. (1.1); di queste, 4 (2/3 delle moli totali) sono prodotte nella reazione M (4.3) e 2 (1/3 delle moli totali) sono generate nella reazione X (4.4).

La sovratensione anodica può essere quindi correlata alla densità di corrente i , tramite la legge di Tafel; per la reazione M (4.3) si ottiene:

$$\eta_a = b_M \cdot \log \left(\frac{\frac{2}{3} \cdot i}{K_M \cdot (1 - \bar{\gamma})} \right) \quad (4.5)$$

mentre, nel caso si consideri la reazione X (4.4) si ricava, invece:

$$\eta_a = b_X \cdot \log \left(\frac{\frac{i}{3}}{K_X \cdot \bar{\gamma}} \right) \quad (4.6)$$

dove $\bar{\gamma}$ rappresenta il grado di copertura del platino, ad opera dell'intermedio di reazione monossido di carbonio, in condizioni stazionarie (per la stima di tale parametro si veda il paragrafo successivo). Sostituendo l'eq. (21) del modello [23] con l'eq. (4.5) o con l'eq. (4.6), è possibile riprodurre la curva di polarizzazione anodica, adottando la cinetica dipendente dal surface coverage.

Si va, quindi, a realizzare un fitting numerico sulla curva di polarizzazione anodica, allo scopo di valutare le grandezze fisiche della DMFC.

Rispetto ai casi precedenti, però, non si conosce il valore dei parametri caratteristici delle cinetiche impiegate, non essendo riportati in letteratura.

Per tale ragione, si è scelto il seguente iter: da [34] sono stati stimati i valori iniziali delle due pendenze di Tafel b_M e b_X e sono stati considerati costanti, in prima approssimazione. Sono state, quindi, calcolate le densità di corrente di scambio i_{*M} e i_{*X} , realizzando un fitting sulla curva di polarizzazione anodica e variando unicamente tali parametri; infine, sono stati corretti i quattro parametri considerati, partendo dai valori iniziali trovati. I risultati sono presentati in tab. 4.4.

Tabella 4.4. Fitting sulla curva di polarizzazione anodica.

	Parametri di fitting
b reazione M [V]	8.97e-2
i* reazione M [A/cm²]	2.43e-3
b reazione X [V]	1.03e-1
i* reazione X [A/cm²]	1.98e-3

In fig. 4.6 si riporta lo spettro di impedenza anodica simulato con il modello descritto: l'introduzione di una cinetica dipendente dal surface coverage non comporta un miglioramento del modello della curva di polarizzazione.

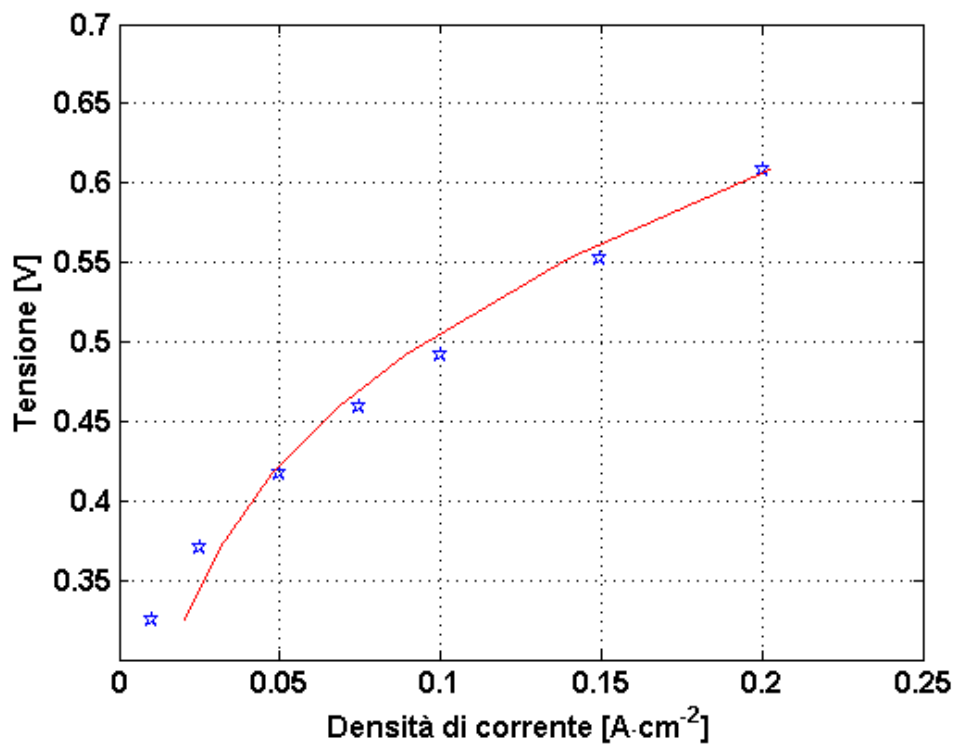


Figura 4.6. Confronto fra la curva di polarizzazione anodica simulata e sperimentale.

4.4 Variazioni sul modello dello spettro di impedenza anodica

4.4.1 Derivazione analitica del modello

Nel presente paragrafo, si propone lo sviluppo analitico di un modello originale, per la simulazione di spettri di impedenza anodica, basato sulla cinetica descritta al par. 4.3. Per lo sviluppo di tale modello, si è deciso di seguire l'impostazione presentata in [35]; tuttavia, la trattazione di seguito riportata è inedita, poiché computa anche l'effetto prodotto dalla componente variabile della concentrazione di reagente.

Per favorire la comprensione, si riporta in fig. 4.7 il circuito elettrico equivalente, che si andrà a ricavare analiticamente.

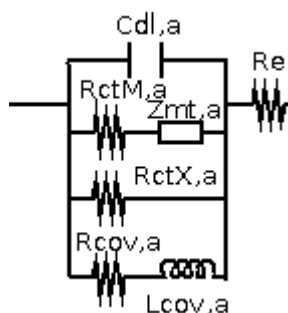


Figura 4.7. Circuito elettrico equivalente.

Si consideri di descrivere la cinetica della reazione M (4.3) attraverso la legge di Tafel, opportunamente corretta con un fattore γ , per tenere conto del grado di copertura del catalizzatore per opera dell'intermedio di reazione CO.

$$\bar{i}_M = K_M \cdot (1 - \bar{\gamma}) \cdot e^{\frac{\bar{\eta}}{b_M}} \quad (4.7)$$

Nell'eq. (4.7) si ipotizza una dipendenza della costante di Tafel K_M dalla concentrazione di metanolo all'elettrodo, secondo un ordine di reazione ζ_M .

$$K_M = i_{*M} \cdot \left(\frac{C_{CH_3OH,t}}{C_{ref}} \right)^{\zeta_M} \quad (4.8)$$

Anche per la cinetica della reazione X (4.4), si consideri di impiegare una legge di Tafel, corretta con un fattore γ , in maniera analoga all'eq. (4.7).

$$\bar{i}_X = K_X \cdot \bar{\gamma} \cdot e^{\frac{\bar{\eta}}{b_X}} \quad (4.9)$$

In questo caso non si introduce una correzione della costante di Tafel K_X , rispetto alla concentrazione di reagente, poiché si ritiene di avere una grande quantità di acqua a disposizione. La legge che descrive la variazione temporale dell'intermedio di reazione è la seguente:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{i_M - i_X}{\Gamma \cdot F} \quad (4.10)$$

ove Γ rappresenta la concentrazione massima raggiungibile dal CO (il prodotto $\Gamma\gamma$ corrisponde alla concentrazione dell'intermedio CO). Se si considera l'ipotesi di stato stazionario, e si sostituiscono le eq. (4.7) e (4.9) all'interno dell'eq. (4.10), risulta immediato ricavare il grado di copertura del platino.

$$\bar{\gamma} = \frac{K_M \cdot e^{\frac{\bar{\eta}}{b_M}}}{K_M \cdot e^{\frac{\bar{\eta}}{b_M}} + K_X \cdot e^{\frac{\bar{\eta}}{b_X}}} \quad (4.11)$$

La reazione M (4.3) è funzione del potenziale, del grado di copertura e della concentrazione di metanolo all'elettrodo. La componente variabile di corrente ad essa associata, è esprimibile con uno sviluppo in serie di Taylor arrestato al primo ordine (poiché si ipotizza la linearità del legame fra tensione e corrente, come descritto al par. 2.1).

$$i_M \approx \left(\frac{\partial i_M}{\partial \eta} \right)_{\gamma, C_{CH_3OH,t}} \cdot \bar{\eta} + \left(\frac{\partial i_M}{\partial \gamma} \right)_{\eta, C_{CH_3OH,t}} \cdot \bar{\gamma} + \left(\frac{\partial i_M}{\partial C_{CH_3OH,t}} \right)_{\gamma, \eta} \cdot \tilde{C}_{CH_3OH,t} \quad (4.12)$$

Sostituendo le eq. (4.7) e (4.8) all'interno dell'eq. (4.12), si ottiene:

$$\begin{aligned} \tilde{i}_M = & \frac{K_M}{b_M} \cdot (1 - \bar{\gamma}) \cdot e^{\frac{\bar{\eta}}{b_M}} \cdot \bar{\eta} - K_M \cdot e^{\frac{\bar{\eta}}{b_M}} \cdot \bar{\gamma} \\ & + \frac{\zeta_M \cdot i_{*M} \cdot (C_{CH_3OH,t})^{(\zeta_M-1)}}{C_{ref}^{\zeta_M}} \cdot (1 - \bar{\gamma}) \cdot e^{\frac{\bar{\eta}}{b_M}} \cdot \tilde{C}_{CH_3OH,t} \end{aligned} \quad (4.13)$$

Per valutare l'effetto della componente variabile della concentrazione di reagente, è necessario tener conto dello scambio di massa: si introduce, perciò, una relazione simile all'eq. (3.7) (legge di Fick adimensionalizzata).

$$\tilde{i}_M = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{\tilde{C}_{CH_3OH,t}}{\delta} \cdot \theta'_t \quad (4.14)$$

Sostituendo l'eq. (4.14) all'interno dell'eq. (4.13), allo scopo di eliminare la dipendenza da $\tilde{C}_{CH_3OH,t}$, si ottiene:

$$\begin{aligned} \tilde{i}_M = & \frac{K_M}{b_M} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \tilde{\eta} - K_M \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \tilde{\gamma} \\ & + \frac{\zeta_M \cdot i_{*M} \cdot (C_{CH_3OH,t})^{(\zeta_M-1)}}{C_{ref}^{\zeta_M}} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \\ & \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \Theta'_t} \cdot \tilde{i}_M \end{aligned} \quad (4.15)$$

Raccogliendo la componente variabile della corrente \tilde{i}_M , è possibile riscrivere l'eq. (4.15) come:

$$\begin{aligned} \tilde{i}_M \cdot \left(1 - \frac{\zeta_M \cdot i_{*M} \cdot (C_{CH_3OH,t})^{(\zeta_M-1)}}{C_{ref}^{\zeta_M}} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \Theta'_t} \right) & \quad (4.16) \\ = \frac{K_M}{b_M} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \tilde{\eta} - K_M \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \tilde{\gamma} \end{aligned}$$

Dall'eq. (4.16) è possibile ricavare l'espressione della corrente \tilde{i}_M :

$$\tilde{i}_M = \frac{\frac{K_M}{b_M} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \tilde{\eta} - K_M \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \tilde{\gamma}}{1 - \frac{\zeta_M \cdot i_{*M} \cdot (C_{CH_3OH,t})^{(\zeta_M-1)}}{C_{ref}^{\zeta_M}} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \Theta'_t}} \quad (4.17)$$

La reazione X (4.4), può essere considerata funzione del solo potenziale e del grado di copertura (come detto in precedenza, si considera di avere acqua in eccesso). Anche in questo caso, la componente variabile di tale corrente è esprimibile con uno sviluppo in serie di Taylor, arrestato al primo ordine.

$$\tilde{i}_X \approx \left(\frac{\partial i_X}{\partial \eta} \right)_\gamma \cdot \tilde{\eta} + \left(\frac{\partial i_X}{\partial \gamma} \right)_\eta \cdot \tilde{\gamma} = \frac{K_X}{b_X} \cdot \tilde{\gamma} \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_X}} \cdot \tilde{\eta} + K_X \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_X}} \cdot \tilde{\gamma} \quad (4.18)$$

La legge temporale di variazione del grado di copertura (4.10) può essere riscritta come:

$$\Gamma \cdot F \cdot j \cdot \omega \cdot \tilde{\gamma} = \tilde{i}_M - \tilde{i}_X \quad (4.19)$$

Sostituendo le espressioni delle componenti variabili di corrente (4.17) e (4.18) all'interno dell'eq. (4.19), si ricava:

$$\begin{aligned} \Gamma \cdot F \cdot j \cdot \omega \cdot \tilde{\gamma} &= \quad (4.20) \\ &= \frac{\frac{K_M}{b_M} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \tilde{\eta} - K_M \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \tilde{\gamma}}{1 - \frac{\zeta_M \cdot i_{*M} \cdot (C_{CH_3OH,t})^{(\zeta_M-1)}}{C_{ref}^{\zeta_M}} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \Theta'_t}} - \frac{K_X}{b_X} \cdot \tilde{\gamma} \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_X}} \cdot \tilde{\eta} - K_X \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_X}} \cdot \tilde{\gamma}} \end{aligned}$$

Raccogliendo a fattor comune i coefficienti di $\tilde{\gamma}$ e $\tilde{\eta}$:

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma} \cdot \left[\Gamma \cdot F \cdot j \cdot \omega + \frac{K_M \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}}}{1 - \frac{\zeta_M \cdot i_{*M} \cdot (C_{CH_3OH,t})^{(\zeta_M-1)}}{C_{ref}^{\zeta_M}} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \Theta'_t}} + K_X \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_X}} \right] &= \quad (4.21) \\ &= \tilde{\eta} \cdot \left[\frac{\frac{K_M}{b_M} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}}}{1 - \frac{\zeta_M \cdot i_{*M} \cdot (C_{CH_3OH,t})^{(\zeta_M-1)}}{C_{ref}^{\zeta_M}} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \Theta'_t}} - \frac{K_X}{b_X} \cdot \tilde{\gamma} \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_X}} \right] \end{aligned}$$

Dall'eq. (4.21) è possibile ricavare il legame fra la variazione del grado di copertura $\tilde{\gamma}$ e la variazione di potenziale $\tilde{\eta}$:

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma} &= \tilde{\eta} \cdot \frac{\frac{K_M}{b_M} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}}}{1 - \frac{\zeta_M \cdot i_{*M} \cdot (C_{CH_3OH,t})^{(\zeta_M-1)}}{C_{ref}^{\zeta_M}} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \Theta'_t}} - \frac{K_X}{b_X} \cdot \tilde{\gamma} \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_X}} \\ &\quad \Gamma \cdot F \cdot j \cdot \omega + \frac{K_M \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}}}{1 - \frac{\zeta_M \cdot i_{*M} \cdot (C_{CH_3OH,t})^{(\zeta_M-1)}}{C_{ref}^{\zeta_M}} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \Theta'_t}} + K_X \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_X}} \end{aligned} \quad (4.22)$$

L'impedenza complessiva Z può essere calcolata con la relazione:

$$Z = \frac{\tilde{\eta}}{\tilde{i}_M + \tilde{i}_X} \quad (4.23)$$

Sostituendo le espressioni delle componenti variabili di corrente (4.17) e (4.18) all'interno dell'eq. (4.23), si ricava:

$$\frac{1}{Z} = \frac{\frac{K_M}{b_M} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} - K_M \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\eta}}}{1 - \frac{\zeta_M \cdot i_{*M} \cdot (C_{CH_3OH,t})^{(\zeta_M-1)}}{C_{ref}^{\zeta_M}} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \theta'_t}} + \frac{K_X}{b_X} \cdot \tilde{\gamma} \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_X}} + K_X \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_X}} \cdot \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\eta}}} \quad (4.24)$$

Si studi ora l'inverso del primo termine a numeratore nel secondo membro dell'eq. (4.24).

$$\frac{1 - \frac{\zeta_M \cdot i_{*M} \cdot (C_{CH_3OH,t})^{(\zeta_M-1)}}{C_{ref}^{\zeta_M}} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \theta'_t}}{\frac{K_M}{b_M} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}}} \quad (4.25)$$

Il primo termine del numeratore dell'eq. (4.25) corrisponde alla resistenza al trasferimento di carica per la reazione M (4.3).

$$R_{ctM,a} = \left[\frac{K_M}{b_M} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \right]^{-1} \quad (4.26)$$

Allo stesso modo, il terzo termine a secondo membro dell'eq. (4.24) corrisponde alla resistenza al trasferimento di carica per la reazione X (4.4).

$$R_{ctX,a} = \left[\frac{K_X}{b_X} \cdot \tilde{\gamma} \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_X}} \right]^{-1} \quad (4.27)$$

Il secondo termine dell'eq. (4.25) descrive, invece, l'impedenza legata al trasferimento di massa:

$$Z_{mt,a} = \frac{-\zeta_M \cdot i_{*M} \cdot \frac{(C_{CH_3OH,t})^{(\zeta_M-1)}}{C_{ref}^{\zeta_M}} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \Theta'_t}}{\frac{K_M}{b_M} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}}} \quad (4.28)$$

Sostituendo l'eq. (4.8) all'interno dell'eq. (4.28):

$$Z_{mt,a} = \frac{-\zeta_M \cdot i_{*M} \cdot \frac{(C_{CH_3OH,t})^{(\zeta_M-1)}}{C_{ref}^{\zeta_M}} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \Theta'_t}}{\frac{i_{*M} \cdot \left(\frac{C_{CH_3OH,t}}{C_{ref}}\right)^{\zeta_M}}{b_M} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}}} \quad (4.29)$$

Semplificando l'eq. (4.29), si ottiene l'espressione definitiva dell'impedenza legata al trasferimento di massa.

$$Z_{mt,a} = -\frac{\zeta_M \cdot \delta \cdot b_M}{n \cdot F \cdot D \cdot \Theta'_t \cdot (C_{CH_3OH,t})} \quad (4.30)$$

Per ottenere un'espressione analitica dell'impedenza di mass transfer, va introdotta l'eq. (3.22), al fine di stimare il gradiente di concentrazione all'elettrodo adimensionale.

$$Z_{mt,a} = \frac{\zeta_M \cdot \delta \cdot b_M}{n \cdot F \cdot D \cdot (C_{CH_3OH,t})} \cdot \frac{\tanh\sqrt{j \cdot H}}{\sqrt{j \cdot H}} \quad (4.31)$$

Introducendo le eq. (4.26), (4.27) e (4.31) all'interno dell'eq. (4.24) si ottiene:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_{ctM,a} + Z_{mt,a}} - \frac{K_M \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\eta}}}{1 - \frac{\zeta_M \cdot i_{*M} \cdot (C_{CH_3OH,t})^{(\zeta_M-1)}}{C_{ref}^{\zeta_M}} \cdot (1 - \tilde{\gamma}) \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_M}} \cdot \frac{\delta}{n \cdot F \cdot D \cdot \Theta'_t}} + \frac{1}{R_{ctX,a}} + K_X \cdot e^{\frac{\tilde{\eta}}{b_X}} \cdot \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\eta}} \quad (4.32)$$

Anche i termini moltiplicanti il rapporto $\frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\eta}}$ possono essere scritti come funzioni di $R_{ctM,a}$, $R_{ctX,a}$ e $Z_{mt,a}$, sostituendovi le eq. (4.26), (4.27) e (4.31).

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_{ctM,a} + Z_{mt,a}} - \frac{b_M}{(1 - \tilde{\gamma}) \cdot (R_{ctM,a} + Z_{mt,a})} \cdot \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\eta}} + \frac{1}{R_{ctX,a}} + \frac{b_X}{\tilde{\gamma} \cdot R_{ctX,a}} \cdot \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\eta}} \quad (4.33)$$

Raccogliendo i termini moltiplicanti il rapporto $\frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\eta}}$ e sostituendo l'eq. (4.22), si ricava:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z} = & \frac{1}{R_{ctM,a} + Z_{mt,a}} + \frac{1}{R_{ctX,a}} + \\ & + \frac{\left[\frac{b_X}{\tilde{\gamma} \cdot R_{ctX,a}} - \frac{b_M}{(1 - \tilde{\gamma}) \cdot (R_{ctM,a} + Z_{mt,a})} \right] \cdot \left[\frac{1}{R_{ctM,a} + Z_{mt,a}} - \frac{1}{R_{ctX,a}} \right]}{\Gamma \cdot F \cdot j \cdot \omega + \frac{b_X}{\tilde{\gamma} \cdot R_{ctX,a}} + \frac{b_M}{(1 - \tilde{\gamma}) \cdot (R_{ctM,a} + Z_{mt,a})}} \end{aligned} \quad (4.34)$$

L'ultimo termine può essere ricondotto alla somma fra un termine resistivo, legato alla variazione della copertura degli intermedi di reazione, ed un termine induttivo, dovuto al ritardo ad esso associato:

$$R_{cov,a} = \frac{\frac{b_M}{(1 - \tilde{\gamma}) \cdot (R_{ctM,a} + Z_{mt,a})} + \frac{b_X}{\tilde{\gamma} \cdot R_{ctX,a}}}{\left[\frac{b_X}{\tilde{\gamma} \cdot R_{ctX,a}} - \frac{b_M}{(1 - \tilde{\gamma}) \cdot (R_{ctM,a} + Z_{mt,a})} \right] \cdot \left[\frac{1}{(R_{ctM,a} + Z_{mt,a})} - \frac{1}{R_{ctX,a}} \right]} \quad (4.35)$$

$$L_{cov,a} = \frac{\Gamma \cdot F}{\left[\frac{b_X}{\tilde{\gamma} \cdot R_{ctX,a}} - \frac{b_M}{(1 - \tilde{\gamma}) \cdot (R_{ctM,a} + Z_{mt,a})} \right] \cdot \left[\frac{1}{(R_{ctM,a} + Z_{mt,a})} - \frac{1}{R_{ctX,a}} \right]} \quad (4.36)$$

L'impedenza complessiva dell'anodo può così essere modellizzata tramite un circuito equivalente con i seguenti termini:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_{ctM,a} + Z_{mt,a}} + \frac{1}{R_{ctX,a}} + \frac{1}{j \cdot \omega \cdot L_{cov,a} + R_{cov,a}} \quad (4.37)$$

Le espressioni analitiche degli elementi circuitali riportati nell'eq. (4.37) sono esplicitate nelle eq. (4.26), (4.27), (4.31), (4.35) e (4.36), come sintetizzato in tab. 4.5.

Tabella 4.5. Espressione analitica degli elementi circuitali.

$R_{ctM,a} = \left[\frac{K_M}{b_M} \cdot (1 - \bar{\gamma}) \cdot e^{\frac{\bar{\eta}}{b_M}} \right]^{-1}$
$R_{ctX,a} = \left[\frac{K_X}{b_X} \cdot \bar{\gamma} \cdot e^{\frac{\bar{\eta}}{b_X}} \right]^{-1}$
$Z_{mt,a} = \frac{\varsigma_M \cdot \delta \cdot b_M}{n \cdot F \cdot D \cdot (C_{CH_3OH,t})} \cdot \frac{\tanh \sqrt{j \cdot H}}{\sqrt{j \cdot H}}$
$R_{cov,a} = \frac{\frac{b_M}{(1 - \bar{\gamma}) \cdot (R_{ctM,a} + Z_{mt,a})} + \frac{b_X}{\bar{\gamma} \cdot R_{ctX,a}}}{\left[\frac{b_X}{\bar{\gamma} \cdot R_{ctX,a}} - \frac{b_M}{(1 - \bar{\gamma}) \cdot (R_{ctM,a} + Z_{mt,a})} \right] \cdot \left[\frac{1}{(R_{ctM,a} + Z_{mt,a})} - \frac{1}{R_{ctX,a}} \right]}$
$L_{cov,a} = \frac{\Gamma \cdot F}{\left[\frac{b_X}{\bar{\gamma} \cdot R_{ctX,a}} - \frac{b_M}{(1 - \bar{\gamma}) \cdot (R_{ctM,a} + Z_{mt,a})} \right] \cdot \left[\frac{1}{(R_{ctM,a} + Z_{mt,a})} - \frac{1}{R_{ctX,a}} \right]}$

4.4.2 Risultati ottenuti

Il modello stazionario, descritto nel par. 4.3, permette di valutare localmente gli elementi circuitali riportati in tab. 4.5; è rappresentato in fig. 4.8 il circuito elettrico equivalente che si va, quindi, a simulare. Lo spettro prodotto è riportato in fig. 4.9. In tab. 4.6 sono presentate le resistenze medie calcolate col modello; in tab. 4.7 si riportano, infine, la capacità e la concentrazione massima di CO adsorbita sul platino, ottenute tramite fitting numerico sullo spettro anodico sperimentale.

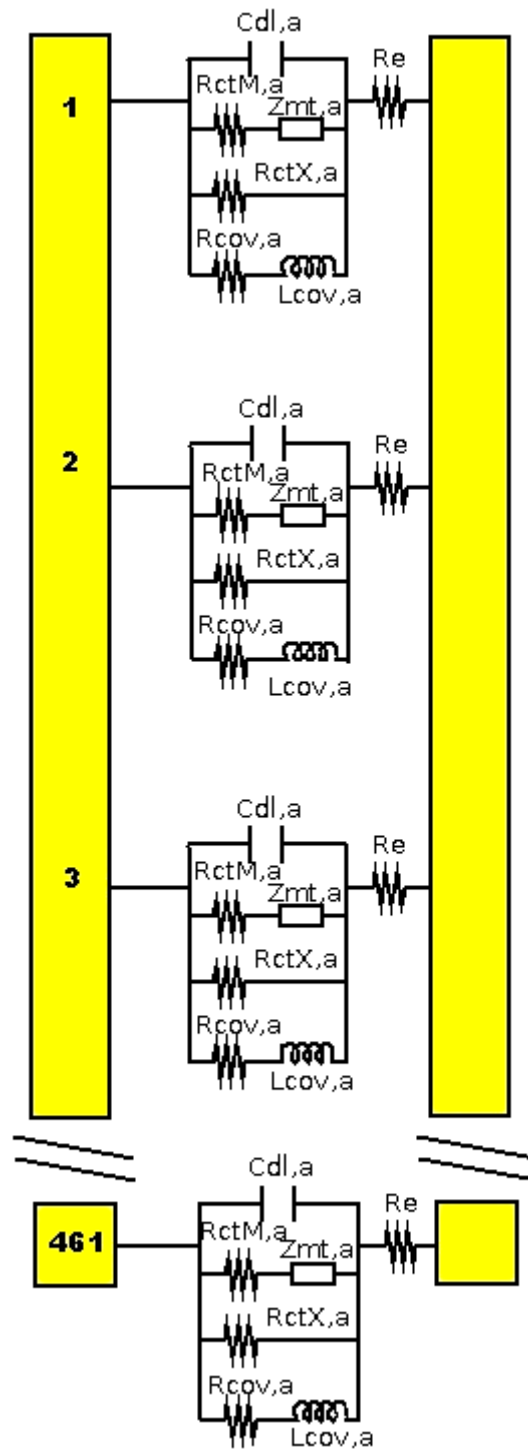


Figura 4.8. Circuito elettrico equivalente.

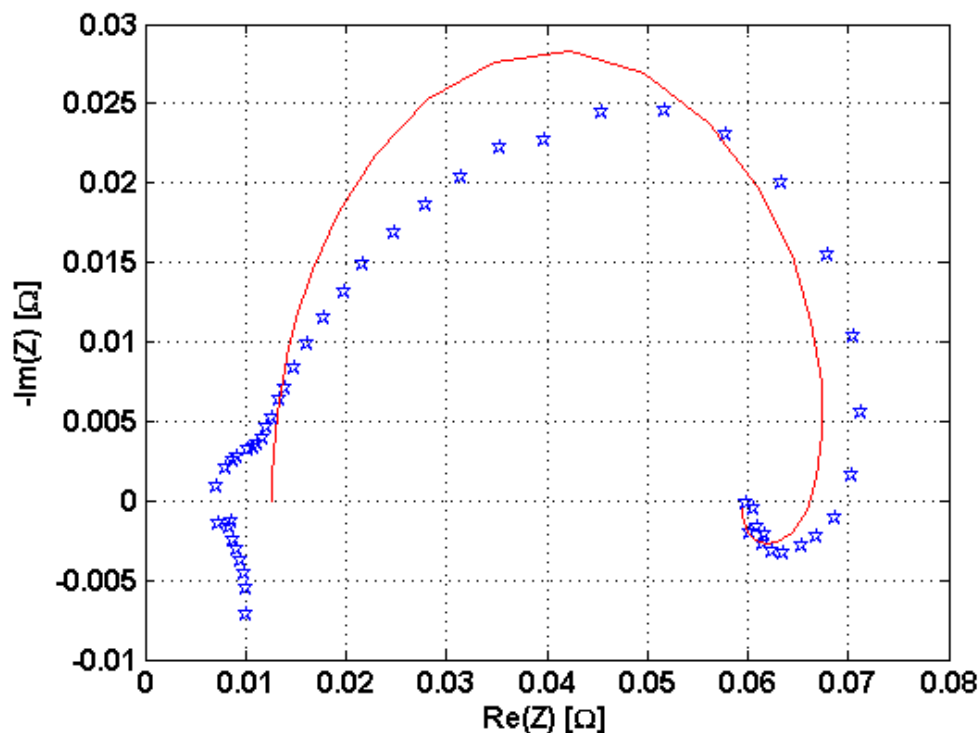


Figura 4.9. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Tabella 4.6. Resistenze medie calcolate.

Elemento	Resistenza media [Ω]
R_e	1.16e-2
$R_{ctM,a}$	8.11e-2
$Re(Z_{mt,a})$	1.65e-3
$R_{ctX,a}$	1.87e-1
$R_{cov,a}$	2.52e-1

Tabella 4.7. Fitting sullo spettro di impedenza.

$C_{dl,a}$ globale [F]	3.73e-1
Γ [mol]	3.63e-8

Analizzando lo spettro riprodotto in fig. 4.9, si può notare come l'introduzione di una cinetica del metanolo dipendente dal surface coverage del CO permetta di simulare un comportamento dinamico dell'elettrodo più coerente con la realtà (mostrando, ad esempio, la presenza di un loop induttivo).

Il modello non approssima, però, con grande accuratezza la parte immaginaria dello spettro di impedenza anodica a frequenze medio-alte; si ritiene che questo problema derivi dal fatto che, nel modello, non sono stati implementati il trasporto protonico all'interfaccia elettrodo-membrana [24] [36] o gli effetti di elettrodo poroso [37]. Tuttavia, se si analizza la parte reale dell'impedenza al variare della frequenza, si osserva un'ottima coerenza con i dati empirici, come presentato in fig. 4.10: l'accuratezza del modello proposto è comparabile, se non superiore, a quella dei pochi modelli analitici, per la simulazione di spettri di impedenza, presenti in letteratura [19].

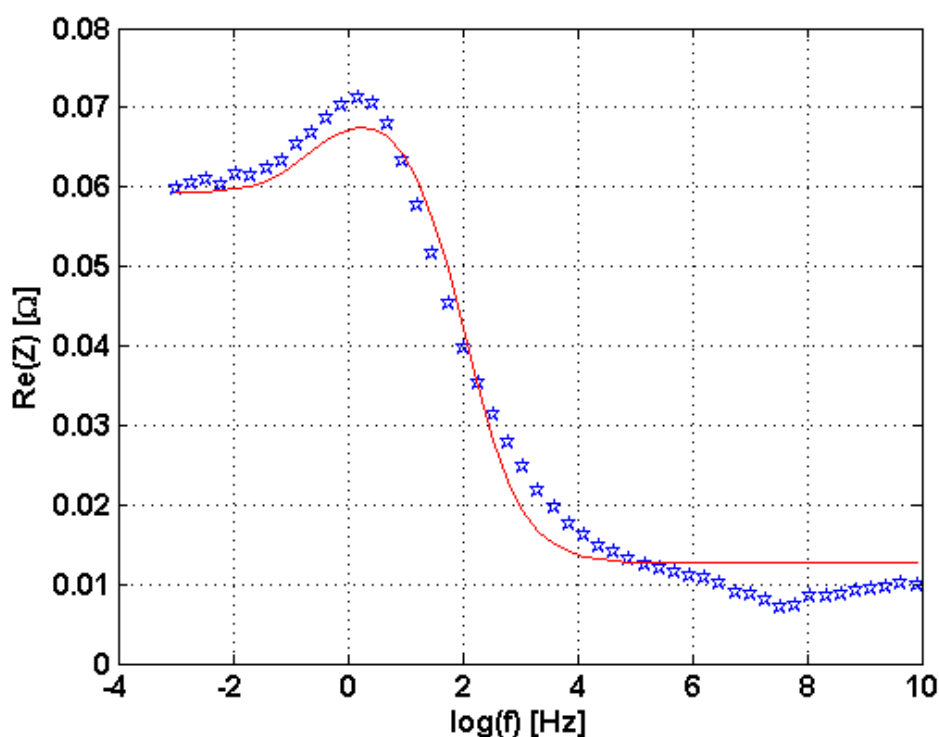


Figura 4.10. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Analizzando i valori riportati in tab. 4.6, si osserva che l'impedenza di mass transfer è pari al 2% della relativa resistenza di trasferimento di carica, come si era trovato, utilizzando il modello analitico [19] (si veda tab. 3.2). Tuttavia, l'impedenza calcolata analiticamente è affetta dalle approssimazioni legate all'ipotesi di Nerst stagnant diffusion layer; per tale ragione, si preferisce stimare numericamente la parte reale di tale impedenza col modello stazionario (come effettuato nel par. 3.3).

4.5 Analisi numerica delle impedenze di mass transfer

Il modello stazionario, descritto nei par. 4.1 e 4.3, permette di calcolare numericamente la parte reale dell'impedenza. Infatti, applicando localmente l'eq. (3.26), è possibile ottenere una stima dell'impedenza anodica.

Si va quindi ad implementare il circuito rappresentato in fig. 4.11, nel quale tutti i termini sono calcolati analiticamente, ad eccezione dell'impedenza dovuta al trasporto di massa; è importante ricordare che anche la resistenza legata alla variazione della copertura degli intermedi di reazione R_{cov} è funzione dell'impedenza causata da mass transfer, secondo l'eq. (4.35). La parte reale dell'impedenza dovuta al trasporto di massa R_{mt} è invece stimata, in modo tale che l'impedenza complessiva di ogni circuito locale ne eguagli la stima numerica.

Va, infine, precisato che la parte immaginaria dell'impedenza di trasporto di massa è simulata, introducendo in parallelo a tale elemento un condensatore (il cui valore della capacità è ottenuto per fitting numerico sullo spettro sperimentale).

In fig. 4.12 si riporta lo spettro simulato col circuito rappresentato in fig. 4.11. In tab. 4.8 si riportano le resistenze medie calcolate col modello; in tab. 4.9 sono presentati i risultati ottenuti con il processo di fitting numerico sullo spettro di impedenza.

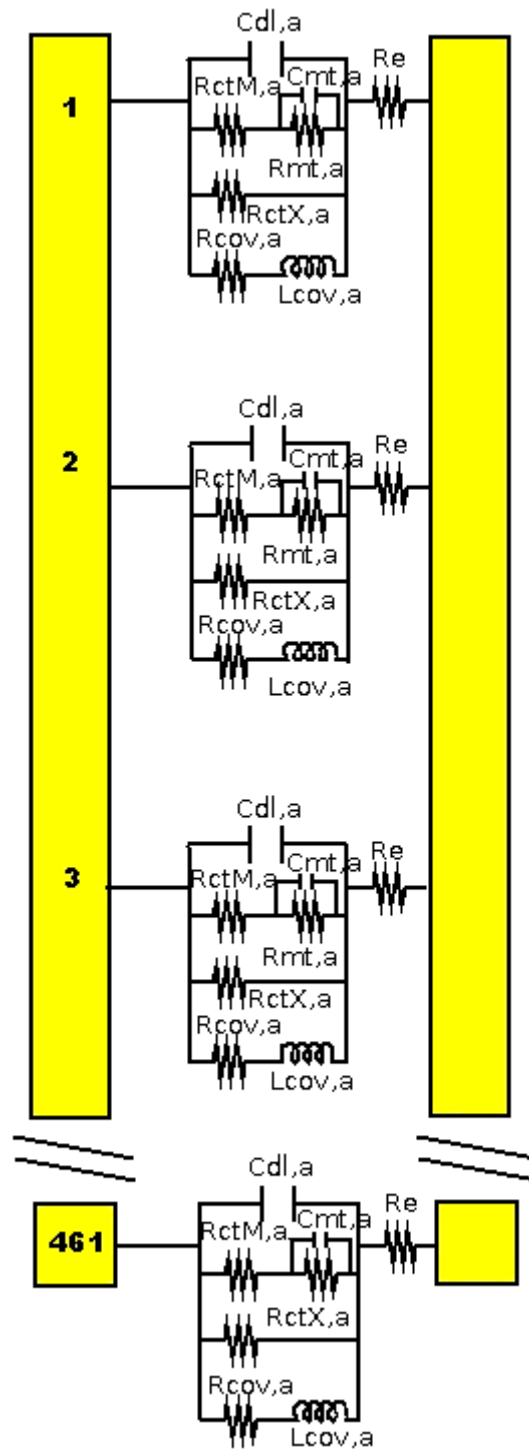


Figura 4.11. Circuito elettrico equivalente.

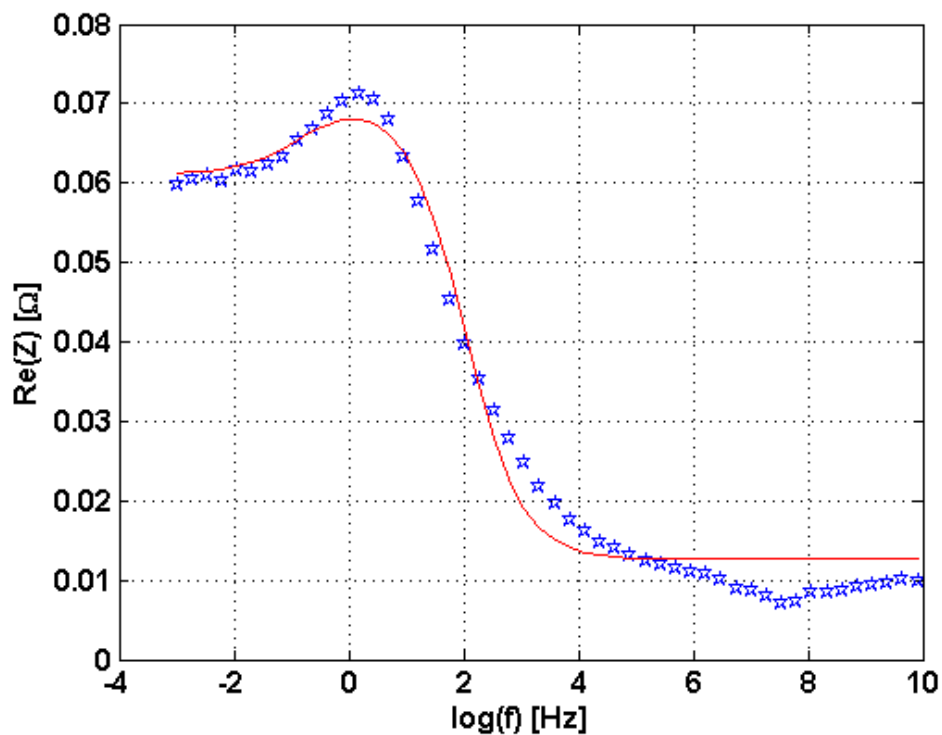


Figura 4.12. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Tabella 4.8. Resistenze medie calcolate.

Elemento	Resistenza media [Ω]
R_e	1.16e-2
$R_{ctM,a}$	8.11e-2
$Re(Z_{mt,a})$	4.68e-3
$R_{ctX,a}$	1.87e-1
$R_{cov,a}$	2.75e-1

Tabella 4.9. Fitting sullo spettro di impedenza.

$C_{dl,a}$ globale [F]	3.73e-1
Γ [mol]	3.63e-8
$C_{mt,a}$ globale [F]	9.21e-2

Confrontando fig. 4.10 con fig. 4.12, si nota come la stima numerica dell'impedenza di trasporto di massa sia più accurata nell'approssimazione dei dati sperimentali, soprattutto a bassa frequenza.

Da tab. 4.8 si evince che la parte reale dell'impedenza di mass transfer, valutata numericamente col modello stazionario, è pari al 6% della relativa resistenza di trasferimento di carica, contro il 10%, che si era ottenuto, adottando una cinetica non dipendente dal surface coverage (si veda tab. 4.2). Si ritiene, quindi, che l'utilizzo di una cinetica 1 step per descrivere l'ossidazione del metanolo comporti una stima imprecisa dell'impedenza di mass transfer; viceversa, il modello descritto nei par. 4.3-4.5 permette una stima più accurata di tale grandezza.

Tuttavia, invece di sostituire l'impedenza di trasporto di massa, calcolata analiticamente, con la sua stima numerica, si predilige l'introduzione di un opportuno coefficiente correttivo dell'impedenza analitica: la spiegazione di tale scelta è facilmente comprensibile, osservando la fig. 4.13.

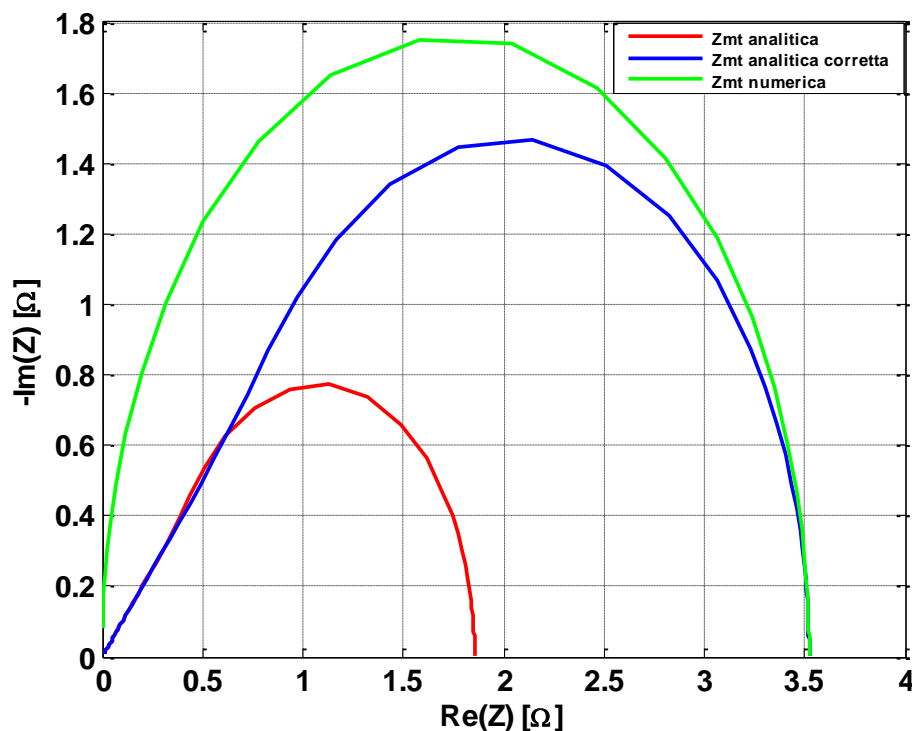


Figura 4.13. Confronto fra l'impedenza locale di trasporto di massa analitica, numerica ed analitica corretta con un opportuno coefficiente.

Paragonando l'impedenza dovuta al trasporto di massa analitica con quella numerica, si può osservare una diversa forma dello spettro; l'impedenza analitica, infatti, presenta un tratto rettilineo alle alte frequenze, non presente in un circuito resistore-capacitore. L'espressione matematica di tale componente, (si veda eq. (4.31)) è, infatti, quella di un *porous bounded Warburg*, elemento circuitale fittizio, impiegato sovente nella simulazione dei fenomeni diffusivi in spettri di impedenza [38].

Si ritiene, quindi, che la parte reale dell'impedenza di mass transfer sia valutata accuratamente, realizzandone una stima numerica con il modello stazionario; allo stesso tempo, però, la forma dello spettro analitico presenta una maggior coerenza fisica con i fenomeni diffusivi.

Si introduce, di conseguenza, un opportuno coefficiente correttivo locale, in modo che lo spettro analitico di impedenza di mass transfer eguagli, a frequenza nulla, la stima numerica ottenuta col modello stazionario.

In fig. 4.14 è riportato lo spettro simulato, introducendo tale modifica; in tab. 4.10 sono riportati i parametri ottenuti col fitting sullo spettro di impedenza sperimentale.

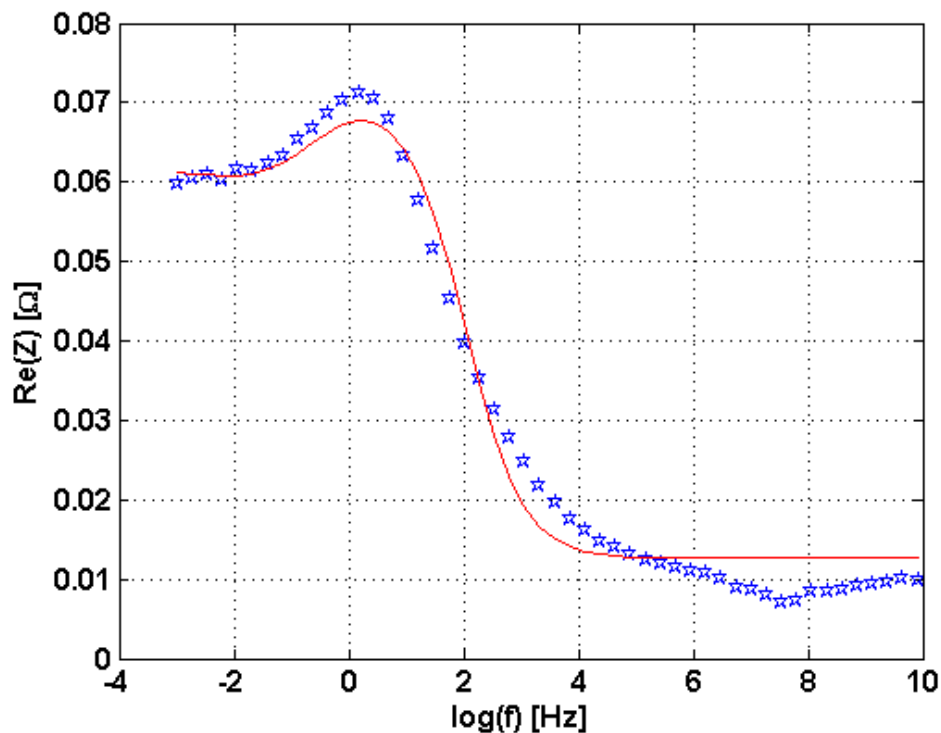


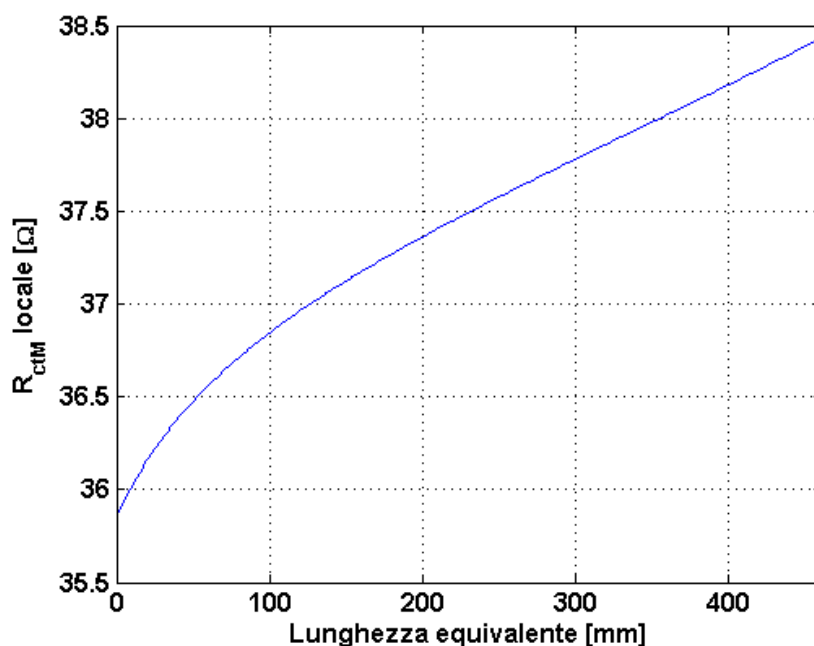
Figura 4.14. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Tabella 4.10. Fitting sullo spettro di impedenza.

$C_{dl,a}$ globale [F]	3.73e-1
Γ [mol]	3.63e-8

I risultati prodotti dal fitting numerico sullo spettro di impedenza, riportati in tab. 4.10, sono fisicamente coerenti. La capacità anodica globale è pari a 0.37 F, valore non eccessivamente distante dai 0.29 F proposti da [34]. La concentrazione massima di CO ammissibile all'elettrodo è pari a 3.63×10^{-8} moli, corrispondente ad una induttanza, calcolata con l'eq. (4.36), di 0.12 H, in linea con i valori riportati in [26].

I risultati proposti dal modello sviluppato sono soddisfacenti: lo spettro riprodotto in fig. 4.14 mostra un'ottima coerenza con i dati sperimentali. Si ricorda che tale spettro è stato ottenuto valutando localmente gli elementi circuitali, come rappresentato in fig. 4.8. Nelle fig. 4.15-4.19 si riporta il profilo di tali elementi circuitali locali lungo il canale di alimentazione della DMFC.

Figura 4.15. Profilo di R_{ctM} locale.

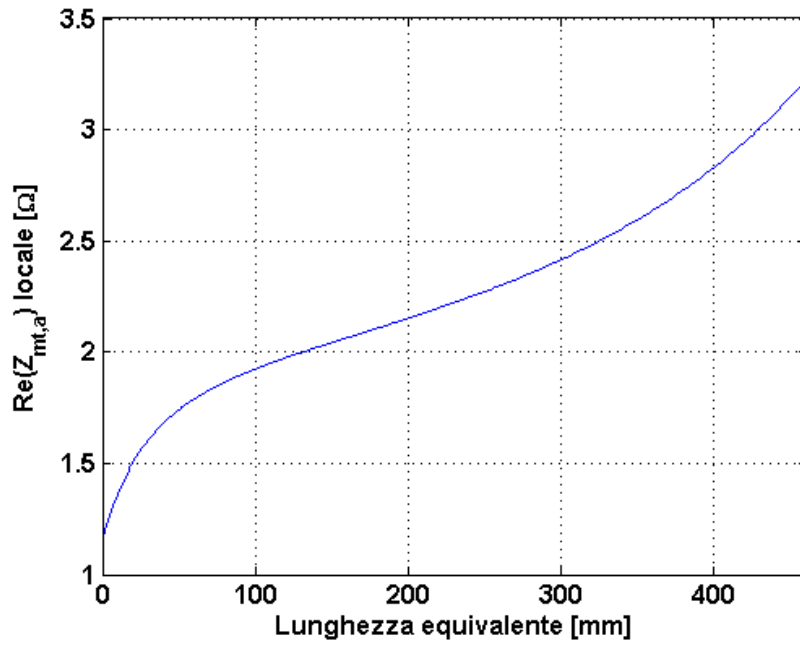


Figura 4.16. Profilo di $Re(Z_{mt,a})$ locale.

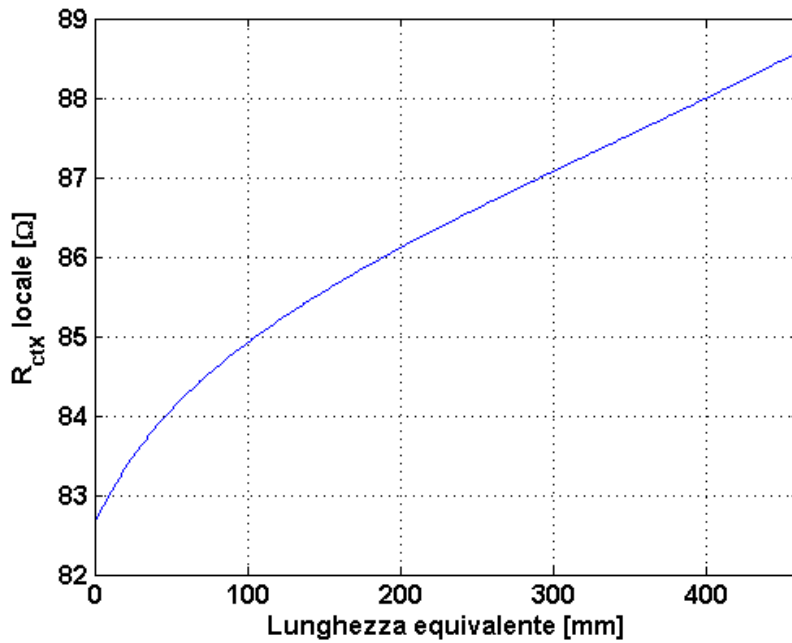


Figura 4.17. Profilo di R_{ctX} locale.

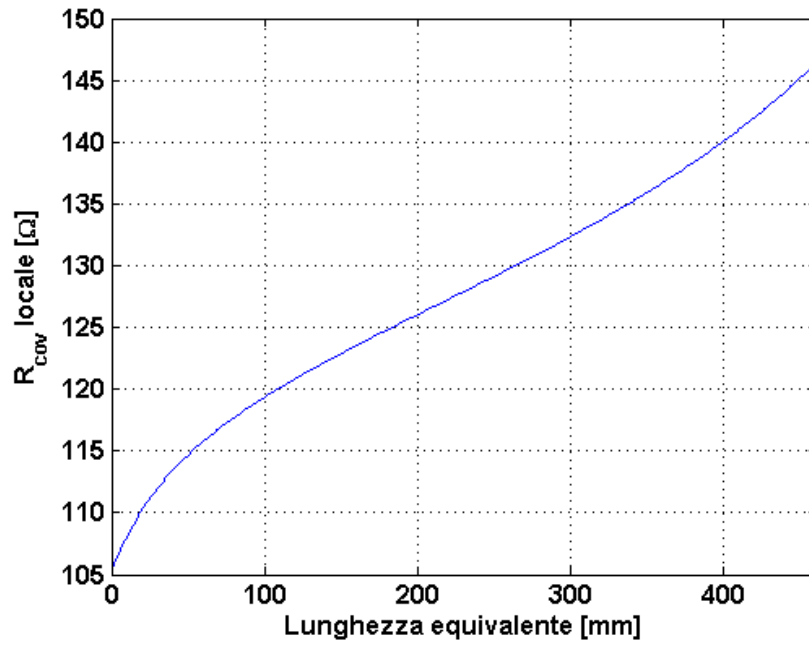


Figura 4.18. Profilo di R_{cov} locale.

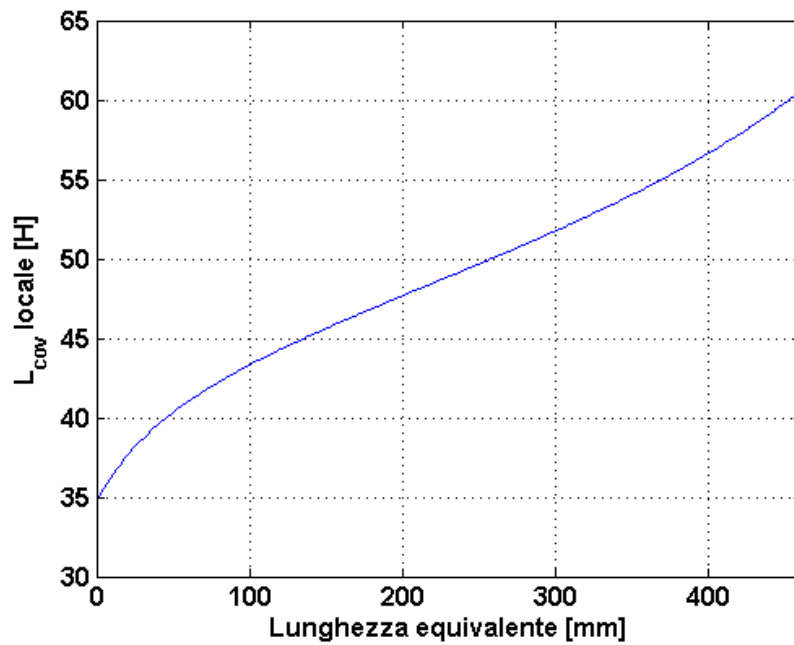


Figura 4.19. Profilo di L_{cov} locale.

Nelle fig. 4.15-4.19 le resistenze dovute al trasferimento di carica presentano un andamento crescente lungo il canale di alimentazione: ciò è coerente con la riduzione della corrente locale generata, come espresso dall'eq. (3.31).

Si osserva, inoltre, un incremento percentualmente più rilevante della parte reale dell'impedenza di mass transfer lungo il canale di alimentazione, in ragione della diminuzione della concentrazione di reagente alimentato.

Nel paragrafo successivo, si andrà a validare il modello, in una diversa condizione operativa (portata di alimentazione 1 g/min e densità di corrente 0.15 A/cm²).

4.6 Validazione del modello in una nuova condizione operativa

Nella presente sezione si propongono i risultati, ottenuti dalla simulazione del modello, sviluppato nei par. 4.3-4.5, in una condizione operativa diversa, rispetto a quella finora esaminata. In particolare, si considerano una portata di alimentazione doppia (1 g/min) ed una densità di corrente doppia (0.15 A/cm²). In tab. 4.11 sono riportati i parametri fittati sulla relativa curva di polarizzazione anodica. Si discuterà della scelta dei parametri di fitting nel par. 6.2.

Tabella 4.11. Fitting sulla curva di polarizzazione.

	Parametri di fitting
b reazione M [V]	1.02e-1
i* reazione M [A/cm2]	2.43e-3
b reazione X [V]	1.14e-1
i* reazione X [A/cm2]	1.98e-3

In fig. 4.20 si riporta lo spettro simulato in tali condizioni, confrontato con i dati sperimentali; in tab. 4.12 si riportano i parametri ottenuti da fitting numerico sullo spettro di impedenza.

Tabella 4.12. Fitting sullo spettro di impedenza.

C_{dl,a} globale [F]	2.81e-1
Γ [mol]	5.21e-8

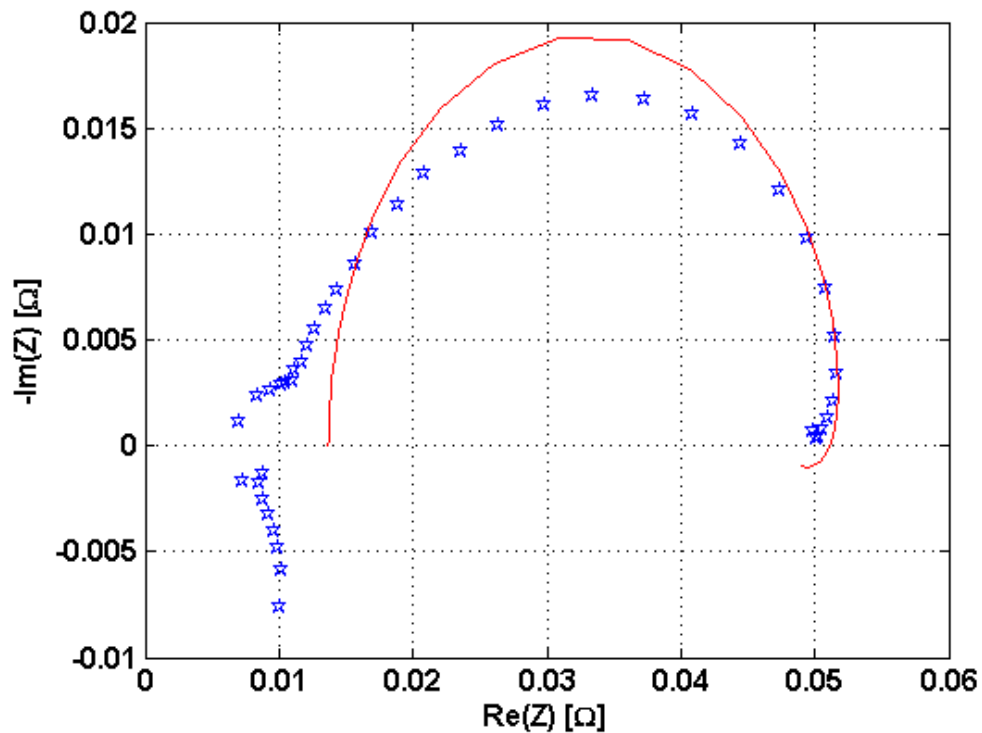


Figura 4.20. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Il modello riprende in modo accurato i dati sperimentali: anche il loop a bassa frequenza non si discosta eccessivamente dal trend empirico. Permane, tuttavia, l'imperfetta approssimazione dei punti a frequenze medio-alte, in ragione del trasporto protonico all'interfaccia elettrodo-membrana [24] [36] o degli effetti di elettrodo poroso [37] non implementati nel modello (come discusso nel par. 4.4.2).

Analizzando fig. 4.21, si osserva comunque un'elevata accuratezza nell'approssimazione della parte reale dello spettro di impedenza. In tab. 4.13 si riportano i valori delle resistenze medie stimate dal modello.

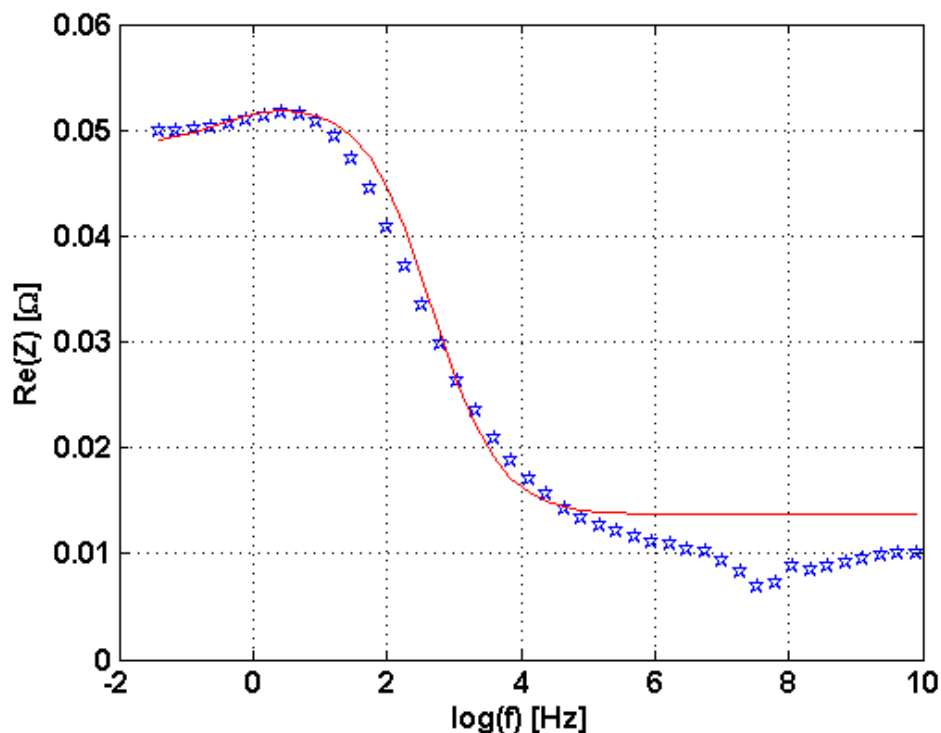


Figura 4.21. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Tabella 4.13. Resistenze medie calcolate.

Elemento	Resistenza media [Ω]
R_e	1.16e-2
$R_{ctM,a}$	4.62e-2
$Re(Z_{mt,a})$	1.58e-2
$R_{ctX,a}$	1.03e-1
$R_{cov,a}$	3.37e-1

Confrontando i risultati ottenuti nella nuova condizione operativa (tab. 4.13), rispetto a quelli ricavati per la precedente (tab. 4.8), si osserva una riduzione notevole delle resistenze legate al trasferimento di carica (diminuzione del 45% circa) e un consistente incremento dell'impedenza di mass transfer. Quest'ultima risulta, infatti, pari al 34% della relativa R_{ctM} . Tale risultato è fisicamente coerente: il nuovo punto di funzionamento presenta, infatti, una corrente doppia (0.15 A/cm^2), in corrispondenza della quale diventano rilevanti le perdite per concentrazione (si veda par. 1.2) e dunque l'effetto del trasporto di massa.

Il modello dimostra un'elevata accuratezza anche in condizioni diverse rispetto a quelle di interesse. Nel seguente capitolo, si andrà a definire un modello per la simulazione dello spettro di impedenza, prodotto dalla DMFC completa.

5 Sviluppo di un modello analitico di spettri di impedenza

5.1 La spettroscopia di impedenza catodica: misura sperimentale e modellizzazione

Nel corso del cap. 4, è stato sviluppato un modello analitico per la simulazione degli spettri di impedenza anodica. Al fine di riprodurre lo spettro di impedenza complessiva prodotto da una DMFC, è necessario modellizzare il comportamento dinamico del catodo.

Come riportato in [30], lo spettro di impedenza catodica è ricavabile dalla differenza fra lo spettro prodotto dalla cella a combustibile a metanolo diretto e lo spettro anodico; va ricordato che lo spettro anodico, misurato sperimentalmente, include l'effetto dell'elettrolita, poiché nell'esecuzione di tale misura, l'elettrodo di riferimento è posto al catodo (si veda par. 4.1).

In fig. 5.1 è rappresentato lo spettro di impedenza catodico, ricavato dalla differenza fra lo spettro sperimentale della DMFC, riportato in fig. 2.2, e lo spettro anodico di fig. 4.2.

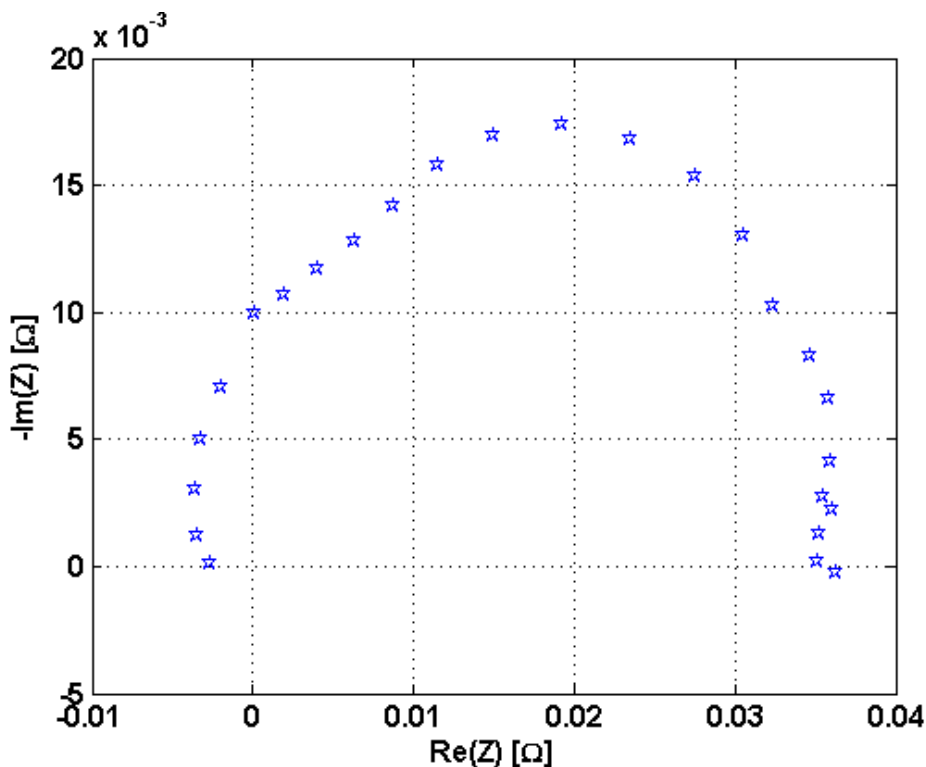


Figura 5.1. Spettro di impedenza catodica nelle condizioni operative: temperatura 333 K, concentrazione metanolo 1M, alimentazione anodica 0.5 g/min, alimentazione catodica 0.62 g/min, pressurizzazione 112000 Pa, densità di corrente 0.075 A/cm^2 .

Analizzando lo spettro riprodotto in fig. 5.1, si osserva una forma irregolare nel tratto ad alta frequenza; tale fenomeno è dovuto ai disturbi provocati dai cavi e dall'alimentatore durante il funzionamento anodico, come discusso in [30] ed osservato al par. 4.2.

Nel tratto a bassa frequenza, invece, lo spettro assume una forma semicircolare, priva di loop induttivi. Quest'ultimo aspetto è di particolare rilevanza, poiché confuta definitivamente le ipotesi sostenute nel par. 3.4, in merito all'attribuzione al catodo del loop induttivo a bassa frequenza; tale profilo è, invece, coerente con il modello analitico proposto al par. 3.2. Si va dunque ad implementare tale modello, come in fig. 5.2.

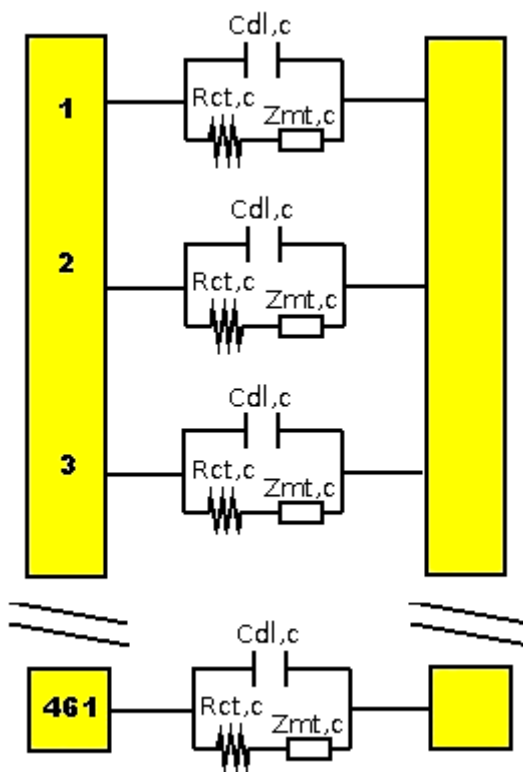


Figura 5.2. Circuito elettrico equivalente.

Per simulare il circuito rappresentato in fig. 5.2, è necessario ricavare le grandezze fisiche dal modello [23] fittato sulla curva di polarizzazione. In questo caso, sono stati fissati i parametri anodici, riportati in tab. 4.4, ottenuti in precedenza da fitting sulla curva di polarizzazione anodica, mentre sono state variate le grandezze catodiche. I risultati si trovano in tab. 5.1.

Tabella 5.1. Fitting sulla curva di polarizzazione.

	Parametri di fitting
b catodo [V]	5.78e-2
i* catodo [A/cm²]	6.27e-8

In fig. 5.3 si riporta lo spettro catodico simulato con il circuito di fig. 5.2. In tab. 5.2 si presentano le resistenze medie calcolate col modello, mentre in tab. 5.3 si riportano i parametri ottenuti dal fitting numerico sullo spettro di impedenza.

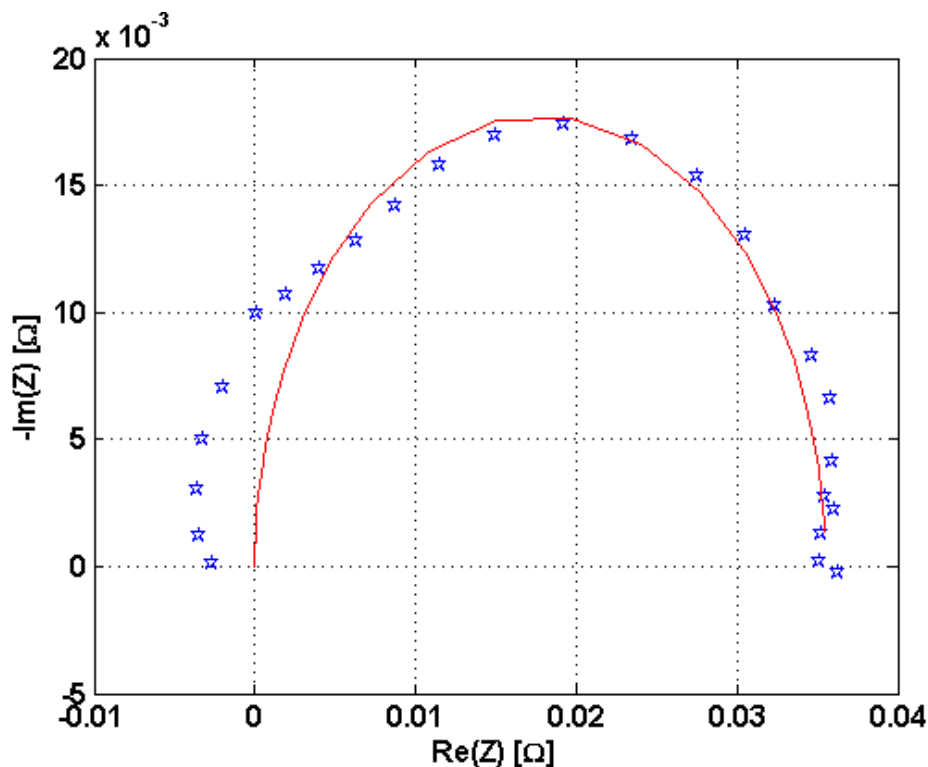


Figura 5.3. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Tabella 5.2. Resistenze medie calcolate.

Elemento	Resistenza media [Ω]
$R_{ct,c}$	3.49e-2
$Re(Z_{mt,c})$	6.33e-4

Tabella 5.3. Fitting sullo spettro di impedenza.

$C_{dl,c}$ globale [F]	2.67
------------------------	------

Lo spettro simulato mostra un'ottima coerenza con i dati sperimentali, anche nella simulazione della parte immaginaria a frequenze medio-basse.

Analizzando i risultati, presentati in tab. 5.2, si osserva un aumento della resistenza catodica al trasferimento di carica, rispetto a quella stimata in tab. 3.2; come discusso al par. 4.2, tale variazione dimostra l'aleatorietà dei processi di fitting numerico e corrobora l'analisi modellistica, che si sta eseguendo, separando gli effetti dei due elettrodi.

L'impedenza analitica di mass transfer è pari al 2% della relativa resistenza al trasferimento di carica, come avviene per i risultati di tab. 3.2. Tale risultato è però affetto dalle approssimazioni legate all'ipotesi di Nerst stagnant diffusion layer. Per tale ragione si propone una stima numerica dell'impedenza, in analogia con l'iter seguito ai par. 3.3 e 4.5

5.2 Analisi numerica delle impedenze di mass transfer

Una valutazione più accurata della parte reale dell'impedenza di mass transfer può essere ricavata, seguendo l'approccio numerico impiegato al par. 4.5. Variando dell'1% la sovratensione catodica η_c e ricavando, col modello stazionario, la corrispondente corrente locale i , è possibile ottenere una stima locale dell'impedenza catodica, come descritto dall'eq. (5.1).

$$Z = \frac{\Delta\eta_c}{\Delta i} \quad (5.1)$$

Si va quindi ad implementare il circuito rappresentato in fig. 5.4, nel quale le resistenze dovute al trasferimento di carica R_{ct} sono calcolate analiticamente, mentre la parte reale dell'impedenza dovuta al trasporto di massa R_{mt} è, invece, stimata, in modo tale che l'impedenza complessiva di ogni circuito locale ne eguagli la stima numerica. La parte immaginaria dell'impedenza di trasporto di massa è simulata, invece, introducendo in parallelo a tale elemento un condensatore (il cui valore della capacità è ottenuto per fitting numerico sullo spettro sperimentale).

In tab. 5.4 si presentano le resistenze medie calcolate col modello, mentre in tab. 5.5 si riportano i parametri ottenuti dal fitting numerico sullo spettro di impedenza. In fig. 5.5 è riprodotto lo spettro di impedenza catodica simulato con il circuito di fig. 5.4.

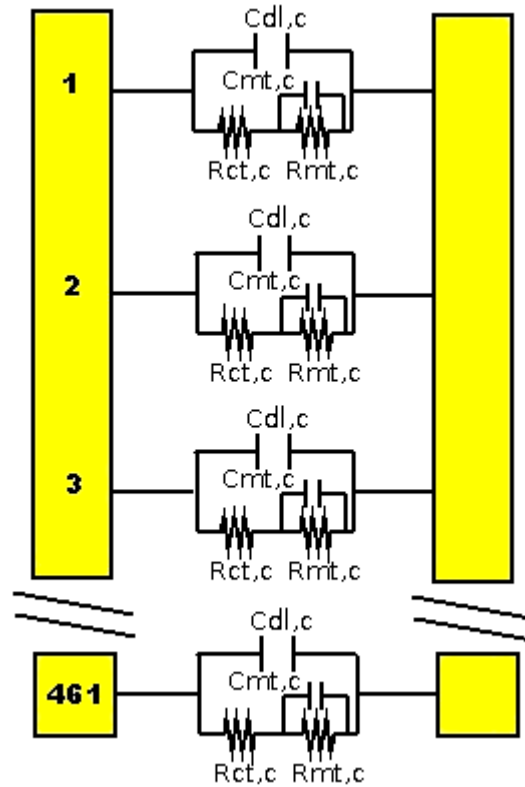


Figura 5.4. Circuito elettrico equivalente.

Tabella 5.4. Resistenze medie calcolate.

Elemento	Resistenza media [Ω]
$R_{ct,c}$	3.49e-2
$Re(Z_{mt,c})$	1.70e-3

Tabella 5.5. Fitting sullo spettro di impedenza.

$C_{dl,c}$ globale [F]	2.67
$C_{mt,c}$ globale [F]	9.21e-2

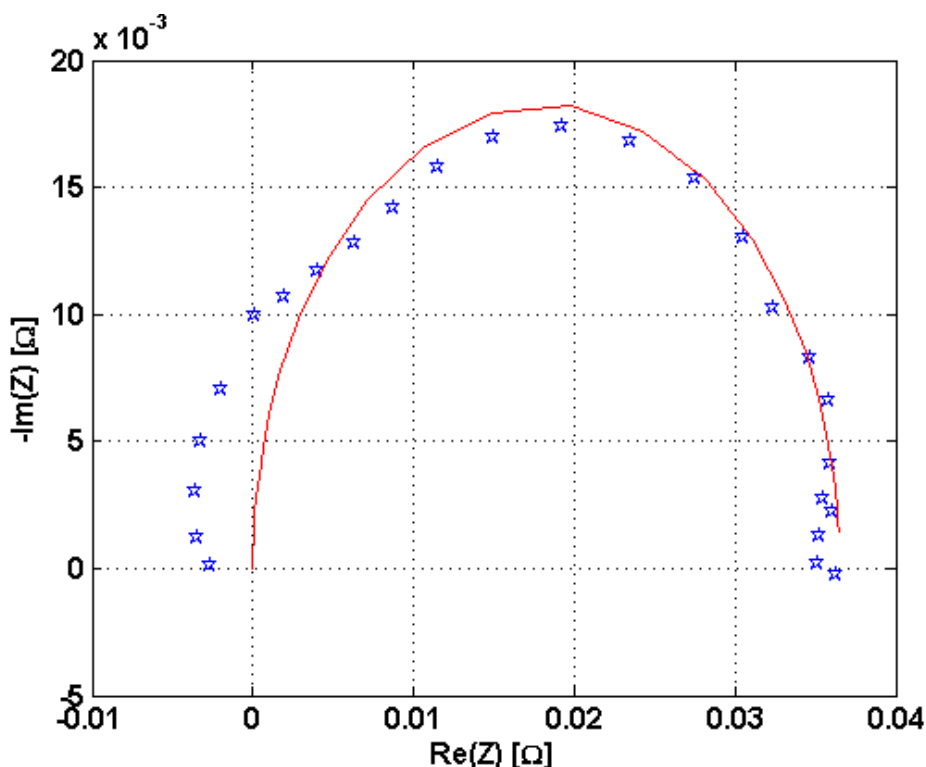


Figura 5.5. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Come si può evincere da fig. 5.5, il modello proposto mostra una maggior coerenza con i dati sperimentali. Analizzando i risultati proposti in tab. 5.4, la parte reale dell'impedenza di mass transfer è il 5% della relativa resistenza al trasferimento di carica, come si era ottenuto, ricavando numericamente le impedenze di mass transfer nel par. 3.3.

Si preferisce, tuttavia, introdurre un coefficiente correttivo dell'impedenza analitica di mass transfer, in modo tale che la parte reale a frequenza nulla ne eguagli la stima numerica. La ragione di tale scelta deriva dalla volontà di mantenere la forma dello spettro analitico di impedenza di mass transfer, come discusso al par. 4.5 (in particolare, si noti fig. 4.13).

In fig. 5.6 si riporta lo spettro catodico così simulato. I valori locali della capacità di charge double layer sono stati ottenuti mediante fitting numerico sui dati sperimentali. Per lo spettro proposto in fig. 5.6, si è ricavata una capacità globale catodica pari a 2.67 F (tab. 5.6), non molto dissimile dai 1.78 F proposti da [26].

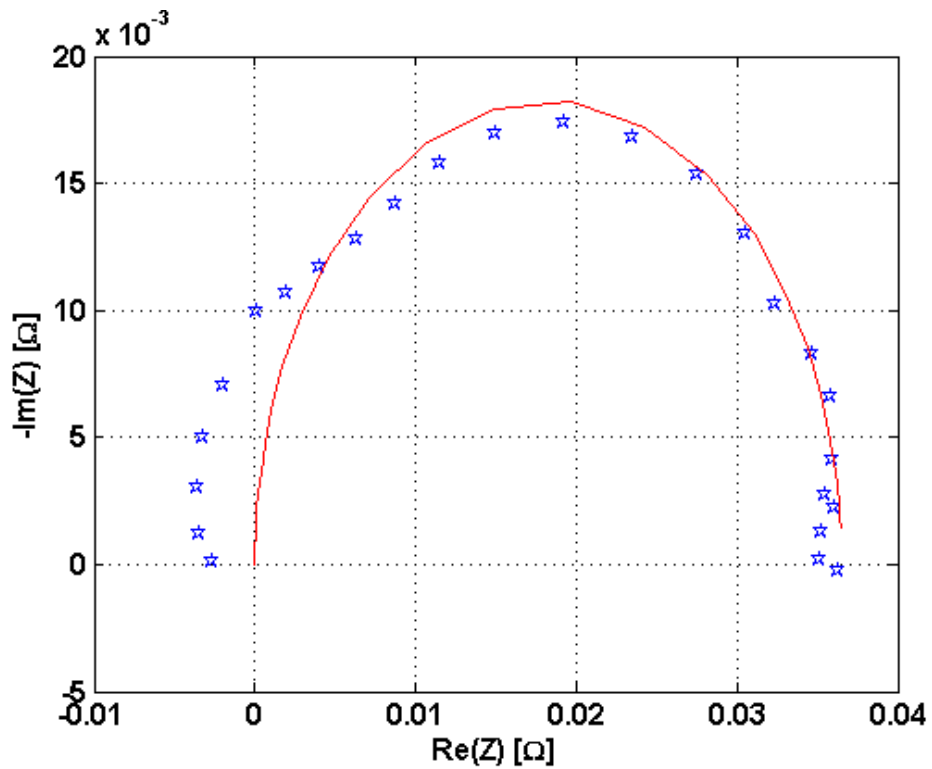
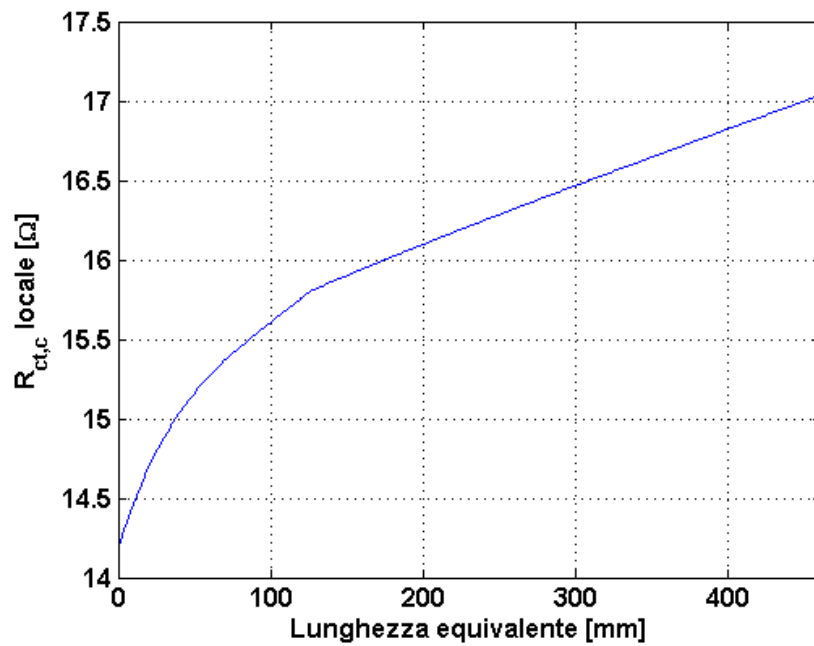
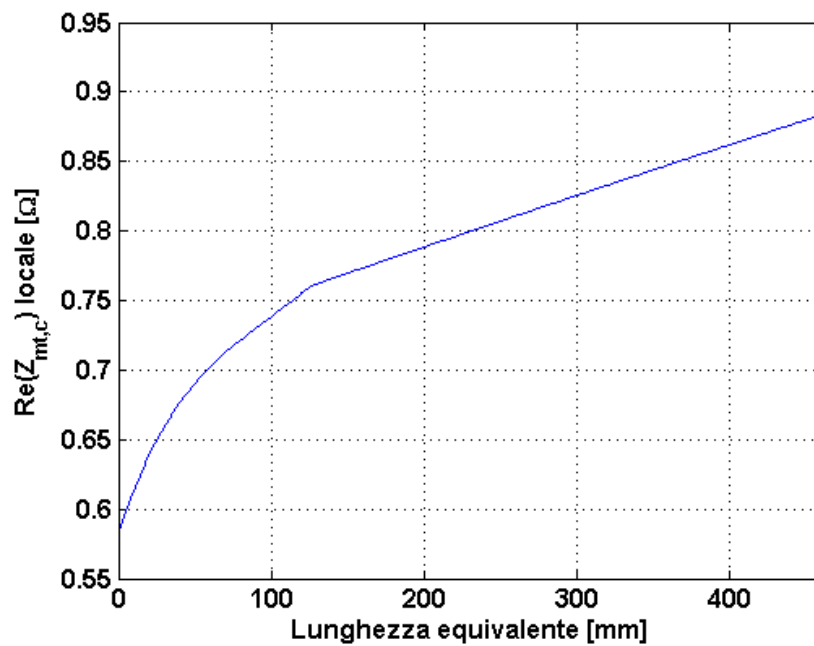


Figura 5.6. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Tabella 5.6. Fitting sullo spettro di impedenza.

$C_{dl,c}$ globale [F]	2.67
--	------

Si ricorda che lo spettro simulato in fig. 5.6 è stato ottenuto valutando localmente gli elementi circuitali, come rappresentato in fig. 5.2. Nelle fig. 5.7-5.8 si riporta il profilo di tali elementi circuitali locali lungo il canale di alimentazione della DMFC.

Figura 5.7. Profilo di $R_{ct,c}$ locale.Figura 5.8. Profilo di $Z_{mt,c}$ locale.

Come si è osservato nel caso dell'anodo al par. 4.5, le resistenze presentano un andamento crescente lungo il canale di alimentazione. Si osserva, inoltre, un incremento percentualmente più rilevante della parte reale dell'impedenza di mass transfer lungo il canale di alimentazione, in ragione della diminuzione della concentrazione di reagente.

Analizzando la fig. 5.6, si osserva un'approssimazione accurata dei dati sperimentali anche a frequenze medio-alte: si ritiene, quindi, che al catodo gli effetti prodotti dal trasporto protonico all'interfaccia elettrodo-membrana [24] [36] o dalla porosità dell'elettrodo [37] siano meno rilevanti.

Si è così ottenuto un modello accurato per la simulazione dello spettro di impedenza catodica. Nel prossimo paragrafo si proseguirà con l'implementazione di un modello per la simulazione dell'impedenza complessiva di una DMFC.

5.3 Modello per la simulazione di spettri di impedenza complessiva

Partendo dai risultati ottenuti, è possibile implementare un modello per la simulazione dell'impedenza complessiva di una DMFC. Si considera il circuito equivalente riportato in fig. 5.9.

L'anodo è stato valutato utilizzando il modello sviluppato nel cap. 4; al modello circuitale anodico, è stato connesso in serie il modello del catodo, discusso nei par. 5.1 e 5.2.

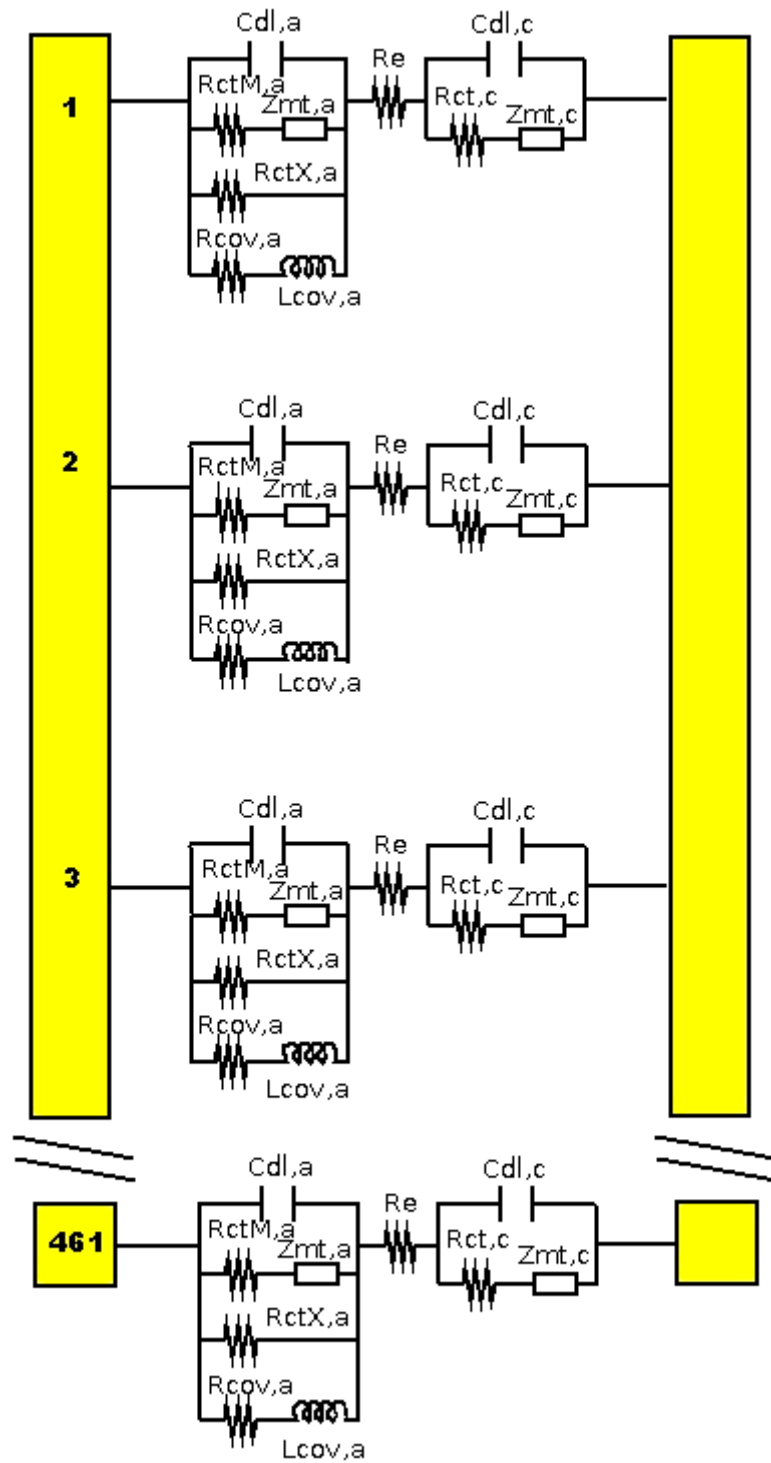


Figura 5.9. Circuito elettrico equivalente.

In fig. 5.10 è riportata la simulazione dello spettro prodotto dal circuito di fig. 5.9; i parametri di fitting sulla curva di polarizzazione sono stati ottenuti separatamente durante lo studio del modello anodico e catodico e sono riportati nelle tab. 4.4 e 5.1. Allo stesso modo, i parametri di fitting sullo spettro di impedenza, sono stati stimati in precedenza e sono riportati nelle tab. 4.10 e 5.6. Le resistenze medie, valutate col modello, sono presentate nelle tab. 4.8 e 5.4; per chiarezza espositiva, sono riproposte in tab. 5.7.

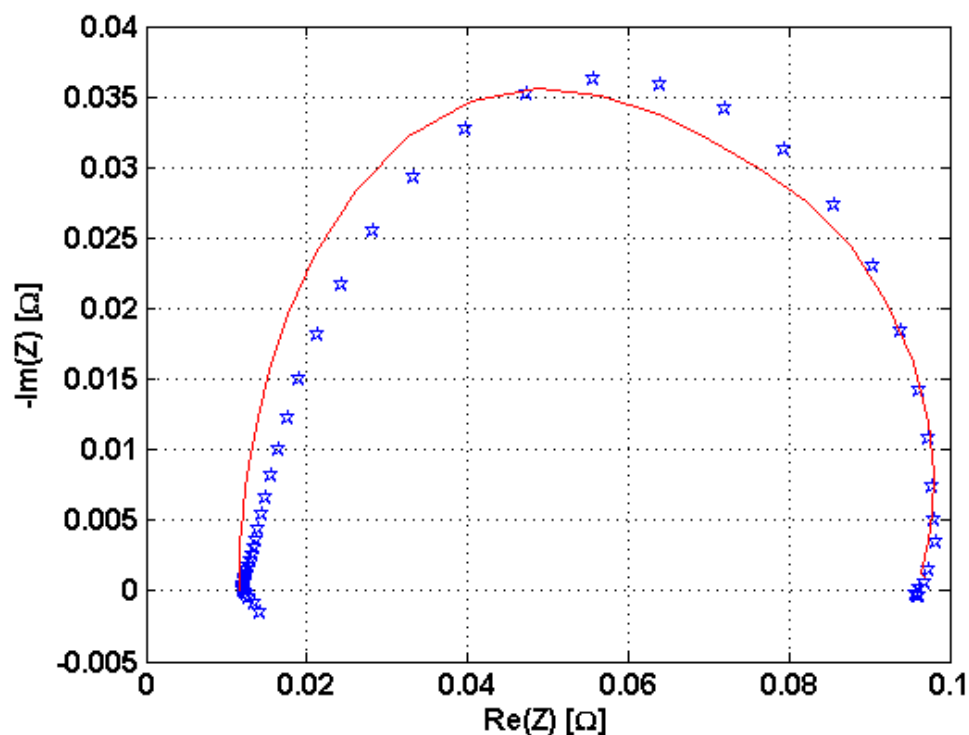


Figura 5.10. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Tabella 5.7. Resistenze medie calcolate.

Elemento	Resistenza media [Ω]
R_e	1.16e-2
$R_{ctM,a}$	8.11e-2
$Re(Z_{mt,a})$	4.68e-3
$R_{ctX,a}$	1.87e-1
$R_{cov,a}$	2.75e-1
$R_{ct,c}$	3.49e-2
$Re(Z_{mt,c})$	1.70e-3

Esaminando i dati riportati in tab. 5.7, è possibile effettuare un confronto fra anodo e catodo. L'impedenza anodica complessiva è pari a 0.048Ω , contro gli 0.037Ω dell'impedenza catodica; va notato che tali valori sono differenti rispetto a quelli riportati in tab. 3.4: questo fatto dimostra nuovamente l'aleatorietà del processo di fitting numerico e la maggior accuratezza del metodo impiegato, basato su un'analisi distinta dei due elettrodi.

Analizzando la fig. 5.8, si può osservare come il modello sia in grado di riprodurre in modo accurato i dati sperimentali, soprattutto alle basse frequenze. Alle alte frequenze, i dati empirici tendono ad assumere un andamento rettilineo: si reputa che tale trend derivi dal trasporto protonico all'interfaccia elettrodo-membrana [24] [36] o dagli effetti di elettrodo poroso [37] non implementati. Tuttavia si ritiene il modello ottenuto sia sufficientemente coerente con i dati sperimentali: i modelli analitici, per la simulazione di spettri di impedenza, presenti in letteratura, non dimostrano un'accuratezza migliore [19].

È stato dunque sviluppato un modello in grado di correlare gli elementi del circuito elettrico equivalente con i parametri fisici caratteristici di una DMFC. Il modello può quindi essere utilizzato come strumento diagnostico durante le prove di degradazione delle DMFC.

6 Applicazione dei modelli di spettroscopia allo studio della degradazione

6.1 Analisi preliminare delle prove di degradazione anodica

Oggetto del presente capitolo è l'applicazione dei modelli di impedenza, precedentemente sviluppati, all'analisi di prove di degradazione, eseguite presso il Fuel Cell Lab. del Politecnico di Milano.

Si prende in considerazione una prova di degradazione (della durata di 191 ore), condotta su una DMFC in polarizzazione anodica. Le condizioni operative sono le seguenti: temperatura 333 K, alimentazione anodica 0.5 g/min con concentrazione del metanolo 1M e pressurizzazione 112000 Pa.

Durante la prova di degradazione, sono state eseguite misure dello spettro di impedenza anodica; sono state inoltre realizzate due curve di polarizzazione anodica, all'inizio ed al termine della prova, allo scopo di visualizzare la variazione della curva caratteristica con la degradazione.

Si realizza, innanzitutto, un'analisi preliminare degli spettri di impedenza anodica, ricavati durante la prova. In particolare, si va ad esaminare la variazione nel tempo del valore empirico dell'impedenza, misurato a frequenza minima; tale dato rappresenta, infatti, una stima della pendenza della curva di polarizzazione (si veda il par. 2.1). Adottando la routine *cftool* di MATLAB[®], si è studiato il trend di degradazione con diversi tipi di regressori: in fig. 6.1 è riportato il risultato ottenuto col modello approssimante lineare, rivelatosi migliore.

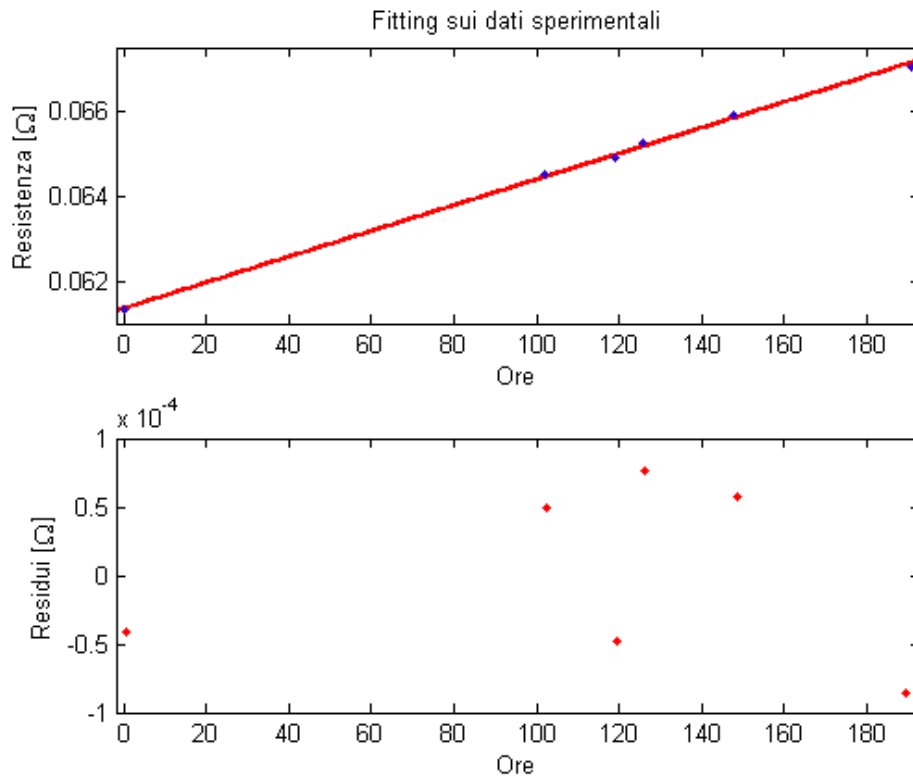


Figura 6.1. Analisi statistica della degradazione anodica.

Analizzando la fig. 6.1, si osserva come un trend lineare approssimi accuratamente le impedenze anodiche sperimentali; in particolare, si pone in evidenza la casualità nella distribuzione dei residui.

Nel paragrafo seguente si propone un metodo originale per l'analisi delle prove di degradazione.

Validando il modello stazionario sulle curve di polarizzazione anodica, realizzate all'inizio ed al termine della prova di degradazione, è possibile stimare la variazione complessiva dei parametri di fitting con la degradazione. Introducendo tali valori all'interno del modello di impedenza anodica, sviluppato al cap. 4, si va a confrontare lo spettro simulato con gli spettri misurati durante la prova di degradazione, allo scopo di valutarne la coerenza.

Avendo osservato un trend lineare nella variazione degli spettri anodici sperimentali, si ipotizza un trend lineare fra i parametri adottati per la simulazione dello spettro di impedenza.

6.2 Analisi della degradazione anodica

Nel cap. 4 è stato sviluppato e validato un modello, per la simulazione degli spettri di impedenza anodica: in questo modo sono stati correlati i parametri fisici caratteristici della DMFC con gli elementi del circuito elettrico equivalente. In fig. 4.14 è stato riportato il confronto fra lo spettro simulato con il modello ed i dati empirici di inizio prova; tale modello è stato ottenuto sfruttando i risultati, riportati in tab. 4.4, prodotti dal fitting sulla curva di polarizzazione anodica, rappresentata in fig. 4.6.

Allo stesso modo si esegue un fitting sulla curva di polarizzazione misurata al termine della prova di degradazione anodica (fig. 6.2). Per quanto concerne la scelta dei parametri di fitting, da un'analisi di sensitività si è rivelato possibile approssimare la curva di polarizzazione, variando unicamente le pendenze di Tafel: in letteratura [39] [40] è spesso utilizzata la variazione della pendenza di Tafel come parametro descrittivo della degradazione.

In tab. 6.1 si riportano le grandezze fisiche ricavate numericamente: si nota che le densità di corrente di scambio i_* non sono state modificate, rispetto ai risultati di tab. 4.4 (per tale ragione sono scritte in *italico*).

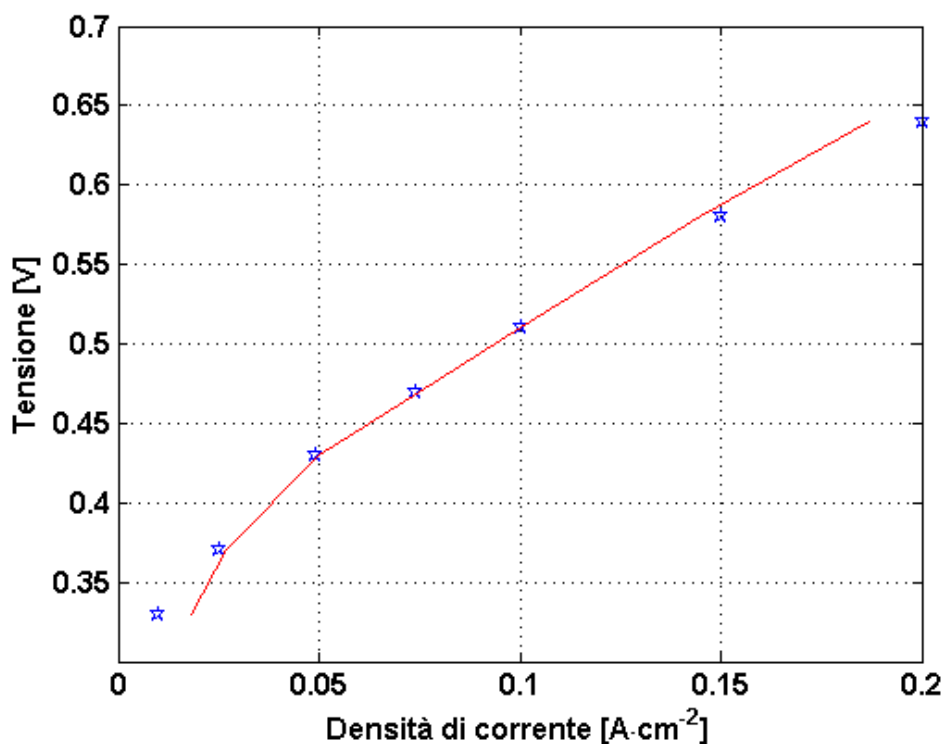


Figura 6.2. Confronto fra la curva di polarizzazione anodica simulata e sperimentale.

Tabella 6.1. Fitting sulla curva di polarizzazione.

	Parametri di fitting
b reazione M [V]	$9.76e-2$
i_* reazione M [A/cm²]	$2.43e-3$
b reazione X [V]	$1.10e-1$
i_* reazione X [A/cm²]	$1.98e-3$

In fig. 6.3, si confronta lo spettro sperimentale, ottenuto al termine della prova di degradazione anodica, con quello simulato dal modello definito al cap. 4, adottando i parametri riportati in tab. 6.1. I parametri di fitting sullo spettro di impedenza sono i medesimi riportati in tab. 4.10.

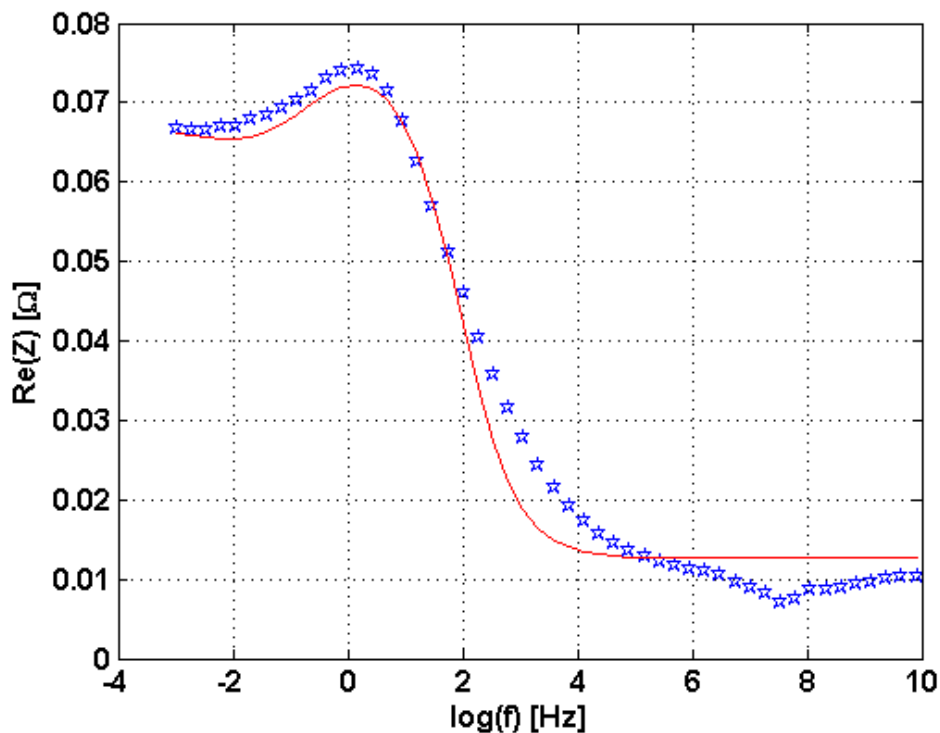


Figura 6.3. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Il modello approssima accuratamente i dati sperimentali. Introducendo l'ipotesi di variazione lineare delle grandezze fisiche con la degradazione, definita al par. 6.1, si ricava un trend di variazione delle pendenze di Tafel anodiche, riportato in tab. 6.2. In tab. 6.3 si realizza, invece, un confronto fra le resistenze medie, calcolate col modello.

Tabella 6.2. Trend di degradazione anodica.

	b [V] a 0 ore	b [V] a 191 ore	Trend [V/ora]	Var. [%/ora]
Reaz. M	8.97e-2	9.76e-2	4.15e-5	0.04
Reaz. X	1.03e-1	1.10e-1	3.58e-5	0.03

Tabella 6.3. Resistenze medie calcolate.

	Res. [Ω] a 0 ore	Res. [Ω] a 191 ore	Var. [%/ora]
R_e	1.16e-2	1.16e-2	0
$R_{ctM,a}$	8.11e-2	8.83e-2	0.04
$Re(Z_{mt,a})$	4.92e-3	5.36e-3	0.04
$R_{ctX,a}$	1.87e-1	1.99e-1	0.03
$R_{cov,a}$	2.77e-1	3.27e-1	0.08

Raffrontando tab. 6.2 con tab. 6.3, si nota come l'incremento della pendenza di Tafel della reazione M (4.3), comporti un'analogia variazione percentuale della R_{ctM} e della parte reale della Z_{mt} . Allo stesso modo, l'aumento della pendenza di Tafel della reazione X (4.4), provoca un'analogia variazione percentuale della R_{ctX} . Si manifesta, invece, un incremento maggiore della resistenza legata alla variazione della copertura del platino ad opera degli intermedi di reazione R_{cov} ; la resistenza dell'elettrolita R_e è stata, invece, considerata costante, durante tale prova di degradazione.

Si procede con la validazione della linearità nell'andamento, simulando lo spettro di impedenza anodica, col modello definito al cap. 4, per il quale si ricavano i valori delle pendenze di Tafel dal trend descritto in tab. 6.2. In fig. 6.4 e 6.5 si confronta lo spettro sperimentale, misurato dopo 102 e 148 ore di degradazione anodica, con il risultato prodotto dal modello, introducendovi i valori delle pendenze di Tafel, calcolate col trend riportato in tab. 6.2. I parametri di fitting sullo spettro di impedenza sono i medesimi riportati in tab. 4.10.

In tab. 6.4 si riporta uno schema riassuntivo con le resistenze medie simulate, relative alla prova di degradazione anodica.

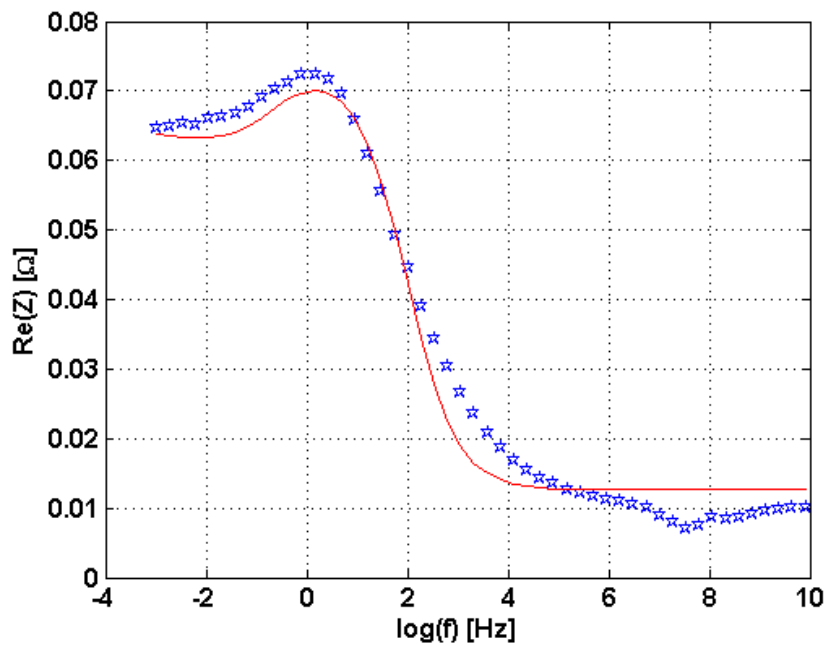


Figura 6.4. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale dopo 102 ore di degradazione.

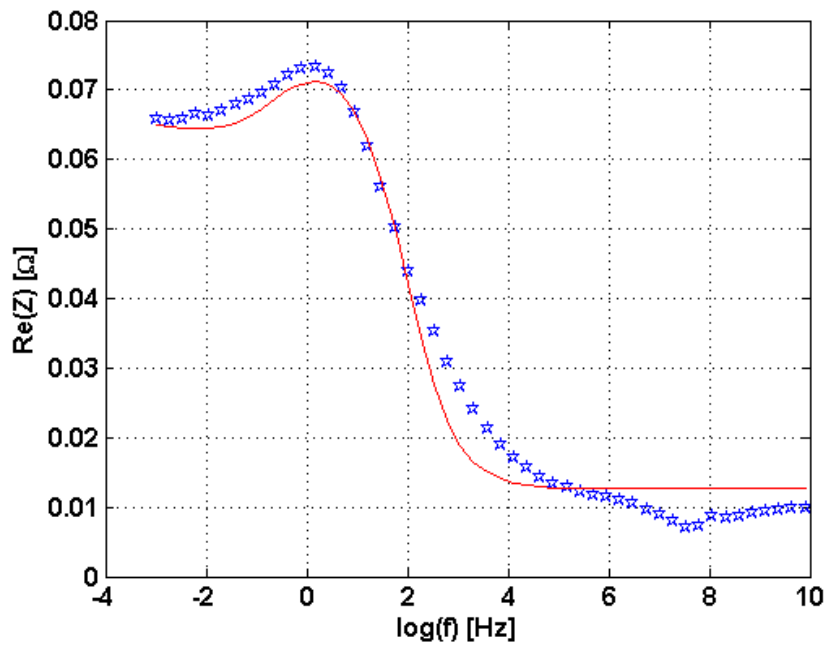


Figura 6.5. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale dopo 148 ore di degradazione.

Tabella 6.4. Resistenze medie calcolate.

	Res. [Ω] a 0 ore	Res. [Ω] a 102 ore	Res. [Ω] a 148 ore	Res. [Ω] a 191 ore
R_e	1.16e-2	1.16e-2	1.16e-2	1.16e-2
$R_{ctM,a}$	8.11e-2	8.50e-2	8.67e-2	8.83e-2
$Re(Z_{mt,a})$	4.92e-3	5.15e-3	5.26e-3	5.36e-3
$R_{ctX,a}$	1.87e-1	1.93e-1	1.97e-1	1.99e-1
$R_{cov,a}$	2.77e-1	3.03e-1	3.15e-1	3.27e-1

Il modello è in grado di approssimare accuratamente gli spettri sperimentali, misurati durante la prova di degradazione: il trend di variazione dei parametri anodici, riportato in tab. 6.2, risulta, dunque, corretto.

6.3 Analisi preliminare delle prove di degradazione complessiva

L'analisi della prova di degradazione anodica, descritta nei par. 6.1 e 6.2, ha permesso di stimare un trend di degradazione dei parametri anodici. Si va ora ad esaminare una prova di degradazione complessiva della DMFC (della durata di 337 ore), direttamente antecedente alla campagna sperimentale anodica. Le condizioni operative sono le seguenti: temperatura 333 K, alimentazione anodica 0.5 g/min con concentrazione del metanolo 1M, pressurizzazione 112000 Pa e alimentazione catodica pari a 0.62 g/min.

Durante la prova di degradazione, sono state eseguite misure dello spettro di impedenza; sono state inoltre realizzate due curve di polarizzazione, all'inizio ed al termine della prova, allo scopo di visualizzare la variazione della curva caratteristica con la degradazione.

Come nel par. 6.1, si realizza un'analisi preliminare degli spettri di impedenza, misurati durante la prova di degradazione. In particolare, si va ad esaminare la variazione nel tempo del valore empirico dell'impedenza, misurato a frequenza minima, rappresentante una stima della pendenza della curva di polarizzazione (si veda il par. 2.1). Adottando la routine *cfTool* di MATLAB[®], si è studiato il trend di degradazione con diversi tipi di regressori: in fig. 6.6 è riportato il risultato ottenuto col modello approssimante lineare, rivelatosi migliore.

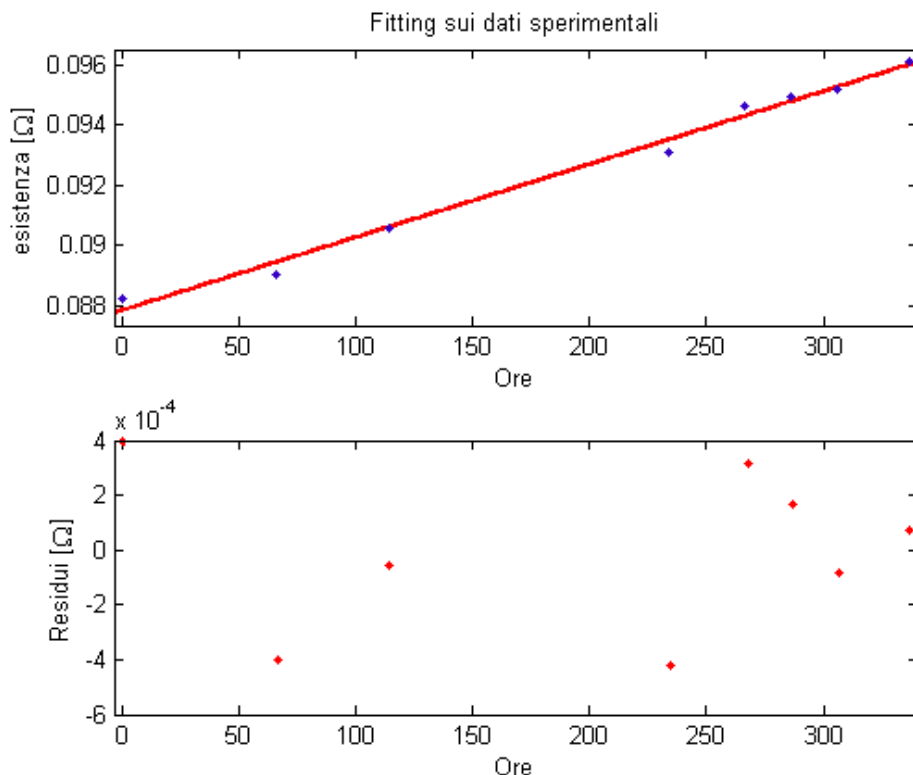


Figura 6.6. Analisi statistica della degradazione complessiva.

Analizzando la fig. 6.6, si osserva come un trend lineare approssimi accuratamente le impedenze sperimentali; in particolare, si pone in evidenza la casualità nella distribuzione dei residui.

Nel paragrafo seguente si ripropone il metodo descritto al par. 6.1 ed adottato nel par. 6.2, per l'analisi della degradazione anodica. Ovvero, validando il modello stazionario sulle curve di polarizzazione, realizzate all'inizio ed al termine della prova di degradazione, si stima la variazione complessiva dei parametri di fitting. Introducendo tali valori all'interno del modello di impedenza, presentato al par. 5.3, si va a confrontare lo spettro simulato con gli spettri misurati durante la prova di degradazione, allo scopo di valutarne la coerenza.

Anche in questo caso, avendo osservato un trend lineare nella variazione degli spettri sperimentali, si ipotizza un andamento lineare fra i parametri adottati per la simulazione dello spettro di impedenza. Tuttavia, avendo ricavato e validato, nel par. 6.2, il trend di degradazione anodica ed ipotizzando che tale andamento si mantenga costante nelle due prove di degradazione (le due campagne sperimentali sono consecutive), si analizza unicamente la variazione dei parametri catodici, calcolando i parametri anodici, tramite la relazione riportata in tab. 6.2.

6.4 Analisi della degradazione complessiva

Si procede, quindi, con l'analisi dei dati rilevati nel corso della prova di degradazione complessiva, descritta al par. 6.3; per la simulazione degli spettri di impedenza, si adotta il modello presentato al par. 5.3. In fig. 5.10 è riprodotto il confronto fra il modello e lo spettro sperimentale, ricavato al termine della prova di degradazione complessiva, dopo 337 ore di funzionamento.

Per approssimare col modello stazionario [23] la curva di polarizzazione misurata prima della prova di degradazione, rappresentata in fig. 6.7, si adotta la seguente strategia.

- Per coerenza con l'analisi anodica, descritta al par. 6.2, si mantengono costanti le densità di corrente di scambio i_* e si esamina la variazione delle pendenze di Tafel [39] [40]; per tale ragione, le grandezze sono riportate in *italico* in tab. 6.5.
- Le pendenze di Tafel anodiche sono calcolate, sfruttando il trend riportato in tab. 6.2 e validato sugli spettri anodici; tali parametri non sono, dunque, sottoposti a fitting numerico sui dati sperimentali e, per questo, sono redatti in *blu* in tab. 6.5.
- Si sottopone a fitting numerico solamente la pendenza di Tafel della reazione catodica; tale parametro è tuttavia sufficiente, per approssimare la curva di polarizzazione, poiché sono variare opportunamente anche le pendenze di Tafel delle reazioni anodiche, sebbene stimate con il trend di tab. 6.2 e non con un fitting numerico.

I risultati del processo descritto sono riportati in tab. 6.5.

Tabella 6.5. Fitting sulla curva di polarizzazione.

	Parametri di fitting
b reazione M [V]	<i>7.56e-2</i>
<i>i*</i> reazione M [A/cm²]	<i>2.43e-3</i>
b reazione X [V]	<i>9.12e-2</i>
<i>i*</i> reazione X [A/cm²]	<i>1.98e-3</i>
b catodo [V]	<i>5.75e-2</i>
<i>i*</i> catodo [A/cm²]	<i>6.27e-8</i>

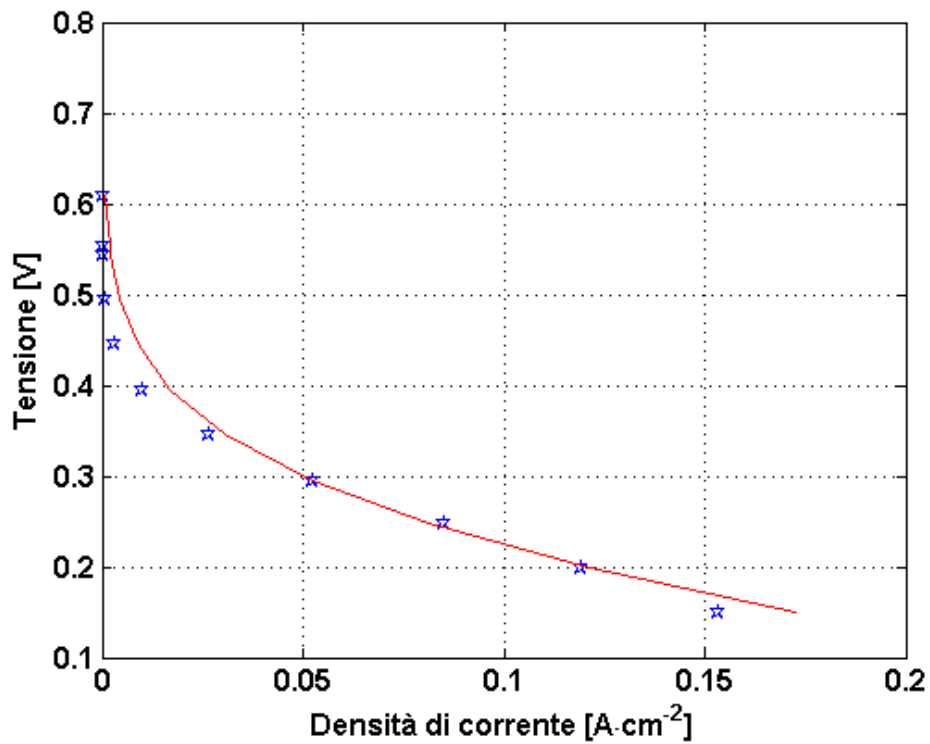


Figura 6.7. Confronto fra la curva di polarizzazione simulata e sperimentale.

In fig. 6.8, si confronta lo spettro sperimentale, misurato all'inizio della prova di degradazione, con quello simulato dal modello definito al par. 5.3, adottando i parametri di fitting sulla curva di polarizzazione riportati in tab. 6.5. I parametri di fitting sullo spettro di impedenza non sono variati rispetto a quelli riportati in tab. 4.10 e 5.6.

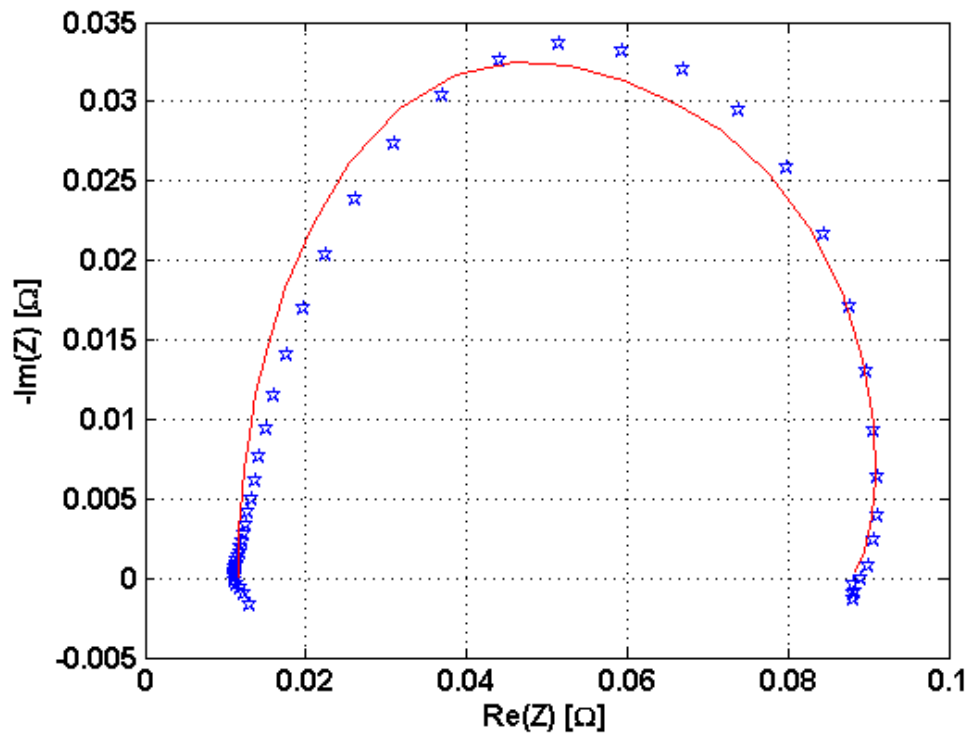


Figura 6.8. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale.

Il modello approssima accuratamente i dati sperimentali.

Procedendo in maniera analoga al par. 6.2, si calcola il trend di degradazione catodica; per completezza espositiva, in tab. 6.6 si riportano anche i trend anodici, nonostante questi siano i medesimi descritti in tab. 6.2. In tab. 6.7 si realizza, invece, un confronto fra le resistenze medie, calcolate col modello.

Tabella 6.6. Trend di degradazione complessiva.

	b [V] a 0 ore	b [V] a 337 ore	Trend [V/ora]	Var. [%/ora]
Reaz. M	7.56e-2	8.97e-2	4.15e-5	0.04
Reaz. X	9.12e-2	1.03e-1	3.58e-5	0.03
Catodo	5.75e-2	5.78e-2	9.20e-7	0.002

Tabella 6.7. Resistenze medie calcolate.

	Res. [Ω] a 0 ore	Res. [Ω] a 337 ore	Var. [%/ora]
R_e	1.16e-2	1.16e-2	0
$R_{ctM,a}$	6.86e-2	8.11e-2	0.04
$Re(Z_{mt,a})$	4.08e-3	4.92e-3	0.04
$R_{ctX,a}$	1.65e-1	1.87e-1	0.03
$R_{cov,a}$	2.01e-1	2.77e-1	0.08
$R_{ct,c}$	3.47e-2	3.49e-2	0.002
$Re(Z_{mt,c})$	1.69e-3	1.70e-3	0.002

Anche nel caso del catodo, all'incremento della pendenza di Tafel, corrisponde una pari variazione percentuale della resistenza dovuta al trasferimento di carica $R_{ct,c}$ e della parte reale dell'impedenza di mass transfer $Re(Z_{mt})$. Analizzando i risultati, riportati nelle tab. 6.6 e 6.7, si osserva una variazione maggiore delle grandezze anodiche, rispetto a quelle catodiche.

Si procede con la validazione dei trend, simulando lo spettro di impedenza col modello definito al par. 5.3. Nelle fig. 6.9 - 6.12 si confronta lo spettro sperimentale, con il risultato prodotto dal modello, introducendovi i valori delle pendenze di Tafel, calcolate col trend riportato in tab. 6.6.

I parametri di fitting sullo spettro di impedenza non sono variati rispetto a quelli riportati in tab. 4.10 e 5.6. In tab. 6.8 si riporta uno schema riassuntivo con le resistenze medie calcolate, relative alle simulazioni presentate nelle fig. 6.9 - 6.12.

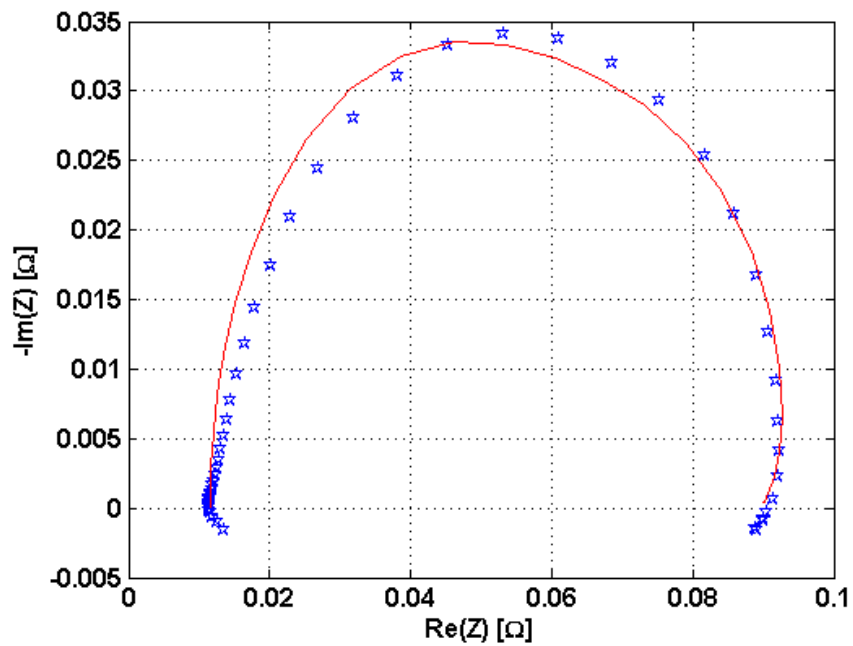


Figura 6.9. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale dopo 66 ore di degradazione.

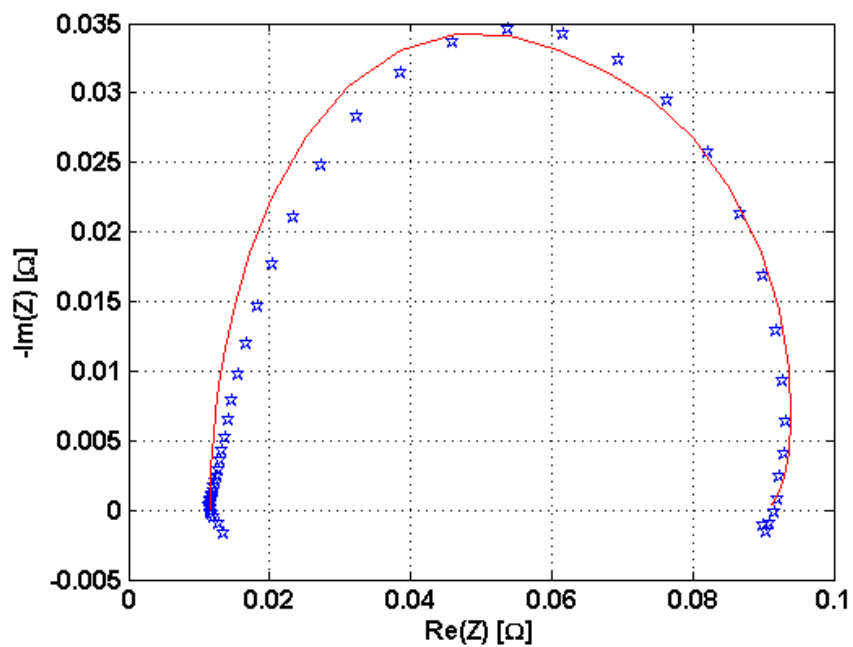


Figura 6.10. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale dopo 114 ore di degradazione.

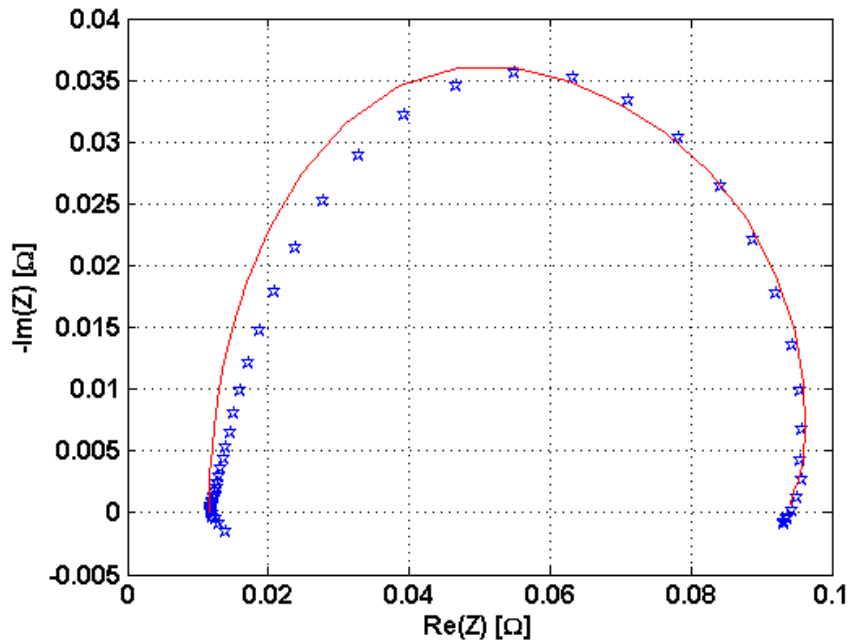


Figura 6.11. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale dopo 234 ore di degradazione.

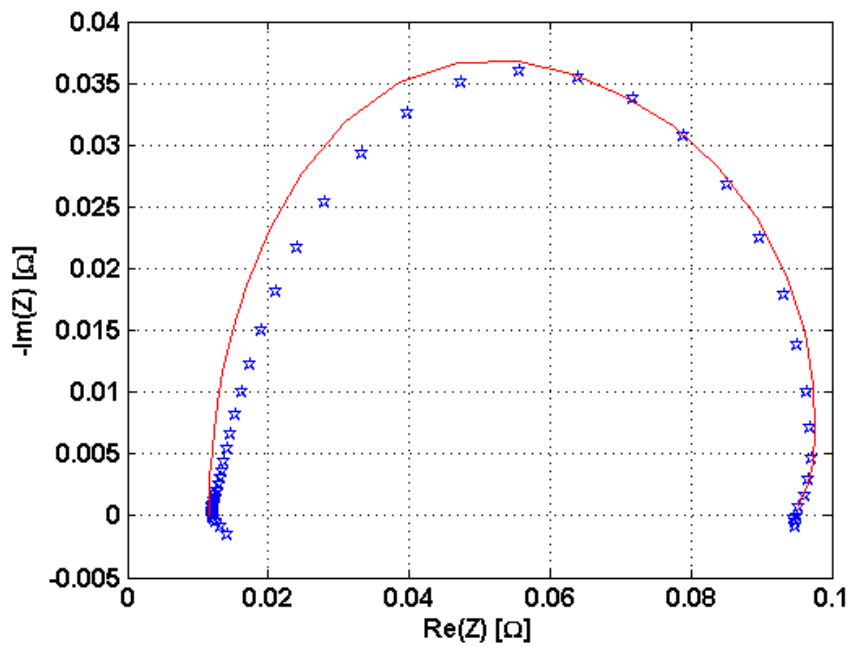


Figura 6.12. Confronto fra lo spettro simulato e lo spettro sperimentale dopo 286 ore di degradazione.

Tabella 6.8. Resistenze medie calcolate.

	Res. [Ω] a 66 ore	Res. [Ω] a 114 ore	Res. [Ω] a 234 ore	Res. [Ω] a 286 ore
R_e	1.16e-2	1.16e-2	1.16e-2	1.16e-2
$R_{ctM,a}$	7.11e-2	7.29e-2	7.74e-2	7.94e-2
$Re(Z_{mt,a})$	4.22e-3	4.33e-3	4.60e-3	4.73e-3
$R_{ctX,a}$	1.70e-1	1.73e-1	1.81e-1	1.84e-1
$R_{cov,a}$	2.16e-1	2.26e-1	2.53e-1	2.65e-1
$R_{ct,c}$	3.48e-2	3.48e-2	3.49e-2	3.49e-2
$Re(Z_{mt,a})$	1.69e-3	1.69e-3	1.70e-3	1.70e-3

Il modello è in grado di approssimare con elevata accuratezza gli spettri sperimentali, misurati durante la prova di degradazione: il trend di variazione dei parametri, riportato in tab. 6.6, risulta, dunque, validato.

6.5 Risultati ottenuti

I risultati presentati nelle tab. 6.6 e 6.7 permettono di trarre conclusioni interessanti in merito alla degradazione in celle a combustibile a metanolo diretto. Tuttavia, prima di procedere con l'interpretazione dei risultati, è opportuno compiere alcune considerazioni, riguardo alle approssimazioni introdotte ed al tipo di informazioni in essi contenute.

- L'ipotesi di linearità è stata validata, con metodi statistici, su un range temporale di 337 ore, per quanto riguarda la degradazione complessiva, e su un intervallo di 191 ore, per quanto concerne la degradazione anodica. Tuttavia, si è ipotizzato che il trend di degradazione anodica, ricavato da una prova di 191 ore, sia rimasto costante anche nelle precedenti 337 ore di funzionamento. Tale approssimazione è considerata accettabile, poiché le due prove sono consecutive e sono state realizzate nella stessa condizione operativa.
- Come si è visto nei par. 6.2 e 6.4, si è deciso di stimare la degradazione, variando unicamente le pendenze di Tafel; tale scelta è stata dettata sia dalla letteratura [39] [40], sia dalla volontà di riprodurre le curve di polarizzazione, impiegando un numero minimo di regressori, in modo da ridurre l'aleatorietà legata ai processi di fitting numerico.

- Il parametro di fitting scelto assume il significato di pendenza di Tafel *apparente*, fisicamente diversa dalla pendenza di Tafel *normale* [41]. La pendenza di Tafel apparente è una grandezza variabile con le prestazioni della DMFC; per tale ragione è adottata per caratterizzare la degradazione, poiché dipendente dall'area attiva di catalizzatore. Un aumento della pendenza di Tafel apparente è, infatti, correlato a fenomeni di Ostwald ripening e di catalyst poisoning [39] [40] [42]. La pendenza di Tafel normale è, invece, una grandezza caratteristica della reazione elettrochimica ed è indipendente dall'area attiva di catalizzatore e, quindi dai fenomeni di degradazione [43].

Analizzando i trend riportati nelle tab. 6.6 e 6.7, si evince una degradazione più accentuata dell'anodo rispetto al catodo, o, più correttamente, una penalizzazione maggiore nelle prestazioni anodiche rispetto a quelle catodiche. Questo risultato trova riscontro in letteratura. In [44] è osservata sperimentalmente una degradazione più severa del catalizzatore anodico rispetto a quello catodico; nel medesimo articolo si attribuisce tale fenomeno alla maggior aggressività del metanolo ed alla presenza, all'anodo, di acidi dovuti al deperimento della membrana. In [45], invece, si correla il deterioramento dell'anodo alla maggior debolezza strutturale del catalizzatore contenente rutenio. La degradazione anodica, riscontrata con la presente analisi, potrebbe giustificare la minor affidabilità delle DMFC rispetto alle celle a combustibile tradizionali a idrogeno [46]; questo risultato deve essere, tuttavia, validato con ulteriori prove sperimentali di degradazione, condotte per range temporali più ampi e per diverse condizioni operative.

Conclusioni

Nella presente trattazione è stato proposto un approccio innovativo per l'interpretazione degli spettri di impedenza, misurati in celle a combustibile a metanolo diretto. Tale metodo consiste nella simulazione dello spettro di impedenza mediante un circuito elettrico equivalente, i cui elementi sono funzione delle grandezze fisiche caratteristiche di una DMFC. I parametri fisici sono ottenuti tramite la validazione di un modello stazionario sulle curve di polarizzazione sperimentali.

Si è preso in considerazione un modello circuitale analitico proposto da M. Orazem, per la simulazione degli spettri di impedenza prodotti da celle a combustibile ad idrogeno. Tale modello è stato opportunamente modificato, in modo da simulare lo spettro di impedenza di una DMFC; in particolare, sono state apportate le seguenti modifiche al modello di partenza:

- la reazione anodica di ossidazione dell'idrogeno è stata sostituita con quella del metanolo, modellizzata mediante una cinetica a due step dipendente dal surface coverage di CO sul platino;
- l'ordine di reazione anodico non è stato considerato unitario;
- è stata tenuta in considerazione la natura bifase dell'anodo;
- è stata realizzata una valutazione locale degli elementi circuitali;
- è stata sviluppata una stima più accurata dell'impedenza dovuta al trasporto di massa.

Gli spettri simulati con tale modello si sono rivelati fisicamente coerenti con i dati sperimentali e quindi il modello può essere adottato come strumento diagnostico durante le prove di degradazione.

I risultati più importanti, cui si è giunti con il presente lavoro, sono di seguito riportati.

- Il loop induttivo a bassa frequenza è dovuto a un fenomeno anodico e non è osservabile nello spettro catodico.
- Il loop induttivo a bassa frequenza non dipende dal cross-over di metanolo ma è causato dalla variazione del grado di copertura del platino ad opera dell'intermedio di reazione anodica CO.
- L'introduzione di una cinetica anodica a due step, dipendente dal surface coverage del CO sul platino, non modifica i risultati ottenibili con il modello stazionario (curva di polarizzazione), ma tuttavia permette di modellizzare il loop a bassa frequenza negli spettri di impedenza.
- A frequenza nulla, l'impedenza complessiva è dovuta per il 12% all'elettrolita, per il 50% all'anodo e per il 38% al catodo.

- In entrambi gli elettrodi, per il punto di funzionamento considerato, l'impedenza legata al trasporto di massa è circa pari al 5-6% della relativa resistenza per il trasferimento di carica.
- È stata riscontrata una degradazione più accentuata all'anodo (0.04%/ora) rispetto che al catodo (0.002%/ora). Tale risultato deve essere, tuttavia, validato con ulteriori prove sperimentali di degradazione, condotte per range temporali più ampi e per diverse condizioni operative.

Bibliografia

- [1] J. E. Brady, J. R. Holum, Fundamentals of Chemistry, *John Wiley & Sons*, New York, 1984.
- [2] J. M. Nail, G. Anderson, G. Ceasar, C. J. Hansen, The Evolution of the PEM Stationary Fuel Cell in the U.S. Innovation System, *OECD International Conference on Innovation in Energy Technologies*, Washington DC, 2003.
- [3] A.S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, DMFCs: from fundamental aspects to technology development, *Fuel Cells*, 2001.
- [4] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, WILEY-VCH, *Verlag GmbH & KGaA*, Weinheim, 2005.
- [5] G. Dotelli, L'industria delle celle a combustibile, *Conferenza conclusiva progetto AMATES*, Milano, 2011.
- [6] G. Hoogers, Fuel Cell Technology Handbook, *CRC Press*, 2002.
- [7] J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, *John Wiley & Sons*, New York, 2003.
- [8] Z. Wang et al., Catalyst failure analysis of a direct methanol fuel cell membrane electrode assembly, *Journal of Power Sources*, 2008.
- [9] V. Virkar, Y. Zhou, Mechanism of Catalyst Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 2007
- [10] R. M. Darling, J. P. Meyers, Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs, *Journal of The Electrochemical Society*, 2003.
- [11] D. Gerteisen, Transient and steady-state analysis of catalyst poisoning and mixed potential formation in direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2010.
- [12] A. A. Shah, T. R. Ralph, F. C. Walsh, Modeling and Simulation of the Degradation of Perfluorinated Ion-Exchange Membranes in PEM Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 2009.
- [13] C. Y. Du, T. S. Zhao, C. Xu, Simultaneous oxygen-reduction and methanol-oxidation reactions at the cathode of a DMFC: A

- model-based electrochemical impedance spectroscopy study, *Journal of Power Sources*, 2007.
- [14] W. Sugimoto et al., Kinetics of CH₃OH Oxidation on PtRu/C Studied by Impedance and CO Stripping Voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005.
- [15] J. Kim et al., Impedance Analysis on Transient Behavior of DMFC Anodes during Preconditioning Process, *Journal of The Electrochemical Society*, 2005.
- [16] Y. Wang et al., A Semi-Empirical Method for Electrically Modeling of Fuel Cell: Executed on a Direct methanol Fuel Cell, *ECS Transactions*, 2008.
- [17] J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems, *John Wiley and Sons*, New York, 1987.
- [18] C. Lai et al., On the electrochemical impedance spectroscopy of direct methanol fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007.
- [19] S. K. Roy, M. E. Orazem, B. Tribollet, Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 2007.
- [20] N. Hsu et al., Impedance studies and modeling of direct methanol fuel cell anode with interface and porous structure perspectives, *Journal of Power Sources*, 2006.
- [21] M. K. Jeon et al, Improved Performance of Direct Methanol Fuel Cells by Anodic Treatment, *Electrochemical an Solid-State Letters*, 2006.
- [22] A. Franco, Un modèle physique multiéchelle de la dynamique électrochimique dans une pile à combustible à électrolyte polymère, *Ph. D. Thesis, Université Claude Bernard, Lione*, 2005.
- [23] A. Casalegno, R. Marchesi, D. Parenti, Two-Phase 1D+1D Model of a DMFC: Development and Validation on Extensive Operating Conditions Range, *WILEY-VCH, Verlag GmbH & C KGaA, Weinheim*, 2008.
- [24] J. Deseure, Coupling RTD and EIS modelling to characterize operating non-uniformities on PEM cathodes, *Journal of Power Sources*, 2008.

- [25] C. Amatore et al., The real meaning of Nernst's steady diffusion layer concept under non-forced hydrodynamic conditions. A simple model based on Levich's seminal view of convection, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001.
- [26] P. Piela, R. Fields, P.Zelenay, Electrochemical Impedance Spectroscopy for Direct Methanol Fuel Cell Diagnostics, *Journal of the Electrochemical Society*, 2006.
- [27] C.Y. Du, T.S. Zhao, W.W. Yang, Effect of methanol crossover on the cathode behavior of a DMFC: A half-cell investigation, *Electrochimica Acta*, 2005.
- [28] A. Casalegno, R. Marchesi, DMFC performance and methanol cross-over: Experimental analysis and model validation, *Journal of Power Sources*, 2008.
- [29] A. Casalegno, R. Marchesi, DMGC anode polarization: Experimental analysis and model validation, *Journal of Power Sources*, 2008.
- [30] J. T. Mueller, P. M. Urban, Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*, 1998.
- [31] J. T. Mueller, P. M. Urban, W. F. Hölderich, Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes, *Journal of Power Sources*, 1999.
- [32] A. Kulikovsky, Analytical Modelling of Fuel Cells, *Elsevier*, Amsterdam, 2010.
- [33] T. Iwasita, Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, 2002.
- [34] E Vilar, R.A. Dougal, Study of pulsed-current loading of DMFC using a new time-domain model based on bifunctional methanol oxidation kinetics, *Journal of Power Sources*, 2007.
- [35] M. E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, *John Wiley & Sons*, Hoboken (New Jersey), 2008.
- [36] A. K. Meland et al., Rate limiting proton hydration in the anode of the polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Membrane Science*, 2006.
- [37] S. Devan et al., Analytical Solution for the Impedance of a Porous Electrode, *Journal of the Electrochemical Society*, 2004.

- [38] V. Freger, Diffusion impedance and equivalent circuit of a multilayer film, *Electrochemistry Communications*, 2005.
- [39] Wu Bi, PEM Fuel Cell Catalyst Degradation Mechanism and Mathematical Modeling, *Ph. D. Thesis, Georgia Institute of Technology*, 2008.
- [40] T.C. Jao et al., Degradation on a PTFE/Nafion membrane electrode assembly with accelerating degradation technique, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010.
- [41] Q. Guo, R. White, A Steady State Impedance Model for a PEMFC cathode, *Journal of the Electrochemical Society*, 2004.
- [42] S. G. Rinaldo et al., Physical Theory of Platinum Nanoparticle Dissolution in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *American Chemical Society*, 2010.
- [43] A.A. Kulikovsky et al., Analytical and Numerical Analysis of PEM Fuel Cell Performance Curves, *Journal of The Electrochemical Society*, 2005.
- [44] Liu et al., Studies on performance degradation of a direct methanol fuel cell (DMFC) in life test, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004.
- [45] L. Gancs, V. S. Murthi, T. Arruda, S. Mukerjee, Anodic Dissolution of Ru and its Effect on the Electrocatalysis of ORR in a DMFC, *58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Banff, Canada, 2007.
- [46] Knights et al., Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC, *Journal of Power Sources*, 2004.

