

**POLITECNICO DI MILANO**

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in  
Ingegneria Energetica

Dipartimento di Energia



Caratterizzazione sperimentale della degradazione temporanea e  
permanente nelle celle a combustibile a metanolo diretto

Relatore: Prof. Andrea CASALEGNO  
Co-relatore: Ing. Fausto BRESCIANI

Tesi di Laurea di:

Claudio Rabissi - Matr. 771279  
Giuseppe Fares - Matr. 784188

Anno Accademico 2012 - 2013



# Indice generale

<b>Sommario .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>II</b>
<b>Introduzione.....</b>	<b>1</b>
<b>Capitolo 1 - Lo stato dell'arte nelle DMFC.....</b>	<b>3</b>
1.1 Introduzione alle <i>DMFC</i> .....	5
1.2 Perdite di potenziale .....	7
1.2.1 Sovrapotenziale .....	7
1.2.2 <i>Crossover</i> di metanolo.....	9
1.2.3 Gestione dell'acqua .....	9
1.3 Vita utile e degradazione .....	10
1.3.1 Degradazione temporanea .....	12
1.3.2 Degradazione permanente .....	13
1.4 Il progetto europeo <i>PREMIUM-ACT</i> .....	15
1.5 Obiettivi del lavoro.....	17
<b>Capitolo 2 Metodologia sperimentale.....</b>	<b>19</b>
2.1 Struttura e componenti delle <i>DMFC</i> .....	21
2.1.1 Membrana polimerica elettrolitica .....	21
2.1.2 Elettrodi catalitici .....	22
2.1.3 <i>Gas Diffusion Layer</i> .....	23
2.1.4 Guarnizioni .....	24
2.1.5 Distributori e collettori di carica .....	24
2.1.6 Piastre .....	25
2.2 Impianti sperimentali.....	25
2.2.1 Configurazione <i>overall</i> .....	26
2.2.2 Configurazione anodica.....	27
2.3 Acquisizione ed interpretazione dati .....	29
2.3.1 Procedure di conduzione delle <i>DMFC</i> .....	29
2.3.2 Prove di degradazione .....	32
2.3.3 Acquisizione dei dati .....	33
2.3.4 Analisi dati mediante retta di regressione .....	34
2.3.5 Modello interpolante biesponenziale.....	35
2.3.6 Calcolo del recupero medio nel ciclo di <i>refresh</i> .....	36
2.4 Misure di diagnostica disponibili .....	37
2.4.1 Curva di polarizzazione.....	37
2.4.2 Spettroscopia di impedenza.....	38
2.4.3 Voltammetria ciclica .....	40

2.5 Diagnostica introdotta .....	42
2.5.1 Gas Cromatografia dei reflui .....	43
2.5.2 <i>Methanol Stripping</i> .....	44
2.5.3 <i>Linear Sweep Voltammetry</i> .....	45
<b>Capitolo 3 Degradazione temporanea .....</b>	<b>47</b>
3.1 Analisi preliminare sulla degradazione temporanea .....	49
3.1.1 Configurazione <i>overall</i> .....	49
3.1.2 Configurazione anodica .....	51
3.2 Studio dei contributi e dei meccanismi di recupero .....	55
3.2.1 Accumuli di anidride carbonica nell'elettrodo e <i>GDL</i> anodico ....	55
3.2.2 Deidratazione della membrana .....	66
3.2.3 Influenza dell'idrogeno .....	69
3.2.4 <i>Flooding</i> .....	73
3.2.5 PtO/PtOH .....	73
3.3 <i>Innovative strategies</i> .....	76
3.3.1 <i>Long refresh 1M/2M</i> .....	77
3.3.2 <i>Refresh 300s</i> .....	80
3.3.3 <i>Full refresh</i> .....	82
3.4 Conclusioni sulla degradazione temporanea .....	86
<b>Capitolo 4 - Degradazione permanente.....</b>	<b>89</b>
4.1 Introduzione .....	91
4.2 Prestazioni globali della cella .....	92
4.2.1 Prestazioni <i>overall</i> .....	92
4.2.2 Prestazioni anodiche .....	95
4.3 Membrana polimerica .....	100
4.3.1 Permeabilità .....	101
4.3.2 Resistenza al trasporto protonico .....	103
4.3.3 Resistenza al trasporto di elettroni .....	107
4.4 Elettrodi catalitici .....	111
4.4.1 Elettrodo catodico .....	111
4.4.2 Elettrodo anodico .....	113
4.5 <i>GDL</i> .....	116
4.6 <i>Long time test</i> di riferimento .....	118
4.7 Conclusioni sulla degradazione permanente .....	126
<b>Capitolo 5 - Sviluppo di procedure di degradazione accelerata .....</b>	<b>129</b>
5.1 Introduzione .....	131
5.2 Cicli di carico .....	131
5.2.1 Cicli di carico <i>overall</i> .....	132
5.2.2 Cicli di carico anodici .....	135
5.3 Cicli <i>OCV</i> .....	139

<b>Conclusioni.....</b>	<b>147</b>
<b>Appendice.....</b>	<b>I</b>
A1 Componenti dell'impianto e strumenti di misura.....	I
A1.1 Gas cromatografo .....	I
A1.2 Potenziostato/Galvanostato .....	I
A1.3 Pompe peristaltiche .....	II
A1.4 Flussimetri .....	III
A1.5 Carico elettronico/Alimentatore .....	IV
A1.6 Milliohmometro .....	V
A1.7 Trasduttori di pressione .....	V
A1.8 Termocoppie.....	V
A1.9 Controllori di temperatura .....	VI
A1.10 Sensore di umidità .....	VI
A1.11 Sensore di biossido di carbonio.....	VII
A1.12 Saturatore.....	VII
A1.13 Tubi e collegamenti .....	VII
A2 Tecniche di diagnostica non impiegate .....	VIII
A2.1 Spettroscopia di impedenza in <i>OCV</i> .....	VIII
A2.2 <i>LSV</i> a metanolo.....	IX
A3 Metodologie numeriche.....	X
A3.1 Interpolazione dei dati mediante retta di regressione .....	X
A3.2 Modello interpolante biesponenziale.....	XI
A3 Bilanci di massa per carbonio ed acqua .....	XII
A4 Prove di degradazione eseguite .....	XVII
A4.1 Test <i>overall</i> .....	XVII
A4.2 Test anodici .....	XX
<b>Elenco degli acronimi.....</b>	<b>XXIV</b>

## Indice delle figure

Figura 1.1 - Schema operativo di una <i>DMFC</i> .....	5
Figura 1.2 - Curva di polarizzazione di una <i>DMFC</i> .....	8
Figura 1.3 - Esempio di degradazione temporanea e permanente .....	11
Figura 1.4 - Ossidazione del metanolo su Pt-Ru supportato su carbonio .....	14
Figura 2.1 - Componenti interni di una <i>DMFC</i> .....	21
Figura 2.2 - Schema della configurazione <i>overall</i> .....	26
Figura 2.3 - Schema della configurazione anodica .....	28
Figura 2.4 - Esempio di ciclo di <i>refresh IRD</i> .....	31
Figura 2.5 - Esempio di interpolazione biesponenziale .....	36
Figura 2.6 - Esempio di <i>EIS</i> (@0.1 A/cm <sup>2</sup> ) .....	40
Figura 2.7 - Esempio di <i>CV</i> catodica .....	42
Figura 3.1 - Indagine preliminare di degradazione anodica .....	51
Figura 3.2 - <i>EIS</i> anodiche nel test [ <i>REF60s-A</i> ], rif. Figura 3.1 .....	52
Figura 3.3 - <i>EIS</i> anodiche nei test [ <i>REF300s-A</i> ] e [ <i>CONTIM-A</i> ], rif. Figura 3.1 .....	53
Figura 3.4 - Analisi gas cromatografica del refluo catodico, test [ <i>CONTIM</i> ] ..	56
Figura 3.5 - Andamento del trasporto d'acqua nel <i>GDL</i> in funzione del $\Delta P$ .....	58
Figura 3.6 - Test [ <i>1%-A</i> ] e dettaglio dell'instabilità .....	59
Figura 3.7 - Test anodici [ <i>CONTIM-A</i> ] e [ <i>CONT2M-A</i> ] .....	61
Figura 3.8 - Analisi gas cromatografica refluo catodico, test [ <i>CONT2M</i> ] .....	62
Figura 3.9 - <i>EIS</i> in diagnostica 1M e nel test [ <i>CONT2M</i> ] .....	63
Figura 3.10 - Confronto test anodici [ <i>REF60s-A</i> ] e [ <i>CONTIM-A</i> ] .....	64
Figura 3.11 - Test [ <i>REF60sAIR</i> ] .....	66
Figura 3.12 - <i>EIS</i> nel test [ <i>REF60sAIR</i> ] .....	67
Figura 3.13 - Intercetta delle <i>EIS</i> nel test [ <i>REF60sAIR</i> ] .....	68
Figura 3.14 - H <sub>2</sub> nel refluo anodico in configurazione <i>overall</i> .....	70
Figura 3.15 - H <sub>2</sub> nel refluo anodico in configurazione anodica .....	71
Figura 3.16 - <i>EIS</i> anodiche con alimentazione catodica ad H <sub>2</sub> o N <sub>2</sub> .....	72
Figura 3.17 - Confronto test [ <i>CONTIM</i> ], [ <i>OCV60s</i> ] e [ <i>REF60s</i> ] .....	75
Figura 3.18 - Confronto test [ <i>LR1M</i> ] e [ <i>REF60s</i> ] <i>overall</i> e anodici .....	77
Figura 3.19 - Confronto test [ <i>LR2M</i> ] e [ <i>REF60s</i> ] <i>overall</i> e anodici .....	79
Figura 3.20 - Confronto test [ <i>REF300s</i> ] e [ <i>REF60s</i> ] <i>overall</i> e anodici .....	81
Figura 3.21 - Aumento prestazioni dopo condizionamento <i>IRD</i> e <i>full refresh</i> ..	83
Figura 3.22 - Diminuzione prestazioni dopo condizionamento con <i>full refresh</i> ..	84
Figura 3.23 - Confronto condizionamento <i>IRD</i> e <i>full refresh</i> .....	85
Figura 4.1 - Cella <i>EU10</i> - Curve di polarizzazione .....	93
Figura 4.2 - Cella <i>EU10</i> - Confronto tra polarizzazioni <i>overall</i> e anodiche .....	94
Figura 4.3 - Cella <i>EU9</i> - Curve di polarizzazione anodica .....	96

Figura 4.4 - Cella <i>EU11</i> - Curve di polarizzazione anodica .....	97
Figura 4.5 - Cella <i>EU9</i> - Polarizzazioni anodiche a flussi standard ed invertiti .....	99
Figura 4.6 - Cella <i>EU10</i> - <i>Crossover</i> di metanolo in polarizzazione .....	102
Figura 4.7 - Cella <i>EU10</i> - <i>Crossover</i> di metanolo (@0.25 A/cm <sup>2</sup> ) nel tempo .....	103
Figura 4.8 - Cella <i>EU10</i> - <i>EIS</i> in polarizzazione ed intercetta (@0.25 A/cm <sup>2</sup> ) .....	104
Figura 4.9 - Cella <i>EU10</i> - Tensione, resistenza ohmica e <i>crossover</i> nel tempo .....	106
Figura 4.10 - Cella <i>EU10</i> - <i>LSV</i> in idrogeno .....	107
Figura 4.11 - Celle <i>EU10</i> , <i>EU12</i> , <i>EU13</i> - Confronto <i>LSV</i> in idrogeno .....	108
Figura 4.12 - Cella <i>EU10</i> - <i>CV</i> nelle diagnostiche .....	112
Figura 4.13 - Cella <i>EU10</i> - Tensione ed <i>ECSA</i> nel tempo .....	113
Figura 4.14 - Cella <i>EU11</i> - Test del <i>methanol stripping</i> e dettaglio .....	115
Figura 4.15 - Cella <i>EU10</i> - Flusso di acqua nel refluo catodico in polarizzazione .....	117
Figura 4.17 - Cella <i>EU14</i> - Polarizzazioni durante <i>LTT</i> .....	119
Figura 4.16 - Cella <i>EU14</i> - <i>Long Time Test</i> .....	119
Figura 4.18 - Cella <i>EU14</i> - <i>CV</i> durante <i>LTT</i> .....	121
Figura 4.19 - Cella <i>EU14</i> - Tensione ed <i>ECSA</i> nel tempo .....	122
Figura 4.20 - Cella <i>EU14</i> - <i>Methanol stripping</i> durante <i>LTT</i> .....	123
Figura 4.21 - Cella <i>EU14</i> - <i>Crossover</i> in polarizzazione durante <i>LTT</i> .....	124
Figura 4.22 - Cella <i>EU14</i> - <i>LTT</i> - <i>Crossover</i> di metanolo ed H <sub>2</sub> , resistenza ohmica ed elettrica nel tempo .....	125
Figura 5.1 - Test [ <i>LC30s</i> ] e [ <i>LC300s</i> ] .....	133
Figura 5.2 - Polarizzazioni nei test [ <i>LC30s</i> ] e [ <i>LC300s</i> ] .....	134
Figura 5.3 - <i>EIS</i> nei test [ <i>LC30s</i> ] e [ <i>LC300s</i> ] .....	135
Figura 5.4 - Test anodici [ <i>LC30s-A</i> ] e [ <i>LC300s-A</i> ] .....	136
Figura 5.5 - Polarizzazioni anodiche nei test [ <i>LC30s-A</i> ] e [ <i>LC300s-A</i> ] .....	137
Figura 5.6 - <i>Methanol strip</i> nei test anodici [ <i>LC30s-A</i> ] e [ <i>LC300s-A</i> ] e dettaglio .....	138
Figura 5.7 - Cella <i>EU15</i> - Ciclo completo di 80 minuti del test [ <i>AST-OCV</i> ] .....	140
Figura 5.8 - Cella <i>EU15</i> - Test [ <i>AST-OCV</i> ] .....	141
Figura 5.9 - Cella <i>EU15</i> - Polarizzazioni durante [ <i>AST-OCV</i> ] .....	142
Figura 5.11 - Cella <i>EU15</i> - Tensione e <i>ECSA</i> nel tempo .....	144
Figura 5.10 - Cella <i>EU15</i> - <i>CV</i> durante [ <i>AST-OCV</i> ] .....	144
Figura 5.12 - Cella <i>EU15</i> - <i>Methanol stripping</i> durante [ <i>AST-OCV</i> ] .....	145

## Indice delle tabelle

Tabella 2.1 - Metodi di misura con Gas Cromatografo .....	44
Tabella 3.1 - Degradazione e recupero nei test [ <i>CONTIM</i> ] e [ <i>CONT2M</i> ] <i>overall</i> e anodici .....	62
Tabella 3.2 - Recupero e degradazione nei test anodici [ <i>REF60s-A</i> ] e [ <i>CONTIM-A</i> ].....	65
Tabella 3.3 - Variazione di resistenza e di tensione, rif. Figura 3.13 .....	68
Tabella 3.4 - Degradazione e recupero nei test [ <i>OCV60s</i> ] e [ <i>REF60s</i> ].....	75
Tabella 3.5 - Degradazione e recupero nei test [ <i>REF60s</i> ] e [ <i>LR1M</i> ] <i>overall</i> e anodici .....	78
Tabella 3.6 - Degradazione e recupero nei test [ <i>REF60s</i> ], [ <i>LR1M</i> ] e [ <i>LR2M</i> ] <i>overall</i> e anodici .....	80
Tabella 3.7 - Degradazione e recupero nei test [ <i>REF60s</i> ] e [ <i>REF300s</i> ] <i>overall</i> e anodici .....	82
Tabella 4.1 - Cella <i>EU10</i> - Degradazione permanente .....	93
Tabella 4.2 - Cella <i>EU10</i> - Confronto degradazione <i>overall</i> e anodica.....	95
Tabella 4.3 - Cella <i>EU9</i> - Degradazione permanente anodica.....	96
Tabella 4.4 - Cella <i>EU11</i> - Degradazione permanente anodica.....	98
Tabella 4.5 - Cella <i>EU10</i> - <i>Crossover</i> di metanolo (@0.25 A/cm <sup>2</sup> ).....	102
Tabella 4.6 - Cella <i>EU10</i> - Resistenza ohmica della membrana (@0.25 A/cm <sup>2</sup> ) .....	105
Tabella 4.7 - Degradazione permanente membrana e totale.....	106
Tabella 4.8 - Cella <i>EU10</i> - <i>Crossover</i> di H <sub>2</sub> e resistenza elettrica.....	109
Tabella 4.9 - Cella <i>EU12</i> - <i>Crossover</i> di H <sub>2</sub> e resistenza elettrica.....	110
Tabella 4.10 - Celle <i>EU10</i> , <i>EU12</i> , <i>EU13</i> - <i>LSV</i> a inizio vita.....	110
Tabella 4.11 - Cella <i>EU10</i> - <i>ECSA</i> del catalizzatore catodico.....	112
Tabella 4.12 - Cella <i>EU14</i> - Degradazione temporanea e permanente durante <i>LTT</i> .....	120
Tabella 4.13 - Cella <i>EU14</i> - Decremento <i>ECSA</i> durante <i>LTT</i> .....	122
Tabella 4.14 - Cella <i>EU14</i> - Degradazione membrana polimerica durante <i>LTT</i> .....	124
Tabella 5.1 - Cella <i>EU15</i> - Degradazione permanente [ <i>AST-OCV</i> ] .....	143

## Sommario

L'elevata degradazione delle prestazioni nelle celle a combustibile a metanolo diretto (*DMFC*) è una delle maggiori problematiche di questa tecnologia.

I lavori presenti nella letteratura scientifica mostrano come la degradazione sia costituita di una componente temporanea, che può essere recuperata tramite interruzione del funzionamento o apposite procedure, e di una permanente. Gli studi disponibili non distinguono generalmente con esattezza i due contributi, andando a concentrarsi inoltre singolarmente sui diversi meccanismi di degradazione; ciò determina frammentazione dell'argomento e mancanza di organicità. L'obiettivo del lavoro è lo svolgimento di un'indagine sperimentale sistematica sulla degradazione temporanea e permanente delle *DMFC* attraverso la messa a punto di strumenti di diagnostica e la separazione della componente anodica; lo sviluppo di strategie innovative di funzionamento ha permesso di minimizzare la degradazione temporanea al fine di individuare la componente permanente.

La degradazione temporanea è dovuta principalmente alla formazione di ossidi sul catalizzatore catodico e alla riduzione della concentrazione di combustibile all'elettrodo anodico dovuta ad accumuli di  $\text{CO}_2$ . La degradazione permanente, pare essere invece causata principalmente da cambiamenti nella struttura del catalizzatore catodico. Sono state inoltre progettate e testate procedure di degradazione accelerata preliminari rappresentative del reale funzionamento, sulla base di quanto emerso nel corso del lavoro.

**Parole chiave:** *DMFC, fuel cell, degradazione, AST*

# Abstract

Performance degradation is one of the most important issues of *Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)*.

The investigations of *DMFC* degradation found in literature show that degradation has both permanent and temporary contributions; the latter can be recovered after an operation interruption or ad-hoc developed procedures. Such works generally do not distinguish the two contributions and they mainly focus on single degradation mechanisms characterization; this determines a fragmentation and a lack of homogeneity on the subject. The aim of this work is to perform a systematic experimental analysis on *DMFC* temporary and permanent degradation through the setup of diagnostic tools and the separation of anode contribution; innovative operating strategies development allows to minimize temporary degradation in order to identify the permanent contribution.

Temporary degradation is mainly due to the cathode electrode oxide formation and to the reduction of methanol and water concentration in the anode electrode due to CO<sub>2</sub> accumulation. Permanent degradation is mainly due to structural changes of cathode catalyst. Furthermore preliminary accelerated stress tests, representative of *DMFC* real operation, has been designed and tested.

**Keywords:** *DMFC, fuel cell, degradation, AST*

# Introduzione

Negli ultimi decenni, la ricerca scientifica in campo energetico ha concentrato la propria attenzione sullo sviluppo di sistemi di produzione di potenza a basse emissioni inquinanti che sfruttassero principalmente risorse rinnovabili. Tra queste tecnologie, le celle a combustibile a metanolo diretto vantano il pregio, rispetto alle tradizionali celle ad elettrolita polimerico (*PEFC*) ad idrogeno, di impiegare un combustibile liquido, e perciò facilmente stoccabile e con una elevata densità energetica. Questo le rende particolarmente interessanti per impieghi di tipo portatile. Purtroppo il loro sviluppo e la loro commercializzazione su larga scala sono ancora fortemente ostacolati dalla limitata efficienza, dagli elevati costi dei materiali e da un'eccessiva degradazione delle prestazioni con l'utilizzo.

L'obiettivo di raggiungere un incremento dell'affidabilità e della vita utile delle *DMFC*, necessita un approfondimento dei meccanismi che determinano la degradazione e dei fattori che la incrementano. La complessità e la molteplicità dei fenomeni coinvolti nella degradazione delle *DMFC* ne complicano la comprensione e determinano ad oggi la necessità di ulteriori studi. Le numerose indagini presenti in letteratura approfondiscono i contributi attualmente noti separatamente, penalizzando in termini di organicità un ambito che è di fatto la stretta interazione di fenomeni di differente natura. La mancata sistematicità nel distinguere la degradazione temporanea, ovvero reversibile, dalla permanente, priva di completezza numerose indagini.

L'obiettivo del presente lavoro è lo svolgimento di una indagine sistematica sui differenti meccanismi che comportano la perdita di prestazione, sia di tipo temporanea che permanente, al fine di stimarne l'entità e le eventuali interazioni. Nell'ambito del presente lavoro si procederà alla messa a punto di tecniche di misura per la diagnostica non disponibili precedentemente in laboratorio, come ad esempio la gas cromatografia dei reflui, e allo sviluppo di strategie di conduzione che minimizzino la degradazione temporanea al fine di separarla al meglio dalla degradazione permanente.

Questo lavoro di laurea si colloca nell'ambito del progetto di ricerca europeo *PREMIUM ACT (Predictive Modelling for Innovative Unit Management and Accelerated Testing Procedures of PEFC)*; tramite l'utilizzo di due impianti sperimentali presenti nel laboratorio *MRT Fuel Cell*, presso il *Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano*, sono stati caratterizzati i meccanismi di degradazione delle *DMFC*. Quanto emerso ed appreso è poi utilizzato per lo sviluppo di prove di degradazione accelerata *AST (Accelerated Stress Test)* che consentano di simulare il reale funzionamento in un limitato numero di ore di test.

Il lavoro è articolato su 5 capitoli, i cui contenuti sono ripartiti nel seguente modo:

- Capitolo 1 - Lo stato dell'arte nelle DMFC  
Si presenta qui lo stato dell'arte e delle conoscenze nell'ambito della degradazione delle *DMFC*. Si approfondisce pertanto la problematica trattata e quanto in letteratura sia noto in merito.
- Capitolo 2 - Metodologia sperimentale  
La metodologia sperimentale impiegata è qui esposta, descrivendo impianti sperimentali, metodi di analisi dati e strumenti di diagnostica già presenti oppure messi a punto nell'ambito del presente lavoro.
- Capitolo 3 - Degradazione temporanea  
In questa sezione si descrive lo studio sperimentale dei meccanismi che causano la degradazione temporanea, al fine di individuare strategie per minimizzarla.
- Capitolo 4 - Degradazione permanente  
La degradazione permanente viene sistematicamente studiata, approfondendo quali componenti delle celle a combustibile ne siano principalmente affetti.
- Capitolo 5 - Sviluppo di procedure di degradazione accelerata  
L'ultima sezione dell'elaborato viene dedicata allo sviluppo di preliminari procedure di degradazione accelerata rappresentative della degradazione che occorre nel reale funzionamento della cella a combustibile.

# Capitolo 1

## Lo stato dell'arte nelle *DMFC*

In questa prima sezione dell'elaborato si fornisce una panoramica sull'ambito di interesse del lavoro e sul suo stato di sviluppo.

Verranno inizialmente descritti i principi di funzionamento e la struttura di una cella a combustibile a metanolo diretto, unitamente a vantaggi e difetti della tecnologia. Di questi ultimi viene approfondito, rappresentando l'oggetto del presente studio, la degradazione delle prestazioni durante il funzionamento; sarà quindi presentato lo stato attuale di conoscenza dei fenomeni che causano la degradazione e delle tecniche per limitarla.

Il presente lavoro è svolto nell'ambito del progetto europeo di ricerca denominato *PREMIUM-ACT*; per questo motivo esso sarà presentato, evidenziandone gli obiettivi e l'avanzamento.

Al termine del capitolo sarà quindi completa la visione dell'ambito scientifico del lavoro, delle problematiche oggetto dello stesso e degli obiettivi preposti.



## 1.1 Introduzione alle *DMFC*

Una cella a combustibile è un dispositivo elettrochimico in grado di produrre energia elettrica direttamente attraverso l'ossidazione di un combustibile, senza l'impiego di cicli termodinamici e perciò senza sottostare ai limiti imposti dal rendimento di Carnot. Ai due poli della cella, anodo e catodo, vengono alimentati rispettivamente le correnti di combustibile e ossidante. Le reazioni che avvengono danno origine a una differenza di potenziale, sfruttabile forzando il passaggio degli elettroni da anodo a catodo attraverso un circuito esterno, ad ottenere una corrente continua. Tra i due elettrodi viene quindi interposta una membrana elettrolitica che li isoli elettricamente, ma che al contempo permetta il selettivo passaggio dei protoni.

Le *fuel cell* sono solitamente categorizzate in base al tipo di elettrolita impiegato; le *DMFC* (*Direct Methanol Fuel Cell*), sono una particolare tipologia di celle ad elettrolita polimerico (*PEM*, *Polymer Electrolyte Membrane*), di cui fanno parte le più consolidate celle a bassa temperatura alimentate a idrogeno. Lo schema concettuale di una cella a combustibile polimerica a metanolo diretto è riportato in Figura 1.1.

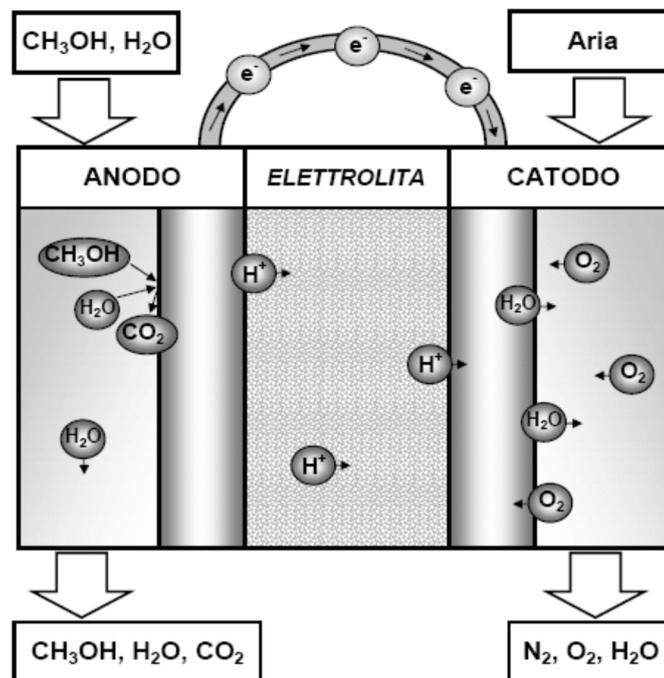
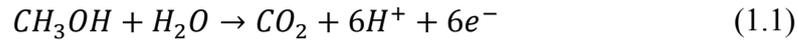


Figura 1.1 - Schema operativo di una *DMFC*

Come schematizzato in figura, il combustibile alimentato all'anodo è una miscela acqua metanolo a bassa concentrazione (0.5 M - 2 M), che viene ossidato per produrre biossido di carbonio, protoni ed elettroni. Il processo è una successione di atti chimici elementari, che vede la formazione e reazione di diversi composti intermedi, la cui stechiometria globale risulta essere scrivibile come:

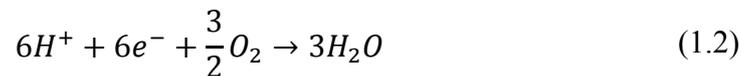


con un potenziale reversibile di  $E_a^0 = 0.03 V$ .

La reazione è necessariamente catalizzata per favorirne lo svolgimento, in particolar modo alle basse temperature cui queste celle operano (60-90 °C). All'attuale livello di ricerca, viene impiegata una combinazione di platino e rutenio depositi su un supporto di carbonio, allo scopo di supportare il tutto e permettere la conduzione degli elettroni al relativo collettore di carica.

Il refluco anodico risulta essere costituito principalmente dall'anidride carbonica prodotta e dai reagenti non convertiti, non essendo unitario il fattore di utilizzo del combustibile.

Elettroni e protoni generati dalla reazione anodica vengono consumati al catodo, dove vi giungono percorrendo un circuito elettrico esterno i primi (rendendo così disponibile l'effettivo lavoro utile ad un utilizzatore) e attraversando l'elettrolita polimerico i secondi. L'ossigeno contenuto nell'aria fornita al catodo, subisce quindi la reazione di riduzione che genera acqua, globalmente esprimibile come:

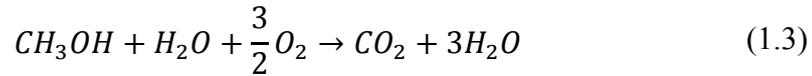


Il potenziale reversibile di questa reazione pari a  $E_c^0 = 1.24 V$ .

Essendo il meccanismo di questa reazione sostanzialmente il medesimo rispetto a quella che avviene al catodo di una cella polimerica ad idrogeno (da cui si distingue unicamente per la stechiometria), il catalizzatore impiegato è ereditato dall'esperienza maturata con le *PEM* classiche. La riduzione dell'ossigeno all'elettrodo catodico è quindi efficacemente catalizzata a base di solo platino.

Il refluco catodico, in condizioni ideali, sarebbe composto dall'ossigeno non reagito, dall'azoto inerte e dall'acqua prodotta durante la reazione. Tuttavia, a causa del *crossover* di metanolo, la cui natura verrà spiegata nel paragrafo 1.2.2 , è presente una limitata quantità di biossido di carbonio, dovuto all'ossidazione del combustibile presso l'elettrodo catodico.

La reazione di ossidoriduzione che complessivamente la cella si trova a compiere è pertanto indicabile come:



Il potenziale reversibile complessivo della cella è quindi pari a  $E_{tot}^0 = 1.21 V$ , valore corrispondente alla differenza di potenziale ideale presente a cavallo degli elettrodi in circuito aperto. In condizioni di effettivo funzionamento però, la tensione risulta essere nettamente minore, a causa della presenza di una serie di irreversibilità che portano le condizioni reali a discostarsi significativamente dal massimo teorico.

Il vantaggio di impiegare un combustibile liquido, con le dirette conseguenze di una elevata densità energetica ed una maggiore facilità di trasporto e stoccaggio, unitamente alle basse temperature cui operano ed ai ridotti ingombri ottenibili, spinge l'indagine di ricerca verso l'approfondimento delle criticità che minano il successo di questa altrimenti promettente tecnologia.

La competitività delle *DMFC* è infatti limitata da una serie di aspetti che le impediscono di raggiungere le tradizionali *PEMFC* alimentate a idrogeno in termini di potenziale (e, perciò, di rendimento) e di vita utile.

## 1.2 Perdite di potenziale

Il potenziale effettivo di una cella a combustibile a metanolo diretto, rispetto al valore reversibile appena evidenziato, è sensibilmente più basso. Questo è dovuto a fenomeni essenzialmente legati alla natura del combustibile con il quale è alimentato l'elettrodo anodico. L'ossidazione in sé del metanolo, infatti, comporta elevate perdite di sovrapotenziale in quanto la molecola è decisamente più complessa dell'idrogeno. La sua alimentazione in miscele in acqua a bassa concentrazione favorisce l'idratazione della membrana polimerica ma al contempo, a causa dell'elevata affinità tra le due specie, rende possibile l'attraversamento della stessa da parte del metanolo. Infine, la presenza di un flusso anodico bifase ne complica gli scambi di massa.

Di seguito si presentano quindi con maggiore dettaglio le cause del potenziale relativamente limitato delle *DMFC*.

### 1.2.1 Sovrapotenziale

Le perdite di polarizzazione o sovrapotenziale si manifestano a causa di fenomeni irreversibili e determinano la forma della curva di polarizzazione, riportata in Figura 1.2, unitamente alle diverse cause di perdita.

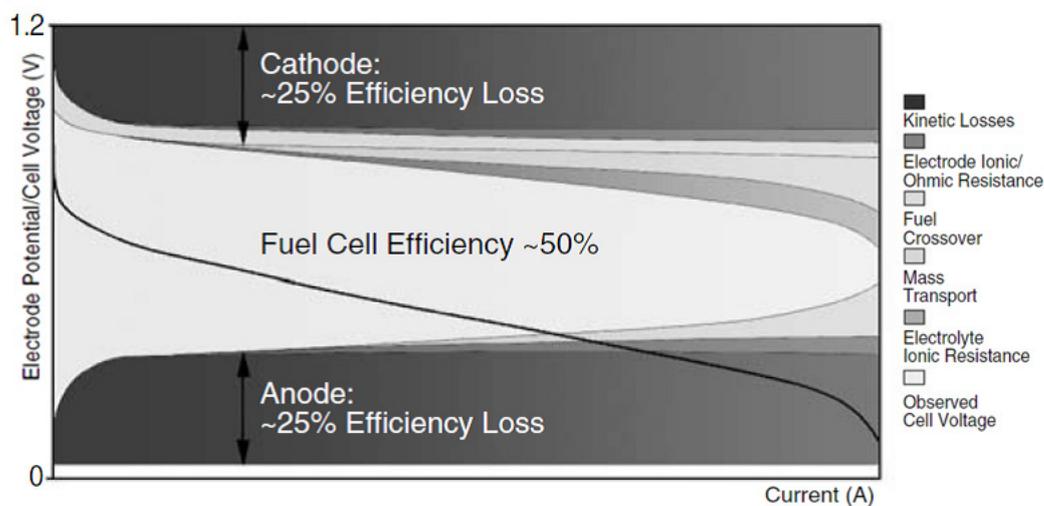


Figura 1.2 - Curva di polarizzazione di una *DMFC*

La causa principale di queste perdite va ricercata nella barriera energetica da superare perché si attivino le relative reazioni, ovvero le cosiddette perdite di attivazione. Queste hanno un peso crescente a basse densità di corrente, per poi permanere costanti sull'intero campo di operazione della cella. Nonostante le *DMFC* basino il loro funzionamento su reazioni che appaiono termodinamicamente favorite, effettivamente sia l'elettrodo anodico che quello catodico sono caratterizzati da cinetiche lente, e quindi relativamente limitanti. I processi elettrochimici che vi avvengono, infatti, seguono meccaniche più complesse di quanto possa apparire dalle equazioni (1.1) e (1.2) [1]. La perdita di attivazione della reazione catodica provoca una perdita di tensione reversibile del 25%, analoga a quella che si ha nelle *PEMFC*; nelle *DMFC* però, anche all'anodo si ha una grossa penalizzazione cinetica, poiché il potenziale necessario per attivare le reazioni di ossidazione del metanolo è elevato, in particolare se confrontato con l'analoga reazione nelle celle alimentate a idrogeno. Questo è dovuto direttamente alla maggiore complessità nell'elettro-ossidazione della molecola di metanolo, che presenta una cinetica multi-step ben più complessa rispetto a quella dell'idrogeno. Nelle celle a metanolo diretto, infatti, la perdita di tensione associata all'attivazione della reazione anodica è pari a quella del catodo (circa il 25% della tensione reversibile), mentre risulta trascurabile nelle *PEMFC* [2]. Da ultimo va sottolineato che i valori si riferiscono al catalizzatore in condizioni di piena attività. Quando questo viene progressivamente disattivato, come verrà approfondito nel prossimo paragrafo, il sovrapotenziale degli elettrodi aumenta ulteriormente [1] [2].

Un'altra perdita di sovrapotenziale, che si manifesta a densità di correnti intermedie, è la perdita ohmica che risulta dalla resistenza dell'elettrolita e degli elettrodi al flusso di ioni, e dalla resistenza degli elettrodi e dei collettori di carica

al passaggio degli elettroni. Tale perdita è direttamente proporzionale alla densità di corrente ed è influenzata dalla temperatura operativa e dal grado di idratazione della membrana.

Infine, ad alte densità di corrente, sono i fenomeni di scambio di massa a diventare limitanti per il funzionamento della cella a combustibile: la concentrazione dei reagenti agli elettrodi penalizza ulteriormente il potenziale. In particolare, all'anodo la formazione di anidride carbonica allo stato gassoso, e quindi la fluidodinamica bifase, interferisce con l'accesso del metanolo ai siti attivi del catalizzatore.

### 1.2.2 *Crossover* di metanolo

Il *crossover* di metanolo è un fenomeno che vede le molecole di combustibile diffondere dall'anodo al catodo, dove vengono direttamente ossidate dall'ossigeno reagente. È governato dal gradiente di concentrazione e di pressione idraulica che sussiste tra gli elettrodi e dal flusso di elettro-osmosi [3].

La diffusione dovuta al gradiente di concentrazione, sempre a favore della migrazione verso il catodo, è molto evidente a basse densità di corrente ed all'ingresso del canale di distribuzione, in quanto il consumo di combustibile per le reazioni di ossidazione è ancora limitato. E' proprio per limitare questo fenomeno che si rende necessario l'impiego di miscele a bassa concentrazione quale alimentazione anodica.

Il trasporto di metanolo legato al flusso di elettro-osmosi, invece, è funzione della densità di corrente, e risulta elevato per alti valori di quest'ultima. Il flusso di protoni che va a favorire il trasporto di acqua (e, data l'affinità reciproca delle due specie, di metanolo) verso il catodo, è infatti direttamente proporzionale alla densità di corrente.

Indipendentemente dal meccanismo che lo origina, il *crossover* è fonte di una consistente caduta di potenziale, principalmente a causa della elettro-ossidazione del metanolo permeato all'elettrodo catodico a causa della presenza di aria [4]; la reazione avviene infatti ad un potenziale inferiore (circa 200 mV [1]) rispetto alla reazione catodica di riduzione. Il fenomeno è pertanto da limitare perché, oltre a provocare una riduzione del voltaggio della *DMFC* (*mixed potential* [1]), comporta una penalizzazione dell'efficienza (dato che una parte del combustibile viene ossidato senza ottenere un effetto utile), può provocare l'avvelenamento del catalizzatore catodico e costringe ad impieghi di miscele fortemente diluite.

### 1.2.3 Gestione dell'acqua

La conducibilità protonica della membrana polimerica di una cella a combustibile è proporzionale al suo grado di idratazione; per questa ragione la

natura liquida dell'alimentazione in una *DMFC* ne favorisce in generale il trasporto dei protoni. Il trasporto d'acqua attraverso la membrana è governato da tre meccanismi differenti: dal gradiente di concentrazione, che fornisce un flusso diffusivo, dal gradiente di pressione, a cui è associato un flusso permeativo predominante alle basse densità di corrente, ed infine dal flusso di elettro-osmosi (*drag*) causato dal trasporto protonico, perché ogni protone trasporta con sé solitamente fino a tre molecole d'acqua [5].

Al catodo l'acqua giunge con l'attraversamento della membrana e per generazione dalla reazione catodica stessa; essa deve essere smaltita per diffusione o per permeazione attraverso il *Gas Diffusion Layer (GDL)* catodico. Se la velocità di rimozione è limitata o insufficiente, si può assistere all'allagamento dell'elettrodo catodico. Il fenomeno collegato all'eccessiva presenza di acqua è definito *flooding* e danneggia considerevolmente le prestazioni della cella, provocando difficoltà nel trasporto di ossigeno e instabilità di funzionamento.

Per fronteggiare questo problema attualmente si fa uso dell'*MPL (Micro Porous Layer)*, che aumenta la resistenza al trasporto di massa, con conseguente riduzione della diffusione di acqua [6]. Questo componente migliora le prestazioni della cella nel caso in cui essa tenda ad un consistente allagamento del catodo, quindi ad alte densità di corrente, ma allo stesso tempo ne penalizza le prestazioni per bassi valori.

### 1.3 Vita utile e degradazione

Il potenziale di cella effettivo, che è limitato dai fenomeni appena descritti, non è l'unico aspetto a penalizzare la tecnologia delle celle a metanolo diretto. Esso, già relativamente limitato nel valore assoluto, progressivamente tende a decadere nel tempo. La diretta conseguenza è che la vita utile di questi dispositivi non arriva attualmente a superare qualche migliaio di ore di utilizzo (mantenendo livelli di prestazione accettabili per impieghi industriali), valore non rispondente alle necessità minime per impieghi mobili (5000 h) e tantomeno per la produzione stazionaria (> 10000 h).

E' proprio sullo studio della degradazione delle prestazioni nelle *DMFC* che si concentra il presente lavoro, investigandone aspetti e cause, e mirando a individuare tecniche di conduzione volte a minimizzarla. Il valore limitato del potenziale di cella, al fine di essere migliorato, richiederebbe infatti modifiche fondamentali e sostanziali, quali cambiamenti nei materiali impiegati nelle membrane o modifiche ai catalizzatori, e sono oggetto di differenti filoni di studi scientifici che non sono oggetto del presente lavoro.

Il fenomeno della degradazione è reso ulteriormente complesso dalla nota esistenza di un contributo temporaneo, la cui perdita di prestazione associata è

quindi recuperabile, e di uno permanente. Nonostante tentativi di definizione e caratterizzazione [7], la distinzione tra le due nature del fenomeno non è attualmente chiara né univoca e ciò ne complica ulteriormente l'approfondimento e lo studio sistematico. In Figura 1.3 si riporta l'evidenza del fenomeno, dove si traccia l'andamento di due prove continue (senza cioè alcuna interruzione nel funzionamento) della durata di 150 ore circa, intervallate da una sosta diagnostica. Come si nota, la forte degradazione lineare che si verifica nel corso delle prove (identificata dall'angolo  $\beta$ ), è maggiore di quella che effettivamente permane dopo l'interruzione del funzionamento (indicata con l'angolo  $\alpha$ ), mostrando come una quota sia rimovibile. Per questo motivo si anticipa che le celle a combustibile non vengono mai operate in continuo, ma con periodiche brevi soste per permettere un accumulo minore della degradazione temporanea.

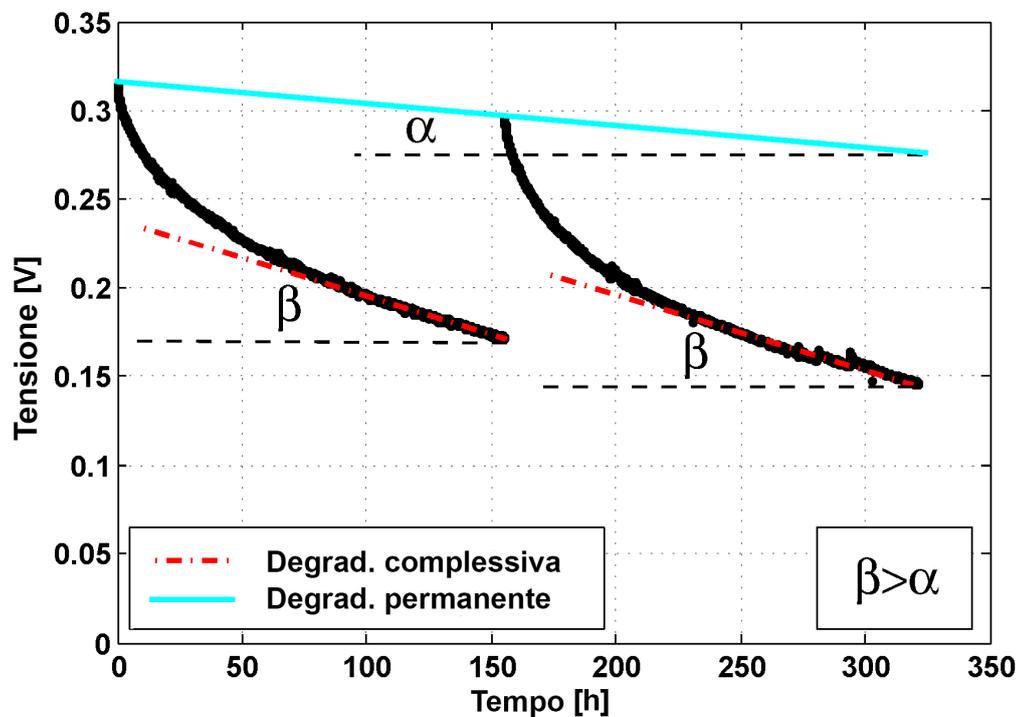


Figura 1.3 - Esempio di degradazione temporanea e permanente

Nelle prossime sezioni si fornirà quindi una panoramica sulle caratteristiche ed i fenomeni ai quali sono attribuiti attualmente la componente temporanea e permanente della perdita di prestazione.

### 1.3.1 Degradazione temporanea

La degradazione temporanea è la parte di perdita di prestazione *DMFC* che si rivela essere recuperabile, dipendente dal progressivo accumulo di fenomeni penalizzanti, ma reversibili, che si generano durante il funzionamento.

Da una prima analisi della letteratura scientifica in merito, la costituente reversibile della degradazione di cella è attribuita innanzitutto ad accumuli dei prodotti di reazione sugli elettrodi. L'elettrodo anodico è penalizzato dalla formazione del biossido di carbonio [8] e dalla conseguente natura bifase del flusso. Per quel che riguarda il catodo, è ritenuto invece penalizzante il già citato effetto di allagamento dell'elettrodo [9] da parte dell'acqua trasportata durante i meccanismi di operazione.

Oltre alla progressiva difficoltà degli scambi di massa interni alla cella, un contributo meno intuitivo alla degradazione temporanea è attribuito anche alla parziale ossidazione della superficie dei catalizzatori [10] durante il funzionamento. Il fenomeno ha luogo localmente in presenza di elevati potenziali; è pertanto ritenuto interessare maggiormente il platino catodico durante l'operazione. Qui la produzione di ossidi ed idrossidi di platino (PtO e PtOH) è ritenuta essere dannosa in quanto si struttura a formare uno strato che progressivamente tende a limitare le proprietà catalitiche del metallo, riducendo la quantità di siti attivi disponibili alla reazione di riduzione dell'ossigeno catodico. Un analogo fenomeno parrebbe avvenire in misura minore all'elettrodo anodico [11], dove si assiste alla progressiva formazione di ossidi di rutenio.

Altri lavori indagano invece la generazione spontanea di idrogeno presso l'elettrodo anodico [12] nelle zone localmente in funzionamento elettrolitico anziché galvanico, dovuto a condizioni di scarsa disponibilità di ossigeno catodico. La conseguente disponibilità di idrogeno anodico potrebbe avvantaggiare temporaneamente le performance della cella a combustibile, intervenendo alla ripresa del funzionamento dopo una interruzione del funzionamento [13].

Individuati i diversi fenomeni ritenuti responsabili degli scadimenti temporanei della prestazione, ciascuno studio evidenzia come, in generale, una interruzione dell'operazione e/o dell'apporto di ossigeno determini effettivamente un incremento nelle prestazioni delle *DMFC*. Il recupero avviene, infatti, a fronte di procedure particolari più o meno dedicate, ma basate indicativamente su una interruzione della regolare operazione [14].

Globalmente, la ricerca in merito, ed in particolare l'attenzione per lo sviluppo di procedure che riducano la degradazione temporanea, si mostrano essere concentrati principalmente sul catodo, mentre la parte anodica risulta meno studiata. Come si evince quindi dall'analisi della letteratura scientifica, il fenomeno è l'effetto di un insieme di concause, ma non ancora pienamente e sistematicamente compreso. Una analisi più approfondita di quanto noto sull'argomento nella letteratura scientifica, costituente il punto di partenza della

ricerca che seguirà nel presente lavoro, è effettuata nell'analisi preliminare del fenomeno nel paragrafo 3.1 .

### 1.3.2 Degradazione permanente

Non tutta la perdita di prestazione che si incontra con il funzionamento risulta però recuperabile; il contributo irreversibile della degradazione è dovuto a fenomeni che alterano da un punto di vista chimico-fisico i componenti delle celle a combustibile, causandone un scadimento delle proprietà e compromettendone in modo permanente il funzionamento.

Il cuore della cella, ovvero la *MEA* (*Membrane Electrode Assembly*), descritta dettagliatamente nel paragrafo 2.1 e costituita dalla membrana polimerica e dai due elettrodi, è direttamente interessata da fenomeni irreversibili sia nei catalizzatori che nella struttura della membrana stessa. Nel seguito sono elencati i meccanismi di degradazione che, in letteratura, sono ritenuti principalmente responsabili per la degradazione permanente delle *DMFC*.

L'*Ostwald ripening* è un fenomeno di agglomerazione della componente platino del catalizzatore, secondo il meccanismo di dissoluzione e precipitazione [15]. Esso provoca una significativa riduzione della superficie attiva del catalizzatore (a parità di carico catalitico), specialmente al catodo dove si ha un potenziale più elevato a favorire il meccanismo.

Le particelle più piccole di platino, con un maggior numero di molecole superficiali a parità di volume e quindi meno stabili, hanno più possibilità di dissociarsi, secondo la reazione riportata dall'eq. (1.4).



Esse si caricheranno quindi negativamente, portando gli ioni  $Pt^{2+}$  e gli elettroni a migrare, rispettivamente, attraverso lo ionomero ed il supporto carbonioso, fino a ricombinarsi spontaneamente con le particelle di dimensioni superiori e maggiormente stabili. Si tenderà pertanto alla formazione grossi agglomerati di platino, come descritto dalla reazione (1.5).

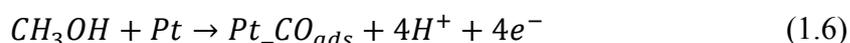


Come riportato da [16] e [17], con l'avanzare del funzionamento della cella le particelle di catalizzatore tenderanno pertanto a dimensioni sempre maggiori, esponendo complessivamente sempre minor superficie attiva.

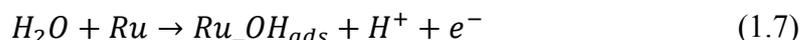
Sorte differente che può subire il platino già dissolto in forma ionica, che ne porta invece alla disattivazione completa, è la precipitazione all'interno del polimero della membrana, a causa della presenza di specie riducenti quali, appunto, metanolo o idrogeno [18]. Qui le particelle di platino tendono a formare uno strato

che ne impedisce la catalisi delle reazioni, in quanto non viene garantito il contatto trifase tra carbonio, catalizzatore e ionomero necessario agli scambi di materia fondamentali per il funzionamento della cella.

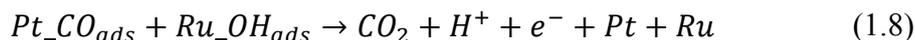
Un fenomeno analogo di riduzione dell'attività del catalizzatore avviene all'anodo. Come precedentemente accennato, infatti, la reazione anodica non avviene direttamente come riportato nell'eq. (1.1) ma ha un comportamento più complesso. È stata ipotizzata da [19] una cinetica in due step dell'elettroossidazione del metanolo; il primo passo consiste nell'adsorbimento di quest'ultimo sulla superficie del catalizzatore a liberare protoni, elettroni ed a formare prodotti intermedi a base di carbonio. Questi ultimi tenderanno in parte a legarsi al platino, come avviene nell'eq. (1.6), prendendo in considerazione nella fattispecie il monossido di carbonio.



L'adsorbimento di composti carboniosi sui siti attivi del platino tende ad avvelenare il catalizzatore, soprattutto nel caso di formazione di legami molto stabili, che vanno a disattivare permanentemente i siti. Per questo motivo, l'elettrodo anodico vede la compresenza di platino additivato con rutenio, generalmente in rapporto 1:1. Esso protegge la componente Pt reagendo con l'acqua in soluzione, legandosene all'ossigeno e liberando un elettrone, come in eq. (1.7).



È così possibile desorbire parte del carbonio legato al platino a formare anidride carbonica, come descritto dalle eq. (1.8).



La Figura 1.4 riassume i passaggi descritti in precedenza.

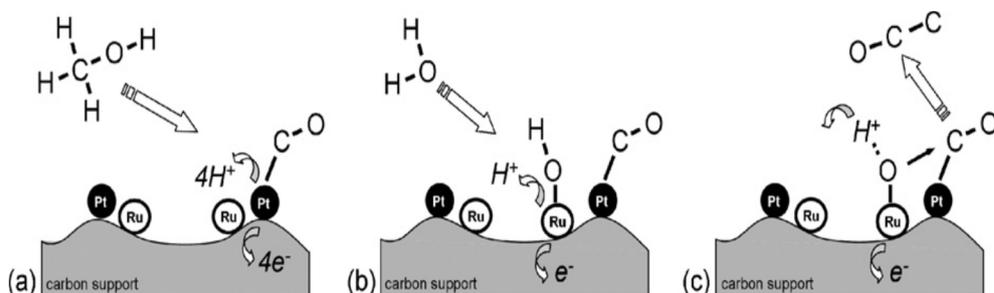


Figura 1.4 - Ossidazione del metanolo su Pt-Ru supportato su carbonio

Nonostante la presenza del rutenio, l'avvelenamento del catalizzatore a causa degli intermedi di ossidazione del metanolo non è inibita totalmente e, secondo il modello di Gerteisen [19], porta direttamente ad una sovratensione anodica, con conseguenti aumenti nelle perdite di polarizzazione.

La componente rutenio inoltre pare dare luogo a *crossover*, fenomeno ancora meno noto ed approfondito scientificamente. Il catalizzatore Pt-Ru presente all'anodo è infatti instabile dal punto di vista termodinamico, per cui il rutenio tende a distaccarsi dal supporto carbonioso. Esso potrà quindi migrare attraverso la membrana, con tassi proporzionali alla densità di corrente, fino a depositarsi sul catalizzatore catodico, come dimostrano le misure sperimentali riportate in [20]. Oltre alla diminuzione dell'effetto benefico in sé che il rutenio porta all'anodo, la degradazione sarebbe dovuta anche ad una conseguente penalizzazione del catodo; qui il rutenio ostacola la riduzione dell'ossigeno rallentandone la cinetica catodica.

Ad interessare, nell'elettrodo, la struttura carboniosa di supporto anziché il catalizzatore in sé è il fenomeno della *carbon corrosion*. Esso consiste nella sua corrosione, che provoca direttamente un indebolimento strutturale dell'elettrodo ed una conseguente perdita del carico catalitico. Questo meccanismo è favorito a tensioni molto elevate, superiori a 0.85 V, per cui nelle *DMFC* ha un effetto meno marcato rispetto alle *PEM* tradizionali, anche se contribuisce alla diminuzione della vita utile della cella [21], soprattutto nell'elettrodo catodico.

Anche la membrana, componente chiave all'interno della *MEA*, vede la propria struttura degradare con il tempo. Lo scadimento delle sue proprietà è causato sia da fenomeni di tipo fisico, quali la delaminazione delle interfacce di contatto ed il cambio del grado intrinseco di umidificazione, sia da fenomeni di tipo chimico, come la perdita dei gruppi sulfonici, responsabili del trasporto protonico. È stato infatti dimostrato da [22] che la conduttività protonica della membrana diminuisce nel tempo e, conseguentemente, si ha un incremento delle perdite ohmiche.

Come si evince da questa prima panoramica sull'argomento, la materia è estremamente complessa e caratterizzata dalla combinazione di un grande numero di fenomeni appartenenti a diversi settori della letteratura scientifica quali studio dei materiali, catalisi, elettrochimica, studio del trasporto di materia. Nonostante il numero di lavori volti ad investigare la degradazione delle *DMFC* sia in continuo aumento, vi sono aspetti che non sono stati sufficientemente indagati e che, questo lavoro, mira ad approfondire ed armonizzare.

## 1.4 Il progetto europeo *PREMIUM-ACT*

Si è precedentemente anticipato come il presente lavoro vada a collocarsi all'interno del progetto europeo denominato *PREMIUM-ACT* (*Predictive*

*Modelling for Innovative unit Management and Accelerated Testing Procedures of PEMFC*) al quale collaborano, insieme al Politecnico di Milano, CEA - LITEN (Francia, coordinatore del progetto), IRD FUEL CELLS A/S (Danimarca), DLR (Germania), ICI CALDAIE (Italia), JRC IE (Commissione Europea) e SOPRANO (Francia).

Nei paragrafi precedenti si è diffusamente discusso circa costi e vita utile delle DMFC in relazione ai limitati potenziali, rappresentanti gli ostacoli principali al loro successo commerciale. Da ciò PREMIUM-ACT si propone di individuare un metodo affidabile, fondato su una combinazione di un approccio sperimentale e modellistico, per prevedere la vita utile di questi sistemi, standardizzarne i componenti e migliorarne le strategie operative. Il fine ultimo è di raggiungere un obiettivo in termini di costo e durata, prescindendo al momento da sviluppi sui materiali costituenti la cella. Per dimostrare l'affidabilità del metodo che si vuole stabilire, PREMIUM-ACT ha scelto di lavorare in parallelo su due differenti tecnologie mature di celle a combustibile per applicazione di potenza stazionaria: DMFC e due sistemi PEMFC-CHP (*Combined Heat and Power*) alimentati da idrogeno riformato.

L'intenzione è di introdurre una prova per una metodologia di previsione di vita utile, proponendosi allo stesso tempo di acquisire dati sui meccanismi di degradazione, utili anche all'impiego in differenti progetti di ricerca e sviluppo di materiali e componenti. Uno scopo di PREMIUM-ACT è appunto quello di sviluppare test di degradazione accelerati validi e rappresentativi.

Il Politecnico di Milano, all'interno del questo progetto, si occupa principalmente della caratterizzazione della singola DMFC, focalizzando l'attenzione sulle prestazioni e sul trasporto di massa (in particolare la caratterizzazione dello stesso attraverso il GDL), lo sviluppo e la verifica di un modello matematico, ed, infine, lo sviluppo di procedure di previsione della vita utile attraverso test di degradazione accelerata affidabili e rappresentativi.

Lavori precedenti hanno provveduto alla caratterizzazione della singola cella e allo sviluppo di un modello rappresentativo dell'anodo. Questo lavoro, invece, si propone di sviluppare un'analisi organica e completa sui fenomeni degradativi, per implementare una procedura di degradazione accelerata preliminare che si ritenga rappresentativa del comportamento reale di una cella, in modo da demandare a lavori futuri lo sviluppo di modelli predittivi sulla sua vita utile. Per giungere allo sviluppo di un AST (*Accelerated Stress Test*) efficace, si rende necessaria una conoscenza approfondita e sistematica dei fenomeni caratteristici delle due nature della degradazione di cella, oggetto del presente studio. La necessità di disporre di un test accelerato è dettato dalla possibilità futura di studiare l'influenza di modifiche strutturali o nelle condizioni operative senza necessariamente dover operare le celle per migliaia di ore.

## 1.5 Obiettivi del lavoro

Collocandosi all'interno del progetto *PREMIUM ACT*, come già anticipato, il presente elaborato ha come obiettivo l'approfondimento dei meccanismi di degradazione temporanea e permanente delle *DMFC*. Lo studio completo ed organico dei meccanismi di degradazione e delle loro reciproche interazioni sarà propedeutico allo sviluppo di un test degradativo accelerato; questo presuppone infatti un'elevata conoscenza dei meccanismi di degradazione di una *DMFC* e una caratterizzazione di tutti quei fenomeni che intervengono nell'inficiarne le performance della cella. L'analisi e l'approfondimento separati dei due contributi temporaneo e permanente richiede l'individuazione di tecniche volte alla distinzione delle due nature del fenomeno.

Per questo motivo il lavoro si pone i seguenti obiettivi:

- Individuare e caratterizzare i principali meccanismi causanti la degradazione temporanea, al fine di poter individuare tecniche di conduzione della cella volte a minimizzare i loro effetti, per permettere lo studio della degradazione permanente;
- Svolgere uno studio sistematico della degradazione permanente e di quali componenti della *DMFC* ne siano maggiormente affetti;
- Sviluppare e testare procedure di degradazione accelerata rappresentativa del reale funzionamento di una *DMFC*.

Come si vedrà nel seguito, al fine di perseguire gli obiettivi preposti, si è seguito un approccio dinamico, sfruttando la sistematicità dell'analisi della cella completa e, separatamente, del contributo del solo anodo, che non è mai stata percorsa in letteratura scientifica, in un'ottica di separazione dei contributi e degli effetti estremamente innovativa. L'importante fase di interpretazione dei risultati si è necessariamente intrecciata con quella della sperimentazione pratica. Questo ha portato a decidere volta per volta, in base a quanto emerso con i test (e non decidendolo a priori), quale tipologia di prova potesse permettere di approfondire taluni aspetti o quale strumento potesse consentirlo (come per esempio nel caso di misure di gas cromatografia). Analogamente, la necessità di caratterizzare il più possibile quanto avvenga a determinare la degradazione, ha portato inoltre all'individuazione in letteratura ed allo sviluppo di apposite tecniche diagnostiche.



## Capitolo 2

### Metodologia sperimentale

In questo secondo capitolo ci si propone di presentare in maniera esaustiva la metodologia sperimentale impiegata. Per questo motivo si descriveranno nel dettaglio la struttura delle *DMFC* impiegate nel presente lavoro, le caratteristiche tecniche, le funzioni e le criticità di ciascun componente. A seguire, con approccio analogo, verranno descritti gli impianti sperimentali realizzati al fine di studiare il comportamento delle celle in oggetto.

Chiariti gli aspetti materiali ed impiantistici, sarà possibile approfondire la parte procedurale del lavoro, descrivendo prassi operative, tipologia e logica dei test che vengono eseguiti. Verranno quindi presentate nei dettagli le tecniche diagnostiche già disponibili all'inizio del lavoro, unitamente a quelle che sono state appositamente introdotte per permettere la caratterizzazione di aspetti innovativi.

Concluso il capitolo, il quadro complessivo degli strumenti disponibili e del modo in cui verranno usati sarà delineato, permettendo di procedere nel seguito dell'elaborato alla presentazione dell'analisi sperimentale della degradazione nelle *DMFC*.



## 2.1 Struttura e componenti delle *DMFC*

La struttura interna di una cella a combustibile presenta una disposizione stratificata dei componenti che la costituiscono, come rappresentato in Figura 2.1 per una *DMFC*. Il cuore ne è la *MEA* (*Membrane-Electrode Assembly*), ovvero l'insieme costituito dalla membrana polimerica sulle cui due facce vengono depositi i *catalyst layer* di anodo e catodo. Simmetricamente sui due lati vengono poggiati i *Gas Diffusion Layers* (o *GDL*), le guarnizioni di tenuta ed infine le canaline di distribuzione, poste a diretto contatto con i collettori di carica. Il tutto viene serrato da due piastre in acciaio a formare la struttura esterna.

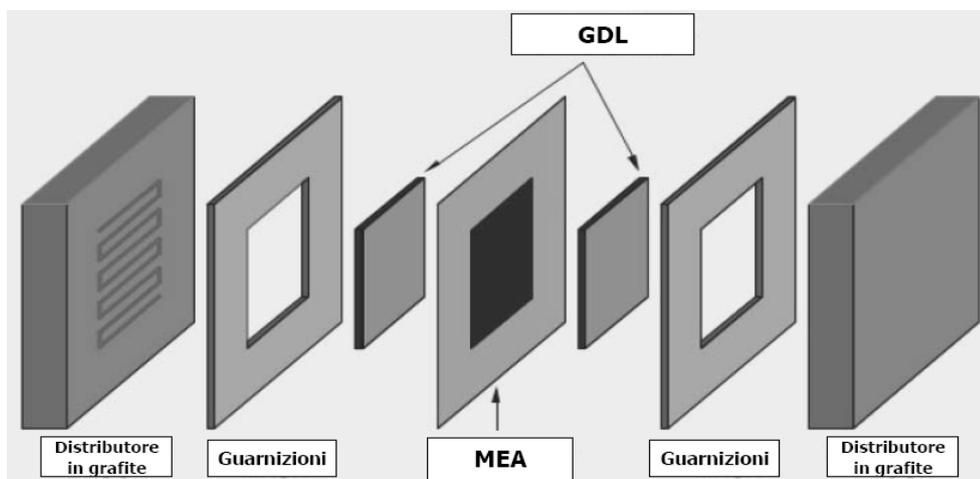


Figura 2.1 - Componenti interni di una *DMFC*

Nel seguito si descrivono la funzione e le specifiche tecniche di ciascuna parte costituente le celle a combustibile impiegate, a partire dalla membrana e procedendo verso l'esterno del dispositivo.

Per la sperimentazione svolta nel presente lavoro, si sono impiegate *MEA* preassemblate dal partner *IRD*, azienda danese (con sede a Svendborg, Danimarca), ottenute realizzando gli elettrodi catalitici direttamente sulla membrana polimerica. La superficie attiva delle celle impiegate è di 25 cm<sup>2</sup>.

### 2.1.1 Membrana polimerica elettrolitica

La membrana elettrolitica è posizionata tra l'elettrodo anodico e quello catodico; nell'ambito delle *DMFC* consiste in uno strato di materiale polimerico, con spessori tipici dell'ordine di poche centinaia di micrometri (100 ÷ 300 µm).

Le celle costruite da *IRD* impiegano *Nafion*<sup>®</sup> 115 quale costituente, materiale appartenente alla famiglia dei polimeri sulfonati, composto da politetrafluoroetilene (noto come *PTFE* o *Teflon*<sup>®</sup>) che gli conferisce un'elevata stabilità chimica.

Materiale: Nafion<sup>®</sup> 115

Spessore: 127  $\mu\text{m}$

La membrana polimerica svolge funzioni chiave per il corretto funzionamento della cella a combustibile; essa deve infatti garantire un efficiente trasporto dei protoni dall'anodo al catodo, bloccando al contempo quello degli elettroni, isolando elettricamente i due poli. Compito ulteriore della membrana è di fare da barriera fisica al *crossover* dei reagenti.

Il materiale costituente la membrana soddisfa efficacemente i primi due requisiti: la costituente sulfonica della struttura, unitamente alla natura liquida dell'alimentazione anodica delle *DMFC* che ne garantisce intrinsecamente un buon livello di idratazione, permette una buona permeabilità protonica. La natura isolante del materiale impedisce al contempo il cortocircuito elettrico. Tuttavia, la membrana non risulta essere del tutto impermeabile all'attraversamento da parte delle molecole di metanolo a causa della sua affinità con l'acqua, che si trova pertanto a poter diffondere (dando origine al penalizzante fenomeno del *crossover*).

### 2.1.2 Elettrodi catalitici

Anche noti come *catalyst layers*, consistono sostanzialmente in una matrice di carbonio nella quale vengono finemente disperse nanoparticelle di catalizzatore e piccoli filamenti dello stesso polimero costituente la membrana. Il tutto viene disposto a formare una struttura planare con spessori estremamente contenuti, dell'ordine di 10÷50  $\mu\text{m}$ , e deposto sulle due facce della membrana, a formarne anodo e catodo.

La struttura microscopica degli elettrodi, affinché ne sia garantito il corretto funzionamento, deve essere realizzata al fine da consentire il più possibile un contatto trifase tra le diverse specie componenti, in quanto le funzioni svolte da ciascuna risultano essere complementari per l'operazione complessiva. Le particelle di catalizzatore promuovono lo sviluppo della reazione, generando o richiedendo protoni ed elettroni, a seconda dell'elettrodo considerato. I filamenti di ionomero permettono quindi il trasporto dei protoni all'interno dell'elettrodo fino alla membrana, così come la matrice carboniosa favorisce la conduzione degli elettroni ai relativi *GDL* e quindi ai collettori di carica.

La struttura così composta inoltre, per poter promuovere efficacemente le reazioni elettrochimiche che garantiscono il lavoro utile della cella, deve

permettere una permeazione omogenea dei reagenti consentendone un buon accesso ai siti attivi, deve disporre di un'elevata area superficiale del catalizzatore metallico e di una sufficiente resistenza all'avvelenamento chimico. E' di fondamentale importanza inoltre che la struttura e le caratteristiche elencate non degradino con un tasso eccessivamente rapido, in quanto la vita utile della *MEA* è legata direttamente alle condizioni degli elettrodi catalitici.

Il carico catalitico dell'elettrodo catodico è di  $1.2 \text{ mg/cm}^2$  di Pt. All'anodo il platino è utilizzato invece in lega con il rutenio (cf. paragrafo 1.3.2 ) indicativamente in pari quantità, con un carico catalitico complessivo di  $1.8 \text{ mg/cm}^2$ .

Carico catalitico:  $1.8 \text{ mg/cm}^2$  (anodo, PtRu)  
 $1.2 \text{ mg/cm}^2$  (catodo, Pt)

### 2.1.3 *Gas Diffusion Layer*

I *GDL* sono gli strati porosi di supporto situati tra ciascun elettrodo ed il relativo distributore dei reagenti. Essi hanno il delicato scopo di regolare gli scambi di materia all'interno della *DMFC*, garantendo un flusso costante e uniforme di combustibile e di ossigeno ai siti attivi delle reazioni elettrochimiche.

La struttura di ciascun *Gas Diffusion Layer* è costituita da un composto a base di carbonio, organizzato in uno strato planare della medesima dimensione della *catalyst layer* e sovrapposto ad esso, con uno spessore dell'ordine di  $100\div 500 \mu\text{m}$ . La composizione carboniosa ha il duplice scopo di conferire la porosità necessaria per l'ottimale scambio di materia con l'elettrodo ed, al contempo, permettere una efficiente conduzione degli elettroni da e verso i collettori di carica. Il tutto assolvendo, infine, la funzione di supporto meccanico per l'intero apparato, data la maggior rigidità rispetto all'assieme membrana-elettrodi.

Oltre al carbonio, anche all'interno del *GDL* è presente una limitata componente di *PTFE* dispersa all'interno della matrice. La sua presenza, data la natura idrofobica del materiale, porta infatti un effetto utile ad entrambi i poli di una *DMFC*. Esso al catodo contrasta la formazione di gocce d'acqua che sarebbero di ostacolo al trasporto di ossigeno, mentre all'anodo consente un'evacuazione più efficace della  $\text{CO}_2$  prodotta. La quantità presente è tuttavia limitata, in quanto una dose eccessiva diminuirebbe eccessivamente la conducibilità elettrica del componente.

I *GDL* utilizzati durante questo lavoro possiedono anche un *Micro Porous Layer (MPL)*, ovvero uno strato microporoso con qualità idrofobiche che ostacola ulteriormente il passaggio dell'acqua liquida.

Modello: SGL 35 DC  
Spessore:  $260 \mu\text{m}$

<u>Dimensioni:</u>	50x50 mm
<u>Contenuto PTFE:</u>	20%
<u>MPL:</u>	Presente

### 2.1.4 Guarnizioni

Le guarnizioni sono poste a contornare i *GDL*, poggiandosi sui due lati della *MEA*, al fine di consentire il serraggio dell'intera struttura fornendo un appoggio ai distributori, evitando perdite o trafiletti verso l'esterno.

L'assemblaggio delle celle a combustibile ha impiegato guarnizioni in fibra di vetro rivestita da *PTFE* fornite da *Fuel Cell Technologies*.

La fibra di vetro, oltre a contribuire al naturale compito di guarnizione, grazie alla sua ridotta plasticità (garantita in parte dal rivestimento in *PTFE*), assolve la funzione di mantenere lo spessore desiderato tra le due piastre di grafite, evitando in tal modo una pressatura eccessiva dello strato diffusore e della *MEA* con il rischio di occludere parzialmente i canali di distribuzione.

Le guarnizioni sono sempre state sagomate manualmente per adattarsi perfettamente alla forma di ciascun *GDL*.

<u>Spessore:</u>	220 $\mu\text{m}$
------------------	-------------------

### 2.1.5 Distributori e collettori di carica

Lo scambio delle specie reagenti e di quelle prodotte con i *GDL*, è garantita per mezzo dei distributori: essi consistono fondamentalmente in blocchi di grafite, all'interno dei quali sono incavate le canaline che trasportano i fluidi da e verso gli strati diffusivi della cella. Il materiale è stato selezionato con lo scopo di garantire un'ottima conduttività elettrica, essendo questi a diretto contatto con i collettori di carica, oltre che per garantire la solidità strutturale necessaria a sopportare il serraggio dell'insieme.

Delle diverse geometrie esistenti, nell'impianto in esame si sono impiegati distributori a tripla serpentina con sezione quadrata di 0.8 mm per lato. Questa configurazione garantisce tempi di residenza più lunghi dei reagenti e assicura un maggiore fattore di utilizzo del combustibile.

I distributori in grafite sono poi posti a contatto con i collettori di carica, ovvero piatti metallici, esternamente dorati per favorirne la conduttività elettrica. Ad essi sono collegati i segnali elettrici provenienti dalla cella ed i cavi di potenza al carico elettronico od al *power supply*; sono posteriormente isolati per non avere dispersioni elettriche attraverso le successive piastre.

### 2.1.6 Piastre

L'assemblaggio dell'assieme viene infine completato per mezzo di due piastre in acciaio inossidabile, serrate tramite 8 bulloni di collegamento mediante chiave dinamometrica. Esse operano la funzione di unire solidamente tutti i componenti della *DMFC* attorno alla membrana, evitando trafile di aria o perdite, e di sostenere il tutto.

Ciascuna piastra viene inoltre impiegata per il controllo della temperatura di operazione della cella, grazie ad una resistenza elettrica posta al proprio interno, gestita tramite una termocoppia ausiliaria al controllore del riscaldamento.

I flussi dei reagenti entrano nella canalina di alimentazione dopo essere transitati attraverso le piastre stesse, che sono dotate dei raccordi di ingresso e uscita per le tubazioni. In questo modo, oltre che controllare la temperatura di operazione della *DFMC* stessa, si effettua un preriscaldamento delle correnti in alimentazione.

## 2.2 Impianti sperimentali

La campagna di sperimentazione fin qui introdotta, ha necessariamente richiesto la realizzazione di un'apposita struttura impiantistica, la cui configurazione è stata di volta in volta modificata al fine di permettere indagini mirate dei fenomeni di interesse. Nonostante la tendenza intrinseca delle postazioni di prova ad una continua evoluzione, la base concettuale dell'approccio impiegato è stata sempre generalmente basata su una configurazione *overall*, ovvero di cella in funzionamento galvanico, alla quale ne è stata affiancata una seconda in configurazione anodica, dove solo uno dei due elettrodi fosse realmente operativo. L'innovativo affiancamento di queste due modalità operative al fine di separare i contributi, pur non essendo approfondito in letteratura, ha permesso di arrivare ad interessanti conclusioni.

Gli impianti sono stati pensati, costruiti e modificati volta per volta appositamente per le sperimentazioni da eseguire, al fine di permettere la maggior flessibilità di intervento possibile unitamente ad un accurato controllo delle variabili di processo. Nel corso del presente lavoro è stata fatta inoltre l'importante integrazione agli impianti di un gas cromatografo, posto ad analizzare le composizioni della componente gassosa dei reflui di cella, al fine di poter caratterizzare in maniera più completa il funzionamento delle stesse.

Si descrive pertanto nel seguito, per i due differenti approcci, la struttura più completa degli impianti sperimentali, sulla quale sono state operate le diverse modifiche nel corso delle indagini. Per un elenco ed una descrizione dettagliata degli strumenti di misura e delle relative specifiche tecniche, si rimanda all'Appendice A1.

### 2.2.1 Configurazione overall

Lo schema semplificato della configurazione principale è riportato in Figura 2.2. Come detto, la cella in funzionamento nella configurazione *overall*, si trova ad operare in modalità completa: è pertanto necessario garantire alla *DMFC* un'alimentazione anodica di miscela acqua-metanolo e catodica di aria, provvedendone a smaltire la conseguente produzione di energia elettrica mediante un carico.

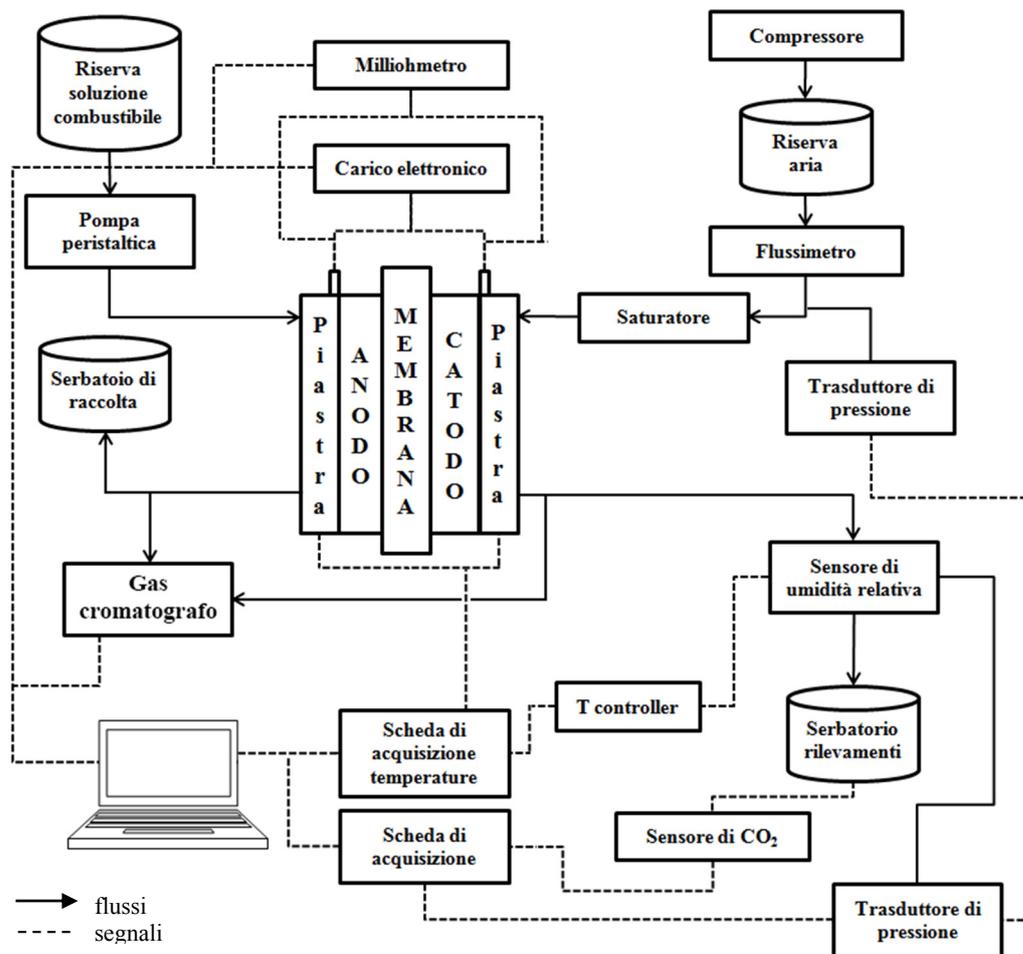


Figura 2.2 – Schema della configurazione *overall*

La miscela di acqua e metanolo è prelevata da un apposito serbatoio e inviata all'anodo tramite una pompa peristaltica, opportunamente tarata, di cui si può controllare la portata attraverso la regolazione della velocità di rotazione. All'uscita dalla *DMFC* il refluo anodico è inviato ad un contenitore di raccolta.

L'aria necessaria per alimentare l'elettrodo catodico è fornita da un compressore dipartimentale alla pressione di 10 bar, espansa attraverso un riduttore di pressione interno al laboratorio fino a 5 bar e successivamente regolata attraverso un controllore di flusso.

All'ingresso del catodo sono posizionati un trasduttore di pressione, per rilevare la pressione del flusso in ingresso, ed un saturatore a temperatura regolabile per umidificare l'aria. All'uscita del catodo il refluo è inviato ad una struttura in cui sono alloggiati un sensore di umidità, per rilevare l'umidità relativa, un sensore di temperatura e uno di pressione. Tali misure permettono di quantificare la portata di acqua presente nel refluo catodico. Successivamente, tale refluo viene inviato in un contenitore di rilevamento, opportunamente sigillato, in cui è inserito un sensore di anidride carbonica, la cui misura permette di risalire indirettamente al tasso di *crossover* (derivando dall'ossidazione del metanolo giunto al catodo).

Per entrambi gli elettrodi si ha l'opportunità di analizzare la composizione dei gas, isolati dal liquido con opportuni separatori, per mezzo di un gas cromatografo, installato e configurato durante questo lavoro. L'introduzione di questa misura è molto importante perché oltre a misurare la concentrazione di anidride carbonica al catodo, permette di valutare direttamente l'eventuale presenza di metanolo incombusto e l'effettiva concentrazione di ossigeno in uscita. Analogamente, all'anodo, è possibile valutare la presenza di altri gas oltre all'anidride carbonica prodotta dalle reazioni di ossidazione.

La temperatura operativa della cella a combustibile è mantenuta grazie ad un sistema di riscaldamento elettrico, comandato da *PID*, costituito da due termocoppie, poste rispettivamente sul lato anodico e catodico, e due cartucce riscaldanti collegate alla rete elettrica mediante un relè.

La corrente della cella a combustibile viene regolata da un carico elettronico, che misura la tensione e dissipa la potenza prodotta dalla cella. Un'ulteriore misura della tensione di cella si ottiene collegando i due elettrodi direttamente alla scheda di acquisizione; tale misura ha un'incertezza sensibilmente inferiore rispetto a quella acquisita dal carico elettronico. L'impianto è munito anche di un milliohmetro direttamente collegato alla cella, che permette di misurare la tensione ai capi degli elettrodi, e la resistenza ohmica della membrana per avere un'indicazione sullo stato della *MEA*.

### **2.2.2 Configurazione anodica**

La configurazione anodica, riportata in Figura 2.3, è impiantisticamente più semplice, essendo di interesse il rilevamento di un numero minore di grandezze. La degradazione anodica, in letteratura, è un aspetto approfondito in modo limitato e poco sistematico. L'approccio impiegato si basa dunque sul vantaggio che si avrebbe nel separare efficacemente i contributi tra i due poli della cella a

combustibile, in modo da poter indagare dettagliatamente la localizzazione e le cause dei diversi fenomeni. E' possibile eliminare gli effetti dovuti al catodo nel funzionamento di una *DMFC*, inibendone la reazione ed operando quindi senza l'apporto di ossigeno. Per poterne controllare il potenziale e rimuoverne il liquido permeato, il catodo viene alimentato con una corrente di idrogeno [23]: esso opererà quale elettrodo di riferimento (*DHE* o *Dynamic Hydrogen Electrode*), il cui potenziale è circa costante e trascurabile rispetto a quello anodico [24].

Le variazioni di tensione misurate in queste condizioni sono attribuibili ai sovrapotenziali dovuti alla reazione anodica ed alla membrana. La differenza impiantistica che questa configurazione comporta è la necessità di fornire potenza elettrica alla cella, operante di fatto in regime elettrolitico: la stazione richiede quindi l'impiego di un *power supply*, che, per poter misurare in risposta il sovrapotenziale anodico richiesto dalla reazione, imponga alla cella una corrente nota e costante.

Il polo anodico della cella, essendo funzionante, viene ancora alimentato da una miscela acqua-combustibile di concentrazione nota, mentre, come detto, il

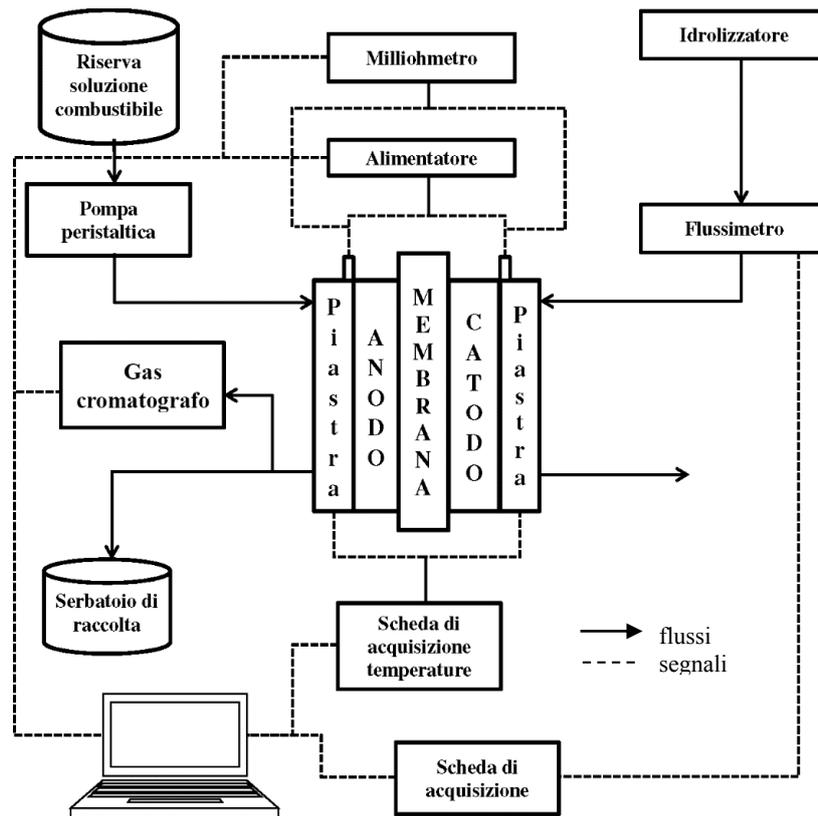


Figura 2.3 – Schema della configurazione anodica

lato catodico è posto in condizioni di riferimento tramite l'alimentazione di una corrente di idrogeno. L'idrogeno catodico è prodotto da un elettrolizzatore a circa 7 bar di pressione, viene quindi gestito tramite un regolatore di flusso prima di essere alimentato alla canalina catodica.

Non essendo, in questa configurazione, indicative le condizioni di operazione del lato catodico della pila, non è necessaria l'installazione dei diversi sensori di pressione, umidità e concentrazione di anidride carbonica sulla condotta del relativo reflu. Per la misura della resistenza ohmica della membrana e avere così una indicazione sullo stato delle sue condizioni e della sua idratazione è installato un milliohmmetro a cavallo dei due elettrodi.

## 2.3 Acquisizione ed interpretazione dati

Descritta nei dettagli la fattura delle singole celle e degli impianti sperimentali impiegati, si passa ad esporre la tipologia e la struttura delle prove, i dati che ne vengono acquisiti e le tecniche di rielaborazione di questi ultimi. Si permette così una comprensione completa del lavoro svolto durante l'attività sperimentale e si forniscono le basi per la comprensione dell'indagine esposta nei capitoli successivi.

### 2.3.1 Procedure di conduzione delle *DMFC*

Come anticipato, le *MEA* delle celle a combustibile, che vengono assemblate profilando le guarnizioni manualmente ed inserendole nelle apposite strutture, sono fornite dal partner danese *IRD - Fuel Cell Technology*. Il produttore ha individuato e suggerisce delle tecniche di conduzione ottimali rispettivamente per la prima attivazione delle celle, per la loro conduzione e per i diversi spegnimenti che necessariamente subiranno. Le procedure suggerite sono state inizialmente applicate scrupolosamente e, nel corso dello studio, progressivamente modificate, migliorandone l'efficacia.

Al fine di consentire una piena comprensione di quanto nel seguito verrà descritto, si presentano le procedure di *condizionamento* e *refresh* suggerite dal produttore, in quanto saranno esse stesse oggetto di modifiche migliorative:

- CONDIZIONAMENTO

La procedura è fondamentale per la corretta inizializzazione di una nuova *MEA*, e ne condiziona le performance che mostrerà nel corso della sua vita utile. Perché essa possa funzionare adeguatamente, infatti, ne è richiesta una adeguata preparazione. Tipicamente questa consiste in una procedura costituita

dall'imposizione di diversi gradini di densità di corrente che portino gradualmente alle condizioni nominali, evitando improvvisi stress alla struttura ed alle costituenti chimiche dei materiali. Principalmente si mira a garantire una graduale umidificazione della membrana fino a renderla ottimale, migliorando inoltre lo scambio termico interno della cella, portando ad una riduzione nelle resistenze interne e di contatto ed a un miglioramento nell'attività dei catalizzatori [25].

La procedura proposta da *IRD* si sviluppa in 3 giorni, dopo l'assemblaggio della *MEA* nella struttura. Essa richiede che vengano gradualmente applicate 9 valori crescenti di densità di corrente, con stechiometrie di metanolo ed aria regolate in proporzione, partendo da  $0.01 \text{ A/cm}^2$  fino al valore nominale di operazione ( $0.25 \text{ A/cm}^2$ ). Tra due gradini di densità di corrente consecutivi, si effettua un *refresh* (procedura che verrà descritta di seguito) volta a limitare la degradazione temporanea. Ciascun valore di corrente viene mantenuto per la durata di 10 minuti, tempo indicato come sufficiente per raggiungere uno stato stazionario del funzionamento.

L'intera procedura di condizionamento viene eseguita con la cella portata già alla temperatura nominale di operazione ( $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ); durante il transitorio di riscaldamento della stessa si procede in modo differente in ciascuno dei tre giorni. In particolare il primo giorno, per assicurare un ottimale grado di idratazione alla nuova *MEA*, nel riscaldamento si flussa una modesta portata di acqua bidistillata ( $0.33 \text{ g/min}$ ) attraverso la canalina anodica e catodica collegate in serie. Per i successivi due giorni di condizionamento, il riscaldamento avverrà in configurazione operativa; si alimenterà cioè direttamente miscela (a bassa portata,  $0.33 \text{ g/min}$ ) attraverso l'alimentazione anodica, con canalina catodica sigillata per impedire penetrazioni di ossigeno. Tra un giorno ed il successivo della procedura è suggerito uno spegnimento totale, con flussaggio preventivo di acqua per 5 minuti, raffreddamento a temperatura ambiente e chiusura della cella.

- REFRESH

La procedura di *refresh* è il fondamentale strumento di recupero della degradazione temporanea, ed è al contempo la principale e più potente variabile al fine di studiarne la natura. Tale procedura viene impiegata durante l'operazione delle celle ad intervalli regolari, al fine di consentirne un immediato e periodico recupero di una parte della degradazione (ma l'utilizzo ne è anche richiesto, come per esempio appena descritto, durante i cicli di condizionamento). La procedura indicata dal fornitore delle celle ha una durata di 60 secondi, durante i quali si cessa l'estrazione di corrente, aprendo il circuito elettrico, senza però interrompere l'alimentazione anodica. Il flusso di aria al catodo viene invece lasciata inalterata per i primi 30 secondi, interrompendola nei successivi 30; conseguentemente la cella si porta ad elevati potenziali nella prima metà del ciclo, caratteristici delle condizioni di circuito aperto (nel seguito anche *OCV*, *Open Circuit Voltage*). Con l'interruzione dell'aria (tratto *NO AIR*) si priva invece della

disponibilità di ossigeno la reazione catodica, che, fermandosi, inibisce il funzionamento della cella e ne porta il potenziale a valori prossimi allo zero. Alla riattivazione del funzionamento della cella, la tensione operativa si mostra effettivamente più elevata, evidenziando come un contributo temporaneo della degradazione sia stato recuperato.

Per consentire una miglior comprensione, un ciclo di *refresh* standard è riportato in Figura 2.4.

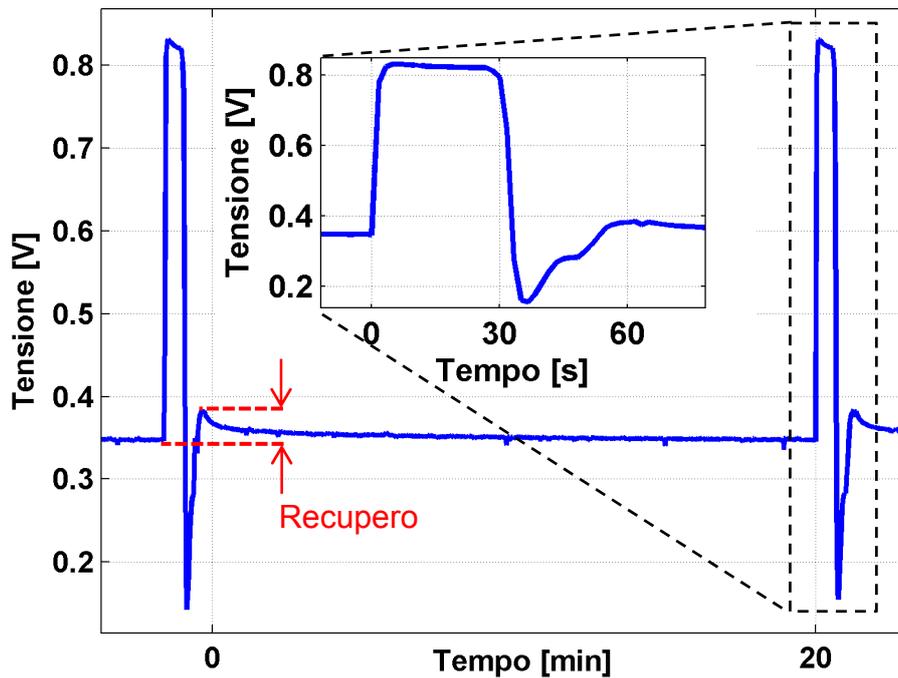


Figura 2.4 - Esempio di ciclo di *refresh* IRD

La procedura descritta è stata indicata come operativamente efficace dal produttore delle *MEA*, nonostante i meccanismi sui quali si trovi ad agire non siano stati giustificati. Nello studio della degradazione temporanea svolto al capitolo 3, parallelamente all'individuazione dei contributi chiave del fenomeno, si analizzerà sistematicamente l'influenza che ciascuna fase del ciclo di *refresh* ha sui diversi meccanismi. Sulla base di quanto emergerà si tenterà di sviluppare modalità alternative che minimizzino ulteriormente la degradazione temporanea.

Per concludere, si aggiunge che una prima rielaborazione della procedura di base è stata eseguita nel suo adattamento allo studio della degradazione anodica attraverso la apposita configurazione. Qui, a pari durata, si provvede solamente ad interrompere l'apporto di corrente elettrica, inibendo la semi-reazione anodica

e abbassandone di conseguenza il sovrapotenziale. La procedura, consistente quindi in un *OCV* di 60 s, è sostanzialmente indicativa di quanto avvenga all'anodo durante un ciclo di *refresh* standard nella cella *overall*, e permetterà di studiarne quindi separatamente il contributo. Anche qui si ottiene un recupero delle prestazioni, mostrando come, pur non essendo un aspetto diffusamente approfondito in letteratura, l'esistenza di un contributo anodico alla degradazione temporanea sia inopinabile. Questo è già emerso in investigazioni preliminari effettuate in un lavoro di tesi precedentemente svolto presso il laboratorio *MRT Fuel Cell* del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano, ma richiede ulteriori approfondimenti.

### 2.3.2 Prove di degradazione

Numerosi sono i parametri che possono essere variati ed influenzano il comportamento delle celle a combustibile, quali temperatura, stechiometrie di alimentazione, concentrazione del combustibile. Tra le attività precedentemente svolte all'interno del laboratorio, figura un approfondito lavoro di caratterizzazione dell'influenza di queste variabili sulla risposta, in termini principalmente di prestazioni, delle *DMFC*.

Al fine di caratterizzare la degradazione delle prestazioni ed effettuare uno studio mirato dei meccanismi che la determinano, l'indagine si è necessariamente basata su una lunga sequenza di prove di degradazione. Queste consistono sostanzialmente nell'operare in continuo i dispositivi per un tempo ritenuto sufficientemente lungo per l'osservazione e la caratterizzazione del comportamento. Le prove citate nel testo, per consentirne una più approfondita comprensione, sono indicate ciascuna per mezzo di un codice univoco, il cui riferimento, nell'appendice A4, riporta alla descrizione in termini di caratteristiche operative e scopo di indagine. A titolo di esempio, le prove di riferimento *overall* e anodica, caratterizzate dalle modalità di *refresh* standard precedentemente descritte, eseguiti ogni 20 minuti di operazione, sono indicate dai codici [*REF60s*] e [*REF60s-A*].

Ciascuna prova viene dettagliatamente diagnosticata (a mezzo delle tecniche descritte ai paragrafi 2.4 e 2.5), per poter correlare così lo scadimento delle prestazioni globali rilevato agli aspetti del funzionamento responsabili. La diagnostica è perciò effettuata ad intervalli regolari: durante il funzionamento per le tecniche meno invasive che lo consentono, ed a inizio e fine del test di degradazione per quelle che richiedono necessariamente l'interruzione dell'operazione per il corretto svolgimento.

Normalmente le prove si sono svolte imponendo, tramite la strumentazione elettrica, un valore di densità di corrente costante misurando il corrispondente valore di tensione. La rappresentazione del valore di tensione in funzione delle ore di operazione della cella, fornisce direttamente una panoramica sulla

degradazione che la cella ha subito. Oltre alla densità di corrente numerosi sono i gradi di libertà che è possibile variare, fornendo grandi possibilità di circoscrizione dei fenomeni da indagare: questi possono essere portate dei fluidi di lavoro e loro natura, concentrazione del combustibile, temperature ed umificazione dei gas, tecniche operative di *refresh*.

L'impostazione globale della campagna sperimentale è stata conseguentemente e volutamente fenomenologica: ciascuna cella si è trovata, a meno di casi particolari, ad effettuare nel corso della propria vita utile una serie di prove di diverse caratteristiche e diverse finalità di indagine. La storia di ciascuna cella non va letta in chiave cronologica in quanto, a meno delle necessarie prove di ripetibilità e delle indagini preliminari, non è stata mai frutto di una tabella di marcia prescritta. Le prove sono state pensate al fine di approfondire ed isolare il più possibile ciascun particolare contributo; ovunque si siano ottenuti perciò risultati inattesi o si sia evidenziata la necessità di dovuti approfondimenti, si è appositamente studiata la natura della prova successiva. Questa particolare ottica di indagine dinamica ha portato, come anticipato, ad una ovvia evoluzione della struttura impiantistica, effettuandone modifiche, e della dotazione diagnostica, introducendo nuove misure che permettessero la caratterizzazione di dettagli altrimenti non chiari. Numerosi sono stati i miglioramenti apportati ed aggiunti alla prassi tecnica e teorica del laboratorio scaturiti dai mesi della presente attività, a conferma di come l'approccio sia risultato efficace.

### 2.3.3 Acquisizione dei dati

Come accennato, durante lo svolgersi delle prove di degradazione, numerosi sono i parametri di funzionamento che vengono misurati e memorizzati, al fine di essere rielaborati per lo studio sistematico dei fenomeni. Tutte le grandezze di interesse misurate dagli strumenti (per l'elenco e la descrizione dettagliata dei quali si rimanda in Appendice A1), in ciascuna stazione sono acquisiti da due schede collegate tramite interfaccia *USB* ad un elaboratore. La prima scheda di acquisizione a 8 canali (*NI-USB 9162* e *NI-USB 9211*) è dedicata alle termocoppie; una seconda scheda a 16 bit da 32 canali (*NI-USB 6218* e *NI-USB 6210*) riceve invece le informazioni e i segnali acquisiti da tutti gli altri strumenti dell'impianto. Per avere una ridondanza di sicurezza nelle misure elettriche, il carico elettronico o l'alimentatore ed il milliohmetro sono connessi al calcolatore anche tramite *GPIB* (*General Purpose Interface Bus*).

È stata inoltre sviluppata, precedentemente a questo lavoro, e potenziata, un'interfaccia in ambiente *LabView*<sup>®</sup>, posta a registrare tutte le informazioni (con frequenza di acquisizione di 0.5 Hz) ed a visualizzarne l'andamento nel tempo. La stessa interfaccia svolge ruolo di controllore delle variabili, permettendo la

regolazione della temperatura operativa delle *DMFC*, delle portate dei flussimetri e della pompa, nonché della corrente o della tensione da imporre.

Tramite la descritta interfaccia si rilevano perciò in tempo reale un gran numero di informazioni, che per l'intera durata di ciascuna prova vengono acquisiti 24 ore su 24, generando files di registro complessivo con frequenza oraria e andamenti temporali delle diverse grandezze. Vengono acquisite, oltre alle grandezze elettriche principali, altre misure fondamentali per la caratterizzazione dello stato della cella, quali: resistenza protonica della cella (che fornisce informazioni sul grado di idratazione della membrana), pressione anodica e catodica assoluta e differenziale (al fine di individuare eventuali cambiamenti nella fluidodinamica di reagenti e prodotti), temperatura delle piastre (per monitorare che il valore imposto sia correttamente mantenuto), temperatura e pressione del refluo catodico (atte a valutare il contenuto di acqua dei prodotti catodici) e sua concentrazione di  $\text{CO}_2$  (per valutare indirettamente l'intensità del *crossover* di metanolo).

La grande mole di parametri che in ogni prova viene acquisita, unitamente alle diagnostiche periodiche, una volta rielaborati, ha fornito numerosi elementi per lo studio completo dei fenomeni coinvolti nella degradazione temporanea e permanente.

### 2.3.4 Analisi dati mediante retta di regressione

Nel paragrafo 2.3.2 si è discusso sullo scopo e sulla metodologia delle prove di degradazione. Uno dei risultati ottenibili e di notevole interesse al fine dell'analisi della degradazione, è fornito dalla rappresentazione del valore di tensione in funzione delle ore operative della cella, ma, come già detto, mostra solo una panoramica delle sue prestazioni. Da ciò nasce la necessità di sviluppare un metodo analitico capace di quantizzare l'effettiva perdita di performance; a questo proposito si è implementato un metodo statistico fondato sulla regressione lineare.

L'andamento della tensione nelle prove di degradazione mostra un andamento che in letteratura viene stimato attraverso una curva biesponenziale [28], apprezzabile a titolo di esempio nella Figura 1.3. Questo è caratteristico sia di test effettuati operando la cella in modo continuo, sia di test in cui si intervalla il funzionamento con periodici *refresh* in modo discontinuo, al fine di limitarne la degradazione temporanea. Sebbene la tendenza delle prove sia pertanto lontana dalla linearità, il metodo statistico adottato mira ad approssimare il comportamento della cella dopo aver superato il tratto iniziale fortemente non lineare, che si esaurisce normalmente in qualche ora di prova ed è ritenuto non indicativo ai fini di un'analisi di lungo termine.

Per un metodo che tenga in considerazione anche le componenti iniziali della prova si è elaborato un ulteriore metodo, basato appunto su una interpolazione

biesponenziale, che verrà discusso nel paragrafo successivo. Tuttavia l'approccio lineare è utile, soprattutto nelle prove discontinue, perché è in grado di fornire un unico valore di degradazione rappresentativo della prova, immediatamente confrontabile con quello di altri test, eliminando le componenti instabili dell'andamento. Viceversa, l'approccio biesponenziale approssima bene l'andamento della tensione complessiva, ma permette di ottenere parametri interpolanti meno immediati da confrontare e interpretare.

L'analisi statistica qui trattata, si avvale della regressione lineare [26]: per maggiori dettagli sugli strumenti e sulle logiche su cui si basa si rimanda all'Appendice A3.1, dove il meccanismo è spiegato nei dettagli. Il parametro di interesse della regressione lineare, è rappresentato dal coefficiente angolare della retta di regressione, che fornisce il tasso di degradazione medio espresso in  $\mu\text{V/h}$ ; questo numero è rappresentativo della degradazione complessiva che risulta dalla conduzione della cella per un certo numero di ore.

Confrontando il valore ottenuto tra i diversi test effettuati, si può valutare facilmente quale modalità operativa limiti efficacemente la degradazione temporanea e quale invece sia particolarmente penalizzante.

### 2.3.5 Modello interpolante biesponenziale

Come introdotto e brevemente illustrato nel precedente paragrafo, un'accurata analisi circa l'andamento qualitativo della tensione di una *DMFC* nel tempo, ha evidenziato come una retta non è in grado di approssimare adeguatamente la degradazione della stessa, che possiede caratteristiche non lineari. A questo proposito diversi lavori ([27], [28], [29]) propongono modelli biesponenziali, che ben approssimano l'andamento della tensione nel tempo.

Nello specifico, questo modello matematico si basa su cinetiche di secondo ordine per prevedere la velocità della degradazione nel tempo basando la sua logica su una equazione biesponenziale, riportata in eq. (2.1)

$$y(t) = \Phi_1 e^{-\gamma_1 t} + \Phi_2 e^{-\gamma_2 t} \quad (2.1)$$

Una descrizione più accurata della metodologia con cui si arriva a definire i quattro parametri interpolanti partendo dai dati sperimentali, si può ritrovare in Appendice A3.2.

Attraverso questo modello (una cui interpolazione su due prove è riportata a titolo di esempio in Figura 2.5), è quindi possibile distinguere due comportamenti della curva di tensione: un primo tratto, caratterizzato da elevata pendenza e forma esponenziale, che provoca una rapida riduzione delle prestazioni in poche ore, ed un secondo tratto in cui la velocità di degradazione è molto più contenuta e con andamento quasi lineare. Il metodo è di notevole praticità, in quanto può essere adottato come modello interpolante per estrapolare un andamento qualitativo

della tensione della cella operante in determinate condizioni. Assegnato un istante temporale, si può risalire al valore di tensione in modo più accurato rispetto al modello lineare, la cui utilità va ricercata nella possibilità di confronto immediato in termini relativi, ma soprattutto quantitativi, nei valori di degradazione dei vari test.

In conclusione il modello biesponenziale, per le sue peculiarità, è un ottimo mezzo per avere una previsione sulle prestazioni della cella, e può trovare applicazione anche per avere un confronto più immediato tra diversi test, prescindendo dalla fluttuazione delle prestazioni che si ha nei dati sperimentali.

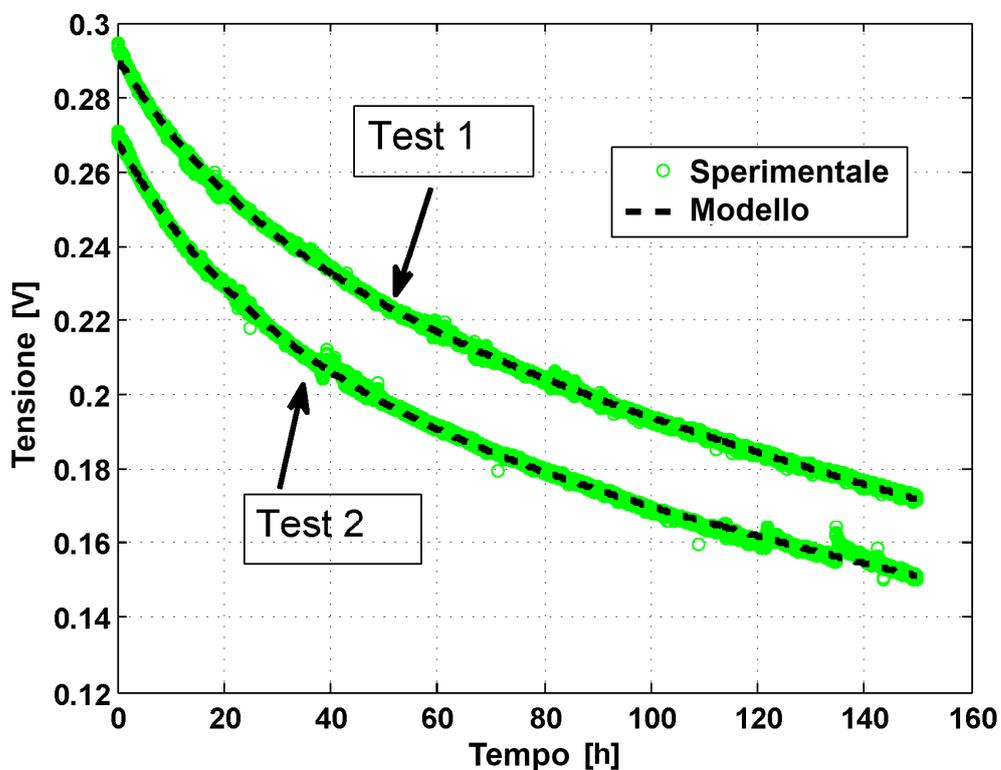


Figura 2.5 - Esempio di interpolazione biesponenziale

### 2.3.6 Calcolo del recupero medio nel ciclo di *refresh*

Un'ulteriore analisi è necessaria nel corso del presente elaborato, per poter meglio apprezzare l'effetto dei parametri operativi caratteristici di ciascuna prova di degradazione. Questa riguarda la quantificazione numerica del recupero di prestazione apportato dal *refresh*, individuato in Figura 2.4 relativamente ad un ciclo *IRD* di riferimento.

Viene proposta, quindi, un'analisi sistematica, considerando la media dei valori di tensione dei primi 30s di funzionamento dopo il periodo di interruzione (*refresh*), e la media dei medesimi valori, calcolata sugli ultimi 30s dei 20 minuti di funzionamento. Si procede sottraendo al valore ottenuto all'inizio del periodo, quello finale del periodo precedente il *refresh*. Per avere un valore il più possibile rappresentativo, si applica questo calcolo tra tutti i *refresh* che si hanno durante la prova, utilizzando come valore rappresentativo la media tra i recuperi ottenuti espressa in mV. L'incertezza associata è calcolata semplicemente applicando la definizione di standard.

## 2.4 Misure di diagnostica disponibili

Per la valutazione qualitativa e quantitativa dei fenomeni riguardanti la degradazione delle *DMFC*, è stato impiegato un corposo numero di tecniche di diagnostica. Esse verranno quindi presentate singolarmente, mostrando come ciascuna permetta di approfondire un determinato aspetto riguardante la degradazione, consentendone un approfondimento sistematico.

In questo paragrafo si presentano le misure diagnostiche ereditate, completamente o parzialmente consolidate, da lavori passati svolti nel laboratorio *MRT Fuel Cell*, che sono state impiegate e sistematizzate per gli obiettivi del presente lavoro.

### 2.4.1 Curva di polarizzazione

La curva di polarizzazione rappresenta l'andamento della tensione agli elettrodi della cella a combustibile in funzione della densità di corrente applicata, e rappresenta la tecnica elettrochimica tipicamente più utilizzata per caratterizzarne la prestazione. Il suo andamento dipende dalle diverse perdite di sovrapotenziale (discusse al paragrafo 1.2.1 ), da esso è pertanto possibile risalire al contributo delle principali classi di fenomeni al degrado delle prestazioni globali.

Nella zona a basse densità di corrente, il potenziale scende a causa delle cinetiche di trasporto di carica, rappresentanti le perdite di attivazione. Nelle *DMFC* la reazione cinematicamente determinante è quella anodica di ossidazione del metanolo; con il calare dell'attività dei catalizzatori, è richiesto un potenziale progressivamente maggiore che porta a perdite più importanti.

La zona della curva a densità di corrente intermedie è dominata invece dalle resistenze interne. Queste sono sia elettriche, dovute che alla non ideale conduttività elettrica dei componenti e dei reciproci contatti, che protoniche, il cui

contributo maggiormente penalizzante è mostrato dalla membrana polimerica [22].

Il tratto finale della curva, corrispondente alle elevate densità di corrente, è invece dominato dalla cinetica dei fenomeni di trasporto di massa, in quanto il trasferimento dei reagenti e prodotti tra la zona di *bulk* e la superficie dell'elettrodo, per elevate velocità di reazione, può diventare limitante. E' una zona piuttosto critica nelle *DMFC*, in particolare all'anodo a causa della natura bifase del flusso [21].

Per meglio osservare gli effetti alle prestazioni della *DMFC* dovuti al solo anodo, è possibile misurarne la curva di polarizzazione anodica, nell'apposita configurazione nella quale il catodo è posto in condizioni di riferimento in idrogeno. Quella che si ottiene è l'andamento dell'*overpotential* anodico in funzione della densità di corrente fornita alla *DMFC*, crescente con essa. La curva permette di valutare l'efficacia dell'elettrodo anodico nell'ossidazione del combustibile ed eventuali problematiche di trasporto di materia all'interno del *GDL* anodico.

L'esecuzione delle curve di polarizzazione richiede necessariamente l'interruzione della prova in corso; pertanto esse sono eseguite al termine dei test di degradazione e della vita utile della cella a combustibile. Le curve di polarizzazione vengono acquisite imponendo il valore di densità di corrente e misurando la tensione corrispondente, in 9 arbitrari punti per ciascuna curva (0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4 A/cm<sup>2</sup>), in modo da ottenere andamenti immediatamente comparabili. Ciascuno step viene mantenuto per circa 10 minuti, al fine di raggiungere condizioni effettivamente stazionarie per ogni punto. Dal confronto delle curve di polarizzazione si può subito individuare la perdita di prestazione causata da una determinata prova di degradazione, il cui valore di interesse viene rilevato come perdita di tensione (od aumento del sovrapotenziale, nel caso di polarizzazione anodica) nel punto di lavoro nominale di 0.25 A/cm<sup>2</sup>; i valori misurati per l'estrapolazione di ogni singolo punto sono elaborati eliminando il transitorio iniziale e gli *outliers*.

### 2.4.2 Spettroscopia di impedenza

La *spettroscopia di impedenza* o *EIS* (acronimo per *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) è una tecnica diagnostica che indaga, mediante la misura dell'impedenza, la proprietà dei sistemi elettrochimici di accumulare e dissipare energia, attraverso un'ampia gamma di frequenze [30]. L'impedenza è una grandezza definita come la misura della resistenza tempo variante, offerta da un mezzo al passaggio di corrente.

Uno dei grandi vantaggi della *EIS* è la possibilità di effettuare la misura durante il funzionamento della cella senza dover interrompere la prova. La tecnica consiste nell'introdurre una perturbazione sinusoidale mediante un

potenziostato/galvanostato (descritto in appendice A1.2 ) al segnale di corrente applicato alla cella a combustibile ed acquisire la risposta del sistema, risultante dalla sollecitazione. Ciò che si ottiene è un comportamento sinusoidale della tensione in risposta a quello della corrente. Nel caso in cui l'ampiezza del segnale sia piccola (non oltre il 10% del suo valore assoluto), è possibile considerare il legame tra la corrente e la tensione quasi lineare, semplificando l'analisi. Quindi il valore dell'impedenza al variare della frequenza si ottiene semplicemente dal rapporto tra i segnali di tensione e corrente sinusoidale.

La procedura adottata nel laboratorio *MRT* per eseguire una *EIS*, consta di un range di frequenze che va da 10 kHz fino a 50 mHz, suddiviso in 50 step in scala logaritmica. A ciascuna frequenza sono associati due valori corrispondenti alla parte reale e quella immaginari dell'impedenza che su un diagramma detto di Nyquist, sono rappresentati rispettivamente in ascissa e in ordinata.

Un'analisi dettagliata dello spettro di impedenza risulta molto utile, perché ogni parte del diagramma di Nyquist ha un significato fisico ben preciso. Il suo cambiamento al variare delle condizioni operative fornisce importanti indicazioni su quali fenomeni siano avvenuti all'interno della cella a combustibile. Per meglio illustrare le diverse zone della *EIS*, caratteristiche delle *DMFC*, si faccia riferimento alla Figura 2.6 (dove è rappresentata uno spettro *overall* a 0.1 A/cm<sup>2</sup>). Nell'intervallo ad altissime frequenze, compreso tra 10 kHz e circa 1KHz, si ha l'intersezione della parte iniziale dello spettro con l'asse reale; questo valore rappresenta la resistenza ohmica della membrana.

Il secondo range di interesse, tra 3 kHz e 0.2 kHz circa, riguarda il cosiddetto tratto lineare; è denominato *linear branch* e mostra invece il livello di resistenza protonica degli elettrodi.

Il semicerchio formato dallo spettro a frequenze medio-alte, comprese tra 10 Hz e 0.6 Hz, rappresenta l'impedenza di *charge transfer* ed è correlato alle cinetiche chimiche di reazione e alla superficie attiva del catalizzatore.

Da ultimo le basse frequenze, da 0.6 Hz a 0.05 Hz, mostrano gli effetti del trasporto di massa nel *GDL* [33] e nelle porosità degli elettrodi. Questa parte del diagramma di Nyquist corrisponde al *loop* induttivo, associato all'impedenza anodica (descritto nel seguito), e può arrivare a intersecare l'asse reale. La presenza di problemi di *mass transport* possono causare fenomeni di disturbo nello spettro di impedenza e la formazione di un ulteriore semicerchio [31].

Infine, il valore a cui lo spettro interseca la seconda volta l'asse reale, teoricamente raggiungibile alla frequenza di 0 Hz, è rappresentativo della resistenza totale della *DMFC* e corrisponde alla pendenza della curva di polarizzazione nell'intorno del punto in cui si sta effettuando la *EIS* nell'ipotesi di linearità tra i valori di tensione e corrente.

Discorso analogo può essere fatto per gli spettri nella configurazione anodica, eseguiti con lo scopo di riuscire a distinguere il suo contributo nei diversi fenomeni da quello del catodo. La conformazione dello spettro anodico è differente da quello della cella completa, mostrando il semicerchio

rappresentativo del solo anodo. L'interpretazione della *EIS* anodica non è ancora pienamente consolidata in letteratura [34], data l'elevata complessità delle reazioni catalitiche e il trasporto di massa bifase nell'elettrodo e nel *GDL* anodico. Nonostante ciò è possibile dare una interpretazione qualitativa dello spettro individuando i fenomeni che vanno a manifestarsi, in analogia a quanto già visto. Ad alte frequenze si individua ancora il *linear branch*, rappresentativo delle perdite nel trasporto dei protoni nell'elettrodo. Alle frequenze intermedie risaltano gli effetti all'interfaccia tra anodo e membrana legati al *charge transfer* che tendono ad evidenziarsi durante perturbazioni nella tensione. Infine a basse frequenze si assiste ad un comportamento fortemente induttivo, dovuto probabilmente all'avvelenamento del catalizzatore ad opera degli intermedi di reazione adsorbiti [55] ed a fenomeni di *mass transport*.

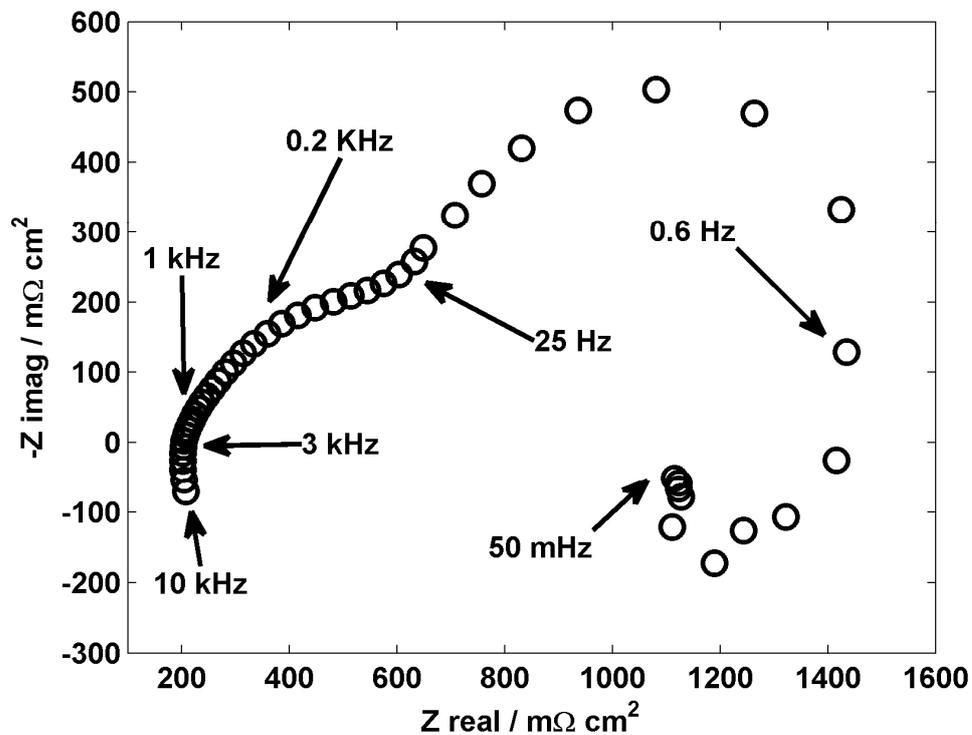


Figura 2.6 – Esempio di *EIS* (@0.1 A/cm²)

### 2.4.3 Voltammetria ciclica

Di fondamentale importanza, nello studio della degradazione delle prestazioni delle celle a combustibile, sono le condizioni del catalizzatore contenuto nei due

elettrodi. La voltammetria ciclica (o *CV*, *Cyclic Voltammetry*) è una tecnica di misura elettrochimica che permette di acquisire importanti informazioni riguardo la cinetica e la termodinamica di molti sistemi elettrochimici [32]. Nell'applicazione alle celle a combustibile, si ritiene che essa sia in grado di valutare la variazione della superficie attiva del catalizzatore nel corso di una prova di degradazione.

Diversamente da quanto visto per la *EIS*, la *CV* non può essere eseguita in operando. È necessario interrompere il normale funzionamento, per apportare modifiche alla configurazione della cella, quali la sostituzione dei reagenti. L'elettrodo avente funzione di riferimento, è alimentato da idrogeno secco con una portata di 3.5 Nml/min; l'altro, di interesse per l'analisi e con il ruolo di *working electrode*, è alimentato da un flusso di gas inerte, tipicamente azoto, con una portata di 0.6 Nl/min. È opportuno saturare l'azoto con acqua mantenuta ad 80 °C per evitare di deidratare eccessivamente la membrana con il flusso di gas secco.

Il potenziale tra *working electrode* ed elettrodo di riferimento subisce una variazione ciclica tra 0.04 V e 0.6 V, con una velocità di scansione di 25 mV/s. Il sistema fornisce in risposta una densità di corrente, il cui andamento in funzione della tensione applicata mostra un picco a bassi valori di tensione. Un esempio è dato dalla Figura 2.7, in cui è messa in evidenza la zona di interesse.

La superficie attiva dell'elettrodo (o *ECSA*, *ElectroChemical Surface Area*) è stimata a partire dalla relazione che lega il numero di siti attivi e la carica necessaria a rimuovere un *monolayer* di idrogeno adsorbito su di essi. La carica viene ottenuta integrando l'area sottesa al picco nella regione di adsorbimento dell'idrogeno [32]. Il valore dell'area sottesa al picco viene ricondotta alla superficie attiva del catalizzatore, basandosi sul valore di carica dell'adsorbimento di H<sub>2</sub> su Pt, nota per essere pari a 210 μC/cm<sup>2</sup>.

$$S_{attiva} = \frac{Area}{Catalizzatore} \quad (2.2)$$

Nell'equazione, *Sattiva* è espressa in m<sup>2</sup> di superficie attiva su grammo di catalizzatore, mentre *Area* in m<sup>2</sup> di superficie attiva specifica al cm<sup>2</sup> di superficie della cella. Infine, il parametro *Catalizzatore*, rappresenta il carico catalitico sugli elettrodi in [g/cm<sup>2</sup>]. Nei prossimi capitoli come carico catalitico del catodo si assumerà il valore effettivo di 1.2 mg/cm<sup>2</sup>.

La tecnica della voltammetria ciclica è efficacemente impiegata per la stima della superficie attiva resa disponibile dal platino, e perciò consolidata in campo *PEM* e ben trasportata nell'ambito del solo catodo delle *DMFC*, con cui condivide

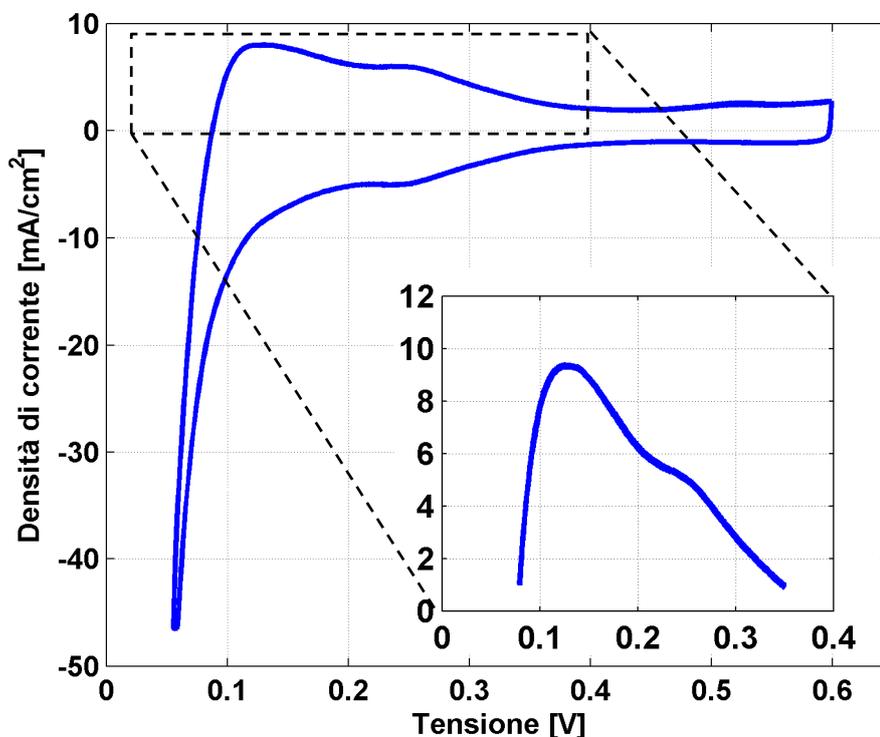


Figura 2.7 - Esempio di CV catodica

la natura del catalizzatore impiegato. Essa si anticipa risultare poco attendibile all'anodo poiché il catalizzatore, come già detto, è una lega Pt-Ru. Dato che la CV da informazioni sul adsorbimento dell'idrogeno sui siti attivi del platino, non si è in grado di ricavare informazioni significative sul rutenio, o comunque, sul comportamento della lega nel suo insieme. Da ciò nasce la necessità di sviluppare una nuova tecnica di misura in grado di valutare lo stato del catalizzatore anodico, che metta in luce le sue variazioni nell'attività. A questo proposito è stata sviluppata una nuova tipologia di misura, il *methanol stripping*, che sarà discussa nel paragrafo 2.5.2 .

## 2.5 Diagnostica introdotta

Si approfondiscono nel seguito le tecniche diagnostiche introdotte durante il corso della presente attività sperimentale, per sopperire a carenze o approfondire dettagli altrimenti prima non riscontrabili ma ritenuti di importanza non trascurabile.

### 2.5.1 Gas Cromatografia dei reflui

Come già anticipato, al fine di caratterizzare pienamente la composizione dei reflui di cella, è stato integrato negli impianti un sistema di gas cromatografia  $\mu GC$  SRA R-3000. L'apparecchiatura è stata installata, configurata e tarata nel corso del presente lavoro ed ha permesso di acquisire interessanti risultati. Le specifiche tecniche e il funzionamento del dispositivo sono approfonditi in appendice A1.1 .

L'apparecchiatura è dotata di quattro ingressi separati, che conducono alla sezione di misura comprendente tre colonne capillari di analisi; si è provveduto alla costruzione ed installazione, sia sulla condotta di scarico anodico che catodico, di un separatore della componente liquida dei reflui per impedire danneggiamenti ai sensori. La prima colonna è di tipo *Mol-sieve* alimentata ad azoto quale gas *carrier*, configurazione indicata per il rilevamento della componente idrogeno del campione. La seconda è nuovamente un *Mol-sieve* con alimentazione ad elio, per l'identificazione di azoto, ossigeno, monossido di carbonio e metano, mentre la terza è di tipo *PlotU* ad elio e permette la misurazione della componente di CO<sub>2</sub> ed idrocarburica del sample, tra le quali la concentrazione di metanolo trasportata.

I metodi di misurazione, configurati appositamente per il rilevamento delle specie di interesse, sono stati differenziati a seconda del campione, vista la differente natura delle componenti, al fine di ottimizzare la durata, e perciò la frequenza, delle acquisizioni. In particolar modo, infatti, la necessità di rilevare la componente di metanolo incombusto uscente dal lato catodico della cella, ha costretto ad impiegare tempi di misurazione lunghi (240 s), in quanto la separazione del picco caratteristico è visibile, nelle condizioni necessarie a separare apprezzabilmente i picchi di specie precedenti, nell'intorno dei 200 s. Nel reffluo anodico, essendo principalmente interessati al rilevamento di idrogeno, come si vedrà in seguito, la terza colonna sarà disattivata e saranno impiegati tempi di misura molto più snelli. Questo permette di acquisire un maggior numero di punti a parità di tempo, offrendo la possibilità di dettagliare eventuali variazioni composizionali più rapide.

Di seguito si presentano i principali parametri impiegati dei metodi di misura sviluppati.

Colonna	ANODO		CATODO		
	Molsieve N <sub>2</sub>	Molsieve He	Molsieve N <sub>2</sub>	Molsieve He	PlotU He
T iniezione [°C]	60	60	60	60	90
T colonna [°C]	90	90	90	90	100
Pressione [psi]	25	25	25	25	25
Run Time [s]	120		240		

Tabella 2.1 - Metodi di misura con Gas Cromatografo

Le misurazioni tramite gas cromatografo sono state operate in continuo per l'intera durata dei test, su postazione anodica ed *overall*, nelle prove di degradazione in cui è stato ritenuto di interesse la rilevazione della composizione dei reflui di cella.

### 2.5.2 Methanol Stripping

Come anticipato, la voltammetria ciclica non dà risultati apparentemente significativi se applicata alla misurazione della superficie attiva anodica, dove il catalizzatore è costituito da una lega Pt-Ru; per questo motivo, nel corso dell'attività sperimentale, è stata ricercata e sviluppata una misura che fosse in grado di fornire indicazioni in merito all'attività di questo elettrodo.

La tecnica del *methanol stripping* è stata indagata in tal senso, consistendo in una misura che, passando dall'adsorbimento del combustibile all'interno dei siti attivi del catalizzatore, ne mostra la curva di ossidazione, di cui significativi sono i valori di sovrapotenziale a cui si manifesta.

Diverse sono le tracce in letteratura di questa tecnica di misura ([39], [40]), ma per l'impiego in laboratorio è stata adattata ad una modalità più snella di quelle individuabili in letteratura, al fine di contenere il picco di ossidazione al di sotto del valore di 1 A, fondoscala dello strumento impiegato. Inizialmente la misura è stata infatti ottenuta impiegando direttamente il *power supply* della postazione anodica; la volontà di ottenere misure più dettagliate, svincolandosi dalla limitata frequenza in acquisizione dello strumento, ha portato all'adattamento della tecnica diagnostica per il suo impiego del potenziostato di laboratorio *Metrohm AUTOLAB PGSTAT30*. Attraverso un continuo miglioramento durante la sperimentazione, la preparazione della cella per la misurazione in sé è quindi stata organizzata in tre fasi: la prima di queste è di lavaggio a base di abbondante acqua bidistillata (circa 12 g/min), al fine di eliminare accumuli di specie chimiche dalla zona anodica della cella che potrebbero interferire con la misura, per 5 minuti. A

seguire la seconda e terza fase in cui si mantiene imposto un potenziale di 100 mV ai capi degli elettrodi (con il catodo posto in condizioni di elettrodo di riferimento in idrogeno). Si lascia quindi fluire rispettivamente, per una durata di 5 minuti a fluido, una portata di 3.9 g/min metanolo, che viene adsorbito nei siti attivi del catalizzatore, ed in seguito la medesima portata di acqua, che elimini le molecole di combustibile non adsorbite.

La misurazione che segue viene ottenuta imponendo una tensione crescente con velocità di 1 mV/s tra 100 e 500 mV (campo di interesse per il rilevamento del picco di ossidazione), ottenendone in risposta la corrente specifica, che presenta un andamento non monotono, dotato di un massimo.

Del picco di ossidazione così ottenuto, rappresentativo del consumo del combustibile adsorbito, è di interesse in particolare la sua eventuale traslazione orizzontale verso sovrapotenziali più elevati. Con il calare dell'attività del catalizzatore contenuto nell'elettrodo anodico, infatti, questi valori subiranno un aumento, indicando come la barriera energetica da superare per ossidare il metanolo cresca, penalizzando la performance complessiva.

### 2.5.3 *Linear Sweep Voltammetry*

La voltammetria lineare, o *LSV*, è una tecnica diagnostica consolidata nel campo delle *PEM* tradizionali, che è stata nel corso dell'attività sperimentale applicata e adattata all'impiego con le celle a metanolo diretto.

La misura consiste nell'imposizione di una tensione rapidamente crescente, in funzione della quale viene rilevato e rappresentato il corrispondente valore di densità di corrente. Essa è stata impiegata sia nella tradizionale modalità ad idrogeno, sia adattata alle *DMFC* con alimentazione a metanolo (misurazione poi scartata, e pertanto riportata in appendice A2.2 ); il catodo viene sempre alimentato con una corrente di gas inerte, nella fattispecie una portata di 0.6 Nl/min di azoto saturato ad 80°C (per prevenire problemi di deidratazione della membrana, che ha una forte influenza sulla misura).

Lo scopo della misura è approfondire gli effetti che riflettono lo stato di salute della membrana, quali *crossover* dei reagenti e presenza di eventuali cortocircuiti, oltre che diagnosticarne l'integrità fisica.

Per quello che riguarda la *LSV* in idrogeno, la misura viene effettuata con una scansione del potenziale da 0.085 a 0.55 V, sempre con velocità di 1 mV/s. L'anodo della cella viene alimentato in questo caso con una corrente di 3.5 Nml/min di idrogeno, operando in condizioni di elettrodo di riferimento, mentre il catodo è posto in operazione. Tramite un potenziostato si impone quindi la rampa di tensione: l'idrogeno che effettua *crossover* da anodo a catodo attraversando la membrana, viene così ossidato in protoni, limitato dalle condizioni di *mass transport*, ovvero dell'intensità del *crossover* stesso. Il diagramma mostrerà quindi un andamento crescente del grafico tensione-corrente

fino ad un valore limitante rappresentativo direttamente del fenomeno. Una traslazione progressiva verso l'alto del tetto del valore massimo della corrente, rappresenterà quindi un progressivo aumento di fenomeni di *crossover* e di conseguenza un alterazione dello stato fisico della membrana, quale un possibile assottigliamento.

Anche l'inclinazione del tetto limite della corrente ottenibile con la *LSV* in idrogeno è indicativo: un suo aumento è segno della presenza o dello sviluppo di eventuali cortocircuiti interni. La pendenza della curva ( $I/V$ ) corrisponde infatti all'inverso della resistenza elettrica della membrana, ed un suo aumento sarebbe quindi indice di cortocircuiti attraverso la stessa.

La misura si pone quindi come un possibile versatile strumento per la caratterizzazione di eventuali scadimenti nello stato della membrana polimerica. Richiedendo il cambio di flussi di alimentazione ed il collegamento di apposita strumentazione, è eseguita pertanto nelle fasi di diagnostica ed è impossibile la sua effettuazione in operando.

## Capitolo 3

### Degradazione temporanea

Essendo a questo punto noto l'ambito del lavoro, la metodologia e gli strumenti a disposizione, si passa a descrivere il primo passo dell'analisi sperimentale svolta nel presente lavoro.

Per lo studio della degradazione temporanea, si partirà necessariamente presentando un'analisi degli elementi utili all'impostazione preliminare del lavoro forniti dalla letteratura scientifica. Diversi contributi ritenuti inerenti il fenomeno verranno quindi selezionati. Isolandoli per quanto possibile dagli altri, verranno studiati nelle loro caratteristiche e peculiarità, con l'obiettivo di individuarne l'eventuale importanza relativa sul totale. Il percorso logico che ha portato all'individuazione della sequenza dei test verrà quindi descritto dall'impostazione, decisa volta per volta sulla base di quanto fosse necessario approfondire, alla rielaborazione di quanto emerso. In parallelo allo studio dei fenomeni si andrà a studiare l'effetto su ciascuno delle diverse fasi del ciclo di *refresh*, in modo da comprenderne in maniera mirata l'efficacia ed individuare vie di massimizzazione della stessa.

Pertanto, una volta stimata l'importanza di ciascun particolare meccanismo, si punterà allo studio di strategie di conduzione innovative, volte alla minimizzazione della degradazione temporanea, nell'ottica di riuscire efficacemente ad isolare la componente permanente della perdita di prestazione, per poi poterla analizzare separatamente.



### 3.1 Analisi preliminare sulla degradazione temporanea

Uno degli obiettivi del presente elaborato consiste nell'individuare e nel comprendere i vari meccanismi che contribuiscono alla degradazione temporanea delle prestazioni nelle *DMFC*. Oltre a verificare quanto emerso dai diversi studi presenti in letteratura scientifica, approfondendo o confutando taluni dettagli, si studieranno strategie ad hoc per limitare i diversi contributi, mirando a dare una quantificazione di ciascuno di essi.

L'indagine che si vuole proporre, ha inizio pertanto da un'analisi degli studi pubblicati in merito, in cui vengono affrontati, sempre separatamente, diversi fenomeni alla base della degradazione temporanea. Peculiarità del presente lavoro è la volontà di effettuare un'analisi globale ed organica di tutti gli effetti, permettendone un confronto relativo in termini di importanza.

Si presentano di seguito i principali fenomeni mostrati come recuperabili, riguardanti la cella *overall* o la sola parte anodica, che emergono dalla letteratura scientifica o da precedenti lavori svolti presso il laboratorio.

#### 3.1.1 Configurazione *overall*

Numerosi sono gli studi riguardanti la degradazione della cella nel suo complesso individuabili in letteratura scientifica. Come accennato, generalmente essi approfondiscono separatamente ciascun aspetto, non arrivando ad ottenere una caratterizzazione globale del fenomeno. Spesso, inoltre, non si definisce con precisione il confine tra degradazione temporanea e permanente, penalizzando la sistematicità delle analisi.

Di seguito si riportano gli spunti da cui si è partiti per l'indagine vera e propria.

- L'accumulo di acqua in eccesso nel *Gas Diffusion Layer* catodico (ovvero il già accennato fenomeno del *flooding*) e l'avvelenamento dei catalizzatori ad opera di impurità organiche e reagenti intermedi sono individuati come importanti in [21]. Questo studio offre un'ampia panoramica sui meccanismi di degrado che affliggono le *DMFC*; non viene però fatta nessuna distinzione dai fenomeni permanenti: proprio su questi viene focalizzata l'attenzione senza che però siano isolati in maniera sistematica.
- Un ulteriore spunto viene tratto da [9], dove, oltre a presentare nuovamente il fenomeno del *flooding*, viene individuata anche una componente fondamentale nella degradazione temporanea al catodo, che va ricercata nella progressiva formazione di ossidi di platino del catalizzatore con l'utilizzo della cella.

- Un altro aspetto che potrebbe essere influenzante la degradazione temporanea, emerso da precedenti lavori, è l'eventuale presenza di idrogeno anodico, conseguente a fenomeni di *hydrogen evolution* in funzionamento elettrolitico. Essi in letteratura ([12], [13]) sono indicati come possibili in condizioni di scarsa disponibilità di ossigeno per la reazione catodica. La presenza di idrogeno all'anodo potrebbe portare temporanei vantaggi alla ripresa del funzionamento di cella, dovuti alla relativa reazione di riduzione. La presenza di idrogeno all'anodo andrà quindi dapprima comprovata in modalità *overall* e anodica, al fine di verificare anche da questo punto di vista la validità della separazione dei contributi, e poi verificata l'eventuale sua influenza sulle prestazioni della cella.

Questi fenomeni, che emergono come interessanti, saranno quindi oggetto di mirate analisi, basate su sequenze di test appositamente individuati. Eventuali altri aspetti che potrebbero emergere durante gli studi come inerenti i fenomeni degradativi temporanei, sarebbero ovviamente approfonditi con apposite ulteriori indagini.

- Un passo successivo di indubbia utilità nell'affrontare l'argomento, ha consistito nell'analisi di lavori sperimentali svolti all'interno dell'*MRT Fuel Cell Lab* in precedenti lavori di tesi. In questi è stato trattato diffusamente l'argomento, senza entrare però nel dettaglio dei meccanismi che regolano degradazione temporanea e quantificando inoltre solo parzialmente i diversi contributi. L'aspetto fondamentale che è emerso da questi test è relativo alla procedura di *refresh* standard adottata, che non ha consentito di eliminare completamente la componente temporanea della degradazione, per cui i valori della degradazione ottenuti non sono rappresentativi della sola componente permanente. Inoltre è stato constatato che lunghi periodi di spegnimento producono notevoli benefici alle prestazioni della cella a combustibile, con un recupero di tensione notevole; questo aspetto verrà dovutamente indagato.

Per meglio comprendere i fenomeni che si discuteranno nel seguito, questi test iniziali sono stati affiancati da una prova condotta in continuo, senza alcuna strategia di interruzione del funzionamento mirata al recupero prestazionale. L'esercizio della cella senza alcun *refresh*, ha evidenziato un tasso di degradazione estremamente superiore a quello ottenuto dalla prova con *refresh IRD* di riferimento. Ciò è sintomatico dell'esistenza di fenomeni dannosi, che sono mitigati con l'interruzione periodica del funzionamento della cella. Tutto ciò dimostra l'effettiva presenza della degradazione temporanea nelle *DMFC* e fornisce i riferimenti per lo studio successivo.

### 3.1.2 Configurazione anodica

Per quello che riguarda la quota parte anodica della degradazione temporanea, ci si è necessariamente basati su spunti ottenuti da precedenti lavori svolti sempre presso il *MRT Fuel Cell Lab*, essendo questo un aspetto molto poco approfondito in letteratura. In questo laboratorio si è infatti in passato dedicata molta attenzione all'indagine dell'elettrodo anodico ([24], [51], [55]). Quale importante spunto di partenza per lo studio della componente anodica della degradazione temporanea, sono state rielaborate prove eseguite precedentemente in campagne sperimentali passate. In particolare è stata presa in considerazione una prova di degradazione anodica costituita da tre particolari test: una prova con *refresh* di riferimento (60 s di *OCV* ogni 20 min di operazione, [*REF60s-A*]), una con *refresh* esteso (300 s di *OCV* ogni 20 min di operazione, [*REF300s-A*] che sarà poi approfondito separatamente) ed una prova continua [*CONTIM-A*], priva di ogni interruzione volta al recupero di prestazione. Le prove sono presentate in Figura 3.1, e denotano tassi di degradazione molto differenti, evidenziando l'effettiva esistenza di una degradazione recuperabile e come la strategia di *refresh* impiegata sia quantomeno influente su questo aspetto. Nella figura sono evidenziate, a mezzo di linee verticali tratteggiate, le collocazioni temporali delle misure di impedenza presentate di seguito.

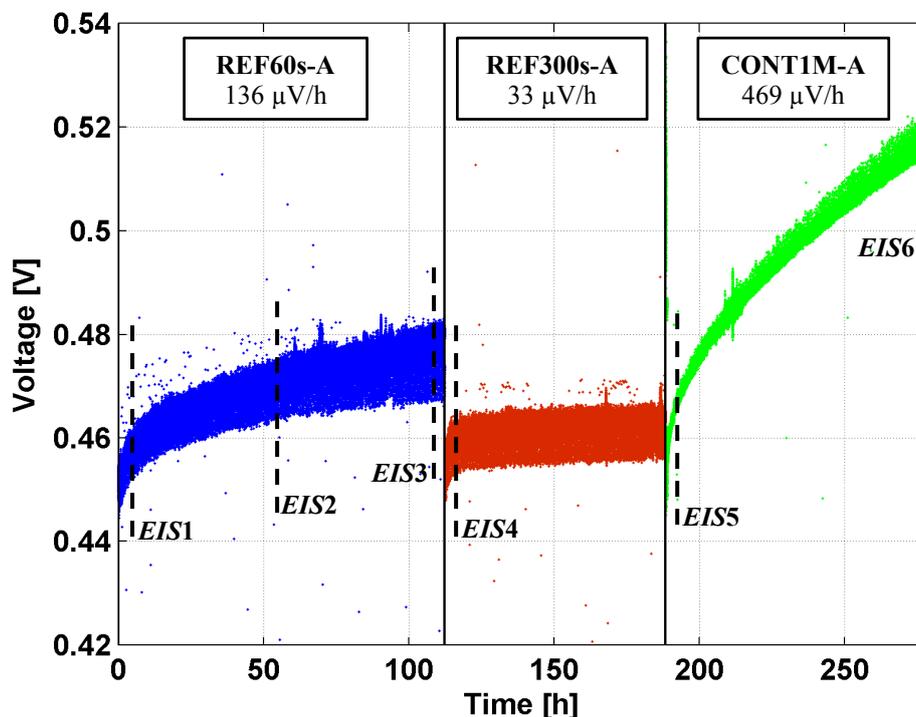


Figura 3.1 - Indagine preliminare di degradazione anodica

Importanti spunti su fenomeni da approfondire vengono tratti, infatti, da una prima analisi degli spettri d'impedenza effettuati durante questa fase di indagine preliminare. Nell'evolversi del primo tratto di prova con *refresh* standard, viene evidenziato come gli spettri (riportati in Figura 3.2) tendano a mostrare un allungamento del *linear branch* ed un aumento della resistenza totale della cella, unitamente ad una riduzione del *loop* induttivo, in particolar modo nella prima metà della prova.

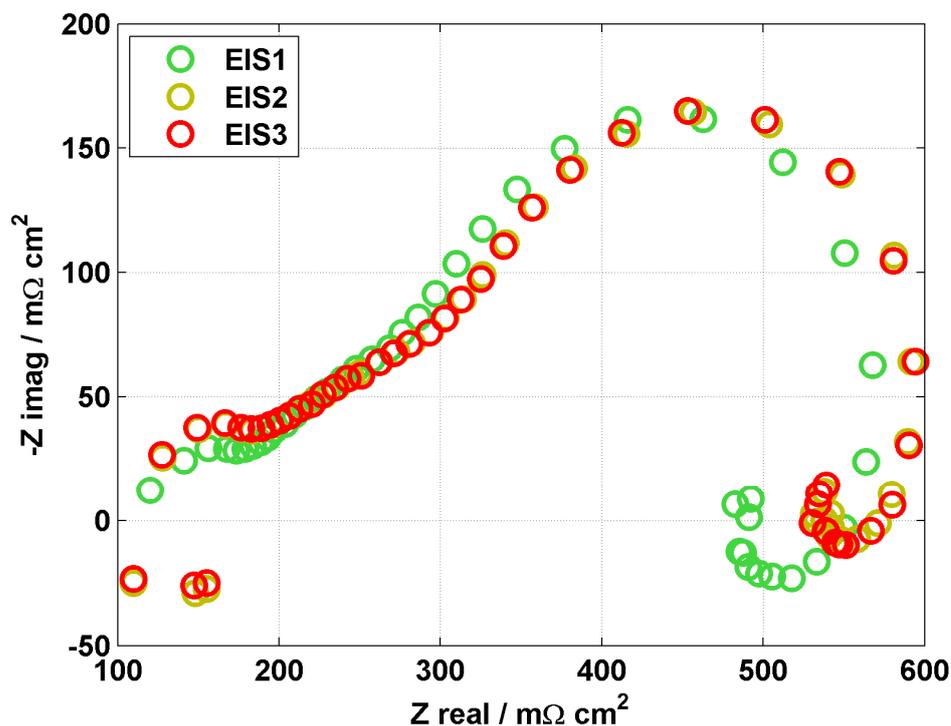


Figura 3.2 - *EIS* anodiche nel test [REF60s-A], rif. Figura 3.1

Altro dettaglio giunge dall'analisi dell'evoluzione delle *EIS* durante una apposita prova di degradazione continua, volta ad estremizzare gli effetti della degradazione temporanea, che per questo motivo non viene mai recuperata giungendo a valori molto elevati (470  $\mu\text{V/h}$ ). L'andamento della misura di impedenza (riportato in Figura 3.3), evidenzia come, oltre al già rilevato fenomeno di allungamento del tratto indicante la resistenza protonica dell'elettrodo (appunto il *linear branch*), si abbiano evidenti problemi nel trasporto di massa anodico, ben visibili nell'ultimo tratto a basse frequenze.

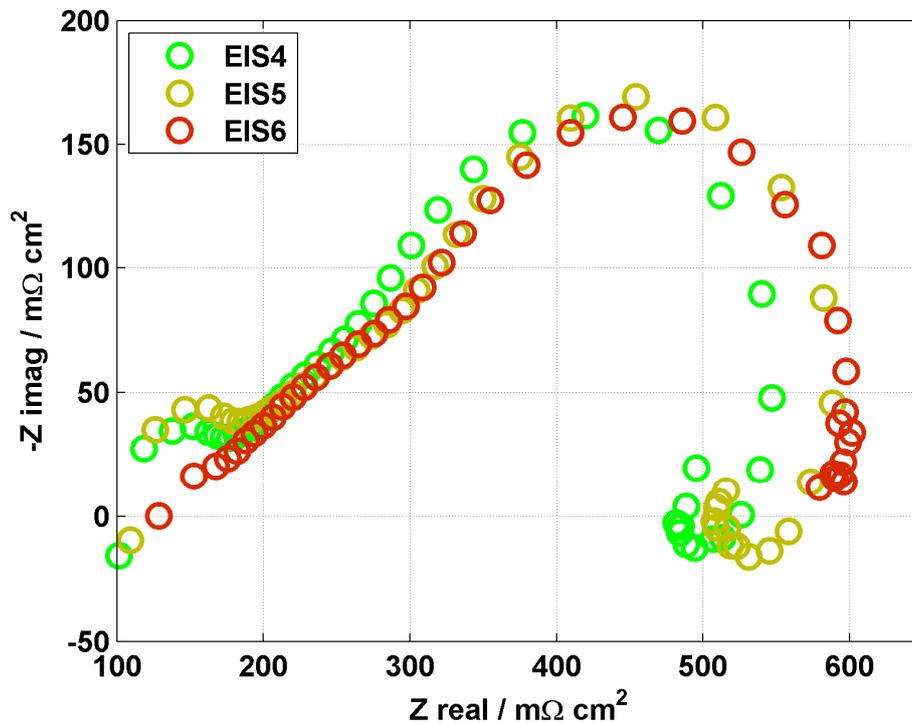


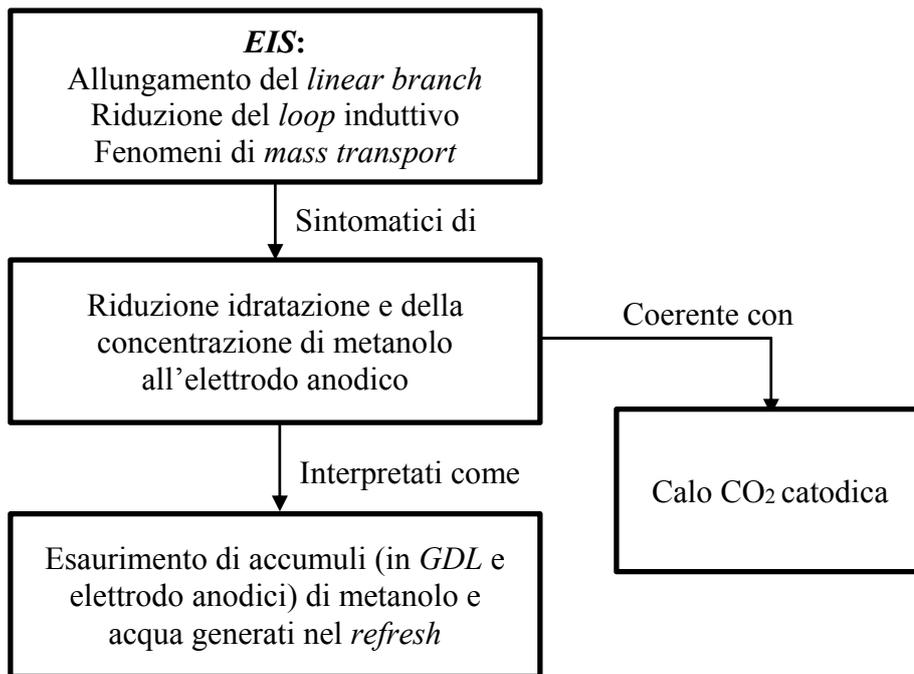
Figura 3.3 - EIS anodiche nei test [REF300s-A] e [CONTIM-A], rif. Figura 3.1

Il primo degli effetti è sintomatico di una tendenza alla deidratazione di *Gas Diffusion Layer* ed elettrodo, rappresentativi di una accresciuta resistenza protonica; il meccanismo viene attribuito ad un probabile progressivo consumo, durante il funzionamento, degli accumuli di acqua generati nel *refresh*. L'aumento della resistenza complessiva e la riduzione del *loop* induttivo si mostrano inoltre analoghe a caratterizzazioni svolte al calare della concentrazione di combustibile nella miscela. Si era individuato quindi come chiave nella degradazione temporanea anodica la formazione di accumuli di miscela metanolo-acqua nel *refresh* che, con il funzionamento, vengono progressivamente consumati.

L'interpretazione si era mostrata coerente con la misura della  $CO_2$  rilevata al catodo durante l'esecuzione delle prove, continue o discontinue, che tende a diminuire. Questo, se effettivamente indice del calo del *crossover*, indicherebbe un progressivo calo della concentrazione di metanolo all'elettrodo anodico. La sua diminuzione, riducendo il gradiente di concentrazione tra i due elettrodi, porterebbe infatti ad un calo del flusso di metanolo permeato attraverso la membrana al catodo. La possibilità che però il calo della  $CO_2$  possa essere indice di un calo dell'attività ossidante dell'elettrodo catodico (che potrebbe dare

risultati analoghi con tassi di *crossover* in realtà invariati) richiede però approfondimenti in merito.

Si riporta di seguito uno schema del percorso concettuale alla base dell'interpretazione appena descritta.



Da questa interpretazione si deduce come l'operazione continua della cella minacci la corretta gestione della miscela, producendo un calo nella concentrazione media di metanolo disponibile all'elettrodo. Anche con una operazione discontinua gli effetti si fanno però notare, portando accumuli durante i periodi di *refresh* che vengono poi consumati con l'operazione.

Per quello che riguarda la degradazione temporanea che avviene all'anodo delle *DMFC*, sembra quindi necessario indagare più approfonditamente i seguenti contributi:

- Eventuali fenomeni di accumulo di metanolo anodici e aspetti inerenti la concentrazione di combustibile disponibile all'elettrodo. E' necessario inoltre verificare che il calo della misura di anidride carbonica al catodo sia effettivamente indice di un calo del *crossover* e non dell'attività catalitica dell'elettrodo.

## 3.2 Studio dei contributi e dei meccanismi di recupero

L'analisi della letteratura e dei test svolti nell'analisi preliminare, ha evidenziato diversi aspetti da approfondire, al fine di identificare le principali cause dei fenomeni degradativi temporanei. Si presenta in questo paragrafo, quindi, la strategia studiata ed impiegata per l'indagine di ciascuno, il percorso interpretativo dei risultati ottenuti e le conclusioni che se ne sono tratte.

Inoltre, come già riscontrato, la procedura del *refresh* è una delle più efficaci variabili in gioco. Una sua corretta ed approfondita conoscenza, a partire dai meccanismi su cui va ad agire, è di indubbia importanza, al fine di poter individuare una procedura ottimale tra le numerosi varianti possibili. In parallelo all'individuazione dei contributi alla degradazione temporanea, si svolgerà pertanto uno studio dei meccanismi di azione di ciascuna fase del ciclo di *refresh* di riferimento, fornito da *IRD Fuel Cell* (indicato al paragrafo 2.3.1 ), puntando a stimarne l'importanza relativa. Si analizzeranno quindi le diverse fasi costituenti la procedura di *refresh*, giustificandone l'effetto e quantificandone il peso, al fine di poter approfondire ulteriormente la conoscenza dei fenomeni di degradazione temporanea per riuscire finalmente a minimizzarli ed isolarli da quelli permanenti.

### 3.2.1 Accumuli di anidride carbonica nell'elettrodo e *GDL* anodico

Uno dei dettagli più interessanti emersi dall'analisi preliminare, e non ancora riportato approfonditamente in letteratura, è l'identificazione dell'esistenza di un contributo temporaneo della degradazione anodica. Il valore di degradazione che l'anodo si trova ad accumulare con l'operazione, dipende fortemente dalla strategia di *refresh* (ovvero dalla durata e dalla frequenza dell'*OCV*) utilizzata.

Nell'interpretazione richiamata nell'analisi preliminare anodica (vedere par. 3.1.2 ) si richiedeva innanzitutto la verifica dell'effettivo calo del fenomeno di *crossover* durante l'andamento di una prova. La rilevata diminuzione della concentrazione di  $\text{CO}_2$  catodica, infatti, potrebbe essere indicativa anche solo della progressiva disattivazione dell'azione ossidante del catodo. Per verificare l'effettivo andamento del *crossover*, sono state richieste misure gascromatografiche del refluo, che ne quantificassero il contenuto in termini di metanolo incombusto.

Le misurazioni effettuate a mezzo *GC*<sup>1</sup>, su prova continua con miscela 1M [*CONTIM-A*], mostra come effettivamente non si presentino anomalie nell'attività catodica, permettendo di concludere come effettivamente il metanolo che permea verso l'elettrodo catodico diminuisca nel tempo (Figura 3.4) durante una prova di degradazione. Esaminando nello specifico la prova in continuo, si

---

<sup>1</sup> Si precisa che è stato verificato come la concentrazione di metanolo contenuta nel refluo sia significativamente minore della concentrazione di saturazione alla temperatura ambiente.

può notare infatti che la frazione della  $\text{CO}_2$  all'uscita del catodo diminuisce progressivamente, mentre quella di acqua e metanolo incombusto rimangono pressoché costanti nel tempo. Una disattivazione del catalizzatore catodico corrisponderebbe invece ad una diminuzione del metanolo che riesce ad essere ossidato e che uscirebbe dal catodo inalterato in maggior quantità. La conferma del calo di *crossover* permette di rafforzare l'interpretazione precedente: la degradazione temporanea anodica è presumibilmente dovuta a progressivi cali della concentrazione di metanolo all'elettrodo anodico (forza motrice del *crossover* stesso verso il catodo).

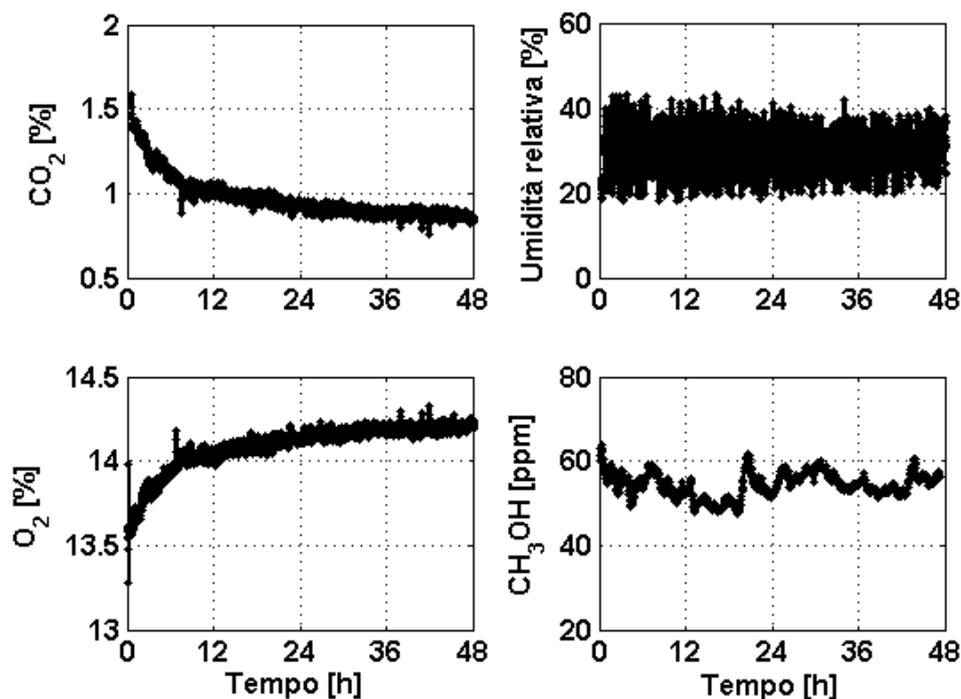


Figura 3.4 - Analisi gas cromatografica del refluo catodico, test [CONTIM]

Vista l'intensità del fenomeno della degradazione anodica temporanea, che si vedrà raggiungere contributi di circa il 50% di quella temporanea *overall*, la causa pare però non poter essere unicamente attribuibile a fenomeni relativi ad accumuli di metanolo all'anodo, generati nel *refresh* e poi gradualmente consumati; le quantità liquide cumulabili nel *GDL* (che si ricorda essere un setto poroso di spessore di circa  $300\ \mu\text{m}$ ) sono infatti estremamente ridotte. Le cause di una tale intensità del fenomeno sono state ricercate pertanto anche nella componente gassosa dei prodotti anodici, che va ad alterare i meccanismi di trasporto istantanei attraverso il *GDL* stesso. E' possibile infatti riferirsi ad uno studio sul

trasporto di massa attraverso il *GDL*, effettuato in passato all'interno dell'*MRT Fuel Cell Lab* e pubblicato in [49], per formulare interessanti interpretazioni in merito, applicandole all'attuale ambito di indagine.

Il trasporto di massa interno ai *GDL* è di fondamentale importanza per il corretto funzionamento della cella a combustibile e gli equilibri che lo regolano sono estremamente delicati. Gli scambi di massa attraverso il *Gas Diffusion Layer* possono avvenire attraverso meccanismi di diffusione e permeazione. Il primo è dovuto a gradienti di concentrazione ed avviene prevalentemente in fase gas, mentre il secondo è attivato in base al gradiente di pressione. Quest'ultimo avviene principalmente in fase liquida e, a causa delle proprietà idrofobiche del *GDL*, ha luogo solamente se la differenza di pressione tra i due estremi supera la pressione capillare. Il tipo di trasporto che avviene al suo interno è fortemente dipendente dal grado di saturazione del materiale che lo costituisce.

All'inizio dell'operazione della reazione anodica dopo un suo periodo di interruzione in *OCV* con alimentazione di miscela, il *GDL* si trova necessariamente in condizioni di elevata saturazione e, conseguentemente il trasporto è favorito. In condizioni di elevata saturazione, infatti, quest'ultimo avviene prevalentemente in fase liquida, attraverso i numerosi pori "attivi" che costituiscono dei *liquid pathways* preferenziali. La permeazione di metanolo in fase liquida consente una concentrazione dello stesso nell'elettrodo prossima a quella della miscela, e perciò questa condizione rende elevata la disponibilità di combustibile. Con il procedere della reazione anodica, però, la generazione di gas altera questa condizione: l'aumento del volume della  $\text{CO}_2$  presente all'elettrodo e nel *GDL* limita quello utile alla miscela di metanolo. Tale gas, che deve essere smaltito attraversando il *Gas Diffusion Layer*, influenza la pressione capillare del fluido bifase affacciato al lato interno. L'attraversamento dei pori da parte del gas espulso tenderà a desaturare ed asciugare localmente il materiale, portando ad una progressiva "disattivazione" dei pori al trasporto liquido, nelle zone disidratate dall'attraversamento del gas. Qui l'accesso alla miscela acqua-metanolo sarà consentito perciò prevalentemente in fase gassosa, con concentrazioni di combustibile molto inferiori a quelle tipiche del liquido, e dipendenti dal gradiente di concentrazione. Il funzionamento quindi, con il consumo del metanolo e la produzione di gas, porta al calo del volume utile interno al *GDL* occupabile dalla miscela a causa della presenza del gas stesso, e inoltre disattiva progressivamente il trasporto liquido al suo interno. Questo porta quindi effettivamente ad un inevitabile calo della concentrazione di metanolo all'elettrodo, che si accentua con il procedere dell'operazione.

La riattivazione del trasporto liquido presenta inoltre un'altra importante particolarità del fenomeno, ovvero l'esistenza di un ciclo di isteresi nell'inversione del comportamento, visibile in Figura 3.5 [49]. Come si può constatare, è necessario il raggiungimento di una pressione capillare di sfondamento perché il trasporto si riporti da regime diffusivo a permeativo. Analogamente, per la stessa pressione capillare esistono due differenti valori di

flusso in grado di attraversare il *GDL*, a seconda che ci si trovi in condizioni di progressiva idratazione o disidratazione del materiale. Per questa ragione la riattivazione della permeazione liquida in un *GDL* in regime diffusivo, viene ottenuta concedendo tempo per il nuovo bagnamento del materiale durante il *refresh*, durante il quale la generazione di gas è interrotta mentre il flusso di

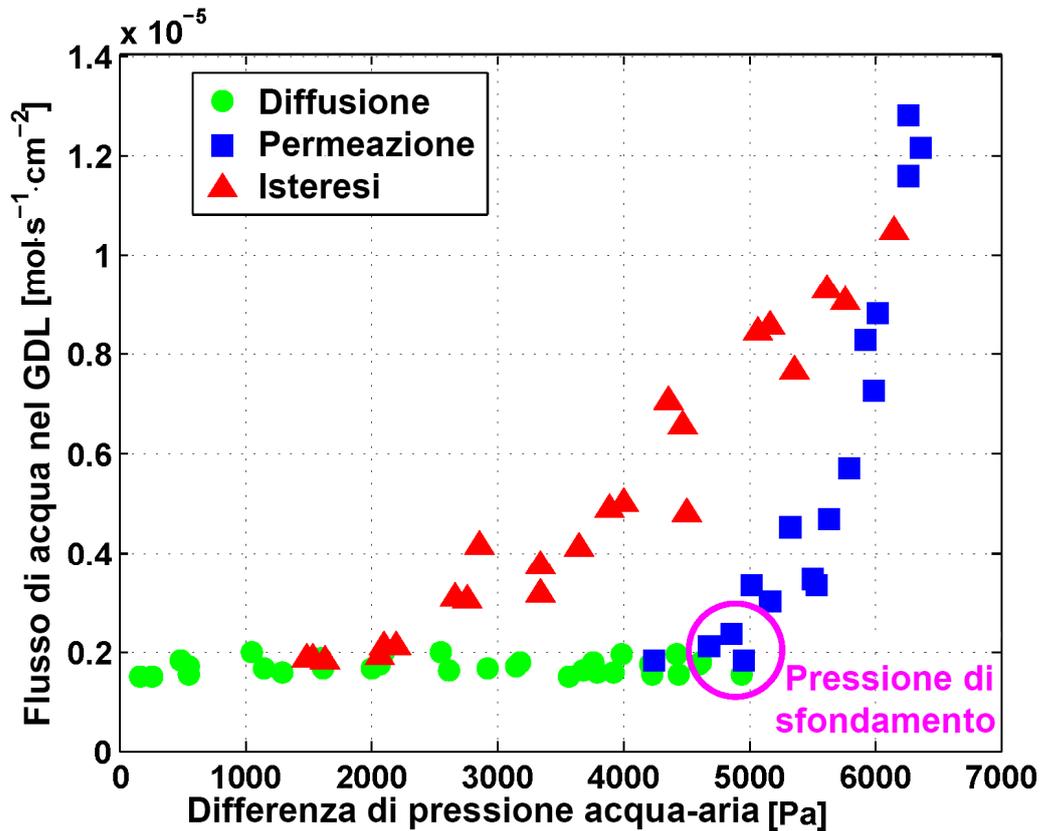


Figura 3.5 - Andamento del trasporto d'acqua nel *GDL* in funzione del  $\Delta P$

miscela prosegue.

Al fine di rafforzare l'interpretazione elaborata, si è scelto di effettuare due prove che si ponessero in condizioni estremamente differenti nel peso relativo degli effetti dovuti a generazioni gassose rispetto alla concentrazione di combustibile all'anodo. Per questo motivo si sono effettuati due test con miscela prima di concentrazione 1%, e pertanto ridotta a circa un terzo del valore nominale, ed a seguito con miscela 2M.

La prima prova [1%-A] è stata quindi effettuata con 3.9 g/min di miscela metanolo-acqua 1% in massa (anziché la nominale miscela 1M), a corrente ridotta di 0.1 A/cm<sup>2</sup> (pertanto con stechiometria pari a 5.4, leggermente penalizzata rispetto alla stechiometria nominale di 6, pur garantendo una ottima idratazione da parte dell'acqua) e *refresh anodico IRD* di riferimento (60s di *OCV* ogni 20

minuti di operazione). La prova ha evidenziato diversi interessanti aspetti, primo dei quali è una forte penalizzazione a causa della difficoltosa fluidodinamica. La prova, fin da subito, ha mostrato una estrema instabilità di funzionamento, con picchi periodici (circa ogni 60 s) nell'*overpotential* anodico, di intensità molto elevata (fino a 0.3-0.4 V di ampiezza), visibili nel dettaglio di Figura 3.6.

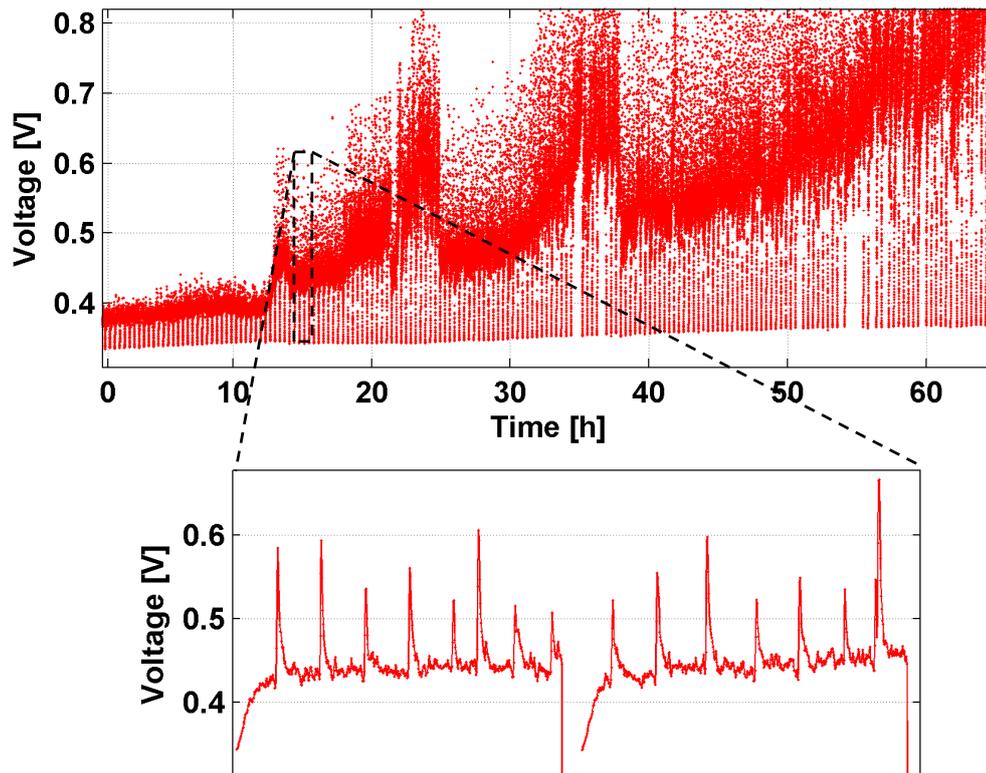


Figura 3.6 - Test [I%-A] e dettaglio dell'instabilità

La ragione di tale comportamento, che ha impedito la possibilità di effettuare misure di impedenza durante il funzionamento, è da ricercare effettivamente nella criticità degli scambi di massa interni alla cella. L'estrema scarsità di combustibile ha infatti portato a cicliche sue mancanze dovute ai progressivi accumuli della  $\text{CO}_2$  prodotta. Sebbene si stesse operando a regime ridotto, infatti, questa si trovava ad impedire la corretta alimentazione del combustibile, disponibile in concentrazione già molto limitata (e penalizzante quindi il suo trasporto), all'elettrodo. I picchi di sovrapotenziale, indicanti un peggioramento istantaneo nello svolgimento della reazione anodica, corrispondono al momento in cui la cella sta operando in "*starvation*", dovuta alla carenza istantanea di combustibile da ossidare. La complessa fluidodinamica interna alle porosità di elettrodo e *GDL*, mostra pertanto un andamento periodico nello smaltimento del gas, che non viene

espulso con tassi tali da consentire una regolare operazione. Quando la pressione parziale della  $CO_2$  interna diventa tale da consentirne l'espulsione dal *GDL*, si migliorano istantaneamente le condizioni di funzionamento dello stesso e pertanto si causa il crollo del sovrapotenziale (che torna a valori precedenti il picco). Osservando la fluidodinamica del refluò anodico infatti, è stato notato come, in corrispondenza di ogni crollo del picco di potenziale anodico, venisse espulso dalla canalina corrispondente un tappo di gas di dimensioni molto maggiori rispetto alla consueta fluidodinamica a bolle. Nei tratti di *OCV*, infatti, è possibile notare l'emissione di bolle di gas trasportate all'interno della corrente liquida reflua, nonostante la reazione sia di fatto interrotta e, con essa, la generazione di biossido di carbonio. Il gas che viene espulso nel *refresh* è pertanto frutto degli accumuli che progressivamente, durante il funzionamento, sono cresciuti di entità non venendo smaltiti adeguatamente.

La conferma dell'estrema criticità derivanti dalla fluidodinamica bifase in condizioni di bassa concentrazione di metanolo, si ottiene da una inversione dei punti di alimentazione ed estrazione dei fluidi: le celle in uso vengono infatti impiegate con disposizione verticale (favorita rispetto ad una configurazione distesa [42]) con alimentazione dei reagenti in alto ed uscita dei prodotti sul fianco opposto della piastra, in basso. Questa configurazione aiuta la circolazione della fase liquida all'interno delle canaline di distribuzione, che vengono percorse in favore di gravità, ma ne ostacola l'espulsione della fase gassosa, che sotto l'effetto delle forze di galleggiamento tenderebbe a portarsi verso l'alto. L'inversione della direzione di alimentazione produce infatti evidenti vantaggi sulla stabilità: gli accumuli di  $CO_2$  vengono asportati più regolarmente ed in misura sufficiente a non mostrare picchi di sovrapotenziale anodico per gli interi 20 minuti che intercorrono tra un *OCV* e l'altro (durante i quali i gas accumulati vengono smaltiti). Tuttavia, la prestazione in termini assoluti non migliora, effetto per cui si rimanda al paragrafo 4.2.2 , riguardando principalmente effetti permanenti [55].

Un secondo dettaglio interessante che si evince dall'analisi di questa prova è la forte inerzia nella variazione del comportamento: per un lasso di tempo di circa 10 ore, come visibile in Figura 3.6, la prova tende a non mostrare ancora i segni del cambiamento nella concentrazione della miscela alimentata. Questa particolarità, prevalentemente da imputarsi alla lenta dinamica di accumulo e consumo di metanolo, è segno di come i fenomeni anodici di diffusione e permeazione all'interno di *GDL*, ionomero e membrana elettrolitica siano regolati da tempi caratteristici molto lunghi. Ciò rende complicata l'osservazione istantanea di variazioni nelle condizioni di lavoro dell'elettrodo anodico. Questo a differenza di quanto avvenga relativamente al catodo, dove le variazioni mostrano fin da subito effetti nella risposta della cella a causa della relativa facilità nel trasporto dell'ossigeno dalla canalina verso l'elettrodo catodico.

Nonostante la degradazione complessiva che la prova ha generato sia di enorme entità (la cui quantificazione non risulta di particolare interesse a causa

dell'atipicità del test), essa si mostra in gran parte eliminabile con una notte di alimentazione di metanolo a portata ridotta e circa 4 ore di funzionamento nominale in miscela 1M. I fenomeni di accumulo di biossido di carbonio e del trasporto attraverso il *GDL*, che hanno effetto sulla concentrazione di combustibile all'elettrodo anodico, per quanto importanti per il funzionamento, sono cause di degradazione per lo più temporanea. Questo a meno di spingersi durante il funzionamento a sovrapotenziali pericolosamente elevati per la stabilità dell'elettrodo ( $>0.85$  V) a causa della *carbon corrosion*.

Come anticipato, la criticità del rapporto tra la quantità di  $\text{CO}_2$  da smaltire e la disponibilità di combustibile per la reazione anodica, viene quindi confermata con un'alta concentrazione di metanolo. Si è effettuata infatti una prova volta alla verifica di come migliorassero di conseguenza, spostandosi nel caso opposto, i diversi aspetti negativi evidenziati dalla carenza di combustibile.

La prova [CONT2M-A] viene effettuata quindi con 3.9 g/min di miscela 2M, in modalità continua, con totale assenza di periodi di *OCV*. In queste condizioni estremamente impegnative nei confronti degli accumuli di  $\text{CO}_2$  (la cui produzione non viene mai interrotta), la degradazione che si evidenzia è nettamente inferiore alla analoga prova con molarità standard unitaria della miscela, già effettuata (2M:  $296 \mu\text{V/h}$  - 1M:  $470 \mu\text{V/h}$ ). Questo dimostra sostanzialmente, come atteso, che la parte anodica della cella risulta fortemente avvantaggiata da concentrazioni

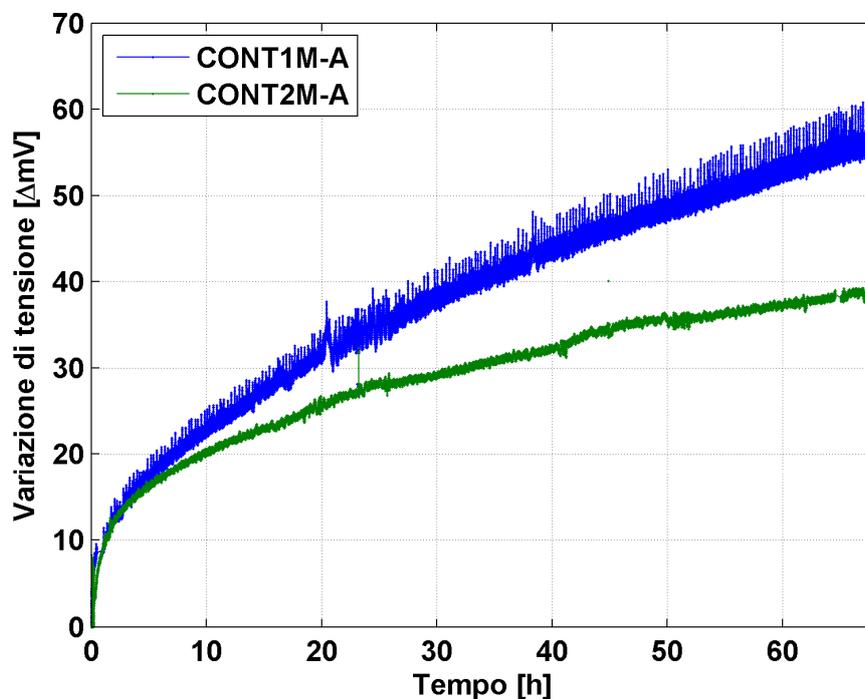


Figura 3.7 – Test anodici [CONT1M-A] e [CONT2M-A]

maggiori del combustibile, limitando in proporzione l'importanza dei fenomeni legati alla generazione di gas e facilitando la diffusione del combustibile verso l'elettrodo, mossa dai forti gradienti di concentrazione. Si sottolinea inoltre come la prova si sia mostrata estremamente stabile, riscontrabile nell'assottigliamento della fascia occupata dai punti di tensione durante il suo svolgimento, evidente segnale che le fluttuazioni di origine fluidodinamica perdano importanza in queste condizioni.

	<i>CONT1M</i>		<i>CONT2M</i>	
	<i>REC. [mV]</i>	<i>DEG. [<math>\mu</math>V/h]</i>	<i>REC. [mV]</i>	<i>DEG. [<math>\mu</math>V/h]</i>
<b>OVERALL</b>	0	870 ( $\pm$ 4.2%)	0	820 ( $\pm$ 6.3%)
<b>ANODO</b>	0	470 ( $\pm$ 1.2%)	0	296 ( $\pm$ 0.3%)

Tabella 3.1 - Degradazione e recupero nei test [*CONT1M*] e [*CONT2M*] overall e anodici

In merito alla concentrazione della miscela da impiegare, si ricorda però la necessità di un compromesso, quando si considera la cella in configurazione completa. Il raddoppio della sua molarità avvantaggia indubbiamente la parte anodica della cella, ma va inevitabilmente ad aumentare l'entità del *crossover* di

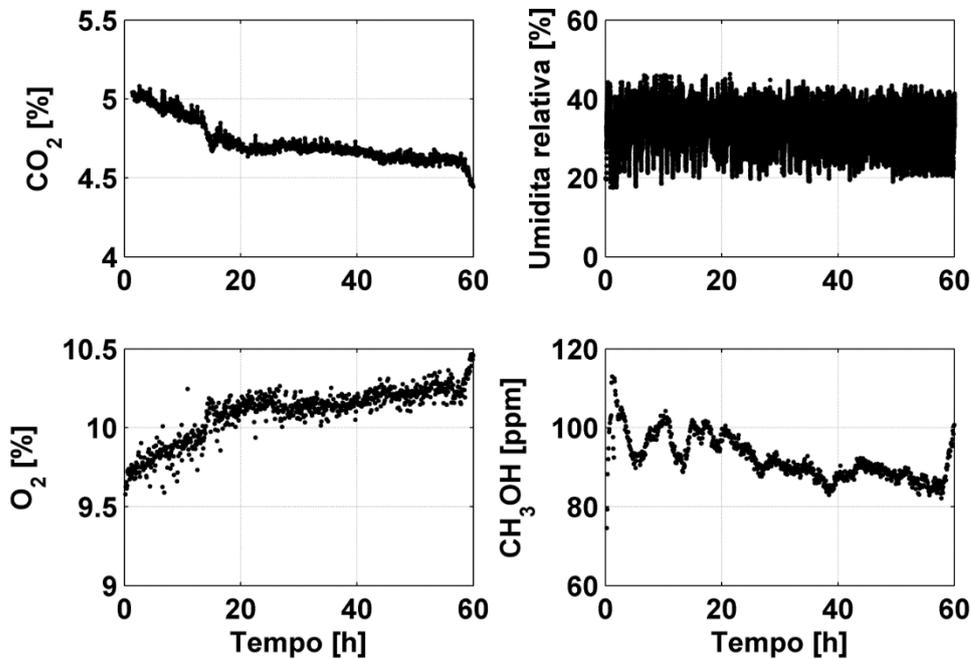


Figura 3.8 - Analisi gas cromatografica refluo catodico, test [*CONT2M*]

metanolo attraverso la membrana. Con l'impiego di miscela 2M in prova continua *overall*, si nota un miglioramento quasi trascurabile rispetto al caso con concentrazione nominale (2M: 820  $\mu\text{V/h}$  - 1M: 870  $\mu\text{V/h}$ ); questo, tenendo conto di come l'anodo praticamente dimezzi la sua degradazione, indica un forte peggioramento nel lato catodico della cella.

Da misurazioni gas cromatografiche nel test con miscela 2M (riportate in Figura 3.8), inoltre, si rileva che la frazione del metanolo incombusto così come la concentrazione di  $\text{CO}_2$  sono effettivamente superiori al caso 1M. La concentrazione di ossigeno espulsa durante la prova 2M è naturalmente inferiore al caso con molarità unitaria della miscela, essendo consumato in misura maggiore per l'ossidazione del maggior tasso di *crossover* che si verifica e che ne penalizza quindi il funzionamento.

Gli spettri di impedenza eseguiti durante la prova 2M, visibili in Figura 3.9, confermano le difficoltà con cui si trova a lavorare la cella completa. Dopo la *EIS* diagnostica a 1M, con l'alimentazione a 2M si assiste ad un aumento importante della resistenza complessiva catodica, a conferma di come effettivamente il calo di prestazione sia dovuto all'aumento importante del *crossover*. L'ulteriore incremento dell'impedenza tra inizio e fine prova a 2M può essere associato ad una riduzione dell'attività dell'elettrodo catodico, probabilmente causata dalla formazione di ossidi di Pt, come discusso in dettaglio nel paragrafo 3.3.2.

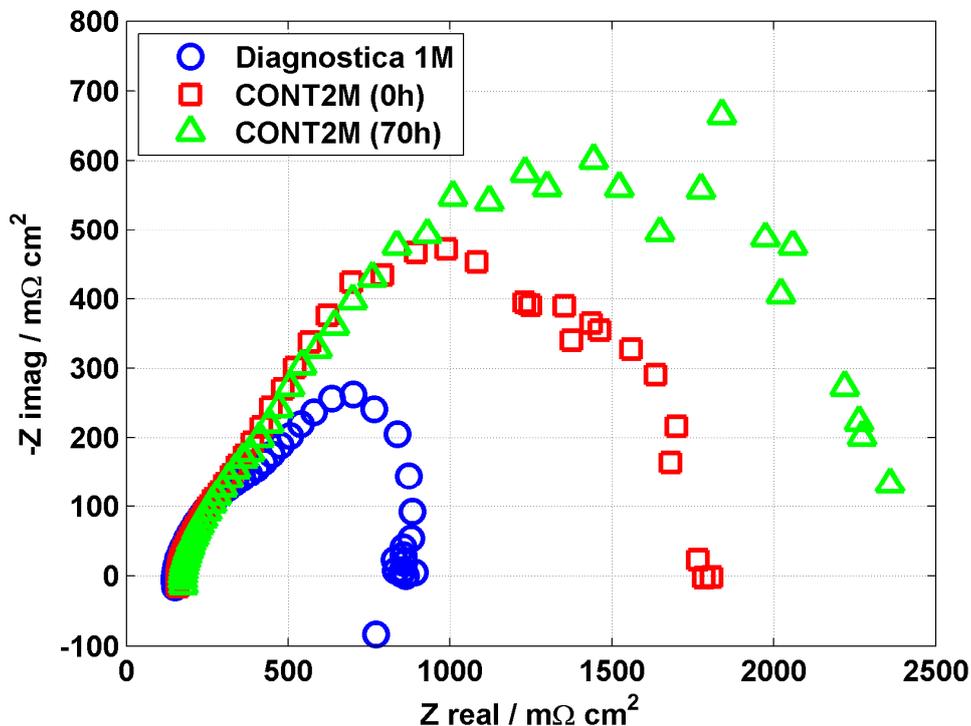


Figura 3.9 – *EIS* in diagnostica 1M e nel test [CONT2M]

Base comune di tutte le varianti nelle procedure di recupero delle prestazioni, è l'apertura del circuito elettrico esterno alla cella, interrompendone pertanto la produzione. Questo aspetto è il più intuitivo nel concetto di *refresh* ed è l'unico comune tra la procedura in configurazione *overall* (in cui si interrompe l'estrazione di corrente dalla pila, fermandone la produzione elettrica) ed anodica (dove l'arresto della fornitura di corrente, impedisce la prosecuzione della reazione anodica di ossidazione del metanolo). La mancata interruzione dell'alimentazione anodica di combustibile, che continua a scorrere nonostante non sia richiesto dalla condizione di stop della cella, porta con sé l'importante beneficio di consentire il ripristino della qualità degli scambi di massa da e verso l'elettrodo anodico.

L'importanza del periodico *refresh* sulla componente anodica della degradazione, può essere estrapolata confrontando il differente comportamento della mezza cella in una prova continua [*CONTIM-A*] rispetto ad una in cui si applica il *refresh* di riferimento [*REF60s-A*] (Figura 3.10). L'andamento delle interpolazioni biesponenziali evidenzia un forte miglioramento della performance; dall'analisi della prove si ottiene infatti l'importante passaggio da un tasso di degradazione di 496  $\mu\text{V/h}$  ( $\pm 0.5\%$ ) a 148  $\mu\text{V/h}$  ( $\pm 10\%$ ).

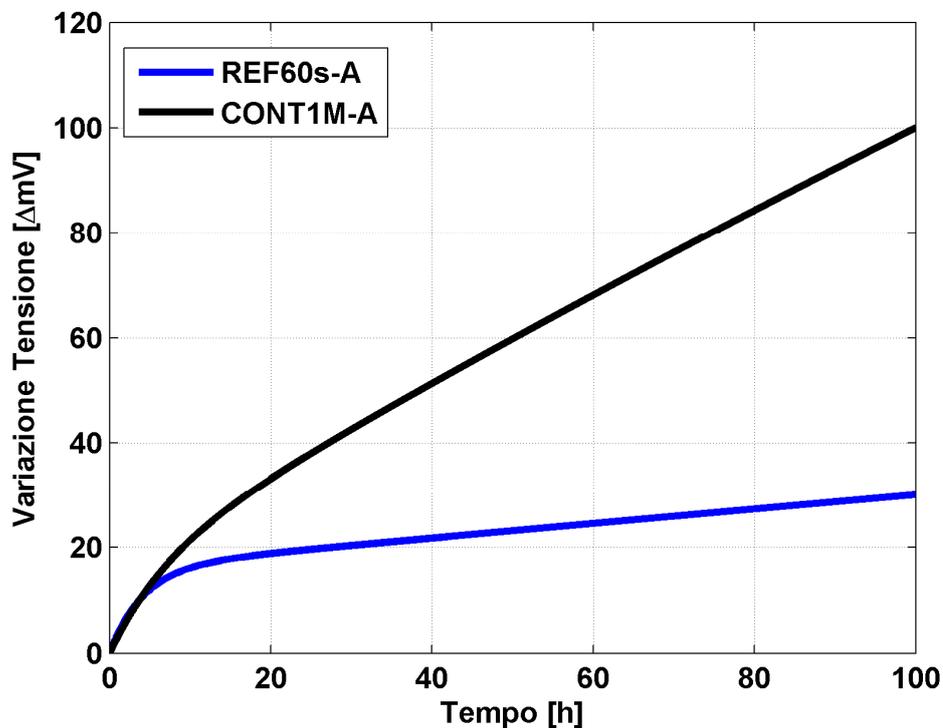
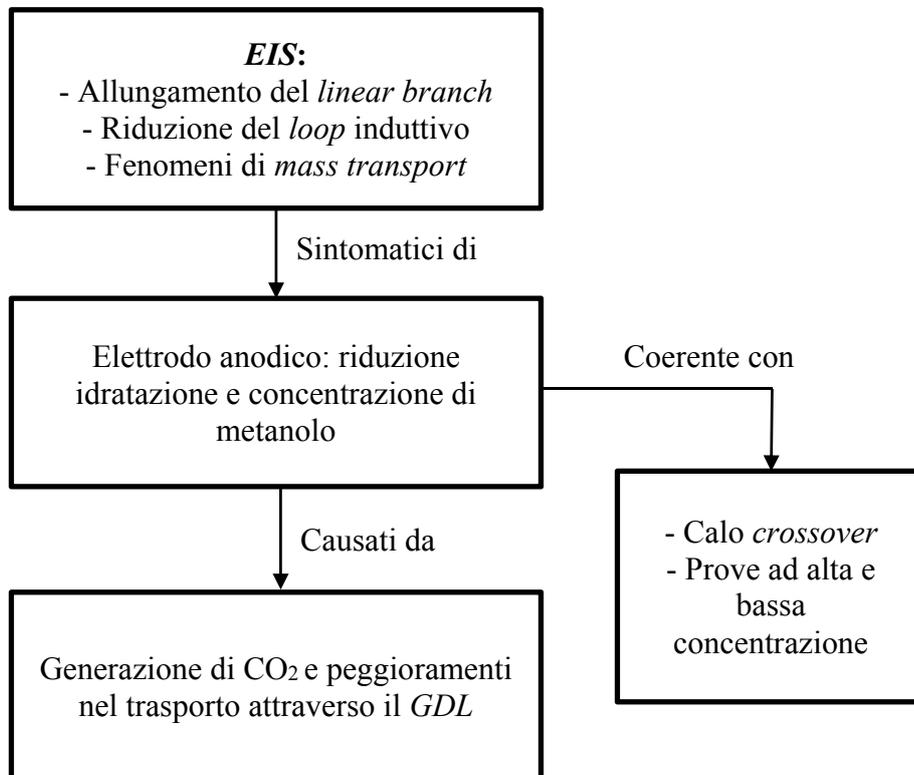


Figura 3.10 - Confronto test anodici [*REF60s-A*] e [*CONTIM-A*]

	<i>CONTIM-A</i>		<i>REF60s-A</i>	
	<i>REC. [mV]</i>	<i>DEG. [<math>\mu</math>V/h]</i>	<i>REC. [mV]</i>	<i>DEG. [<math>\mu</math>V/h]</i>
<b>ANODO</b>	0	496 ( $\pm 0.5\%$ )	5 ( $\pm 0.3\%$ )	148 ( $\pm 10\%$ )

**Tabella 3.2 - Recupero e degradazione nei test anodici [*REF60s-A*] e [*CONTIM-A*]**

Il ciclo standard di *refresh*, rappresentato da un *OCV* della durata di 60s ogni 20 minuti di operazione, porta infatti ad un recupero medio di 5 mV per ciclo. L'evidente differenza tra l'andamento della tensione nelle due prove è quindi probabilmente dovuta al progressivo peggioramento degli scambi di massa interni al *GDL* anodico, a causa degli accumuli di  $CO_2$ , che si mostrano essere un fenomeno assolutamente determinante delle prestazioni anodiche, e conseguentemente globali, di cella. L'individuazione di una procedura incisiva di conduzione della cella volta alla minimizzazione della degradazione temporanea, dovrà necessariamente agire efficacemente su questi aspetti. In conclusione, si riporta di seguito uno schema concettuale dell'interpretazione dei fenomeni riguardanti la degradazione temporanea anodica appena esposta.



### 3.2.2 Deidratazione della membrana

Un aspetto della degradazione temporanea, fondamentale quando si affronteranno i cicli di carico nel capitolo 5.2, riguarda la deidratazione della membrana: il funzionamento su due livelli di corrente, a portate costanti in entrambi gli elettrodi, potrebbe comportare un certa influenza sull'elettrolita andando ad incidere considerevolmente sulle performance della cella.

Nei capitoli precedenti si è discusso sulle modalità di diffusione dell'acqua tra i due elettrodi, evidenziando come sia legata direttamente alle reazioni elettrochimiche, essendone un prodotto, al flusso di protoni tra anodo e catodo ed al gradiente di concentrazione e di pressione. Da ciò è deducibile come l'idratazione della membrana possa diventare un aspetto critico delle *DMFC*, soprattutto alle basse densità di corrente. Qui infatti, rispetto alle condizioni nominali, si assiste al duplice effetto di riduzione della quantità di acqua prodotta dalle reazioni elettrochimiche e trasportata per elettrosmosi.

Per verificare questo fenomeno, si è proposta una prova [*REF60sAIR*] di degradazione con una corrente ridotta a  $0.1 \text{ A/cm}^2$  e si è adottato il *refresh* di riferimento per la configurazione *overall* (30s di *OCV* seguiti da 30s di *NO AIR*, ogni 20 minuti di operazione). L'anodo è stato alimentato con una portata di  $3.9 \text{ g/min}$  di miscela metanolo-acqua 1M e il catodo con una portata di aria, saturata

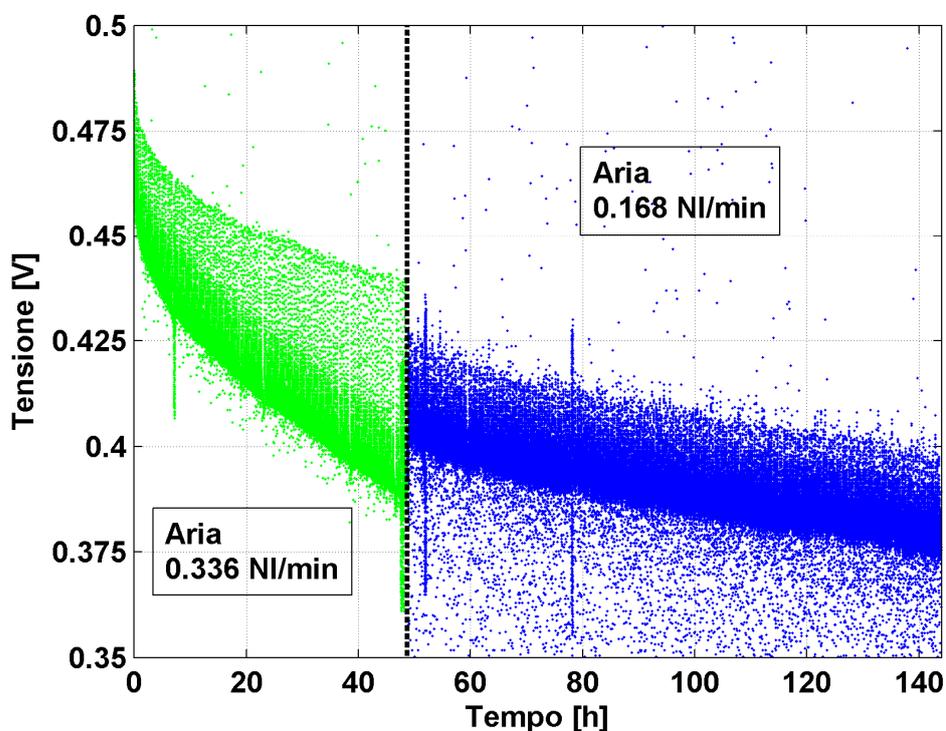


Figura 3.11 - Test [*REF60sAIR*]

a temperatura ambiente, di 0.336 NI/min, la cui stechiometria è tipica della densità di corrente nominale di 0.25 A/cm<sup>2</sup>. Successivamente si è dimezzata la portata di aria alimentata al catodo, passando da 0.336 NI/min a 0.168 NI/min, senza interrompere la prova, per evitare il recupero dei fenomeni reversibili, accumulati dalla cella nelle ore precedenti.

Il cambio repentino delle condizioni di portata ha prodotto un aumento immediato delle prestazioni, con un incremento della tensione di 10 mV, come è possibile notare in Figura 3.11 e la degradazione del secondo test risulta decisamente inferiore alla precedente.

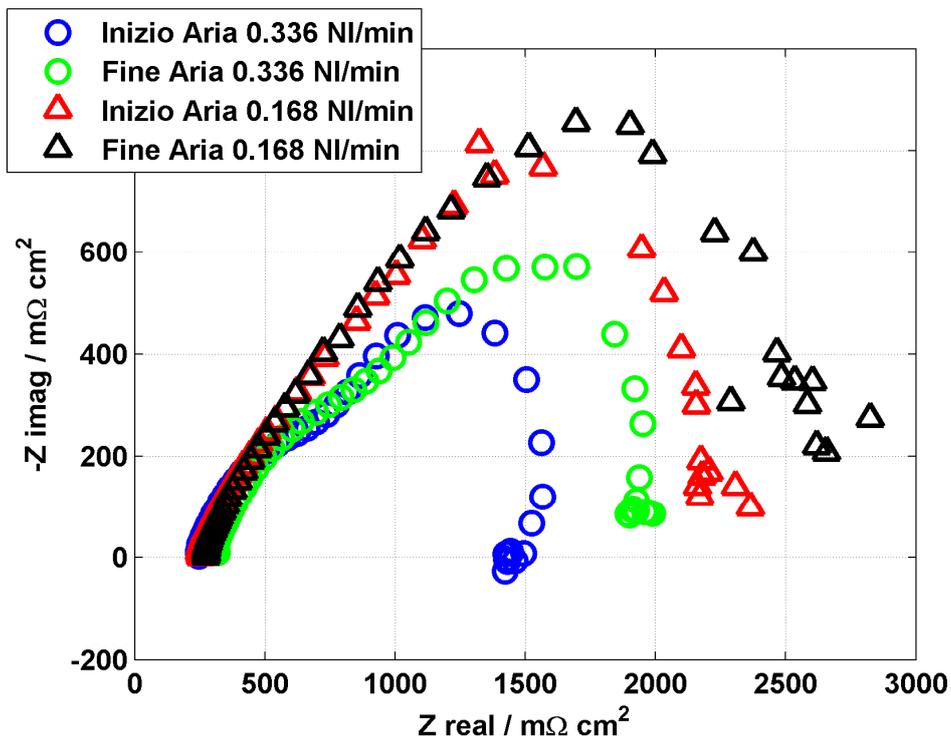


Figura 3.12 - EIS nel test [REF60sAIR]

Da un'analisi più approfondita degli spettri eseguiti durante le due prove a portata catodica differente (riportati in Figura 3.12), si osserva che la *EIS* effettuata all'inizio del dimezzamento del flusso di aria, trasla verso valori di impedenza più alti. Inoltre mostra un netto aumento del secondo cerchio, dovuto all'ossidazione del *crossover* di metanolo: la portata di aria ridotta, si trova a consumare la stessa quantità di metanolo, che, in termini relativi, risulta essere più elevata, con un conseguente aumento nella resistenza.

In particolare, interessanti spunti si possono trarre dalla Figura 3.13, dove si è messa in evidenza l'intercetta degli spettri con l'asse reale, punti rappresentanti la resistenza della membrana al trasporto dei protoni.

Si nota che al termine della prova eseguita con portata di 0.336 NI/min di aria al catodo, la resistenza è aumentata molto rispetto al valore iniziale passando da 247.2  $m\Omega \cdot cm^2$  a 316.4  $m\Omega \cdot cm^2$ ; alla riduzione della portata a 0.168 NI/min, però, questa retrocede quasi istantaneamente ad un valore nettamente inferiore di 258.2  $m\Omega \cdot cm^2$ , per poi avanzare leggermente con il trascorrere delle ore fino a 274.1  $m\Omega \cdot cm^2$ , coerentemente con la degradazione che la cella subisce. Una quantificazione del contributo offerto dalla membrana alla degradazione, è fornita dalla legge di Ohm, che, nota la densità di corrente a cui sono acquisiti gli

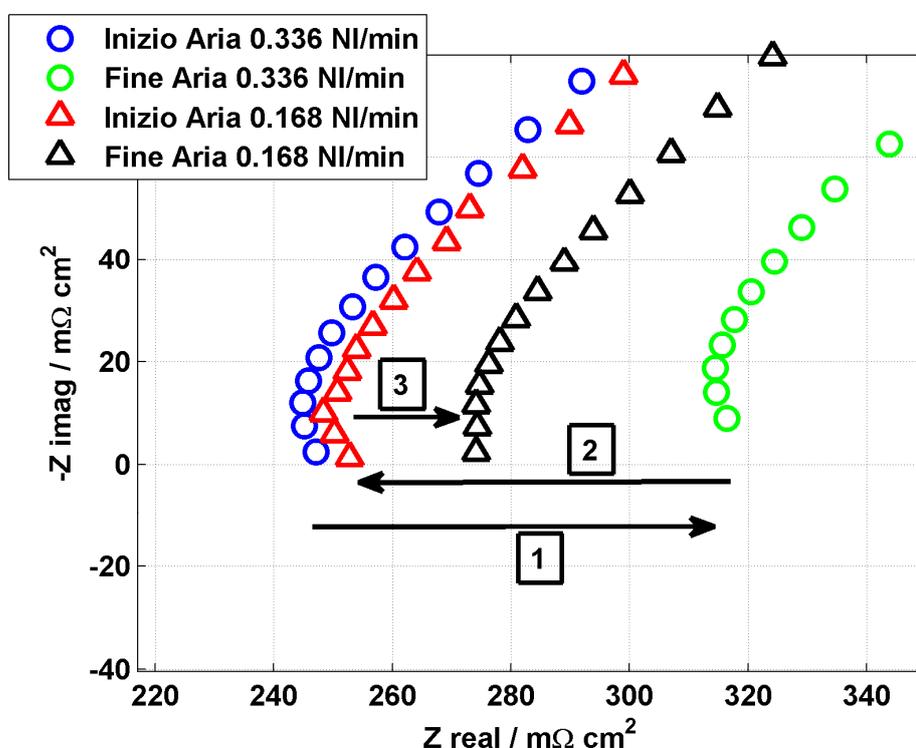


Figura 3.13 - Intercetta delle EIS nel test [REF60sAIR]

Periodo prova	$\Delta R$ [ $m\Omega \cdot cm^2$ ]	$\Delta V_R$ [mV]
Inizio - Fine aria 0.336 NI/min	69.2	6.9
Fine aria 0.336 NI/min - Inizio aria 0.336 NI/min	-58.2	-5.8
Inizio - Fine aria 0.168 NI/min	15.9	1.6

Tabella 3.3 - Variazione di resistenza e di tensione, rif. Figura 3.13

spettri di impedenza, attribuisce un valore di tensione alla corrispondente misura di resistenza (Tabella 3.3). Si può osservare come la diminuzione della portata di aria comporti un recupero quasi istantaneo di circa l'85% della degradazione attribuita alla membrana.

Tutto ciò dimostra che un contributo, seppur limitato, alla degradazione temporanea è dato dalla deidratazione dell'elettrolita che, come noto dalla letteratura, va a limitare il trasporto dei protoni. In aggiunta si può concludere come questo fenomeno sia completamente reversibile, con tempi di stabilizzazione piuttosto brevi.

### 3.2.3 Influenza dell'idrogeno

E' stato ipotizzato in letteratura che la degradazione temporanea potrebbe essere anche attribuita alla presenza di idrogeno all'anodo, in conseguenza di generazione spontanea in condizioni di scarsa disponibilità di ossigeno catodico che diano origine a fenomeni elettrolitici, in particolare nei momenti di *refresh* ([12], [13]). Per approfondire la particolarità si è provveduto ad impiegare misure di gascromatografia, inizialmente per verifica dell'effettivo contenuto di idrogeno nel reflujo anodico in configurazione *overall*. Dopo la complessa installazione e messa in opera dello strumento, la presenza di idrogeno è stata effettivamente constatata (Figura 3.14, durante [LRIM]), comprovando come, in alcuni momenti del funzionamento, od in alcune zone della cella, si verificassero fenomeni di *hydrogen evolution* dovuti a funzionamento elettrolitico. Particolare è stata l'individuazione della sua presenza, pur se in tracce, anche con *refresh* costituiti da soli *OCV* (test [OCV60s]), e pertanto senza che si effettuasse mai una interruzione dell'aria catodica.

Verificata la presenza di idrogeno in configurazione di funzionamento, si è provveduto ad indagarne approfonditamente l'effetto sul lato anodico della cella. In configurazione di test anodica, l'apporto di ossigeno catodico è interrotto, ma è possibile che avvengano direttamente fenomeni di *crossover* di idrogeno dalla corrente alimentata al catodo attraverso la membrana polimerica a causa dei gradienti di concentrazione, anche se il meccanismo di trasporto non è del tutto chiaro. L'effettiva presenza di idrogeno era sospettata come possibile causa di temporanei effetti positivi alla performance, dato il minor sovrappotenziale anodico ottenibile nella ossidazione di questa specie rispetto al metanolo. Essendo il fenomeno del *crossover* legato direttamente alla differenza di concentrazione, e perciò di pressione parziale, dell'idrogeno tra i due lati della cella, si sono testate due differenti strategie: 3.5 Nml/min di azoto sostituito a seguire con il consueto idrogeno, sono state flussate in tempi diversi al catodo.

La cella viene quindi alimentata a 0.25 A/cm<sup>2</sup>, con *long refresh* (ogni 5 *OCV* standard da 60 s, ne viene eseguito uno da 20 minuti, [LRIM-A]) al fine di approfondire diverse varianti del funzionamento, misurando in continuo la

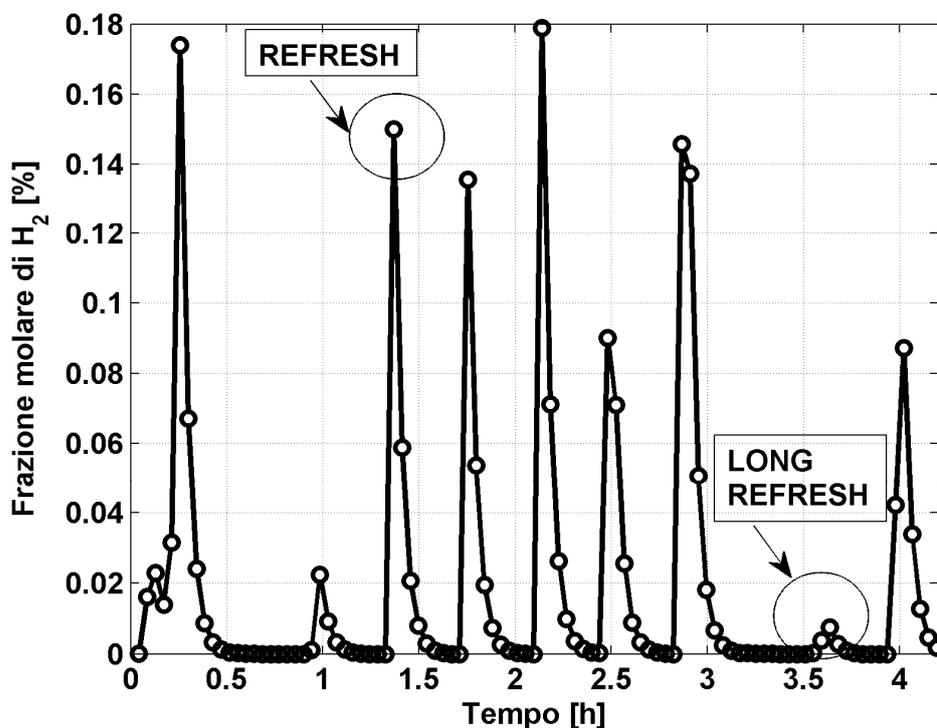


Figura 3.14 - H<sub>2</sub> nel refluo anodico in configurazione *overall*

corrente uscente all'anodo tramite il gas cromatografo, ottenendo l'andamento riportato in Figura 3.15. La misura riportata, evidenzia l'effettiva presenza di tracce di idrogeno nel refluo anodico con entrambe le alimentazioni, mostrando picchi ben più consistenti nel caso l'alimentazione catodica avvenga direttamente con H<sub>2</sub>.

Durante il periodo di alimentazione ad azoto, il contenuto di idrogeno presente al catodo è da attribuirsi al funzionamento elettrolitico della cella stessa: i protoni ed elettroni generati dall'ossidazione del metanolo, si ricombinano prevalentemente al catodo in idrogeno molecolare che, in parte, permea attraverso la membrana per tornare nuovamente all'anodo, a causa della sua differente pressione parziale, o direttamente all'anodo, grazie alla corrente di corto circuito attraverso la membrana (cf. par. 4.3.3 ). In questo caso non sono visibili picchi di differenti altezze; a causa dell'assenza di produzione di H<sub>2</sub> al catodo durante i periodi di *OCV*, la sua concentrazione non può aumentare accumulandosi, venendo asportata dalla corrente di azoto che continua a fluire. I tratti a concentrazione nulla corrispondono proprio ad i periodi di *OCV*, durante i quali cessa anche la produzione di CO<sub>2</sub> all'anodo; essa è operante di fatto come *carrier* per il campione da misurare all'interno della fase liquida del refluo. In questi

periodi, conseguentemente, viene a mancare la pressione di trasporto necessaria per far raggiungere la fase gas allo strumento di misura.

Un aumento del valore assoluto di concentrazione dell'idrogeno è evidente durante l'alimentazione catodica a base di idrogeno stesso, mostrando come effettivamente un importante contributo di *crossover* dal catodo all'anodo sia presente, spinto dalla maggiore differenza della sua pressione parziale. Qui, picchi di concentrazione sono presenti ogni 20 minuti, a causa del flusso catodico di idrogeno che non si interrompe durante i periodi di *OCV*, permettendo comunque del *crossover* all'anodo, dove l'idrogeno si accumula fino alla ripresa del funzionamento e quindi della produzione di  $\text{CO}_2$  (che, come detto, funge da gas di trasporto all'interno della corrente reflua liquida). Questo è confermato dalla presenza di un picco di dimensioni circa triple dopo un *long refresh* di 20 minuti di durata, durante il quale l'idrogeno ha potuto evidentemente subire un maggior accumulo.

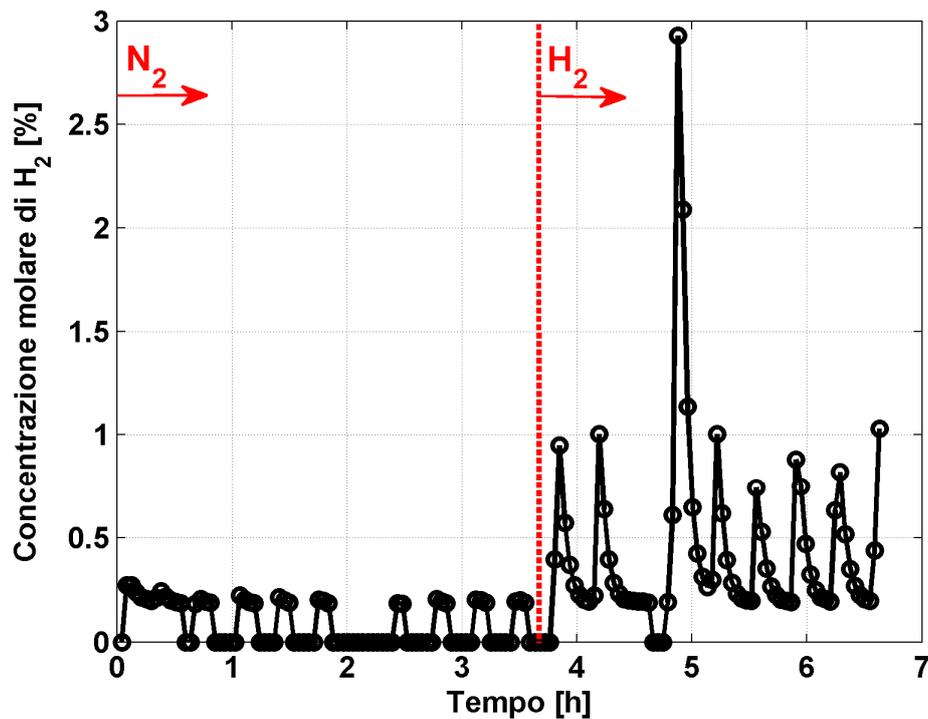


Figura 3.15 -  $\text{H}_2$  nel refluo anodico in configurazione anodica

Individuata l'effettiva presenza di idrogeno anodico indipendentemente dalla natura dell'alimentazione catodica, si può analizzarne l'effetto sulle performance anodiche. Da un'analisi degli spettri di impedenza eseguiti nelle due diverse condizioni e riportati in Figura 3.16, si può notare come non si presentino differenze tali da poter ipotizzare un legame tra un miglioramento nelle

prestazioni ed una maggior concentrazione di idrogeno anodico. Si segnala inoltre come l'effetto positivo dato dai cicli di *refresh* anodico (*OCV*) sullo smaltimento della degradazione temporanea si verifichi in egual misura indipendentemente dalla natura del fluido alimentato al catodo, e perciò indipendente dalla concentrazione di idrogeno che permea verso l'anodo, che si è mostrata estremamente differente nei due casi.

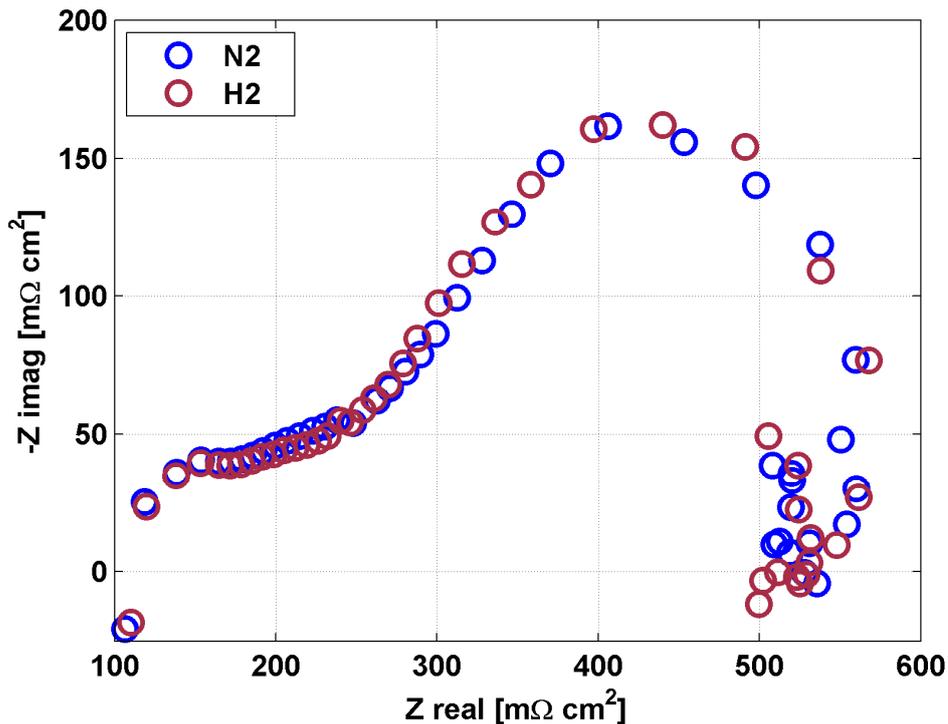


Figura 3.16 - *EIS* anodiche con alimentazione catodica ad H<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>

Concludendo, i fenomeni di *hydrogen evolution* paiono determinare un recupero delle prestazioni temporanee che sembra non essere significativo. Analogamente, potrebbe ritenersi di interesse l'indagine sulla eventuale presenza di intermedi di reazione nel reflu anodico, che risulta però non attuabile tramite gas cromatografia in quanto è richiesta l'analisi della fase liquida della corrente reflua. In ogni caso, in alcuni lavori in letteratura è rilevata e studiata la presenza di intermedi di reazione all'uscita anodica, ma essi risultano avere effetti negativi solo ad alte concentrazioni [44] ed in presenza di ricircolo del combustibile [45], motivo per cui il loro contributo viene considerato trascurabile all'interno del presente lavoro.

### 3.2.4 *Flooding*

Un diverso fenomeno di degradazione temporanea, analizzato all'interno di diversi studi, è quello del *flooding*, cioè l'allagamento dell'elettrodo catodico da parte di acqua liquida. Nel primo capitolo di questo elaborato, si è discusso sull'importanza della gestione dell'acqua nelle celle a combustibile a metanolo diretto, mettendo in luce gli effetti negativi che comporta sulle prestazioni della cella. L'occlusione dei pori del *catalyst layer* e del *diffusion layer* comporta una riduzione del trasporto di materia che può causare l'assenza locale di reagenti (*starvation*) [45].

Nel paragrafo 1.2.3 si è introdotto che il *flooding*, essendo un aspetto temporaneo che affligge la cella, può essere mitigato adottando particolari strategie. La letteratura offre diversi studi ([7], [14], [45]) che propongono metodologie simili per limitarne l'effetto penalizzante, consistenti sostanzialmente nell'interruzione periodica del funzionamento della cella. Nel contempo, si continua però l'alimentazione dei reagenti sia all'anodo che al catodo. In queste condizioni la cella è in *OCV*, e durante questo periodo, l'assenza di produzione di acqua dalle reazioni e del flusso elettro-diffusivo conseguente, unitamente alla presenza del flusso di aria, portano all'asportazione dell'acqua accumulatasi nel catodo.

All'interno del laboratorio *MRT Fuel Cell*, il *flooding* nelle *DMFC* è stato diffusamente investigato attraverso indagini sperimentali e modellistiche [5]. Questi lavori hanno mostrato come il *flooding* si manifesti in maniera rilevante soprattutto ad elevate densità di corrente e in assenza di strato microporoso depositato sul *Gas Diffusion Layer* anodico. In particolare, nella configurazione e nelle condizioni operative investigate nel presente lavoro, si ritiene che l'effetto negativo del *flooding* sulle prestazioni sia limitato anche a causa della bassa umidificazione dell'aria catodica; i 30s di *OCV* operati nel *refresh IRD*, sono stati pertanto individuati come sufficienti a contenere questo aspetto. Ciò che invece può risultare più critico e dannoso, è l'effetto contrario, di deidratazione della membrana, come già precedentemente discusso.

### 3.2.5 *PtO/PtOH*

Nelle *DMFC* (ed in generale nelle *PEM*) la reazione catodica di riduzione dell'ossigeno avviene in un range di potenziali tali per cui la superficie del platino catalizzatore può parzialmente alterarsi subendo ossidazione. Il fenomeno può presentarsi in una grande varietà di forme, portando alla generazione di *PtO* o *PtOH*, con legami più o meno stabili, e può avere origine a partire dall'acqua o direttamente dall'ossigeno in fase gas già disponibile al catodo. In ogni caso la formazione ostacola la corretta catalisi della *ORR* (*Oxygen Reduction Reaction*) riducendo la disponibilità istantanea di siti attivi [10], avvelenandola parzialmente

o limitandola alla formazione di specie intermedie [46]. La cinetica di formazione e riduzione di questi ossidi è nota per essere relativamente lenta e, talvolta, irreversibile [47].

E' diffusamente accettato però che la formazione degli ossidi di platino, che si dispongono progressivamente a formare uno strato superficiale coprendo il catalizzatore, abbia un effetto benefico nell'impedire la dissoluzione del platino stesso isolandone le particelle. Lo studio svolto in [48], ha evidenziato come la stabilità del platino sia garantita a bassi potenziali dalla bassa concentrazione di equilibrio degli ioni  $Pt^{2+}$  (ritenuta la principale forma risultante dalla dissoluzione) e tende ad esserlo relativamente anche ad alti potenziali ( $> 0.7-0.8$  V, dove la dissoluzione in  $Pt^{2+}$  tenderebbe ad essere invece molto sostenuta) proprio grazie alla contemporanea formazione dello strato di ossido protettivo. A potenziali inferiori ( $< 0.5$  V) si attiva invece la riduzione degli ossidi, rendendo disponibile una superficie maggiore delle particelle di catalizzatore, migliorandone quindi l'attività, mentre gli ioni  $Pt^{2+}$  tendono a ricombinarsi in platino atomico.

Considerando il campo dei potenziali citati, l'operazione del catodo vi ricade pienamente, indicando come questo sia assolutamente un fenomeno da tenere in considerazione. Per quanto la dissoluzione in sé del platino possa essere ritenuta una alterazione del catalizzatore in grado di portare ad effetti permanenti, la formazione e la riduzione dello strato di ossido di platino ha sicuramente un effetto reversibile, legato ai potenziali istantanei di lavoro dell'elettrodo. Durante l'operazione, si assisterà alla progressiva formazione dello strato di ossido mentre nei periodi di interruzione dell'apporto di ossigeno, con la caduta del potenziale a valori prossimi allo zero, si assisterà alla sua riduzione, esponendo il catalizzatore alla successiva possibilità di dissolversi.

Per questo motivo si ritiene che il tratto di *NO-AIR* effettuato nei *refresh* di riferimento (cf. par. 2.3.1 ) abbia principalmente l'effetto di ridurre gli ossidi di platino formati durante il funzionamento. Questo libera temporaneamente la superficie del catalizzatore e mostra quindi un incremento nelle prestazioni catodiche alla ripresa del funzionamento. Un utile strumento per indagare l'influenza prestazionale della formazione ed eliminazione dello strato di ossido, è il confronto della degradazione tra due prove analoghe in cui l'unica differenza introdotta è la variazione del ciclo di *refresh*. Eliminando, a pari durata dell'interruzione del funzionamento (e quindi a pari recupero anodico), il tratto di interruzione dell'apporto di ossigeno (risultando in un ciclo periodico di solo *OCV* ad alto potenziale [*OCV60s*]), si può isolare l'effetto del tratto *NO AIR*. Occorre tuttavia ricordare come, in assenza di ossigeno al catodo, si attivi il meccanismo di produzione di idrogeno all'anodo che, comunque, si ritiene avere effetto limitato sul recupero della degradazione temporanea. Si aggiunge inoltre per confronto una prova continua, quale riferimento del caso più gravoso di accumuli degradativi.

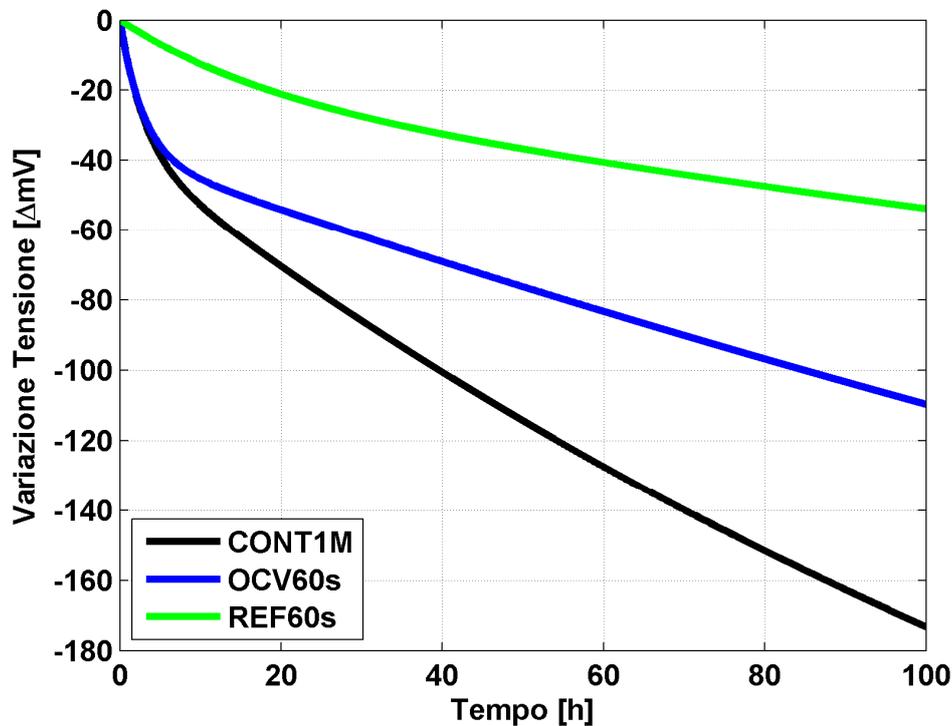


Figura 3.17 – Confronto test [CONTIM], [OCV60s] e [REF60s]

	<i>OCV60s</i>		<i>REF60s</i>	
	<i>REC. [mV]</i>	<i>DEG. [μV/h]</i>	<i>REC. [mV]</i>	<i>DEG. [μV/h]</i>
<b>OVERALL</b>	4.8 (±1.5%)	700 (±5%)	21.8 (±0.3%)	330 (±8%)

Tabella 3.4 - Degradazione e recupero nei test [OCV60s] e [REF60s]

Come evidenziato dall'interpolazione delle prove (cf. Figura 3.17), la degradazione si mostra crescere molto, da un valore calcolato di 330  $\mu\text{V/h}$  [REF60s] a 700  $\mu\text{V/h}$  [OCV60s], a parità di altre condizioni. Peculiare si mostra anche l'andamento iniziale della prova reference, che nelle prime 10 ore di funzionamento dimostra di perdere circa 35  $\mu\text{V}$  in meno, evidenziando un andamento ben più lineare delle altre due varianti confrontate. Queste, infatti, tendono a calare in modo analogo ed evidente nel primo tratto, mostrando il contributo della formazione degli ossidi di platino che va in modo relativamente rapido a saturazione.

L'effetto relativo alla formazione dei PtO/PtOH sulla componente temporanea della degradazione si rivela quindi considerevole, arrivando a raddoppiarne l'entità se non eliminati periodicamente in modo adeguato.

Nell'analizzare nel dettaglio l'influenza del tratto *NO-AIR* del *refresh*, si prescindere al momento dall'effetto benefico di protezione dalla dissoluzione del platino, trattato nell'analisi degli aspetti permanenti della degradazione. Una quantificazione dell'importanza del recupero di questo meccanismo può essere ottenuta tramite il confronto del tasso medio di recupero ottenuto con un ciclo di *refresh* standard ed uno di sola *OCV* di pari durata. Questo in quanto la seconda modalità, non portando a livelli estremamente ridotti il potenziale catodico, lascia idealmente invariato lo strato di ossido generato nei periodi precedenti.

Il recupero introdotto da ciascun ciclo di *refresh* ne conferma l'efficacia: se in continuo non si ha, ovviamente, nessun recupero, con il *refresh* di solo *OCV* [*OCV60s*] si ha un recupero medio di 4.8 mV ( $\pm 1.5\%$ ), mentre passando alla strategia di *OCV-NO AIR* [*REF60s*], se ne quasi quintuplica il l'effetto, passando a 21.8 mV ( $\pm 0.3\%$ ); la quantificazione evidenzia dunque come questo meccanismo di *refresh* sia imprescindibile per ottenere una buona efficacia nell'operazione di cella.

La riduzione degli ossidi di platino precedentemente formati è quindi il contributo temporaneo di maggior rilevanza all'elettrodo catodico, ed una sua corretta gestione deve essere necessariamente operata. In [9] viene mostrato come l'efficace rimozione dello strato di ossido si possa già ottenere con periodiche brevi interruzioni dell'afflusso di aria (nel testo si applica una interruzione di 14 s ogni 10 minuti di prova), permettendo di concludere come la cinetica della riduzione dei PtO/PtOH sia piuttosto rapida. Dovendo considerare la combinazione di diversi fattori nel presente lavoro, in particolar modo il recupero delle prestazioni anodiche come illustrato in precedenza, ci si è necessariamente indirizzati verso interruzioni meno frequenti ma più lunghe. E' stato inoltre provato, come verrà approfondito nel corso del capitolo 4, che operazioni ininterrotte per lunghi periodi in termini di *air flow* (nell'ordine già delle decine di ore), portano la degradazione dovuta alla deposizione di ossidi ad acquisire componenti permanenti.

### 3.3 *Innovative strategies*

Compresa l'importanza relativa dei diversi meccanismi di azione all'interno della procedura di *refresh* standard consigliata, è possibile procedere all'ottimizzazione della stessa al fine di individuarne una variante che sia in grado di minimizzare l'accumulo dei fenomeni determinanti la degradazione temporanea. Nel corso della campagna sperimentale sono state studiate diverse modalità di recupero prestazioni, motivate da differenti linee teoriche. Nelle

seguenti sezioni si presenteranno quindi le diverse varianti approfondite, dedicando più spazio a quelle effettivamente risultate di interesse operativo.

Tutte le prove che verranno mostrate sono operate alla densità di corrente nominale ( $0.25 \text{ A/cm}^2$ ), alimentate con le medesime portate sia all'anodo che al catodo (consueti  $3.9 \text{ g/min}$  di miscela  $1\text{M}$  all'anodo con  $3.5 \text{ Nml/min}$  di idrogeno al catodo nella configurazione anodica, e  $0.336 \text{ Nl/min}$  aria in configurazione *overall*); ciò che invece verrà variato per essere indagato, è unicamente la modalità e il tempo di *refresh*.

### 3.3.1 Long refresh 1M/2M

Confermata e caratterizzata l'effettiva validità del ciclo di *refresh* consigliato da *IRD* in entrambe le configurazioni, che verrà mantenuto come riferimento per il confronto, si è proseguito nell'indagine di modalità alternative che portassero a risultati ancora migliori. Come si è visto, la riattivazione del trasporto liquido interno al *GDL* anodico è un fenomeno fondamentale per il recupero della prestazione, ed è proporzionale al tempo che si concede di alimentazione di miscela durante il *refresh*. In questa ottica, sono state sperimentate tecniche di *long refresh (LR)*, prolungando cioè il periodo di interruzione, tentando però di

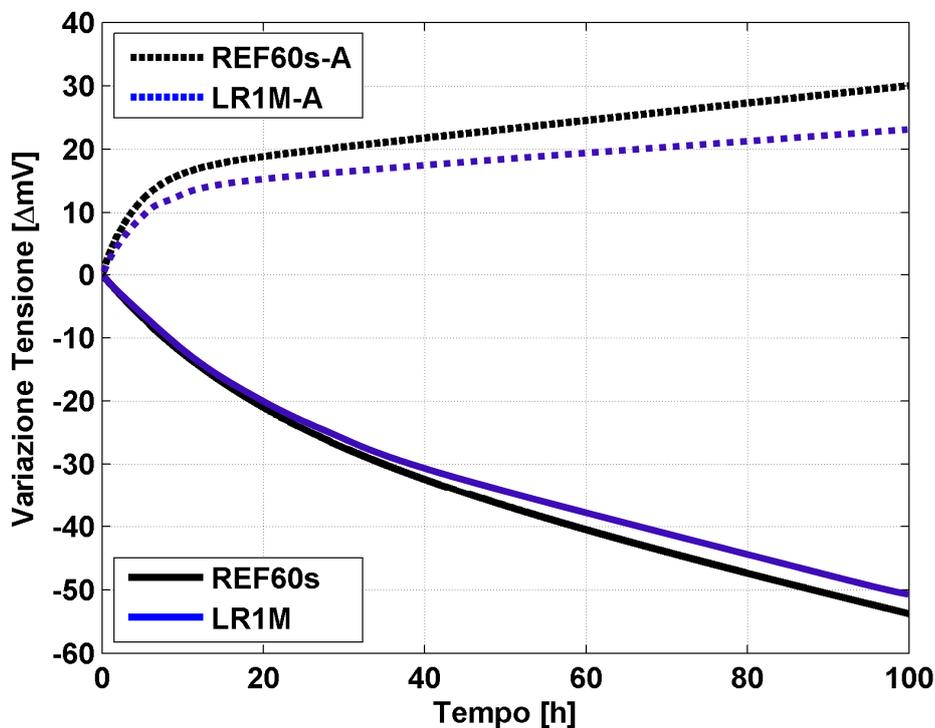


Figura 3.18 - Confronto test [*LR1M*] e [*REF60s*] *overall* e anodici

minimizzare la penalizzazione al tempo operativo della *DMFC*. La strategia di *refresh* pensata per perseguire questo obiettivo si differenzia dalle precedenti attraverso una periodicità a due livelli. Si introduce cioè ogni 5 cicli di *refresh* da 60s ciascuno, una interruzione di durata pari al periodo di operazione (20 minuti), in cui l'anodo viene sempre alimentato da una portata di 3.9 g/min di miscela 1M, mantenendo invariata nella configurazione *overall* la durata dell'*OCV* di 30s ([*LRIM*] e [*LRIM-A*]).

	<i>REF60s</i>		<i>LRIM</i>	
	<i>REC. [mV]</i>	<i>DEG. [<math>\mu</math>V/h]</i>	<i>REC. [mV]</i>	<i>DEG. [<math>\mu</math>V/h]</i>
<b>OVERALL</b>	21.8 ( $\pm 0.3\%$ )	330 ( $\pm 5\%$ )	22.3 ( $\pm 0.7\%$ )	311 ( $\pm 8\%$ )
<b>ANODO</b>	6.6 ( $\pm 12\%$ )	148 ( $\pm 10\%$ )	6.4 ( $\pm 10\%$ )	118 ( $\pm 9\%$ )

**Tabella 3.5 - Degradazione e recupero nei test [*REF60s*] e [*LRIM*] *overall* e anodici**

I risultati sono visibili in Figura 3.18. La strategia non ha portato a sensibili miglioramenti. Osservando, infatti, i valori del tasso di degradazione (311  $\mu$ V/h ( $\pm 8\%$ ) e 118  $\mu$ V/h ( $\pm 18\%$ ) rispettivamente per cella completa e solo anodo), si nota come la nuova tecnica non riesca ad incidere sensibilmente sulle performance della cella rispetto alla *refresh policy* di riferimento; il limitato vantaggio non ripaga della mancata erogazione di potenza per un periodo maggiore. Ricorrendo all'analisi del recupero medio apportato dai cicli di *refresh*, in Tabella 3.5, emerge che non sussistono benefici sostanziali: i valori ottenuti con la tecnica in oggetto sono in linea con quelli del test di riferimento.

Una strategia di questo tipo, evidentemente, interviene in modo poco efficace su effetti che hanno comunque modo di accumularsi in misura comparabile ad una prova di riferimento, senza che il periodo di interruzione di lunga durata riesca ad intervenire in maniera soddisfacente.

Prima di abbandonare l'opzione di impiegare due cicli periodici di differente durata, se ne è indagata una ulteriore variante, apportando una modifica al tratto del *long refresh*. Dal paragrafo 3.2.1 è emerso che la degradazione ed il recupero anodico sono legati alla concentrazione di metanolo che riesce a raggiungere l'elettrodo. Per incrementare questo effetto si è provato ad raddoppiare la concentrazione della miscela flussata all'anodo durante il periodo del *long refresh* (portata quindi a 2M), mirando ad accelerarne il recupero attraverso una più rapida permeazione di metanolo attraverso il *GDL*. Questo senza però penalizzare attraverso un aumento del *crossover* il normale funzionamento, durante il quale si continua ad alimentare miscela 1M (anche durante i *refresh* di 60s).

L'andamento dei test [*LR2M*] e [*LR2M-A*], riportato in Figura 3.19, non ha mostrato risultati particolarmente interessanti, confermando come la doppia periodicità dei *refresh* non riesca ad incidere efficacemente sui meccanismi

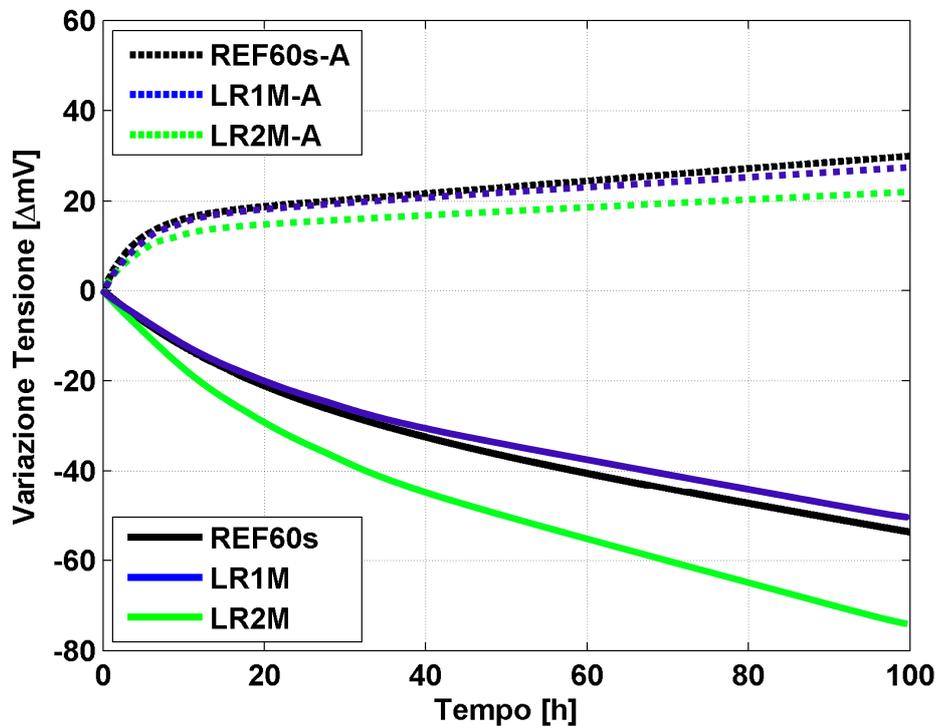


Figura 3.19 - Confronto test [LR2M] e [REF60s] overall e anodici

degradativi temporanei. I valori di degradazione ( $449 \mu\text{V/h}$  ( $\pm 10\%$ )) per cella in *overall* di cui  $205 \mu\text{V/h}$  ( $\pm 6\%$ ) anodici), mostrano un eccessivo scadimento sia rispetto alla prova di riferimento, sia alla precedente prova con *long refresh* 1M. Questo è probabilmente dovuto ad un aumento del fenomeno del *crossover* di metanolo, costituente il principale rischio collegato ad un aumento della concentrazione. L'alimentazione di miscela 2M nel *long refresh*, va a penalizzare molto la ripresa del funzionamento del catodo, offuscando i benefici occorsi all'anodo. I valori del recupero medio ottenuto con i *refresh*, in Tabella 3.6, confermano il sospetto mostrando come, nella cella in configurazione anodica, si abbia ragionevolmente un miglioramento dovuto all'incremento della concentrazione. Il catodo, invece, alla ripartenza del funzionamento, si trova probabilmente ricco di metanolo migrato dall'anodo, la cui permeazione è promossa dalla differenza di concentrazione aumentata; la sua presenza porta alla penalizzazione del recupero medio, per le cause già discusse, inibendo l'effetto benefico recato all'anodo.

RECUPERO [mV]			
	<i>REF60s</i>	<i>LR1M</i>	<i>LR2M</i>
<b>OVERALL</b>	21.8 ( $\pm 0.3\%$ )	22.3 ( $\pm 0.7\%$ )	15.2 ( $\pm 1.8\%$ )
<b>ANODO</b>	6.6 ( $\pm 12\%$ )	6.4 ( $\pm 10\%$ )	8.1 ( $\pm 12\%$ )
DEGRADAZIONE [ $\mu\text{V/h}$ ]			
	<i>REF60s</i>	<i>LR1M</i>	<i>LR2M</i>
<b>OVERALL</b>	330 ( $\pm 5\%$ )	311 ( $\pm 8\%$ )	449 ( $\pm 10\%$ )
<b>ANODO</b>	148 ( $\pm 10\%$ )	118 ( $\pm 9\%$ )	205 ( $\pm 6\%$ )

**Tabella 3.6 - Degradazione e recupero nei test [*REF60s*], [*LR1M*] e [*LR2M*] overall e anodici**

I risultati ottenuti dalle strategie di *long refresh*, hanno portato all'abbandono dell'opzione, conducendo allo studio di procedure con periodicità più regolare, analogamente al *refresh* standard. La strategia risultata più efficace è la *refresh 300s*, che viene presentata di seguito.

### 3.3.2 Refresh 300s

Come descritto all'interno del paragrafo 3.2.1 , la principale necessità a motivare un'interruzione dell'operazione anodica della cella è di permettere la corretta espulsione dei gas accumulati all'interno dell'elettrodo e del *Gas Diffusion Layer* ed, al contempo, permetterne la corretta riattivazione degli scambi di massa. La durata di interruzione del funzionamento con continuo flussaggio di combustibile è emerso essere proporzionale al recupero della prestazione. Questo evidenzia ancora una volta come i fenomeni anodici presentino tempi caratteristici lunghi, ed in particolar modo come maggiore è l'idratazione che si riesce a garantire al *GDL* con il *refresh*, migliore sarà la prestazione del tratto seguente.

In tal senso è però necessario valutare un compromesso tra la rinuncia alla produzione elettrica che necessariamente è richiesta nel *refresh* e l'incremento nelle prestazioni globali ottenuto con un suo allungamento. Operativamente, in un'ottica di applicazione commerciale, il tempo di interruzione è copribile a mezzo di opportuni sistemi di accumulo quali batterie o sovradimensionamenti del sistema, che suppliscano l'arresto momentaneo della fornitura elettrica prodotta dallo *stack* di celle a combustibile o da una sua parte, continuando ad alimentare le utenze. Una strategia di interruzioni molto lunghe, comporterà di conseguenza anche un costo iniziale maggiore; questo è comunque un aspetto che non è stato considerato direttamente, trattandosi di una indagine di dispositivi ancora a livello sperimentale. Come linea generale, si è comunque puntato ad ottenere recuperi migliori nelle prestazioni preferendo eventuali alternative con

tempi di interruzioni meno importanti in relazione al tempo operativo complessivo.

Un compromesso sicuramente interessante è rappresentato dall'allungamento del tempo di interruzione del flusso di aria catodica (*NO AIR*) tale da portare la durata complessiva dell'interruzione a 300 secondi ([*REF300s*] e [*REF300s-A*]). La periodicità dei *refresh*, unitamente alla lunghezza intermedia del ciclo, è in grado di rigenerare molto efficacemente e con regolarità la degradazione anodica, che è il risultato di una miglior idratazione del *GDL* anodico (ed una conseguente riattivazione del trasporto in fase liquida al suo interno), e catodica, dal cui elettrodo viene ridotto in grande misura lo strato di ossidi e idrossidi di platino. La durata inalterata della fase di *OCV* rispetto al ciclo standard, assolve efficacemente lo scopo di asportare l'accumulo di acqua catodica responsabile del *flooding*, la cui incidenza si è vista essere limitata, senza mantenere l'elettrodo a tensioni eccessive per la sua stabilità per tempi rischiosamente lunghi. Le prove sperimentali confermano l'efficacia della strategia sviluppata, come visibile in Figura 3.20, dove si è riportata l'interpolazione biesponenziale relativa alle prove sperimentali di *refresh* da 300s [*REF300s*] confrontate con le relative *refresh* 60s [*REF60s*], in configurazione *overall* ed anodica. Analizzando in dettaglio le prove, si estrapolano i tassi di degradazione che, come atteso, risultano essere molto inferiori a quelli delle prove di riferimento: 30  $\mu\text{V/h}$  ( $\pm 1.6\%$ ) per il solo

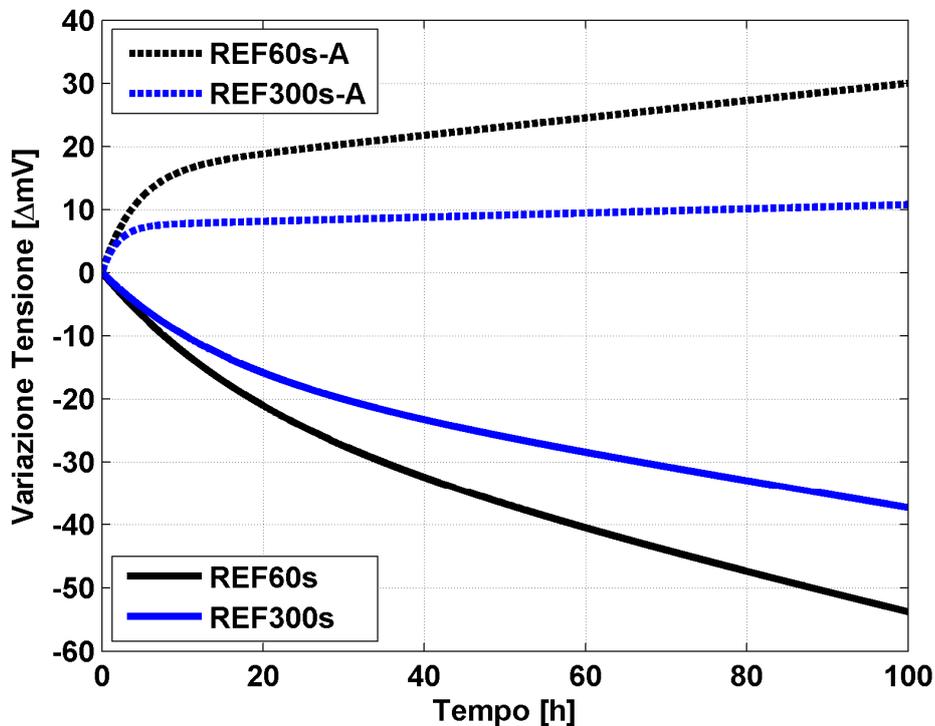


Figura 3.20 – Confronto test [*REF300s*] e [*REF60s*] *overall* e anodici

anodo e 219  $\mu\text{V/h}$  ( $\pm 3.7\%$ ) per la cella nel suo complesso. Di notevole interesse risulta il recupero medio a cavallo del *refresh* di queste prove rispetto a quelle di riferimento, come messo in evidenza nella Tabella 3.7. Entrambe le configurazioni, quindi, beneficiano di un periodo di *refresh* più ampio.

	<i>REF60s</i>		<i>REF300s</i>	
	REC. [mV]	DEG. [ $\mu\text{V/h}$ ]	REC. [mV]	DEG. [ $\mu\text{V/h}$ ]
<b>OVERALL</b>	21.8 ( $\pm 0.3\%$ )	330 ( $\pm 5\%$ )	37.1 ( $\pm 0.5\%$ )	219 ( $\pm 3.7\%$ )
<b>ANODO</b>	6.6 ( $\pm 1.2\%$ )	148 ( $\pm 1\%$ )	7.3 ( $\pm 1.5\%$ )	30 ( $\pm 1.6\%$ )

Tabella 3.7 - Degradazione e recupero nei test [*REF60s*] e [*REF300s*] *overall* e anodici

### 3.3.3 Full refresh

Da diverse indagini svolte, la strategia del *Refresh 300 s*, appena presentata, è risultata quella in grado di minimizzare la degradazione temporanea durante l'operazione della cella. Al termine della prova, si è verificato che una quota della degradazione risulta comunque eliminabile, attraverso apposite operazioni di interruzione studiate. E' necessario quindi distinguere tra strategie volte alla minimizzazione dell'accumulo di degradazione temporanea (durante l'operazione effettiva della cella) e strategie appositamente volte alla sua eliminazione (a cella, però, inattiva) per l'isolamento della componente permanente. La migliore sviluppata tra queste ultime è il *full refresh*, e viene qui presentato. La tecnica, in parallelo, è stata integrata nella procedura di condizionamento della cella (cf. par. 2.3.1 ) ottenendo interessanti risultati.

Dall'attività sperimentale e dalla letteratura è noto che dopo aver interrotto le operazioni della cella ed averla spenta per un certo periodo di tempo, all'avvio, questa si trova ad operare ad un livello di tensione nettamente superiore a quello che si aveva poco prima di interromperne il funzionamento. La procedura di arresto consiste classicamente nell'interruzione dell'estrazione di corrente elettrica e dei flussi dei reagenti, con la cella che viene portata a temperatura ambiente. Anche nella procedura del condizionamento è consigliato lo spegnimento totale tra un giorno e l'altro, con precedente alimentazione di acqua per qualche minuto, raffreddamento, e definitiva chiusura degli inlet ed outlet dei canali. Dalle indicazioni ormai acquisite in merito alla riduzione della degradazione temporanea, è emerso, in sintesi, che le prestazioni della cella sono condizionate fondamentalmente dai PtO-PtOH, cumulati e dal grado di idratazione del *GDL* anodico e della membrana.

Presupposto che quando la cella è in condizioni di spegnimento il potenziale è basso (i dati sperimentali mostrano che oscilla tra 0.1-0.2 V circa) e gli ossidi/idrossidi di platino vengono ridotti agevolmente, l'azione più naturale da intraprendere consiste nel cercare di idratare l'anodo, al fine di rimuovere

l'eventuale CO<sub>2</sub> residua, e la membrana, per avere un ottimo trasporto di protoni all'avvio. Si è ottenuto ciò alimentando i reagenti al solo anodo, con il catodo sigillato (per evitare infiltrazioni di aria che causino un aumento controproducente del potenziale): quando la cella è spenta si lascia fluire la miscela acqua-metanolo alla minima portata erogabile dalla pompa (nel caso degli impianti a disposizione è circa 0.33 g/min), limitando pertanto il consumo di combustibile. Oltre all'idratazione del *GDL* anodico e della membrana, conseguente all'abbondante presenza di miscela, il potenziale registrato si riduce ulteriormente, arrivando a valori prossimi allo 0 V, con un probabile vantaggio nella riduzione degli eventuali ossidi di platino/rutenio all'anodo. Alla ripresa del funzionamento, dopo circa 16 ore, le prestazioni della cella sono fortemente recuperate, ed anche una successiva applicazione della procedura di *full refresh* non sembra avere ulteriore effetto, mostrando plausibilmente come la degradazione temporanea sia già stata eliminata.

Visto l'importante effetto sulle prestazioni, si è applicato il *full refresh* alla fondamentale procedura di condizionamento, confrontando l'effetto nel caso venisse applicata o meno. Si è pertanto inizializzata una nuova cella con la procedura di condizionamento standard proposta da *IRD*, spegnendola completamente alla fine di ogni giorno. Il condizionamento è stato interrotto

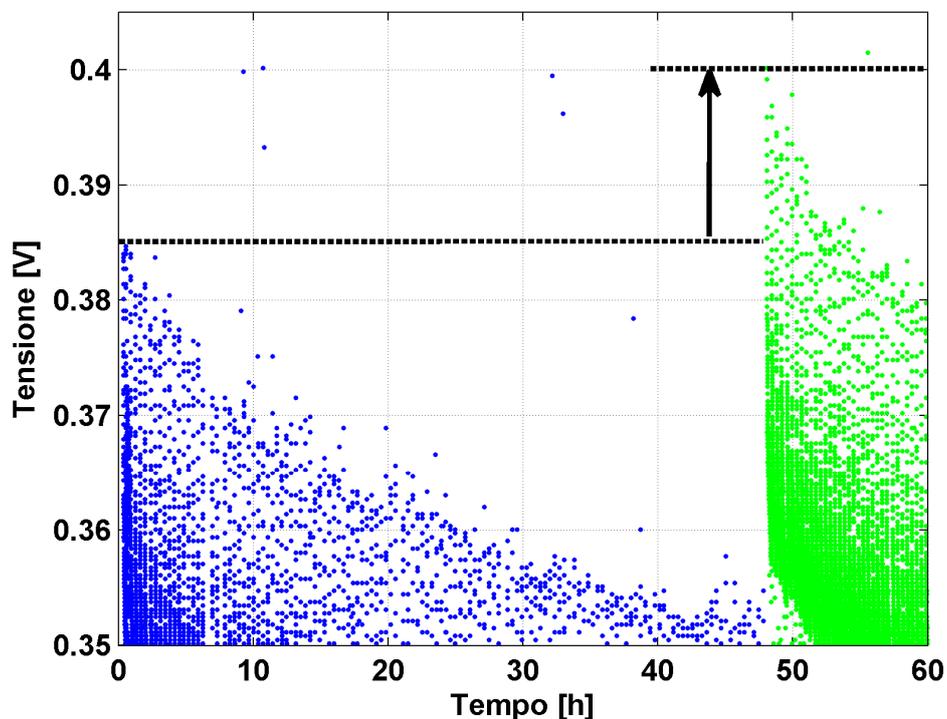


Figura 3.21 - Aumento prestazioni dopo condizionamento *IRD* e *full refresh*

quando le prestazioni si sono assestate nell'intorno del valore di tensione coerente con il livello di densità di corrente adottato, seguendo le indicazioni relative. Su questa cella, all'inizio della sua vita, si è operato poi un breve periodo di prova di circa 50 ore con funzionamento di riferimento ( $0.25 \text{ A/cm}^2$ , 20 minuti, 60s *OCV-NO AIR*); il livello di tensione registrato nelle prime ore si aggira intorno a 0.385 V (Figura 3.21). Al termine di questo periodo, sono seguite circa 5 ore di *full refresh*, in cui appunto, la cella si è mantenuta alla temperatura di  $75^\circ\text{C}$ , e contemporaneamente si è fatta fluire una portata di circa  $0.33 \text{ g/min}$  di miscela acqua-metanolo 1M. Alla ripresa delle operazioni nelle stesse condizioni precedenti, dal grafico tensione-tempo della Figura 3.21, è evidente il guadagno di prestazioni: questa volta il livello di tensione iniziale è 0.4 V. Nonostante il condizionamento standard sia stato eseguito correttamente e completamente, è evidente che il periodo intercorso tra le due prove sia stato molto fruttuoso per la cella a livello prestazionale.

Per confronto, una procedura analoga alla precedente è stata attuata ad una nuova cella. In particolare durante il periodo di condizionamento, si è aggiunto a quanto suggerito da *IRD*, anche il *full refresh* durante le notti. Alla fine di ogni giornata di condizionamento, la cella è stata posta in *full refresh*, anziché venire spenta come suggerito. Il risultato ottenuto è stato molto soddisfacente. Infatti,

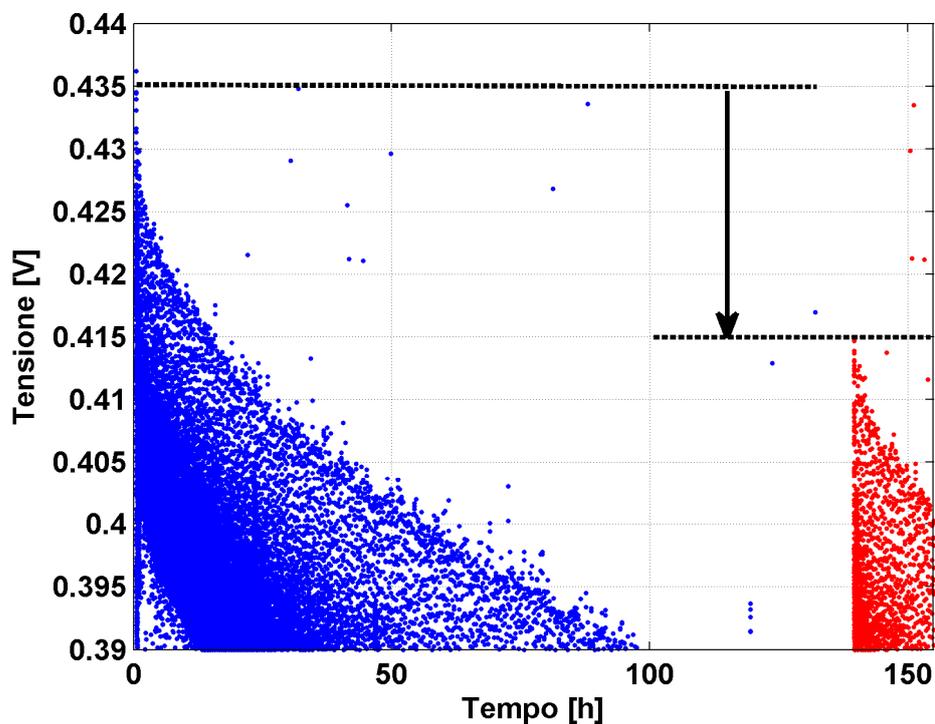


Figura 3.22 - Diminuzione prestazioni dopo condizionamento con *full refresh*

oltre ad aver raggiunto l'obiettivo di ottimizzare al meglio le prestazioni della *MEA*, si è riusciti a ridurre il tempo necessario per il condizionamento, abbassandolo di almeno mezza giornata. A dimostrazione di quanto detto, è sufficiente osservare la Figura 3.22, in cui, al pari della cella precedente, sono state eseguite due prove successive in condizioni standard, tra le quali si è operato il *full refresh*. Il livello di tensione iniziale della prima prova (0.435V circa) dopo 140 ore di funzionamento standard è calato, a causa di un contributo permanente della degradazione, ad un valore di 0.415 V; questo evidenzia come, dopo l'impiego della tecnica di *full-refresh* durante la delicatissima fase del condizionamento, parrebbero non esserci più margini di miglioramento a posteriori.

In aggiunta, osservando il grafico tensione-tempo del condizionamento delle due celle, in Figura 3.23, si evince che appunto, dopo 13 ore effettive di condizionamento con la tecnica *full refresh* si raggiungono le prestazioni ottime. Inoltre, già dopo il primo giorno, si ha una crescita del livello di tensione fino a valori prossimi a quelli ottimi; va evidenziato che nel terzo tratto del condizionamento standard, non si sono raggiunte le condizioni ottime di funzionamento, nonostante la tensione cominci a diminuire; quest'ultima condizione, in genere, è sintomatica della conclusione di questa operazione.

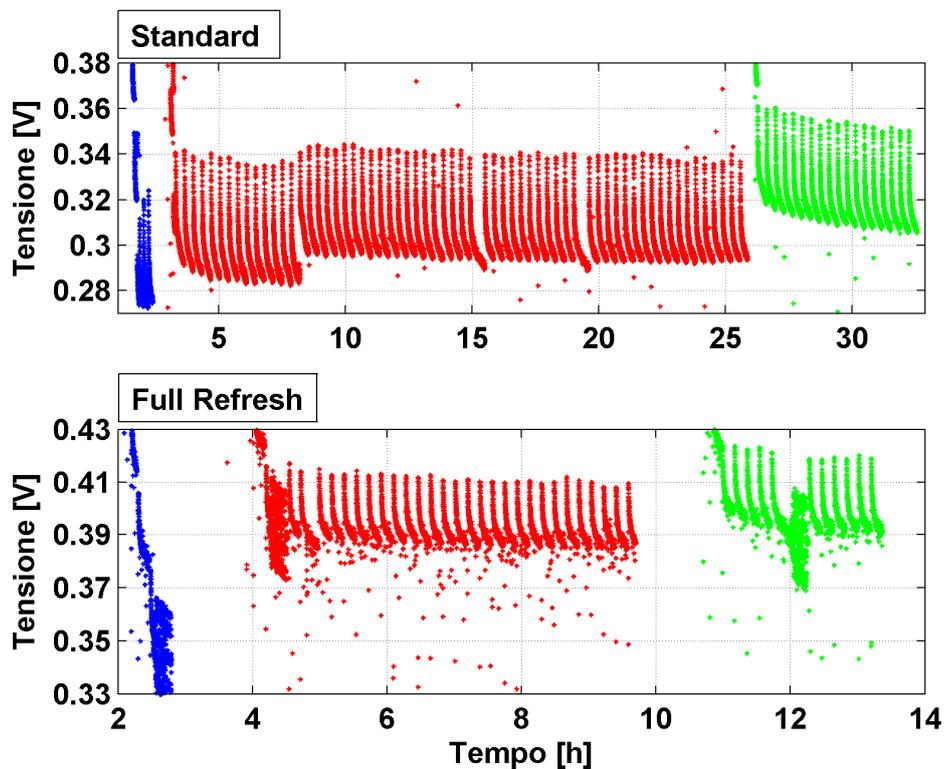


Figura 3.23 – Confronto condizionamento *IRD* e *full refresh*

La tecnica appena descritta costituisce lo strumento finale per l'eliminazione delle componenti temporanee della degradazione delle prestazioni, e verrà pertanto impiegata al termine dei diversi test per lo studio della componente permanente di perdita introdotta dalla prova stessa. L'ottimizzazione della procedura di condizionamento ha inoltre permesso di massimizzare da subito la prestazione delle nuove *MEA* e di limitare al massimo recuperi prestazionali nel corso della vita utile della cella che interferissero con l'identificazione delle reali componenti irrimovibili della degradazione.

### 3.4 Conclusioni sulla degradazione temporanea

Lo studio svolto nel presente capitolo, è stato mirato all'approfondimento dettagliato delle cause e dei possibili rimedi ai diversi fenomeni che concorrono alla degradazione temporanea delle prestazioni nelle celle a combustibile a metanolo diretto. Tramite lo studio progressivo di apposite strategie di indagine, evolute volta per volta in base ai risultati emersi, si è potuti giungere all'identificazione dei principali effetti che determinano la degradazione temporanea di questi dispositivi.

Per quanto riguarda le prestazioni anodiche, queste vengono ridotte in gran parte da un progressivo scadimento della concentrazione di combustibile disponibile all'elettrodo, alla generazione di  $\text{CO}_2$  che limita il volume disponibile per il combustibile e peggiora il trasporto all'interno del *GDL* desaturandolo. Questo è confermato da una progressiva riduzione del metanolo di *crossover* nel tempo; tale fenomeno è dovuto alla complicata natura bifase del flusso all'anodo, la cui componente gassosa aumenta progressivamente, ed è accentuato dalla delicata fluidodinamica. Il lato catodico delle celle, invece, pare essere principalmente affetto dal peggioramento dell'azione catalitica del platino, a causa del progressivo sviluppo di uno strato di ossidi di platino, mentre in alcune condizioni operative la deidratazione della membrana può avere un effetto di perdita temporanea di prestazioni, che è comunque limitato.

Fondamentale per il recupero temporaneo delle prestazioni è il ciclo di *refresh*, costituito basilamente da una pausa nell'operazione di produzione elettrica. Al suo interno, necessario al recupero delle prestazioni del catodo è la fase a basso potenziale, atta a ridurre gli ossidi di platino ed a ripristinare l'attività del catalizzatore; secondariamente, è utile un breve periodo (cronologicamente precedente) di alimentazione di aria, che comporta però un elevato valore di tensione, per asportare eventuale eccesso d'acqua presente sull'elettrodo catodico. Per ripristinare le prestazioni anodiche è invece fondamentale l'abbondante alimentazione ininterrotta di combustibile che, asportando il biossido di carbonio progressivamente cumulatosi nel *GDL* e nell'elettrodo, ne elevi il grado di saturazione per riattivare il fondamentale trasporto in fase liquida,

garantendo una buona concentrazione del metanolo effettivamente disponibile per la reazione. Lo studio di tecniche efficaci per il recupero delle prestazioni, ha portato ad identificare nel *refresh* 300s il miglior compromesso tra produzione elettrica e performance globale. L'allungamento del tempo offerto alla riduzione degli ossidi di platino e, soprattutto, al flussaggio di combustibile anodico, permette infatti di offrire condizioni ottimali al recupero del funzionamento in termini di prestazioni catodiche e soprattutto anodiche, minimizzando gli effetti di accumulo delle penalizzazioni. La strategia innovativa ha mostrato portare un recupero a cavallo del singolo *refresh* del 65% rispetto al riferimento *IRD*, garantendo un accumulo della degradazione durante l'operazione ridotta del 30%.

In particolare, l'aver identificato come il tempo di flussaggio a cella inattiva fosse proporzionale al recupero della prestazione, ha portato allo sviluppo di una tecnica di *refresh* post-operazione, che permettesse di eliminare la quasi totalità della degradazione temporanea accumulata, permettendo di identificarne il contributo permanente. Un periodo di circa 16 ore di alimentazione di metanolo a portata estremamente ridotta, nella cella mantenuta in temperatura operativa, ha mostrato garantire un quasi completo ripristino delle condizioni della cella, in particolar modo conferendo al *GDL* anodico un grado di saturazione ottimale. Questa tecnica di *full refresh*, pertanto, è stata impiegata prima di ogni interruzione diagnostica volta a caratterizzare la degradazione permanente. Il suo effetto benefico si è mostrato andare oltre il solo recupero della degradazione temporanea: un suo impiego nella delicata fase di condizionamento di una nuova *MEA*, mostra benefici sul potenziale di lavoro che si ripercuotono sull'intera vita operativa della cella a combustibile, garantendone quindi un'attivazione più rapida ed efficace.



## Capitolo 4

### Degradazione permanente

Operazione fondamentale e preliminare allo studio della degradazione permanente è stata l'individuazione di metodi per distinguerla dalla componente temporanea. Avendo concluso nel capitolo precedente lo studio di quest'ultima con l'individuazione di una efficace tecnica, a cella inattiva, volta all'eliminazione dei suoi effetti, si procede in questa sezione all'analisi della componente permanente.

Si presenterà quindi l'approccio sperimentale impiegato, basato su sessioni di analisi diagnostiche collocate alla conclusione di ciascun test di degradazione, e dei metodi sperimentali per indagarla. Attraverso apposite misurazioni, si andranno ad approfondire sistematicamente gli effetti irreversibili sulle prestazioni che ciascun componente della cella subisce durante il funzionamento, individuandone i contributi fondamentali e quelli meno importanti.

Una volta stimata l'importanza dei principali contributi, si andrà a svolgere una prova di riferimento di lunga durata su un'unica cella appositamente dedicata, durante il cui svolgimento, attraverso l'analisi diagnostica ad intervalli regolari, si andrà a verificare la consistenza di quanto concluso.



## 4.1 Introduzione

L'analisi svolta nel capitolo precedente ha permesso di comprendere, quantificare ed isolare i fenomeni che, in modo temporaneo vanno ad inficiare le prestazioni delle celle a combustibile a metanolo diretto durante il loro impiego. Come già chiarito, anche dopo un recupero per mezzo delle diverse tecniche di *refresh*, comprese quelle più efficaci, il livello di prestazione che si ottiene non è esattamente pari a quello di inizio test. Una componente degradazione si mostra pertanto permanente, e la sua entità varia a seconda dell'operazione che la cella viene chiamata ad effettuare. I meccanismi di degradazione permanente, accennati al paragrafo 1.3.2, sono prevalentemente legati a modifiche nella natura delle strutture fisiche dei componenti chiave delle celle, le cui alterazioni portano a scadimenti nelle loro proprietà e pertanto nella qualità del funzionamento globale.

Lo studio della degradazione permanente, richiede, pertanto, strumenti di diagnostica che siano funzionali all'analisi delle proprietà dei diversi componenti e del loro effetto sulla performance. Per questo motivo, oltre all'impiego di tutta la diagnostica precedentemente disponibile e comunemente impiegata all'interno del laboratorio, si è mirato allo sviluppo di nuove misure che riuscissero ad indagare e caratterizzare al meglio i diversi componenti delle *DMFC*, selezionando tra quelle esistenti nella letteratura tecnica le più indicate, riadattandole al caso specifico.

Lo studio preliminare della degradazione permanente è stato effettuato a cavallo delle diverse prove di degradazione, in apposite interruzioni per la diagnostica. Durante queste pause dall'operazione, solitamente nell'arco di una giornata, si effettuano le misure di cui poi confrontare l'evoluzione, al fine di quantificare l'effetto che il test produce sulla cella, dalla diagnostica precedente. L'arresto della prova di degradazione era necessariamente seguita da circa 16 ore di *full refresh* preliminare alla diagnostica che, come precedentemente spiegato, ha il compito di eliminare efficacemente gli effetti temporanei della prova stessa. Lo studio si è quindi, di fatto, cronologicamente svolto in parallelo alle prove eseguite per lo studio della componente temporanea, ma costituisce una analisi a sé sia nelle tecniche che nelle rielaborazioni, e come tale viene presentato.

Si sottolinea come, nonostante la sistematicità dell'approccio, non sia in generale possibile ottenere un'elevata ripetibilità dei risultati, ma come questa in generale sia raggiungibile solo a livello di tendenza relativa dei valori. Come specificato anche dal produttore ogni singola cella è differente da un'altra, a causa della complessità dei componenti che la costituiscono e delle loro microstrutture. Questo si ripercuote necessariamente sulle sue prestazioni in modo contenuto, ma soprattutto in termini di mantenimento nel tempo delle stesse; persino in letteratura scientifica si individuano casi di incoerenze sperimentali dello stesso fenomeno tra lavori differenti. Per queste ragioni, l'aleatorietà dei molteplici

fenomeni che interessano le prestazioni ed il recupero delle stesse, portano ad attendere ragionevoli variabilità nei risultati sperimentali.

Per l'identificazione delle prove, si impiega la consueta codifica già presentata, e rimandante all'appendice A4 .

## 4.2 Prestazioni globali della cella

Il più diffuso strumento per caratterizzare le prestazioni delle celle a combustibile è la curva di polarizzazione, descritta approfonditamente al paragrafo 2.4.1 . Essa rappresenta l'andamento della tensione ottenuta dalla cella, in corrispondenza di diversi valori di densità di corrente estratta in condizioni stazionarie. Il suo andamento evidenzia lo stato di salute globale della cella nelle diverse zone del campo di funzionamento, e viene pertanto impiegata come riferimento della degradazione complessiva che la cella ha accumulato a cavallo di una data prova, da ripartire poi nei diversi contributi dovuti alle componenti. Numericamente ci si riferirà alla variazione mostrata dalla tensione corrispondente al valore della corrente specifica nominale, ovvero  $0.25 \text{ A/cm}^2$ , esprimendola poi come di consueto in  $\mu\text{V/h}$  (riferendosi cioè al tempo di test che ha provocato la degradazione). Lo stesso vale per la curva di polarizzazione ottenuta in configurazione anodica, che rappresenta appunto la qualità della prestazione della sola parte della cella preposta all'ossidazione del metanolo. Analogamente, oltre all'andamento in sé ed alle sue evoluzioni, si terrà in considerazione l'eventuale incremento del sovrapotenziale anodico corrispondente alla corrente nominale, arrivando a poter stimare quanto della degradazione complessiva sia dovuta a peggioramenti nel lato anodico della cella e, indirettamente per differenza, in quello catodico.

### 4.2.1 Prestazioni *overall*

Si riporta nel seguito l'andamento delle curve di polarizzazione della cella *EU10* (in Figura 4.1), operata principalmente in modalità galvanica *overall* (a meno di diagnostiche anodiche), eseguite a cavallo di tutti i test svolti durante la vita operativa. Da essi si estrapola la degradazione complessiva che la cella matura a cavallo di ciascun test, riportato nella tabella subito seguente. Come si può notare, la cella mostra un progressivo e sensibile scadimento, che la porta, in poco meno di 600 ore operative, a non poter più ad erogare la corrente nominale senza trovarsi a lavorare in tensione imposta, vincolata dai limiti minimi di sicurezza.

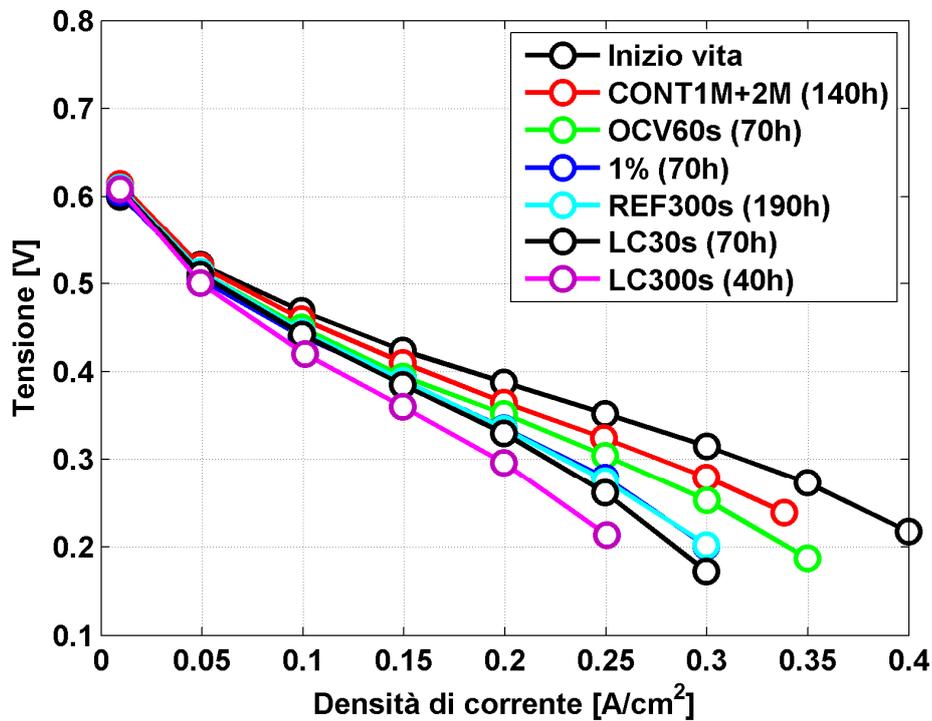


Figura 4.1 - Cella EU10 - Curve di polarizzazione

PROVA	Tempo [h]	DEG. [ $\mu\text{V/h}$ ]
<i>CONT1M+2M</i>	140	170.3
<i>OCV60s</i>	70	288.3
<i>1%</i>	70	331.9
<i>REF300s</i>	190	12.6
<i>LC30s</i>	70	218.8
<i>LC300s</i>	40	1109.8

Tabella 4.1 - Cella EU10 - Degradazione permanente

Da segnalare in particolare è la degradazione permanente introdotta dalla *innovative strategy* sviluppata nel capitolo precedente, rappresentata dal *refresh* di durata estesa a 300 s [*REF300s*]. Come si può notare, la prova, analogamente a quanto riesca a limitare efficacemente la degradazione temporanea, accumula valori estremamente limitati di effetti permanenti, mostrandosi un'ottima tecnica di conduzione operativa; una possibile interpretazione riguarda la completa rimozione che è in grado di garantire allo strato di ossidi del catalizzatore, il cui riaccumulo nei 20 minuti operativi non riesce a portare significativi effetti permanenti. Tuttavia è necessario precisare che i fenomeni di degradazione

temporanea inerenti alla prova precedente, svolta a bassa concentrazione di metanolo, potrebbero avere causato un leggero scadimento apparente delle prestazioni nella polarizzazione seguente al test stesso.

Altra evidenza è una più marcata degradazione permanente imposta dalla prova [OCV60s] dove lo strato di ossidi e idrossidi di platino al catalizzatore non viene mai rimosso, essendo assente il tratto di *NO AIR* del *refresh* (cf. par. 3.2.5 ). Il fenomeno, individuato come tipicamente reversibile appunto attraverso l'imposizione di bassi potenziali catodici (che riducono gli ossidi precedentemente formati), può portare ad effetti permanenti. Inoltre l'esteso periodo di tempo ad alti potenziali, durante gli *OCV*, può determinare un incremento del processo di dissoluzione del catalizzatore.

Importante particolarità circa il contributo ai fenomeni permanenti provocati dal funzionamento delle celle a combustibile possono essere già dedotti da questo semplice ma importante metodo di misura, sfruttando l'innovatività dell'approccio combinato *overall*-anodo proposto in questo lavoro.

Diverse analisi diagnostiche in configurazione anodica, sono state effettuate su celle che venivano impiegate principalmente per test in assetto *overall*, quindi galvanico e rappresentativo del reale funzionamento. A tal scopo si propone la

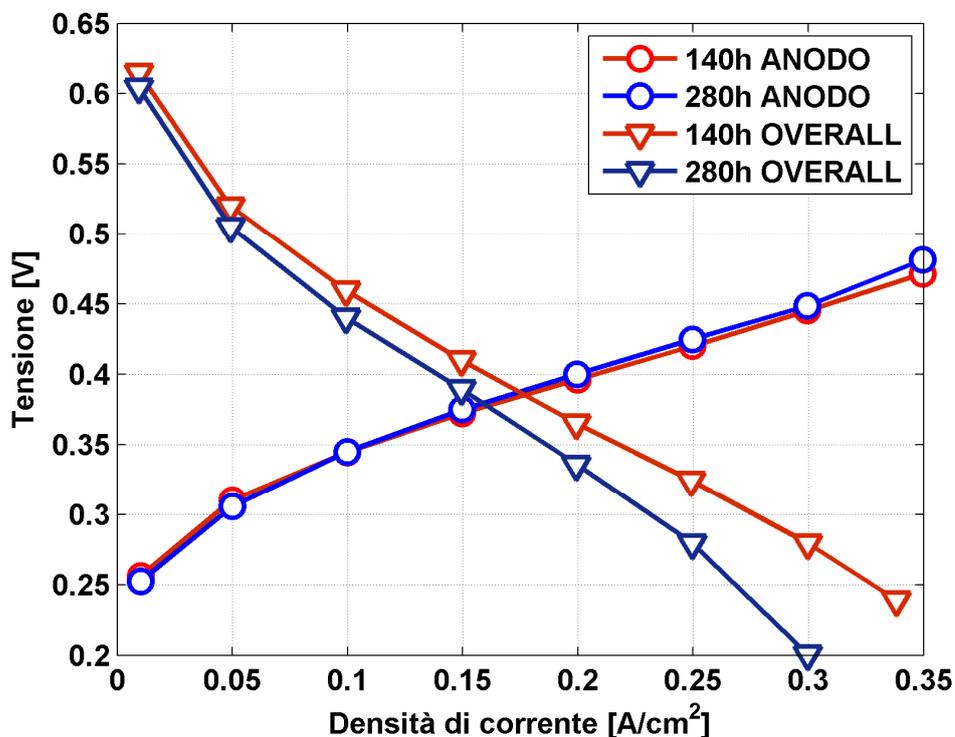


Figura 4.2 – Cella EU10 – Confronto tra polarizzazioni *overall* e anodiche

Figura 4.2, dove si confrontano le curve di polarizzazione *overall* e anodiche della stessa cella la cui storia è stata prima presentata (*EU10*), eseguite a cavallo delle medesime ore di test ([*OCV60s*] e [1%]), per verificare l'incremento della degradazione permanente subita dalla cella completa e quanto di questa fosse dovuto alla degradazione anodica.

ASSETTO	DEG. [ $\mu\text{V/h}$ ]
<i>Overall</i>	310
Anodo	<20

**Tabella 4.2 - Cella *EU10* - Confronto degradazione *overall* e anodica**

Come si può notare già da questa prima indagine, il contributo derivante da un peggioramento dell'operazione anodica pare limitato rispetto al degrado complessivo che la cella subisce nel complesso, mostrando come, probabilmente, in condizioni di funzionamento operativo reale, la degradazione anodica sia limitata. L'intervallo presentato è di durata sufficiente (140 ore) per degradare visibilmente le prestazioni globali della cella, senza che però quelle anodiche ne vengano interessate, evidenziando un contributo all'interno della degradazione complessiva, in questo caso, pari a circa il 6%. La verifica, effettuata periodicamente su intervalli di prove, ha tuttavia evidenziato come, nonostante la componente anodica risulti essere sempre limitata in valore assoluto, essa possa variare in valore relativo fino anche al 35% della degradazione permanente evidenziata, in corrispondenza di prove meno globalmente impegnative.

#### 4.2.2 Prestazioni anodiche

Si presentano di seguito le curve di polarizzazione anodica eseguite sulle celle *EU9* ed *EU11*, destinate principalmente a test di degradazione nella apposita configurazione di funzionamento anodico, e le relative tabelle riassuntive della degradazione permanente. Come si evince in generale, l'anodo delle celle, per quanto come visto fortemente influenzato dalla degradazione temporanea, sembra essere poco soggetto a contribuire a scadimenti permanenti nella prestazione, a meno di incorrere in condizioni fortemente particolari.

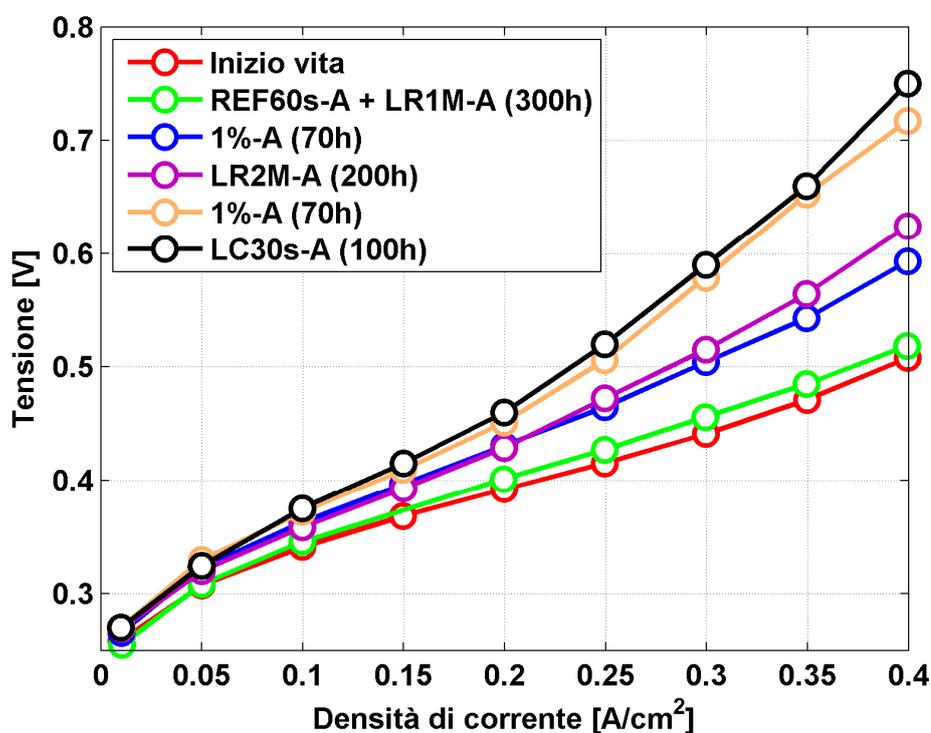


Figura 4.3 – Cella EU9 - Curve di polarizzazione anodica

PROVA	Tempo [h]	DEG. [ $\mu\text{V/h}$ ]
<i>REF60s-A + LR1M-A</i>	300	30
<i>1%-A</i>	70	710
<i>LR2M-A</i>	200	30
<i>1%-A</i>	70	690
<i>LC30s-A</i>	100	40

Tabella 4.3 - Cella EU9 - Degradazione permanente anodica

La cella EU9, si può notare soggetta a peggioramenti importanti nella prestazione solo a seguito delle prove eseguite con combustibile a concentrazione 1% e pertanto fortemente penalizzanti l'operazione anodica, come evidenziato nel paragrafo 3.2.1. Le problematiche introdotte nel funzionamento a causa della ridotta concentrazione, che limita il trasporto di metanolo verso l'elettrodo, porta a tassi di degradazione temporanea estremamente forti, che costringono la cella a raggiungere velocemente valori di sovrapotenziale pericolosi per la stabilità dell'elettrodo ( $>0.8$  V). In particolare, al di sopra di questo valore, sono noti

verificarsi fenomeni di *carbon corrosion*, che portano alla perdita della struttura carboniosa dell'elettrodo, oltre che dissoluzione del catalizzatore (*Pt dissolution and agglomeration*), con forti ripercussioni sulle prestazioni dello stesso. Dopo la prova, visibili tracce di residui carboniosi sono state infatti individuate sui condotti reflui dell'anodo.

Al di là di prove operate a valori di sovrapotenziale eccessivi, quindi, e non rappresentativi del reale funzionamento delle *DMFC*, la parte anodica delle stesse si mostra contribuire limitatamente alla degradazione permanente. Immediato riscontro si può trovare infatti nelle curve di polarizzazione della cella *EU11*, operata nel corso della vita con prove anodiche meno inconsuete, quali test a concentrazione raddoppiata e cicli di carico, che si approfondiranno nel capitolo 5. Le curve di polarizzazione si mantengono piuttosto vicine confermando una limitata degradazione permanente all'anodo. L'unico incremento rilevante che si ottiene è a seguito di un test intensivo di lunga durata ([*LCLTT-A*], *Load cycle LongTimeTest*), appositamente volto a degradare fortemente l'anodo della cella per testarne la diagnostica, eseguito però dopo un considerevole numero di ore di operazione e poco prima della dismissione completa della *MEA*. La configurazione anodica quindi, per quanto non possa essere rappresentativa della

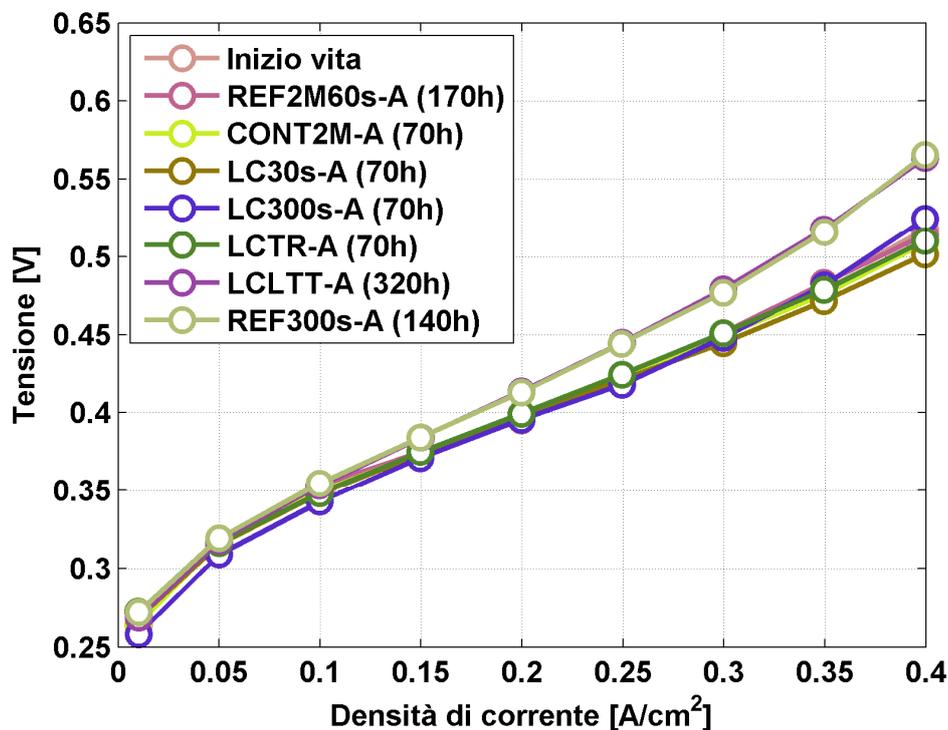


Figura 4.4 - Cella *EU11* - Curve di polarizzazione anodica

totalità dei fenomeni che coinvolgono l'anodo della cella durante l'operazione completa, si rivela comunque essere molto affidabile nel riprodurre gli effetti principali, portando ad evidenziare degradazioni non discordi con quanto rilevato nel funzionamento *overall* (che mostrava come limitato il contributo anodico).

PROVA	Tempo [h]	DEG. [ $\mu\text{V/h}$ ]
<i>REF2M60s-A</i>	170	< 20
<i>CONT2M-A</i>	70	< 20
<i>LC30s-A</i>	70	< 20
<i>LC300s-A</i>	70	< 20
<i>LCTR-A</i>	70	< 20
<i>LCLTT-A</i>	320	75
<i>REF300s-A</i>	140	< 20

**Tabella 4.4 - Cella *EUII* - Degradazione permanente anodica**

Una particolarità emersa con le prove anodiche a concentrazione minima, è la criticità della fluidodinamica, che tende a rendere instabile il funzionamento della cella. In particolare, l'alimentazione dei reagenti dall'alto verso il basso aiuta la circolazione della fase liquida che procede in favore di gravità, ma ostacola lo smaltimento della componente gassosa prodotta, che per galleggiamento tenderebbe a risalire la canalina. Si è citato nel paragrafo 3.2.1 come si sia tentata l'inversione dei punti di alimentazione ed estrazione dei flussi, andando a favorire la fluidodinamica ma evidenziando una delle cause degradative anodiche che porta a fenomeni permanenti. Le prestazioni, infatti, non migliorano come suggerirebbe il ben più regolare funzionamento.

Le cause del fenomeno sono da ricondursi a due aspetti, primo dei quali la asimmetria del disegno delle canaline, che priva del tratto di preriscaldamento un funzionamento a flussi invertiti. Per sfruttare appieno il vantaggio fluidodinamico dell'inversione della direzione dei flussi, sarebbe necessaria un'operazione di apposito ridisegno delle canaline. In relazione alla Figura 4.5, il contributo del fenomeno è da ricercarsi nella differenza delle curve di polarizzazione effettuate su cella nuova, che conferiscono un peggioramento nell'inversione dei flussi già ad inizio vita (di circa 8 mV a  $0.25 \text{ A/cm}^2$ ). Ripetendo l'esperimento a fine vita, si può però notare come il fenomeno cresca però in maniera sensibile (40 mV): questo evidenzia come la degradazione anodica presenti forti disuniformità all'interno della cella stessa, che risaltano appunto con l'inversione del senso di alimentazione.

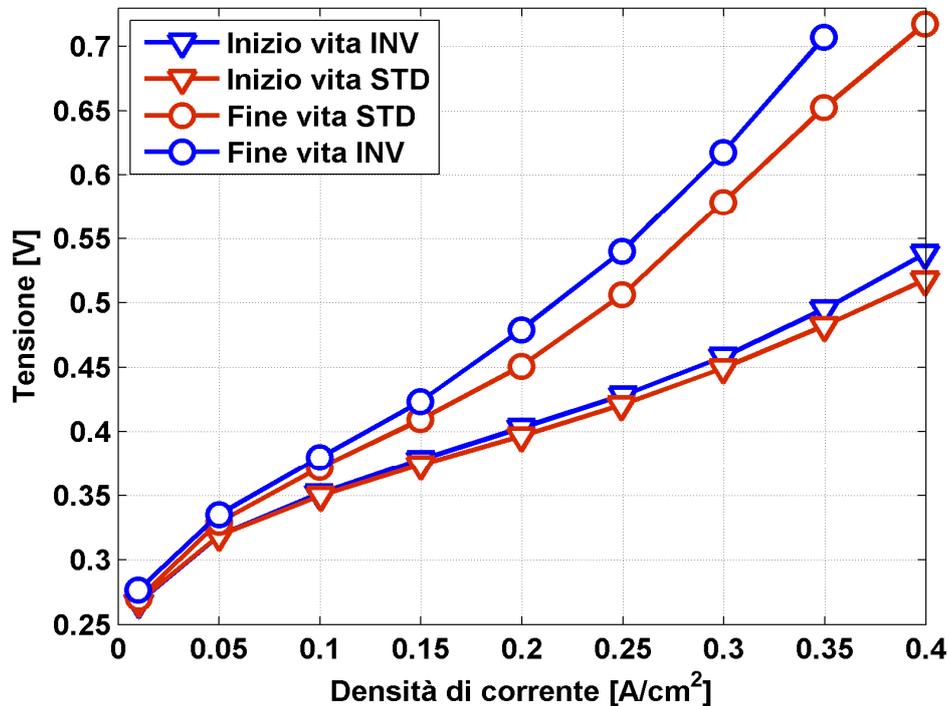


Figura 4.5 – Cella EU9 - Polarizzazioni anodiche a flussi standard ed invertiti

Le ragioni sono da ricercarsi nell'impiego che la cella ha subito. Durante il funzionamento, infatti, ciascuna zona della canalina di alimentazione (e di conseguenza le zone di *GDL* ed elettrodo corrispondente) ha a disposizione un fluido bifase con caratteristiche differenti con l'evolvere della coordinata rettilinea. I tratti iniziali si trovano a lavorare con una miscela ricca di metanolo, compatibilmente con la concentrazione alimentata, e povera di gas. Avanzando lungo il canale di distribuzione, questa tenderà però ad impoverirsi di combustibile, progressivamente penetrato attraverso il *GDL* e consumato dalla reazione o diffuso al catodo, e ad arricchirsi invece in  $\text{CO}_2$ , prodotta ed asportata dal flusso con continuità lungo il percorso. Al limite, gli ultimi tratti della cella lavoreranno quindi in condizioni molto sfavorite rispetto a quelli iniziali, trovando miscele povere di metanolo e con un grado di vuoto elevato, dovuto all'anidride carbonica generata dall'intera cella; questo in generale per l'intera vita operativa.

E' già stato notato come sia chiave il trasporto di liquido attraverso il *GDL*, in grado di garantire concentrazioni all'elettrodo comparabili con quelle della miscela alimentata, e come penalizzante sia l'attraversamento continuativo da parte del gas che, riducendo la saturazione del *Gas Diffusion Layer*, tende a permettere principalmente il trasporto del combustibile in fase gassosa, determinando una riduzione della concentrazione di combustibile all'elettrodo.

La presenza della CO<sub>2</sub> occupa inoltre molto volume interno alle porosità di *GDL* ed elettrodo altrimenti utile per la miscela di combustibile. E' evidente come quindi progredendo lungo il canale di alimentazione, i tratti di *GDL* affacciati si trovino a lavorare con due effetti particolarmente svantaggiosi, portando di fatto le zone di elettrodo corrispondenti a lavorare con concentrazioni di combustibile limitate.

L'inversione dei punti di ingresso ed uscita dei flussi capovolge improvvisamente gli accoppiamenti: i tratti della cella che hanno sempre trovato condizioni svantaggiose vedono a questo punto un fluido bifase fresco, ricco cioè in metanolo e povero in biossido di carbonio, e viceversa. Il forte peggioramento che si evidenzia nella relativa curva di polarizzazione, supporta la seguente interpretazione, cioè che la cella abbia risentito localmente della limitata quantità di metanolo che abitualmente ha raggiunto l'elettrodo, e come questa *starvation* localizzata abbia prodotto effetti negativi permanenti a *GDL* ed elettrodo. Pur avendo a disposizione un fluido in condizioni opportune, infatti, i tratti che hanno sempre lavorato in condizioni svantaggiate, non sono in grado di ottenere prestazioni soddisfacenti, mentre le zone ancora relativamente efficienti trovano comunque un fluido più critico; il tutto si ripercuote sulla curva di polarizzazione, che mostra un sensibile calo delle prestazioni, nonostante la fluidodinamica e l'asportazione del gas diventi comunque più regolare. La degradazione permanente anodica si mostra quindi fortemente correlata ad una corretta alimentazione del combustibile, il cui accesso all'elettrodo deve essere garantito con continuità e in misura sufficiente all'operazione.

### 4.3 Membrana polimerica

La membrana polimerica svolge un ruolo chiave all'interno della *MEA*, per cui è di fondamentale interesse avere indicazioni, il più possibile dettagliate, sul suo stato di integrità nel corso della vita della *DMFC*. Nel seguito, si presenteranno gli effetti che inducono ad attribuire una degradazione permanente alle proprietà della membrana e le relative procedure che permettono di diagnosticarli. Si darà inoltre una prima quantificazione a questa irreversibilità, associandone il peso alla degradazione totale precedente.

La variazione di permeabilità e di resistenza al trasporto dei protoni, insieme allo sviluppo di eventuali correnti di cortocircuito o assottigliamento della membrana polimerica, sono gli aspetti dominanti che si riscontrano nella degradazione permanente della stessa [25]. La curva di polarizzazione offre una visione globale sulla perdita di prestazione della cella a combustibile nel corso della sua vita e durante questa misura, oltre ad acquisire la tensione, viene registrata anche la composizione del refluo catodico (con lo scopo di ottenere elementi aggiuntivi sul comportamento assunto dalla cella sia al variare della

densità di corrente, sia nel corso della vita utile). In particolare, com'è già noto, vengono rilevate la frazione di anidride carbonica e di acqua contenute nell'esausto catodico. Di queste, la prima è un indicatore della permeabilità della membrana polimerica, come evidenziato dal valore di metanolo di *crossover*, la seconda invece è una misura utile al fine di valutare l'integrità del *GDL*, specialmente quello catodico, e delle sue proprietà idrofobiche.

#### 4.3.1 Permeabilità

Studiando la degradazione temporanea, osservando le misurazioni della concentrazione di CO<sub>2</sub> al refluio catodico, si è evidenziato come, durante i test di degradazione avvenga una progressiva diminuzione del *crossover*. Questo è connesso al cambiamento delle proprietà fisiche della membrana ed al calo della concentrazione di metanolo nell'elettrodo anodico, per alterazioni nel trasporto liquido attraverso il relativo *GDL*. Questa variazione risulta temporanea e, in seguito all'interruzione dell'attività della cella dopo le apposite tecniche di recupero prestazionale come il *full refresh*, la quantità di metanolo che diffonde verso il catodo torna circa ai livelli iniziali, mostrando comunque un limitato ma progressivo calo residuo.

L'analisi della concentrazione di anidride carbonica nel refluio catodico, durante la singola polarizzazione (e pertanto in un'ottica di analisi della degradazione permanente), evidenzia un'evoluzione analoga a quella della tensione, mostrando cioè una diminuzione del metanolo che migra al catodo, corrispondente all'incremento della densità di corrente. Tale andamento è determinato da una progressiva riduzione della concentrazione di metanolo presente all'interno dell'elettrodo anodico; l'incremento di densità di corrente, infatti, richiede una quantità maggiore di metanolo per le reazioni di ossidazione, portando simultaneamente all'incremento del tasso di produzione della CO<sub>2</sub>, che va a discapito dell'idratazione dell'anodo, come già analizzato.

Lo studio del *crossover* di metanolo acquisito nell'analisi diagnostica prima e dopo le diverse prove di degradazione, in funzione della densità di corrente, ha messo in luce una graduale traslazione della curva verso tassi minori del fenomeno (Figura 4.6). La sua riduzione nel corso della vita della cella, riconduce ad un'alterazione delle proprietà permeative della membrana polimerica. Questo effetto è di fondamentale importanza, perché, pur rappresentando di per sé un apparente vantaggio nei confronti del penalizzante fenomeno del *crossover*, potrebbe evidenziare un'alterazione irreversibile nella struttura della membrana che si riflette sulle proprietà di trasporto.

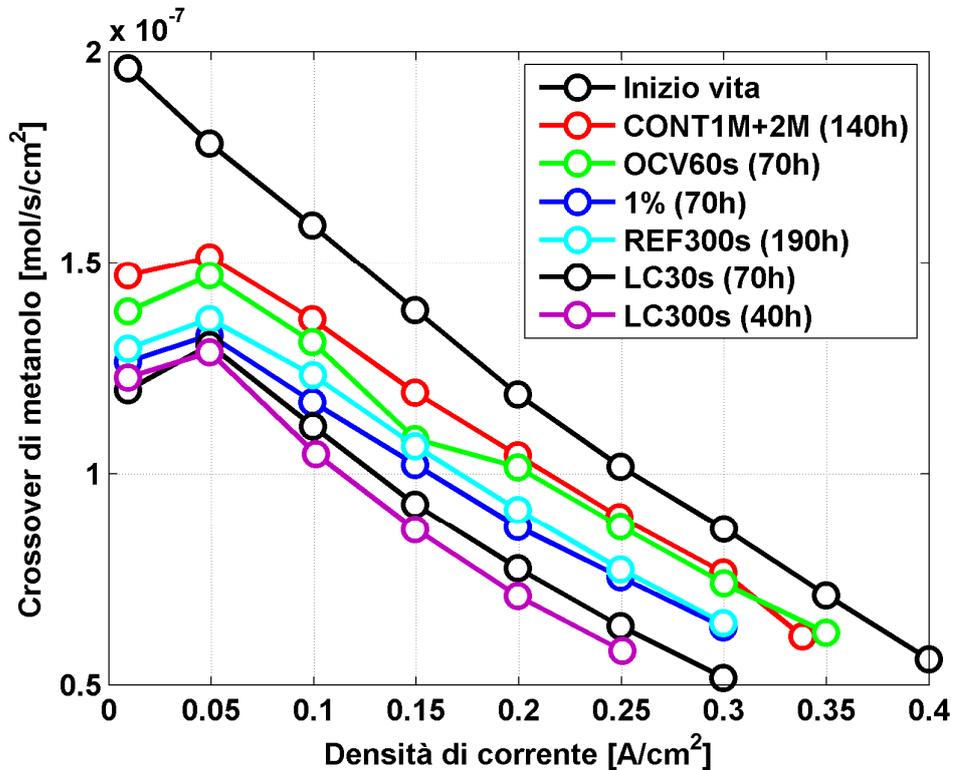


Figura 4.6 – Cella *EU10* - Crossover di metanolo in polarizzazione

Per meglio quantificare il cambiamento cui è soggetta la membrana, si è preferito valutare l'intensità del crossover, calcolato in corrispondenza della densità di corrente nominale. Si confronta quindi per ciascuna curva il valore relativo alla densità di corrente di  $0.25 \text{ A/cm}^2$  (Tabella 4.5).

Tempo [h]	Test	Crossover [ $\text{mol/s}\cdot\text{cm}^2$ ]
	Inizio Vita	$10.17 \cdot 10^{-8}$
140	<i>CONTIM+2M</i>	$8.97 \cdot 10^{-8}$
70	<i>OCV60s</i>	$8.75 \cdot 10^{-8}$
70	<i>1%</i>	$7.54 \cdot 10^{-8}$
190	<i>REF300s</i>	$7.73 \cdot 10^{-8}$
70	<i>LC30s</i>	$6.39 \cdot 10^{-8}$
40	<i>LC300s</i>	$5.80 \cdot 10^{-8}$

Tabella 4.5 - Cella *EU10* - Crossover di metanolo (@ $0.25 \text{ A/cm}^2$ )

Per valutare nell'immediatezza il trend del *crossover* di metanolo è sufficiente rappresentare i valori della Tabella 4.5 in un grafico riportante il flusso di metanolo in funzione delle ore di funzionamento, come in Figura 4.7.

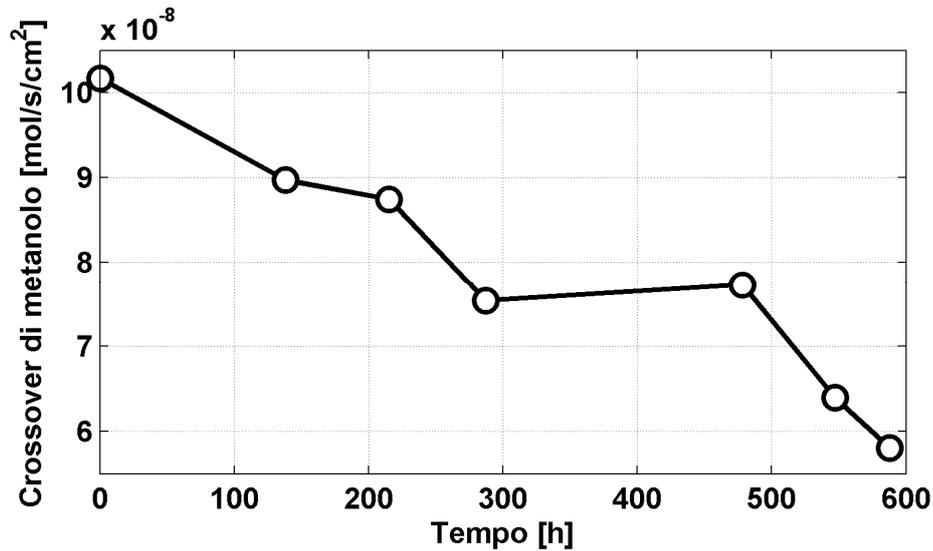


Figura 4.7 – Cella EU10 – Crossover di metanolo (@0.25 A/cm<sup>2</sup>) nel tempo

Non bisogna trascurare che il crossover di metanolo verso l'elettrodo catodico in polarizzazione, pare essere influenzato molto dalla severità del test che la cella ha subito nelle ore precedenti la diagnostica, e dalla bontà con cui sono state impiegate le tecniche preliminari, come il *full refresh*. Infatti dalla Figura 4.7, dopo un certo intervallo di tempo, è evidente un leggero recupero nella permeabilità della membrana polimerica, probabilmente dovuto a quanto appena illustrato. Anche da qui si evince come la prova [REF300s] sia di gran lunga la meno impattante dei diversi test effettuati. In generale è comunque evidente come la membrana pare subire uno scadimento delle sue proprietà fisiche di permeabilità con l'utilizzo.

### 4.3.2 Resistenza al trasporto protonico

Un altro aspetto interessante nella caratterizzazione della degradazione permanente, riguarda la risposta della membrana elettrolitica al trasporto di protoni nel corso delle diagnostiche. È noto dai capitoli precedenti che la prima intersezione dello spettro di impedenza con l'asse reale rappresenta la resistenza ohmica della membrana polimerica. Da ciò, considerando le *EIS* acquisite durante la polarizzazione nel punto a intensità di corrente nominale (Figura 4.8), si può

facilmente estrapolare una quantificazione di tale resistenza. La Tabella 4.6 ne riassume i valori.

Osservando gli spettri di impedenza in Figura 4.8 si può notare una loro evidente tendenza alla traslazione verso valori maggiori di resistenza nel corso delle diagnostiche operate durante la vita della cella. Nel dettaglio si può apprezzare meglio, a livello grafico, la traslazione dell'intercetta con l'asse reale. Ciò mostra, nel tempo, una maggiore opposizione al trasporto dei protoni da parte dell'elettrolita, che va a penalizzare permanentemente le performance della cella stessa. Il dettaglio della figura riassume il progressivo incremento del valore di tale resistenza nel tempo e, come nel caso della permeabilità al metanolo, si notano recuperi temporanei riconducibili a miglioramenti nell'idratazione della membrana; è in ogni caso evidente la progressiva tendenza al degrado che subisce la membrana durante le quasi 600 ore operative.

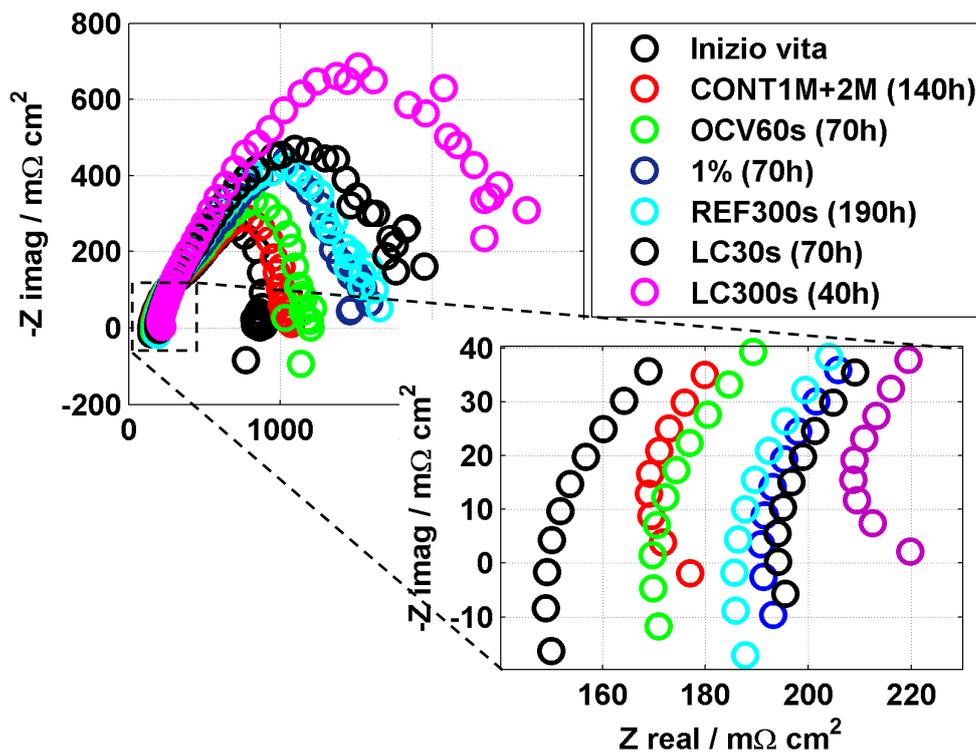


Figura 4.8 – Cella EU10 – EIS in polarizzazione ed intercetta (@0.25 A/cm<sup>2</sup>)

Numero di ore [h]	TEST	R [ $m\Omega \cdot cm^2$ ]
Inizio Vita		149.2
140	<i>CONTIM+2M</i>	177.1
70	<i>OCV60s</i>	169.7
70	<i>1%</i>	191.3
190	<i>REF300s</i>	185.6
70	<i>LC30s</i>	194.1
40	<i>LC300s</i>	219.8

**Tabella 4.6 - Cella EU10 - Resistenza ohmica della membrana (@0.25 A/cm<sup>2</sup>)**

Il peso del fenomeno sulla degradazione permanente totale risultante dall'analisi delle prestazioni globali della cella è numericamente quantificabile; molto interessante risulta infatti la possibilità di associare alla misura di resistenza il corrispondente valore di tensione. Dalla legge di Ohm, attraverso la densità di corrente  $i$  mantenuta costante a  $0.25 \text{ A/cm}^2$  nell'acquisizione di questi spettri di impedenza, si ricava la tensione corrispondente al relativo valore di resistenza. La differenza tra i valori di due misure successive, a cavallo di un test di degradazione, fornisce la tensione persa permanentemente dalla cella a causa del deterioramento in oggetto dell'elettrolita. Come di consueto il calo di tensione è esprimibile in  $\mu\text{V/h}$ , rendendolo specifico al tempo della prova che ha causato tale degradazione.

Di notevole rilevanza è l'analisi offerta in Tabella 4.7, in cui sono presentati i risultati che fanno seguito a quanto appena illustrato. Infatti, oltre al tasso di degradazione permanente delle prestazioni della *DMFC*, associato alla sola membrana elettrolitica e a quello relativo alla cella nel suo complesso, viene messa in evidenza la quota percentuale di performance persa attribuita all'elettrolita rispetto alla sua degradazione totale (ricavata dalla curva di polarizzazione). In certi casi il tasso di degradazione permanente connesso al trasporto di protoni è cospicuo, fino a raggiungere più di un quarto della degradazione totale.

Tempo [h]	DEG. R [ $\mu\text{V/h}$ ]	DEG. Pol [ $\mu\text{V/h}$ ]	DEG.R/ DEG.Pol [%]
140	50.5	201.4	25.1
70	-24.0	264.9	-9.1
70	75	341.7	22
190	-7.5	19.9	-37.5
70	30.8	202.9	15.2
40	156.7	1173.2	13.4

Tabella 4.7 - Degradazione permanente membrana e totale

Un esame più dettagliato di questa misura mette in luce un altro aspetto singolare: il trend della resistenza protonica nel tempo è opposto a quanto riscontrato nella misura del *crossover* di metanolo e in quella della tensione nelle polarizzazioni (Figura 4.9). Questo induce a ipotizzare un legame intrinseco tra queste tre grandezze, caratteristiche della membrana polimerica. Infatti, ad un incremento della resistenza al trasporto di protoni, e molto probabilmente al trasporto di massa in generale visto il concomitante decremento del *crossover* di metanolo, fa seguito una diminuzione delle prestazioni della cella nel suo

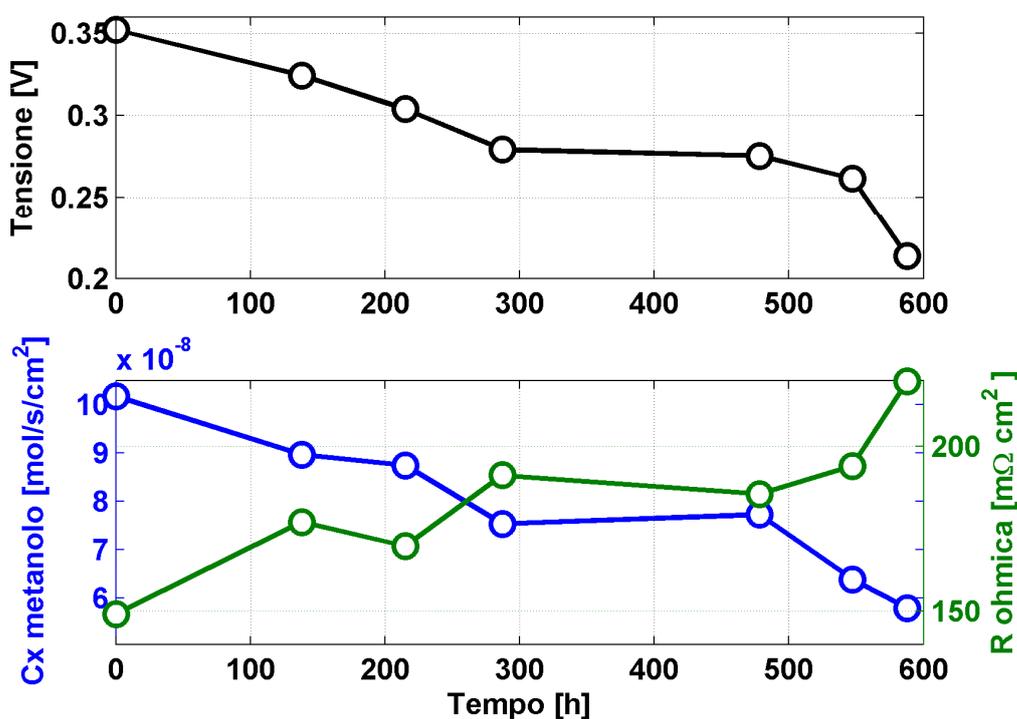


Figura 4.9 – Cella EU10 - Tensione, resistenza ohmica e *crossover* nel tempo

complesso. Tale relazione non è stata mai evidenziata in letteratura e ulteriori analisi saranno necessarie in futuro per chiarire esattamente quali siano i meccanismi coinvolti.

Da tutto ciò si può comunque concludere come l'utilizzo delle celle determini alterazioni nella struttura della membrana polimerica, riscontrabili sulla base della variazione nelle proprietà di trasporto. Le misure sono verosimilmente un valido indicatore della progressiva degradazione della membrana elettrolitica, il cui contributo numerico alla degradazione permanente pare contenuto.

### 4.3.3 Resistenza al trasporto di elettroni

Alla progressiva degradazione della cella a metanolo può far seguito un assottigliamento della membrana elettrolitica oppure si possono riscontrare fessurazioni, che procurano un danno consistente alle prestazioni. Una caratteristica fondamentale delle membrane polimeriche utilizzate nella *MEA*, è infatti l'elevata impermeabilità al flusso di elettroni, onde evitare cortocircuiti, che tenderebbero a scaricare la cella senza produrre effetto utile. Al fine di approfondire questi aspetti e potenziare le informazioni sullo stato di salute della membrana polimerica, è stata proposta la *LSV* a idrogeno. La misura è già stata presentata come indicativa del *crossover* dei reagenti, della presenza di eventuali cortocircuiti, permettendo una diagnostica dell'integrità fisica dell'elettrolita.

Per dimostrare l'effettiva bontà della misura nella degradazione permanente si sono considerate le acquisizioni effettuate su tre celle differenti, poiché su due di

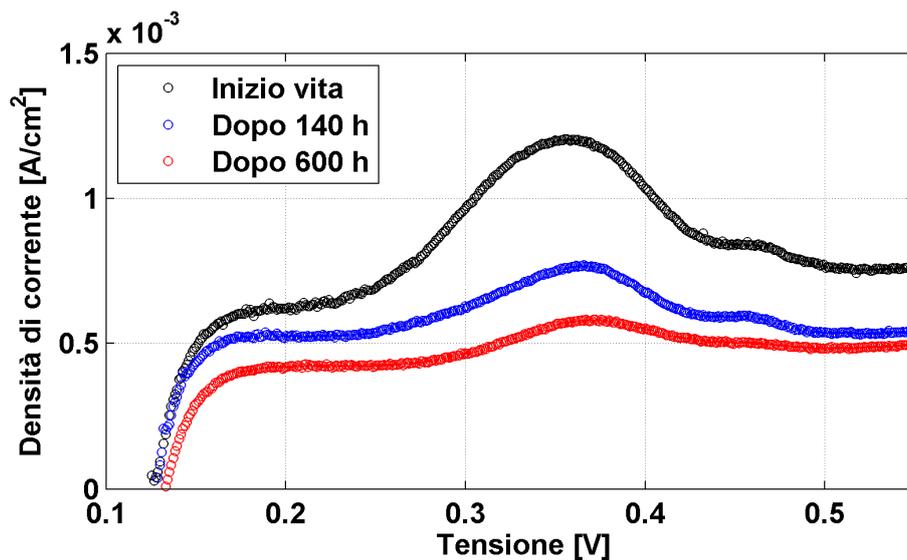


Figura 4.10 - Cella *EU10* - *LSV* in idrogeno

esse si sono verificati eventi contingenti che aiutano ad evidenziare la peculiarità di questa misura.

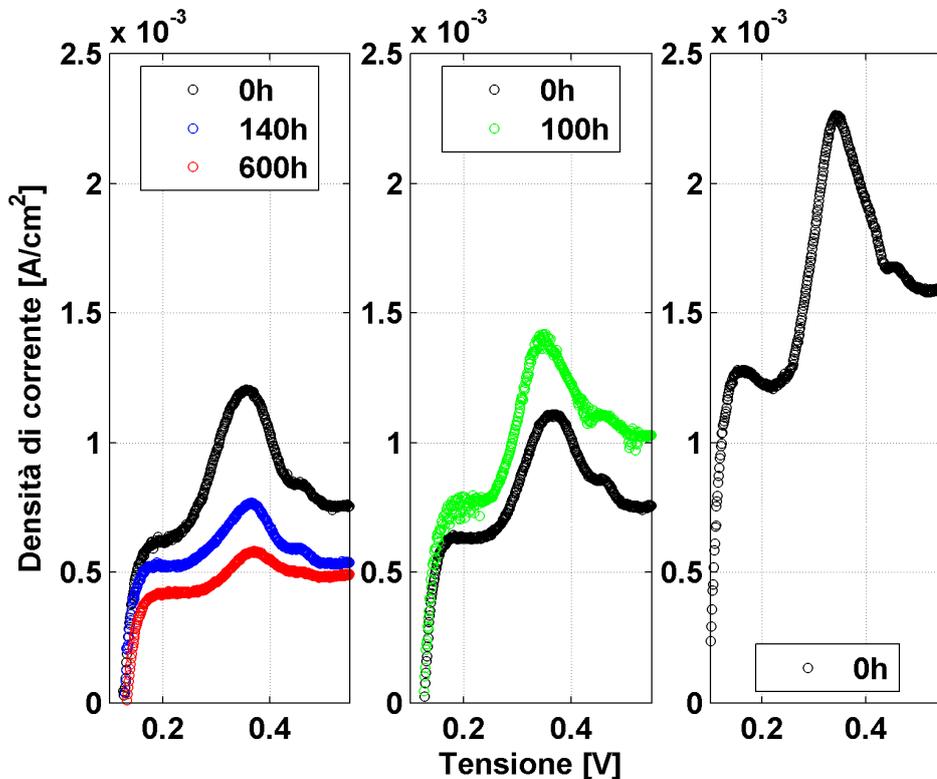


Figura 4.11 - Celle EU10, EU12, EU13 – Confronto LSV in idrogeno

In Figura 4.10 si riporta, a titolo di esempio, l'andamento di questa misura nel corso della vita della cella EU10, poi confrontata in Figura 4.11 con quelle delle celle EU11 ed EU12. Nella prima, risulta evidente la traslazione delle curve verso il basso che, in linea con quanto detto nel secondo capitolo (in cui si era descritto che una traslazione progressiva verso l'alto del valore massimo della corrente rappresenta un crescente aumento di fenomeni di *crossover*), evidenzia la riduzione della migrazione di idrogeno attraverso la membrana. Per svincolarsi da una mera analisi grafica, ed avere una determinazione numerica della variazione di *crossover* che ha luogo nel corso della vita della cella, o per avere un confronto tra celle differenti, si propone un'analisi basata sull'intensità di corrente media associata all'intervallo di tensione compreso tra 0.15-0.25 V, poiché in questo intervallo la curva presenta derivata nulla. Al valore di corrente così ottenuto si può facilmente associare un flusso molare di idrogeno, migrato da un elettrodo all'altro, attraverso l'eq. (4.1)

$$\dot{N}_{H_2} = \frac{i}{2 \cdot F} \quad (4.1)$$

in cui 2 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione di ossidazione dell'idrogeno, e  $F$  è la costante di Faraday pari a 96485 A·s/mol.

I risultati ottenuti per la cella *EU10*, sono riassunti in Tabella 4.8, in cui è palese la diminuzione del *crossover* nel tempo, coerentemente con quanto esposto nel paragrafo 4.2.1.

Tempo [h]	$\dot{N}_{H_2}$ [mol/s·cm <sup>2</sup> ]	R [Ω·cm <sup>2</sup> ]
Inizio vita	$0.320 \cdot 10^{-8}$	2544
140	$0.268 \cdot 10^{-8}$	5332
600	$0.203 \cdot 10^{-8}$	4770

Tabella 4.8 - Cella *EU10* - *Crossover* di H<sub>2</sub> e resistenza elettrica

L'inclinazione della curva dopo gli 0.2 V, consistente nell'inverso della resistenza elettrica della membrana, risulta essere molto bassa, con il valore della resistenza che idealmente dovrebbe tendere ad infinito, ma effettivamente assume valori finiti, pur se di una certa entità. Il picco visibile nelle curve, non descritto in letteratura (si ricorda infatti che l'impiego di questa misura con le *DMFC* non è comune in letteratura), è probabilmente dovuto a residui di combustibile o intermedi interni alla *MEA*, difficilmente eliminabili completamente; esso non è significativo nei confronti della misura e non verrà considerato. Per quantificare la resistenza elettrica della membrana si sono considerati due punti arbitrari della curva; il primo nella parte iniziale in cui, come detto, la derivata della curva si mostra nulla (nell'intorno di 0.2 V), mentre l'altro al valore massimo acquisito dalla misura (0.55 V), dove la pendenza si regolarizza nuovamente a seguito del picco. In particolare, per avere un valore associato alla tensione il più significativo possibile, si sono mediate i valori di intensità di corrente in un intervallo compreso tra 0.19-0.21 V per il punto iniziale, e 0.45-0.55 V per il punto finale. Impiegando la legge di Ohm si può calcolare la resistenza elettrica associata.

In Tabella 4.8 sono riassunti i valori ottenuti sulla cella *EU10*, che forniscono informazioni per quanto riguarda l'opposizione della membrana al trasporto di elettroni; infatti, se confrontati con quelli ottenuti al paragrafo precedente riguardanti il trasporto di protoni (che deve essere favorito), sono di almeno quattro ordini di grandezza superiori. Inoltre nel corso della vita utile della cella il valore della resistenza aumenta rispetto al valore di inizio vita.

Lo studio delle curve della cella *EU12* mettono in luce un comportamento che sembra essere opposto a quello fin qui descritto, ma è coerente con quanto accaduto alla cella durante le prime 100 ore di funzionamento. Infatti, al termine della prova di degradazione la cella era non più funzionante ed alla dismissione è stata individuata una fessurazione della membrana che, se pur di dimensioni

estremamente limitate, è un evento intuitivamente deleterio per il funzionamento della stessa. Analoga sorte è capitata alla terza cella in cui la fessurazione, più evidente della precedente, si è verificata durante il condizionamento, quindi antecedentemente la prima diagnostica. Una rottura della membrana, per quanto possibile in sede sperimentale, è un evento raro che comporta ovvi ed evidenti aumenti nel *crossover* e cortocircuiti interni, rendendo impossibile il corretto funzionamento della cella, il cui anodo e catodo si trovano di fatto in collegamento diretto. In Tabella 4.9 è riassunta la storia della seconda cella, in cui la resistenza diminuisce, e il *crossover* aumenta.

Tempo [h]	$\dot{N}_{H_2}$ [mol/s·cm <sup>2</sup> ]	R [Ω·cm <sup>2</sup> ]
Inizio vita	$0.324 \cdot 10^{-8}$	2808
100	$0.748 \cdot 10^{-8}$	1289

**Tabella 4.9 - Cella EU12 - Crossover di H<sub>2</sub> e resistenza elettrica**

La Tabella 4.10, invece, riepiloga i risultati delle tre celle a inizio vita. Si può notare come con cella integra i valori iniziali di resistenza e di *crossover* sono coerenti tra di loro, mentre, facendo riferimento alla terza cella (in cui già alla prima diagnostica il foro era di una certa entità), la resistenza elettrica mostra un valore ridotto, e il valore del *crossover* è già sensibilmente più elevato degli altri casi.

Cella	$\dot{N}_{H_2}$ [mol/s·cm <sup>2</sup> ]	R [Ω·cm <sup>2</sup> ]
EU10	$0.320 \cdot 10^{-8}$	2544
EU12	$0.324 \cdot 10^{-8}$	2808
EU13	$0.646 \cdot 10^{-8}$	950

**Tabella 4.10 - Celle EU10, EU12, EU13 - LSV a inizio vita**

In conclusione, questa misura introdotta per la prima volta su una *DMFC*, ha mostrato risultati molto interessanti e innovativi per diagnosticarne la degradazione permanente, che rafforzano quanto già riscontrabile con misure note, e aggiungono informazioni sull'integrità della membrana, oltre a dare un ordine di grandezza della resistenza elettrica. Anche questa grandezza mostra un'alterazione progressiva nelle proprietà della membrana con il tempo di operazione della cella.

## 4.4 Elettrodi catalitici

La corretta attività dei *catalyst layers* della cella è di fondamentale importanza per il soddisfacente funzionamento della *DMFC*. La delicata e complessa struttura che li costituisce, unitamente ai potenziali in gioco, li rende estremamente suscettibili di alterazioni che vanno a minare il corretto funzionamento dell'intero dispositivo.

### 4.4.1 Elettrodo catodico

È noto che nel corso della vita utile di una cella a combustibile il catalizzatore contenuto nei due elettrodi subisce una degradazione permanente, causato fondamentalmente dalla sua dissoluzione in forma ionica. La successiva riprecipitazione può determinare una riduzione della superficie attiva a causa o della ricombinazione in particelle di dimensioni più elevate (*Ostwald Ripening*), o della disattivazione permanente di alcuni siti (per precipitazione nello ionomero).

Lo strumento che si è adottato per rilevare questa variazione di superficie attiva è la *CV* (voltammetria ciclica) che, come visto nei capitoli precedenti, risulta una misura affidabile in ambito *DMFC* per il solo elettrodo catodico. In questo paragrafo si focalizzerà quindi l'attenzione sul solo catalizzatore del catodo, proponendo una sua caratterizzazione e quantificazione sistematica. Come ogni procedura atta a rilevare la degradazione permanente, anche questa misura viene eseguita al termine di una prova di degradazione, quando il funzionamento della cella viene appositamente interrotto.

In Figura 4.12 è mostrata l'evoluzione del voltammogramma nel corso delle diagnostiche della cella *EU10*, e nel dettaglio della stessa figura si può notare come il picco, che rappresenta l'ossidazione dell'idrogeno adsorbito sui siti attivi del Pt dell'elettrodo, tenda effettivamente ad una progressiva diminuzione. In Tabella 4.11 sono riassunti i valori di superficie attiva ricavati dall'integrazione delle aree sottese ai picchi, e nella Figura 4.13 sono rappresentati in funzione del tempo.

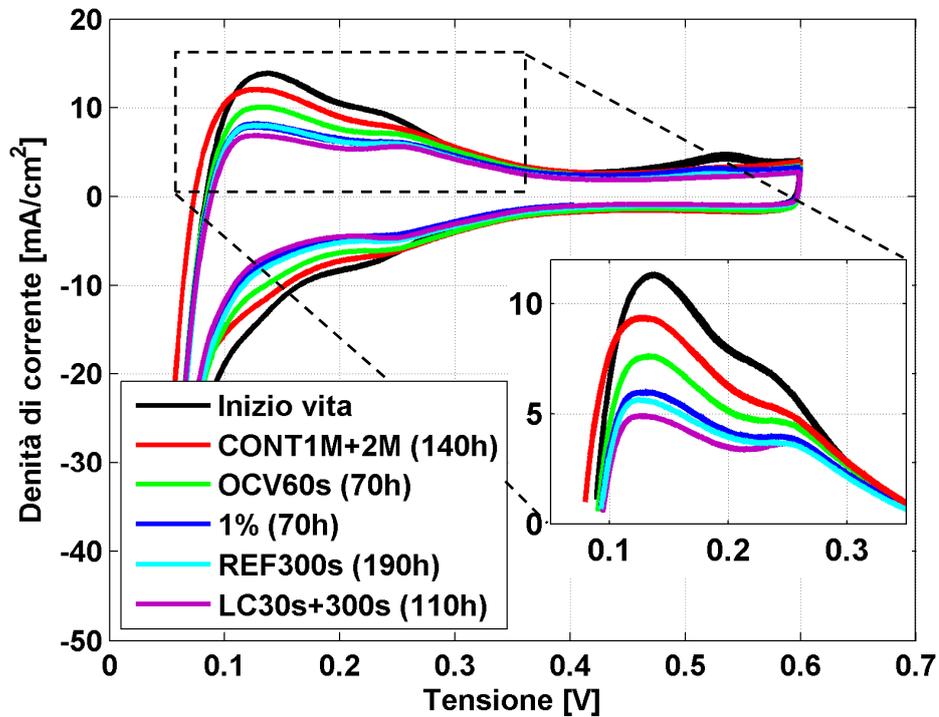


Figura 4.12 – Cella EUI0 - CV nelle diagnostiche

Tempo [h]	TEST	ECSA [m <sup>2</sup> /g]
	Inizio Vita	26.73
210	CONTIM+2M+OCV60s	23.79
70	1%	18.96
190	REF300s	15.43
110	LC30s + LC300s	14.80

Tabella 4.11 - Cella EUI0 - ECSA del catalizzatore catodico

È evidente come ciascun periodo di funzionamento operato tra due diagnostiche consecutive, concorra in modo pressoché marcato alla degradazione permanente del catalizzatore catodico. Dopo quasi 600 ore di funzionamento della cella con le differenti prove di degradazione operate dalla EUI0, la superficie attiva del catalizzatore misurata è circa il 55% di quella ricavata ad inizio vita della DMFC. Di notevole interesse risulta l'effetto che questo decremento procura alle prestazioni della cella. Infatti, dalla Figura 4.13, si può notare il legame che sussiste tra tensione e superficie attiva: ad un decremento di quest'ultima segue

una riduzione della prestazione, in particolare, a fronte di un decremento del 45% della superficie attiva del catalizzatore alla fine della vita della cella, si rileva un decremento sulle prestazioni complessive della stessa del 37% rispetto al valore assunto all'inizio. Va ricordato comunque che la tensione, oltre ad essere funzione della superficie attiva, risente anche dello stato della membrana, come si è visto nel precedente paragrafo, e dell'elettrodo anodico come si vedrà nel prossimo.

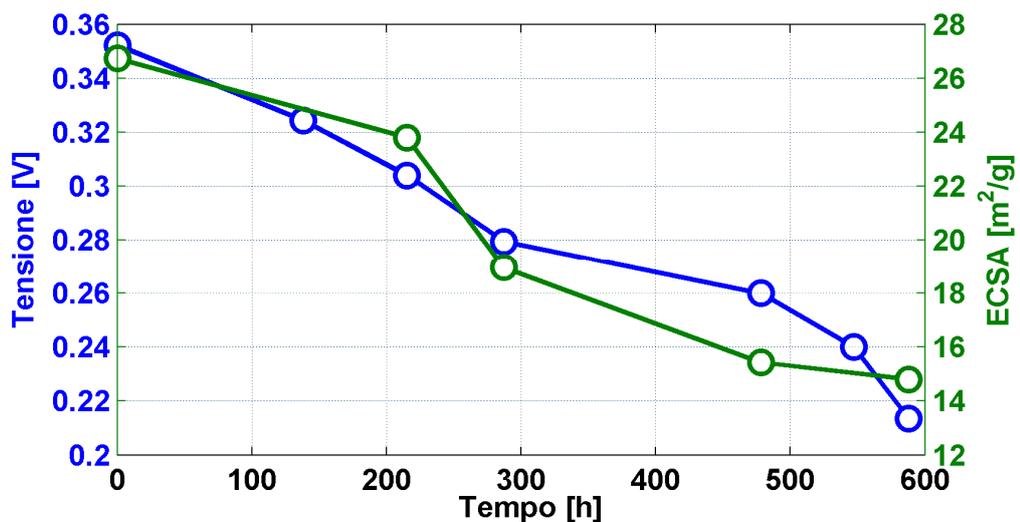


Figura 4.13 – Cella EU10 - Tensione ed ECSA nel tempo

La diminuzione che si ottiene della *ECSA*, per quanto sia di importante entità rispetto ai valori di partenza, non è attualmente correlabile in modo diretto ad uno scadimento di prestazione in termini di tensione operativa; sviluppi modellistici in merito sono in corso in diversi studi. Da quanto però osservato, e rilevando come gli altri contributi rimasti, analizzati a seguire, siano di impatto limitato, alla perdita di superficie attiva del catalizzatore catodico è attribuibile il ruolo di principale responsabile della degradazione permanente.

#### 4.4.2 Elettrodo anodico

La diagnosi dello stato di salute dell'elettrodo anodico è risultata più complessa, avendo richiesto appositi sviluppi della tecnica diagnostica. La misura elettrochimica della voltammetria ciclica, infatti, come più volte anticipato, non fornisce risultati apparentemente significativi se abbinata alla misura della superficie attiva mostrata dalla lega Pt-Ru costituente il catalizzatore anodico. La misura, inizialmente applicata, ha mostrato infatti in taluni casi aumenti o cambi

repentini e temporanei del valore, apparentemente privi di significato, se applicata alla misura della superficie attiva del catalizzatore anodico.

La necessità di una diagnostica efficace ha costituito una importante fase del lavoro di indagine sulla degradazione permanente al fine di poter effettivamente comprovare che, come mostrerebbe l'analisi delle curve di polarizzazione anodiche mostrate al paragrafo 4.2.2, unitamente a quanto ipotizzabile in base ai valori del potenziale operativo dell'elettrodo, l'anodo durante l'operazione sia interessato in misura minore rispetto all'elettrodo catodico da fenomeni permanenti e contribuisca coerentemente a quelli globali.

Dopo un'attività di ricerca e di indagine in letteratura scientifica volta all'individuazione di una metodologia che potesse svolgere adeguatamente il compito in questione, si è selezionata la già citata tecnica del *methanol stripping* (cf. par. 2.5.2), che è stata adattata all'impiego con le apparecchiature più indicate a disposizione in laboratorio. La tecnica, nella sua fase di sperimentazione, è stata introdotta durante test di degradazione basati su cicli di carico anodici (che verranno dettagliati al paragrafo 5.2.2) prima di essere approvata ed affinata per l'utilizzo sistematico nelle fasi di diagnostica. A seguito di test (*LC, load cycles*) di breve durata, a cavallo dei quali questa diagnostica non ha mostrato apprezzabili variazioni, è stata effettuata un'apposita intensa prova di degradazione di lunga durata (di circa 320 ore) basata sulla combinazione di diverse modalità di cicli di carico, per provocare una visibile degradazione e pertanto constatare l'eventuale effettiva affidabilità della misura. I risultati dei test sono visibili nelle curve di polarizzazione di Figura 4.4, ed in particolare quest'ultimo ([*LCLTT*], *Load cycle Long Time Test*), riesce a portare un contributo degradativo permanente ( $75 \mu\text{V/h}$ ) a differenza dei test che lo hanno preceduto. Tale comportamento è effettivamente constatabile anche nella misura di *methanol stripping* che si riporta di seguito, a differenza delle misurazioni precedentemente eseguite (che non mostravano apprezzabili variazioni, in accordo con le polarizzazioni anodiche). Anche la prova successiva, consistendo in un test ancora meno impegnativo dei primi ([*REF300s*], *innovative strategy*), non mostra incrementi dal valore raggiunto con la [*LCLTT*].

Come si può notare, il picco subisce una traslazione calcolata verso tensioni superiori di circa 25 mV, stando ad indicare come l'ossidazione del metanolo tenda a richiedere un potenziale più elevato dopo la conclusione del test, aumentando quindi le perdite per attivazione dell'elettrodo. La dispersione dei punti misurati è dovuta alla limitata frequenza di acquisizione dello strumento inizialmente impiegato per la misura, ottenuta direttamente imponendo il valore di tensione attraverso il *power supply* impiegato in configurazione anodica. Una volta approvata la significatività della misura, la necessità di ottenerla più precisa e regolare, ha portato all'impiego del potenziostato disponibile in laboratorio (*Metrohm AUTOLAB PGSTAT30*), richiedendo però un ulteriore sforzo di sviluppo, adattando la procedura al fine di non superare nel picco di ossidazione il valore del fondoscala dello strumento stesso, di 1.2 A. A tal fine la procedura

di lavaggio/adsorbimento del combustibile preventiva la misura stessa è stata snellita, riadattata e quindi sistematizzata alla versione descritta al paragrafo 2.5.2 ; l'adattamento alla nuova strumentazione ha permesso di ottenere misurazioni più fitte e regolari, come quella riportata in Figura 5.12.

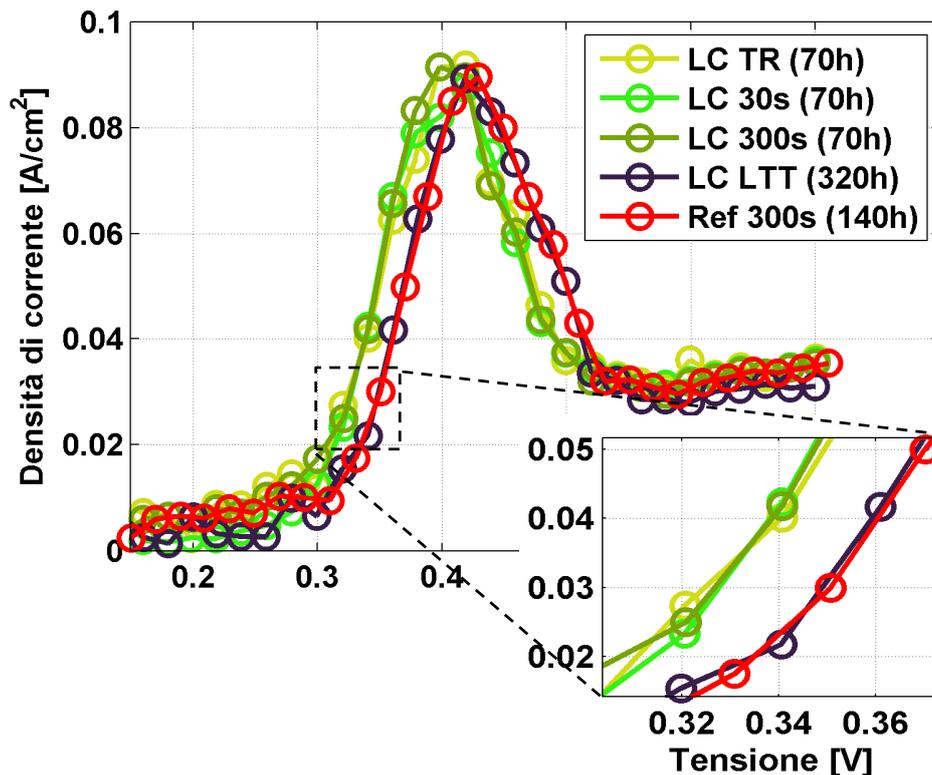


Figura 4.14 – Cella EU11 - Test del *methanol stripping* e dettaglio

Lo sviluppo e l'evoluzione del *methanol stripping* durante il corso del lavoro, impedisce di avere i risultati di questa misura a cavallo di tutte le prove eseguite, ma quanto rilevato ed esposto qui è stato poi verificato in configurazione *overall* con il *Long Time Test di riferimento* del paragrafo 4.6 . A seguito del suo sviluppo infatti, ovviamente operato nella configurazione anodica, la misura è stata poi necessariamente trasposta alle sessioni di diagnostica in configurazione *overall*, al fine di verificare quanto l'elettrodo anodico riducesse la sua efficacia catalitica a causa di sessioni di funzionamento effettive e quanto contribuisse quindi allo scadimento prestazionale globale. Tuttavia è necessario precisare come, data la novità di questa tecnica, non è stato possibile ottenere una relazione quantitativa tra degradazione permanente e risultati del *methanol stripping*; per questa ragione, in questo lavoro di tesi, essi sono principalmente analizzati in modo qualitativo.

Come ci si aspetta (e si approfondirà nel seguito) infatti, dalla progressione ottenuta dalle misurazioni di *methanol stripping*, si può confermare come l'elettrodo anodico pare essere interessato in misura molto limitata da degradazione permanente, compatibilmente con quanto emerso da operazioni in configurazione anodica. Quanto si è rilevato è in accordo con i meccanismi principalmente sospettati di degradazione dei catalizzatori, incentivati ed accelerati dal potenziale cui l'elettrodo si trova ad operare: potenziali tipici di lavoro dell'elettrodo anodico (cui valori tipici vanno da 0.3 a 0.5 V) non sembrano tali infatti da favorire in modo particolare meccanismi dissolutivi o corrosivi delle costituenti il catalizzatore. Nello sviluppo di test accelerati significativi bisognerà prestare particolare attenzione alla loro eventuale azione sull'elettrodo anodico, che, per rispecchiare il funzionamento reale, non venga coinvolto se non limitatamente nella degradazione.

### 4.5 GDL

I *Gas Diffusion Layers* sono componenti chiave del corretto funzionamento della cella a combustibile, gestendone i complessi scambi di massa da e verso gli elettrodi e, come è stato visto, sono fortemente coinvolti nei fenomeni di degradazione temporanea, in particolar modo quello anodico. Importante aspetto rimasto da approfondire è l'eventuale loro contributo alla degradazione permanente delle prestazioni. Da ultimo si vuole perciò indagare se durante la vita della cella hanno luogo processi degradativi nel complesso *GDL/MPL* di entrambi gli elettrodi, oltre a verificarne l'integrità.

Per avere informazioni sullo stato di questi componenti, si sfrutta la misura di umidità relativa registrata nella corrente reflua in uscita dal catodo: uno scadimento delle proprietà idrofobiche del *GDL* catodico e, seppur in modo inferiore, anodico, infatti, porterebbe all'osservazione di anomalie nel flusso di acqua scaricato. L'analisi della misura dell'acqua contenuta nel refluo catodico è pertanto molto utile per una visione di insieme del loro stato, al fine di avere ulteriori indicazioni sul fenomeno della degradazione permanente che ha luogo nella *MEA*, ma non consente di dividerne i contributi.

Come anticipato nel paragrafo 4.3.1, questa misura è ricavata dall'analisi della composizione del refluo catodico durante la polarizzazione, per cui si possono ricavare delle curve rappresentanti la frazione molare di acqua in funzione della densità di corrente, riportate in Figura 4.15. Si può notare che nel corso della polarizzazione, al variare della densità di corrente, il flusso di acqua si mantiene pressoché costante nell'intorno di  $4 \cdot 10^{-6}$  mol/(s·cm<sup>2</sup>). Inoltre anche tra le diverse diagnostiche, all'interno delle circa 600 ore operative della *DMFC*, la frazione molare di acqua tende a non variare apprezzabilmente. Tale andamento è coerente con un trasporto di materia che avvenga, attraverso il *GDL* catodico,

principalmente per via diffusiva e, per questo motivo, è possibile ipotizzare che, un eventuale scadimento delle prestazioni del *GDL* anodico non è diagnosticabile attraverso questa misura.

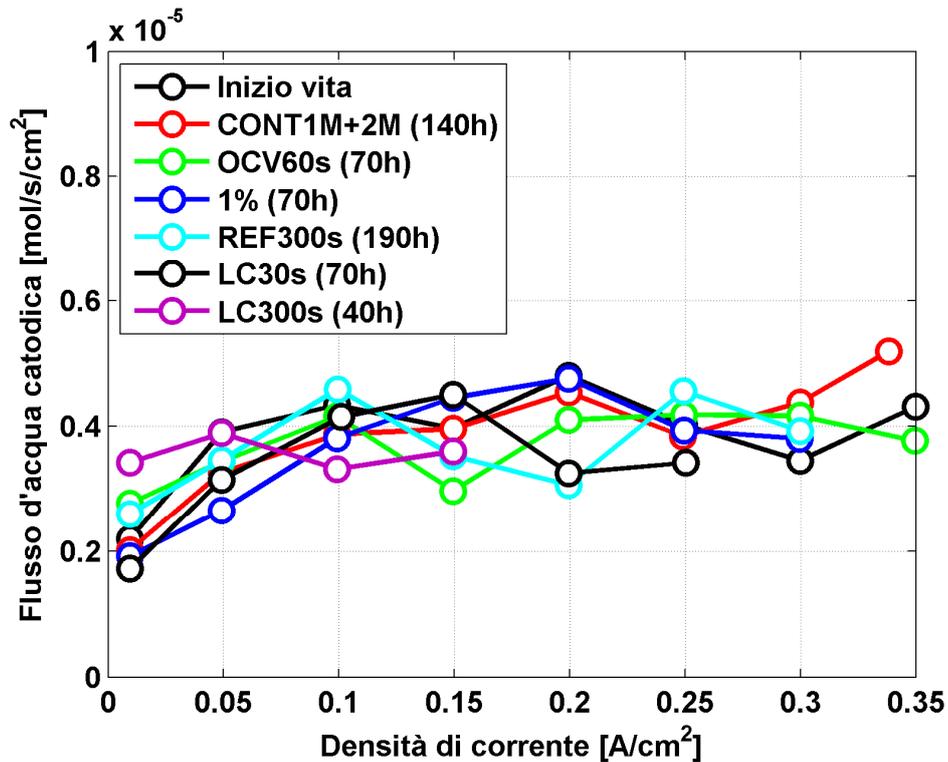


Figura 4.15 – Cella *EU10* - Flusso di acqua nel refluo catodico in polarizzazione

Il trasporto di materia all'interno dei *GDL* è stato diffusamente investigato attraverso indagini sperimentali e modellistiche all'interno del laboratorio *MRT Fuel Cell* [50]. Questo lavoro ha mostrato come in seguito a prove di degradazione accelerata cui il *GDL SGL35DC* è stato sottoposto (utilizzato anche nelle prove di degradazione oggetto di questo elaborato), la diffusività di massa sia aumentata del 30%. Se il *GDL* catodico fosse degradato in maniera significativa, si osserverebbe pertanto un aumento del contenuto d'acqua nell'esausto catodico. D'altra parte, se invece il *GDL* anodico fosse degradato significativamente, si dovrebbe osservare un incremento del *crossover* di metanolo dovuto all'aumento di concentrazione di metanolo e acqua all'elettrodo anodico (non coerente con quanto osservato nel paragrafo 4.3.1). Tuttavia, data la presenza e la interconnessione di diversi e complessi fenomeni, è impossibile escludere che una lieve degradazione del *GDL* anodico possa avvenire; si ritiene che essa sia poco

importante in quanto non causa evidenti variazioni nei flussi di trasporto di materia nella *DMFC*.

#### 4.6 *Long time test di riferimento*

L'analisi svolta fin qui ha permesso di comprendere e approfondire sia gli aspetti temporanei che permanenti della degradazione nelle *DMFC*, fornendo indicazioni fondamentali su come limitare i primi, e sul ruolo che i secondi hanno nello scadimento delle prestazioni della cella. Alla luce di quanto emerso, si hanno gli strumenti per sviluppare particolari tecniche di funzionamento al fine di accelerare efficacemente i processi di degradazione permanente.

Prima di affrontare ciò, si è resa necessaria una fase aggiuntiva per confermare e riassumere i risultati ottenuti in questo capitolo. Infatti, quanto discusso fa riferimento a celle operate con prove di degradazione molto diverse una dall'altra, che talvolta sono risultate molto impegnative procurando una sollecitazione notevole alla struttura della *MEA*, e non sempre si è provveduto ad adoperare tecniche in grado di limitare la componente temporanea prima di ogni diagnostica, in quanto non ancora sviluppate. Si è scelto per cui di dedicare completamente una sola cella ad un *Long Time Test (LTT)* di riferimento, al fine di confermare i risultati ottenuti, ed avere un termine di paragone per il test di degradazione accelerato (*AST*) che verrà trattato nel prossimo capitolo.

La cella *EUI4* è stata quindi destinata a questo *Long Time Test* di riferimento, che consiste nell'operare la cella per centinaia di ore in condizioni di riferimento [*REF60s*], interrompendo periodicamente il funzionamento per eseguire la diagnostica con tutte le tecniche disponibili. Una peculiarità del *LTT* riguarda l'applicazione del *full refresh* alla fine di ciascun periodo di funzionamento, prima di eseguire la diagnostica, al fine di ridurre al minimo gli effetti temporanei, e valutare in modo più accurato la degradazione permanente nel corso della vita della cella.

Nello specifico, la cella *EUI4* è stata operata per 945 ore, eseguendo la diagnostica ogni 120 ore circa (Figura 4.16); si può notare come alla ripresa del funzionamento, dopo l'interruzione per la diagnostica, il livello di tensione aumenta rispetto a quanto registrato nelle ultime ore antecedenti l'arresto, in accordo con quanto discusso sulla degradazione temporanea, ma non si raggiungono più le performance iniziali precedenti a causa della degradazione permanente.

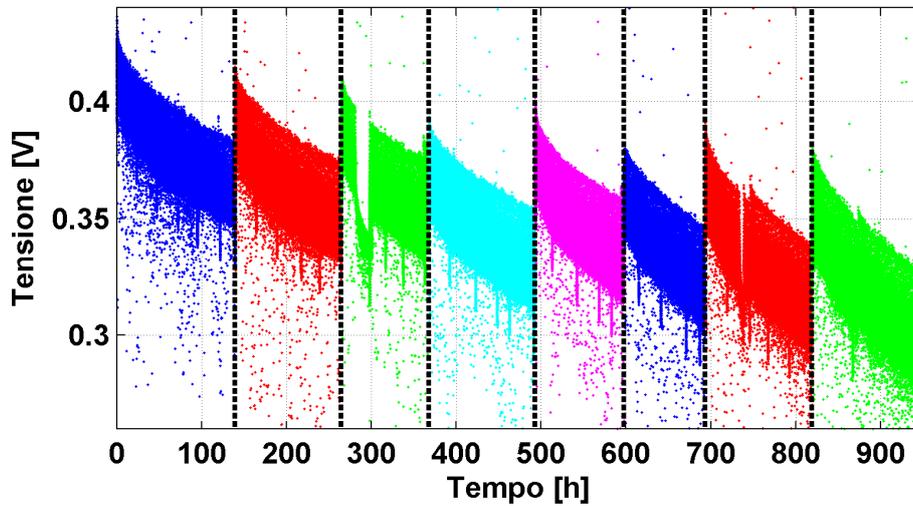


Figura 4.16 - Cella EU14 - Long Time Test

A supporto di quanto illustrato è sufficiente confrontare il tasso di degradazione di ciascun periodo di prova, ottenuto mediante l'analisi statistica del paragrafo 2.3.4, con quello ottenuto dalle curve di polarizzazione mostrate in Figura 4.17.

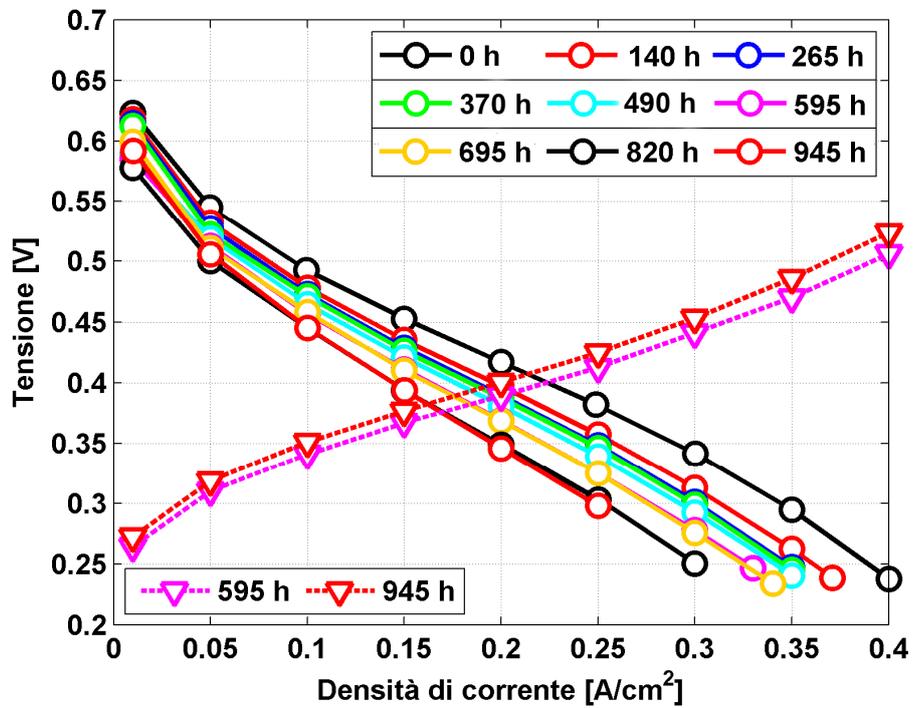


Figura 4.17 - Cella EU14 - Polarizzazioni durante LTT

In Tabella 4.12 sono riportati i valori di degradazione temporanea relativi a ciascun periodo di prova, che risultano molto simili tra loro, evidenziando una buona ripetibilità delle prove. Inoltre, nella stessa tabella, è riassunto come di consueto il tasso di degradazione pesato rispetto alle ore effettive di funzionamento. È evidente che la degradazione permanente di ciascun periodo è inferiore a quanto emerge dalla storia della singola prova.

<b>PROVA</b>	<b>Tempo [h]</b>	<b>DEG. Temp. [<math>\mu\text{V/h}</math>]</b>	<b>DEG. Perm. [<math>\mu\text{V/h}</math>]</b>
I	140	286 ( $\pm 2.5\%$ )	180
II	125	273 ( $\pm 2.9\%$ )	70
III	95	280 ( $\pm 11.6\%$ )	21
IV	120	264 ( $\pm 1.8\%$ )	58
V	105	293 ( $\pm 2.9\%$ )	133
VI	100	313 ( $\pm 2.8\%$ )	0
VII	125	281 ( $\pm 3.8\%$ )	171
VIII	125	321 ( $\pm 13.1\%$ )	43

**Tabella 4.12 - Cella EU14 - Degradazione temporanea e permanente durante LTT**

Tutto ciò è in accordo con la Figura 4.16, in cui si osserva che la differenza di tensione riguardante l'inizio di due prove successive, è conforme alla degradazione permanente registrata. Un'analisi più approfondita delle curve di polarizzazione non evidenzia particolari criticità nel corso del LTT, se non un tasso di degradazione permanente mutevole che, essendo tuttavia ridotto, può essere causato da aleatorietà indipendenti dalle procedure di recupero delle prestazioni, che sono state standardizzate per questa prova. Ciononostante, come constatato nei paragrafi precedenti, nel corso della vita utile della cella si ha una progressiva diminuzione delle prestazioni, che può essere meglio apprezzata in un grafico in cui la tensione associata alla densità di corrente nominale è rappresentata in funzione del tempo (Figura 4.19).

Durante questo test sono state eseguite anche due polarizzazioni in configurazione anodica: data l'indisponibilità dell'alimentatore, impiegato nelle concomitanti prove di degradazione anodica, si è provveduto ad acquisire la prima delle due nella diagnostica precedente il quinto periodo, mentre l'altra alla fine delle 945 ore. Nelle 450 ore trascorse tra le due polarizzazioni la cella ha subito una degradazione permanente di circa  $31 \mu\text{V/h}$ , corrispondenti al 34% della degradazione permanente totale registrata nello stesso periodo. Questo risultato è leggermente superiore rispetto a quanto visto nei paragrafi precedenti. Ciononostante, potrebbe essere ritenuto coerente. Infatti, le celle a combustibile dei test precedenti sono state operate con prove molto degradative, per un numero limitato di ore, raggiungendo più rapidamente il fine vita. Le prestazioni

complessive della cella diminuivano simultaneamente al calo della superficie attiva del catalizzatore catodico, mentre quelle dell'anodo presentavano una degradazione permanente trascurabile. Invece, con questo *long time test*, mai eseguito prima, sono aumentate le ore di funzionamento e, come si vedrà nel seguito, la degradazione permanente delle prestazioni complessive della cella possiede ancora l'andamento della degradazione subita dalla *ECSA* del catodo, di tipo esponenziale. L'assenza di dati sulle prestazioni dell'anodo all'inizio di questa prova, obbliga un confronto della sua degradazione con quella della cella completa nel periodo finale del test, quando la *ECSA* del catodo sembra ormai decadere meno. Poiché la degradazione permanente delle prestazioni dell'anodo si è sempre ritenuta circa costante nel corso della vita utile della cella, allora, acquisisce progressivamente maggiore importanza sul totale.

Al pari della tensione nominale acquisita nelle polarizzazioni, la voltammetria ciclica registra una diminuzione della superficie attiva del catalizzatore catodico, come visibile dalla progressiva diminuzione del picco in Figura 4.18. Ciò risulta

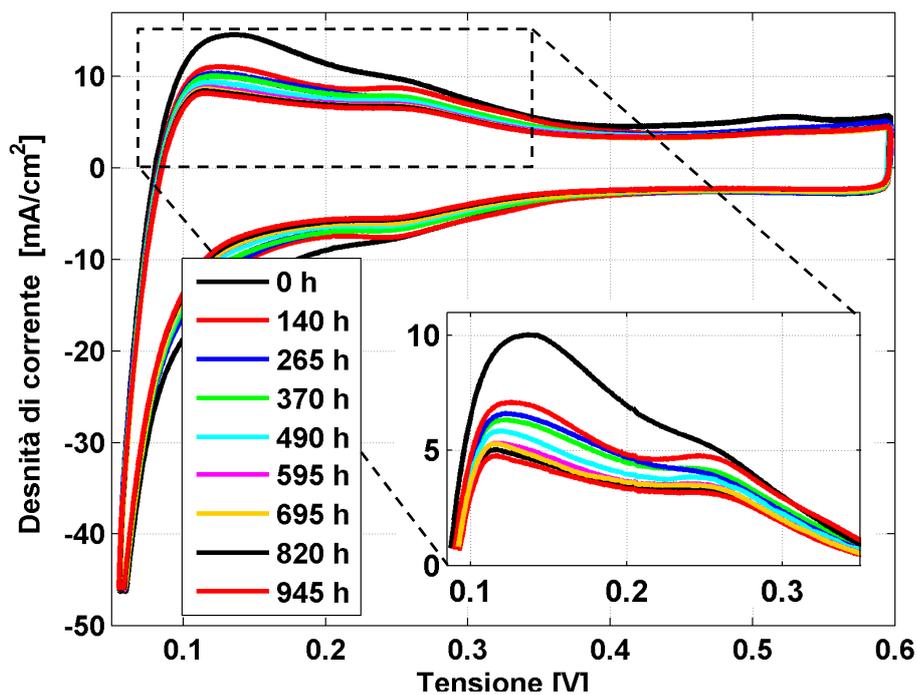


Figura 4.18 - Cella EUI4 – CV durante LTT

coerente con quanto mostrato al paragrafo 4.4.1 : nelle 945 ore di test, si osserva nuovamente una riduzione intorno al 50% di tale superficie. In realtà, per quanto riguarda questa cella, il tasso medio di diminuzione della superficie attiva è pari a  $0.0129 \text{ (m}^2\text{/g)/h}$ , inferiore a quanto rilevato in precedenza ( $0.0183 \text{ (m}^2\text{/g)/h}$ ).

Questa differenza si può ricondurre ad alcuni test effettuati nella *EU10* per lo sviluppo di procedure di degradazione accelerata (cf. Capitolo 5), in cui il catalizzatore catodico è stato probabilmente sollecitato maggiormente rispetto ad una prova in condizioni nominali.

Anche nel caso della degradazione permanente della superficie attiva del catalizzatore catodico, è interessante l'evoluzione nel tempo (Figura 4.19), poiché permette di apprezzare meglio il decadimento di tipo esponenziale: nelle prime ore di test, la superficie attiva del catalizzatore subisce un degrado repentino, per poi stabilizzarsi nel corso delle ore successive, come si può rilevare anche dai tassi di degradazione raccolti in Tabella 4.13.

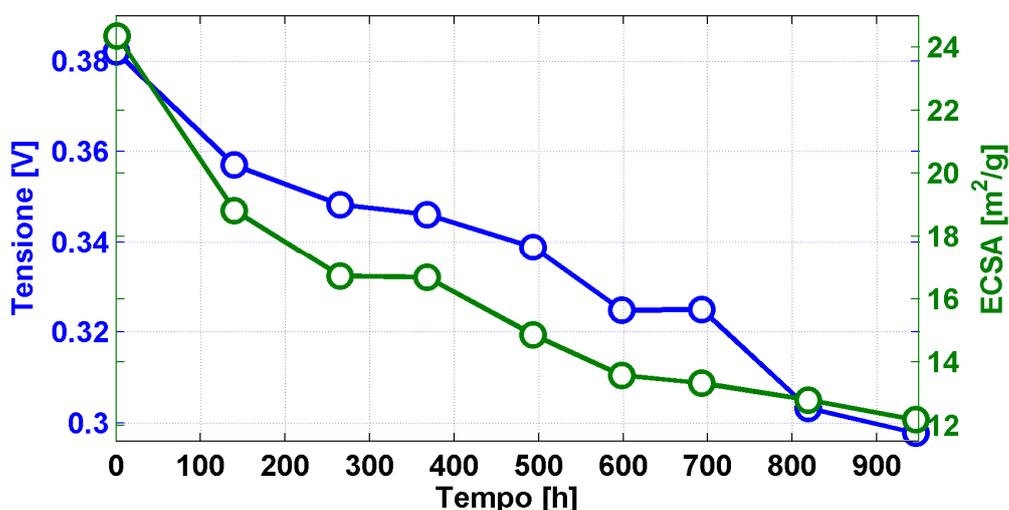


Figura 4.19 - Cella *EU14* – Tensione ed *ECSA* nel tempo

Nel paragrafo 4.4.1 è emerso un legame tra le prestazioni della cella in polarizzazione e la superficie attiva del catodo; osservando la Figura 4.19, a fronte di una diminuzione della superficie del 50%, la tensione registra una diminuzione del 22% rispetto al valore iniziale.

PROVA	Tempo [h]	$\Delta ECSA$ [m <sup>2</sup> /g]	DEG. Perm. [(m <sup>2</sup> /g)/h]
I	140	5.54	0.0399
II	125	2.1	0.0168
III	95	0.05	0.0005
IV	120	1.81	0.0145
V	105	1.28	0.0122
VI	100	0.25	0.0026
VII	125	0.53	0.0042
VIII	125	0.63	0.0050

Tabella 4.13 - Cella *EU14* - Decremento *ECSA* durante *LTT*

Sempre rimanendo nell'ambito degli elettrodi, il *methanol stripping* non evidenzia particolari criticità all'anodo; dalla Figura 4.20 si evince una traslazione dei picchi verso destra costante nel corso delle diagnostiche, per circa 15 mV complessivi. Quindi esiste certamente una degradazione permanente attribuibile all'elettrodo anodico nel corso del *LTT*, ma è sensibilmente inferiore rispetto a quella rilevata al catodo, come confermato dalle misure di polarizzazione anodica.

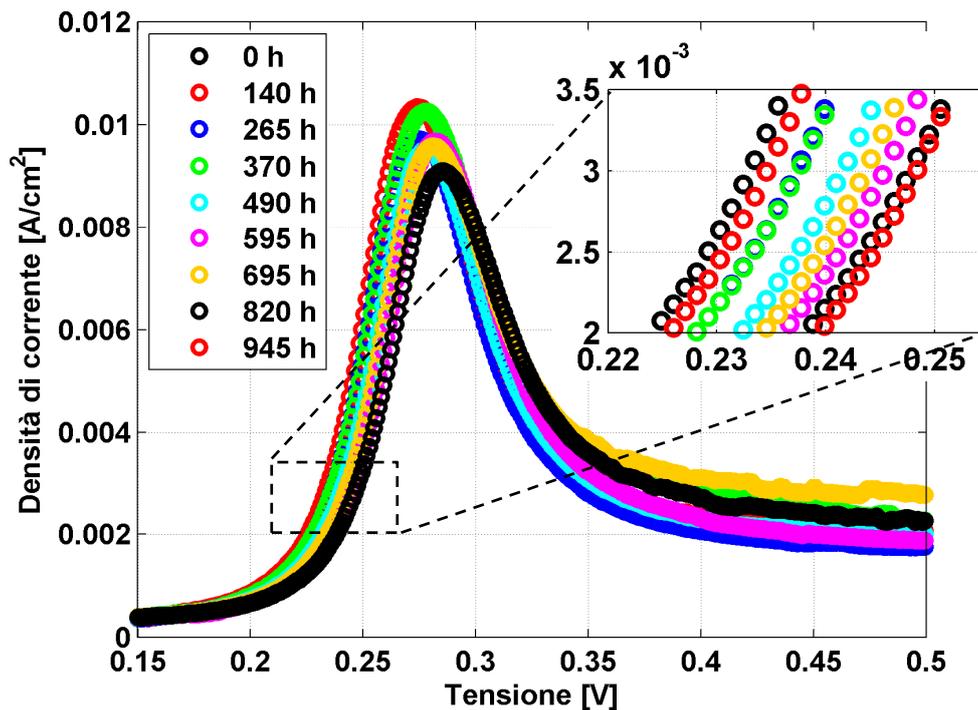


Figura 4.20 - Cella EU14 – *Methanol stripping* durante *LTT*

Per quanto riguarda lo stato di integrità della membrana, nel caso della *EU14*, non sembra esserci una degradazione accentuata come quella osservata nel paragrafo 4.3.2. Con riferimento alla Figura 4.22, che mostra l'evoluzione nel tempo della resistenza ohmica ricavata dalle *EIS* eseguite ad intensità di corrente nominale durante la polarizzazione, si osserva che il valore di tale resistenza, oscilla intorno a  $190 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ; inoltre dalla Tabella 4.14, in cui sono estrapolati i tassi di degradazione associati alla resistenza al trasporto di protoni, attraverso la legge di Ohm, si evince che il contributo della membrana elettrolitica alla degradazione permanente è trascurabile, attestandosi al massimo intorno al 10%, e talvolta si assiste ad un recupero di prestazione.

PROVA	Tempo [h]	DEG. <sub>R</sub> [ $\mu$ V/h]	DEG. <sub>R</sub> / DEG. <sub>Pol</sub> [%]
I	140	6.5	3.6
II	125	-6.4	-9.2
III	95	-4.6	-21.6
IV	120	6.8	11.6
V	105	-14.3	-10.7
VI	100	7.4	-
VII	125	13	7.6
VIII	125	-19	-44

Tabella 4.14 - Cella *EU14* - Degradazione membrana polimerica durante *LTT*

Analizzando i dati relativi al *crossover* di metanolo registrati durante la polarizzazione (Figura 4.21 e Figura 4.22), si evince un legame tra la resistenza al trasporto di protoni, e la permeabilità della membrana, coerentemente con quanto mostrato al paragrafo 4.3.2. Come nel caso della *EU10*, in cui il *crossover* di metanolo diminuiva progressivamente nel corso delle diagnostiche seguendo un trend speculare alla resistenza ohmica, così anche nella *EU14*, è possibile osservare un andamento simile delle due misure. In particolare entrambe

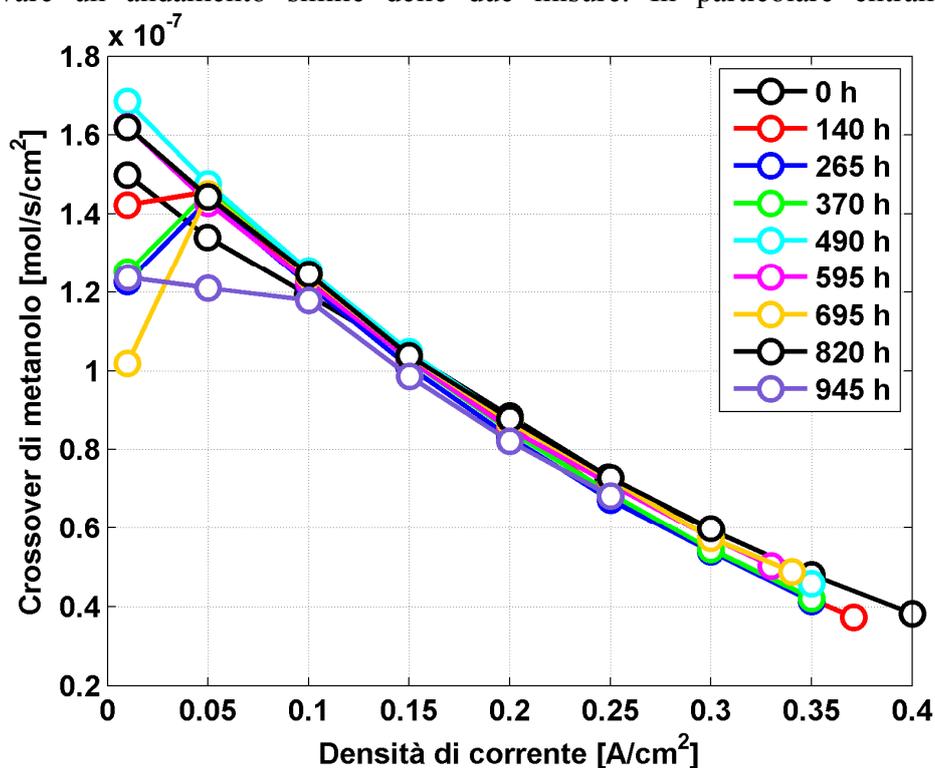


Figura 4.21 - Cella *EU14* – *Crossover* in polarizzazione durante *LTT*

sembrerebbero attestarsi nell'intorno di un certo valore durante le varie diagnostiche (Figura 4.22). Tuttavia, in questo caso, non si osserva una importante riduzione del crossover di metanolo durante la prova di degradazione e ciò non è coerente con quanto evidenziato nei paragrafi precedenti; tale andamento non è stato ancora compreso.

Questo aspetto del *crossover* di metanolo è consolidato anche dalla misura equivalente, registrata nella *LSV* ad idrogeno che mostra un comportamento molto affine all'altro: dopo un decremento iniziale esso si attesta intorno al valore di  $0.2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/s}\cdot\text{cm}^2$  (Figura 4.22).

Infine non si rilevano particolari anomalie al livello del *GDL*, e della resistenza elettrica. Il flusso di acqua durante le diagnostiche si può ritenere con buona approssimazione costante, così come la resistenza elettrica, che nel consueto diagramma in funzione del tempo (Figura 4.22) non mostra trend particolari se si esclude un probabile *outlier* nella seconda diagnostica.

Come già ipotizzato in altre circostanze, questo comportamento particolare della membrana, differente rispetto a quello osservato nella *EU10*, in cui sembra

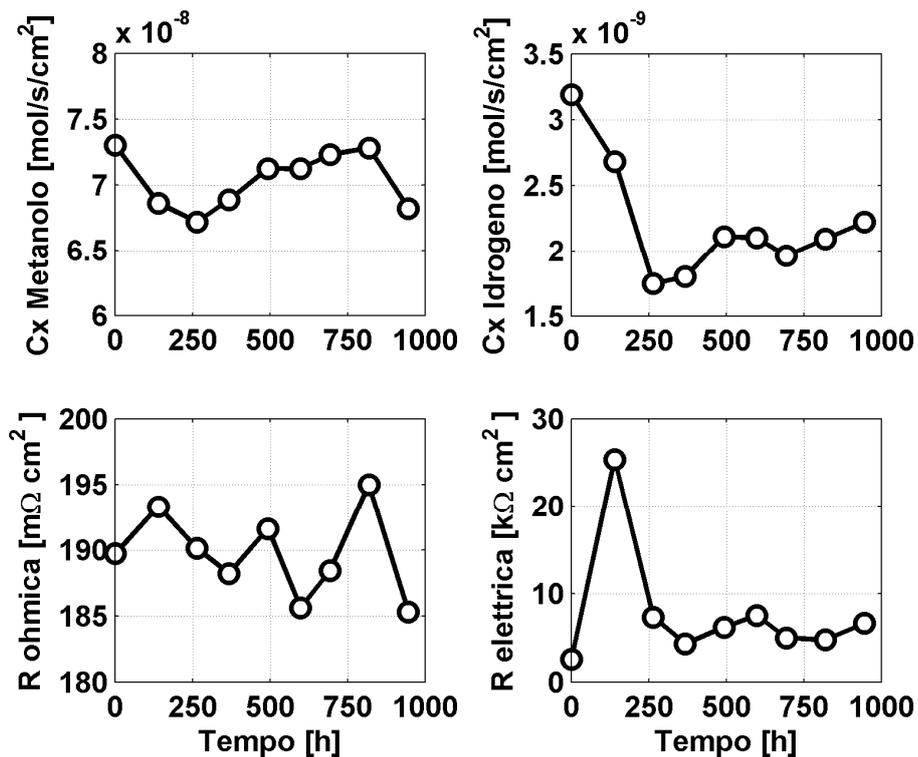


Figura 4.22 - Cella *EU14* – *LTT* – *Crossover* di metanolo ed  $\text{H}_2$ , resistenza ohmica ed elettrica nel tempo

non degradare nell'arco delle 945 ore, potrebbe anche essere riconducibile all'intensità delle prove di degradazione cui è stata sottoposta la cella; presumibilmente il funzionamento nelle condizioni di riferimento del *Long Time Test*, non vanno ad intaccare in modo evidente le proprietà fisiche della membrana. Supposizione che scaturisce anche dal confronto tra la perdita di prestazione delle due celle a combustibile (*EU10* e *EU14*): a fronte di una riduzione di circa il 45% della superficie del catalizzatore dopo 600 ore di funzionamento per entrambe le celle, nella *EU10* si registra un calo del 40% della tensione in polarizzazione, mentre nella *EU14* solo il 15%.

In conclusione, dall'analisi della degradazione permanente ottenuta dal *LTT* di riferimento, è possibile trarre alcune importanti indicazioni riguardo sia la metodologia utilizzata nel presente lavoro sia i risultati che esso ha determinato:

- Il valore di degradazione che si ottiene durante il funzionamento (ottenuto tramite analisi statistica) tende a ripetersi per una condizione operativa; per questo motivo l'analisi dell'efficacia di strategie di funzionamento ai fini di minimizzare la degradazione temporanea può essere condotta mediante test aventi durata inferiore (circa 100-150 ore) come è stato fatto durante i test riportati nei capitoli 3 e 4;
- la degradazione permanente è fortemente dipendente dal tipo di test che viene svolto e, quindi, alcuni risultati ottenuti sono influenzati da questo aspetto;
- la degradazione anodica tende ad essere limitata e a dipendere in modo ridotto dalle condizioni di testing se esse non sono "estreme" per l'anodo stesso
- la degradazione catodica tende a seguire un andamento esponenziale e quindi essere piuttosto elevata all'inizio e avere un peso, seppure sempre maggioritario, via via minore sulla degradazione complessiva.

### 4.7 Conclusioni sulla degradazione permanente

Lo studio della degradazione permanente discusso nel presente capitolo, reso possibile da un preventivo approfondimento sui meccanismi di accumulo e rimozione di fenomeni temporanei, ha permesso di trarre interessanti conclusioni. Prove di diversa tipologia ed entità sono state considerate in termini di impatto sulle prestazioni, per poi confermare il tutto con una prova di riferimento unica di lunga durata; si è mostrata una influenza del tipo di prova sulla degradazione.

La degradazione permanente complessiva, è innanzitutto primariamente legata all'alterazione nella struttura e conseguentemente nell'attività del catalizzatore catodico, favorita dagli elevati potenziali cui lavora. Fenomeni di dissoluzione e

precipitazione del platino in particelle di dimensione elevata o in zone disattivanti della *MEA* sono noti avvenire nei potenziali tipici operativi dell'elettrodo. Fenomeni risultanti da eccessivi accumuli ininterrotti di ossidi del catalizzatore, favoriti dal funzionamento e tipicamente temporanei, paiono concorrere nella perdita di prestazione permanente. La perdita di superficie attiva si mostra direttamente legata allo scadimento della tensione mostrata dalla cella in polarizzazione durante la sua vita operativa. Dimezzamenti nella *ECSA* rispetto al valore di inizio vita si riscontrano al momento della dismissione della *MEA*.

Anche la membrana polimerica mostra una progressiva alterazione nelle sue proprietà fisiche quali permeabilità, riscontrata con un benefico progressivo calo del fenomeno del *crossover*, e resistenza elettrica, che tende ad aumentare. Questi effetti, apparentemente benefici, sembrano evidenziare modifiche nella struttura interna, quali potrebbero essere delaminazioni delle interfacce di contatto e perdita di gruppi sulfonici, responsabili del trasporto protonico: essi si mostrano diventare penalizzanti in termini di resistenza al trasporto protonico della stessa. Nonostante una variabilità dei risultati a seconda del test operato, che richiederanno futuri approfondimenti, il contributo della membrana si è sempre presentato come limitato. Nei casi più impattanti il contributo imputabile alla minor permeabilità al flusso protonico mostrata dalla membrana non ha superato il 15% della degradazione complessiva.

In secondo luogo compare il catalizzatore anodico che, grazie ai limitati potenziali operativi, si trova a contribuire in maniera meno marcata allo scadimento prestazionale della cella a combustibile. In diversi test, nei quali la degradazione complessiva è stata molto elevata, si è mostrata la degradazione anodica non intervenire per più del 5% di quella totale; al contrario durante test più lunghi e meno stressanti, il peso della degradazione permanente dell'anodo si è visto aumentare fino a raggiungere il 34% della degradazione complessiva. Tali risultati sono coerenti con il calo esponenziale della *ECSA* catodica, che progressivamente mitiga il proprio effetto penalizzante, con quelli ottenuti tramite diagnostiche appositamente sviluppate per l'elettrodo anodico.

Di secondaria importanza nel fenomeno pare essere la degradazione causata da scadimenti prestazionali dei *GDL*, rivelatisi essere invece direttamente influenti nei fenomeni temporanei, in particolar modo quello anodico. L'analisi dei flussi di acqua permeati al catodo non mostra infatti significative variazioni durante la vita operativa della cella, indicando come le proprietà che determinano la qualità idrofobica di questi componenti non subisca sensibili scadimenti. In particolare la cella *EU14* (sottoposta al *Long Time Test*) verrà, nel prossimo futuro, sottoposta a indagini microscopiche *ex-situ* nell'ambito del progetto *Premium ACT* per chiarire i meccanismi responsabili della degradazione di membrana ed elettrodi catalitici.

Sulla base di quanto fin qui emerso, nel seguito si proporranno e svilupperanno particolari test in grado di accelerare la degradazione di una cella a metanolo diretto, in maniera più coerente possibile con un'operazione classica.



## Capitolo 5

### Sviluppo di procedure di degradazione accelerata

Compresi i meccanismi maggiormente responsabili della degradazione permanente ed individuate delle opportune tecniche di misura per la sua diagnostica, è possibile sfruttare quanto finora elaborato per testare prove di degradazione accelerata.

Nel presente capitolo si mostreranno i diversi test preliminari effettuati per accelerare la degradazione permanente, al fine di renderne in futuro possibile uno studio su scale temporali ridotte rispetto a quanto avvenga attualmente. Si presenterà quindi l'analisi dei cicli di carico (*load cycle*), indicati in letteratura come una interessante modalità di operazione che comporta degradazioni rapide delle prestazioni, verificando il loro effetto sia alla cella completa che al solo anodo.

Si proporrà poi uno sviluppo preliminare di un test accelerato appositamente studiato sulla base di quanto finora rilevato e concluso, che permetta di accelerare la degradazione con un maggior controllo delle variabili operative della cella di quanto non avvenga con i *load cycle*.



## 5.1 Introduzione

Lo studio della degradazione delle celle a combustibile, come visto fin qui, è un ambito di fondamentale importanza per permettere un eventuale successo commerciale della tecnologia. L'analisi dell'effetto di variazioni nella struttura o nelle principali variabili operative, richiede simulazioni di funzionamento di lunga durata, rendendo lo studio oneroso sotto molti aspetti. Lo sviluppo di eventuali modalità operative in grado di accelerare efficacemente i processi degradativi visti, permettere di svincolare questo studio dal tempo effettivo di durata delle prove, rendendo l'analisi più agevole.

La difficoltà nello sviluppo di una procedura di degradazione accelerata (*AST*) consiste però nella sua attendibilità: perché sia effettivamente un valido strumento essa deve essere rappresentativa dei reali meccanismi che avvengono nel normale funzionamento. Una procedura che ottiene una forte degradazione agendo in proporzioni sbagliate su meccanismi non realistici, pur ottenendo lo stesso scadimento prestazionale, non è di alcuna utilità per i fini attesi. A titolo di esempio si riporta il caso della prova [*I%-A*], eseguite con miscele a concentrazione ridotta (cf. par. 3.2.1): nel suo svolgimento si è assistito ad una forte degradazione prestazionale, causata però quasi totalmente dalla parte anodica della cella. Questa, lavorando in condizioni estremamente svantaggiate di alimentazione, si è vista raggiungere presto sovrapotenziali elevati causando la corrosione del relativo elettrodo. Dall'analisi svolta nel corso dell'elaborato si è visto come queste siano condizioni non rappresentative di un regolare comportamento, dove la degradazione permanente è attribuibile solo in parte all'elettrodo anodico e pertanto non consiste in una modalità operativa di interesse per lo studio accelerato della degradazione.

Lo studio svolto nei precedenti capitoli ha permesso di acquisire una visione organica e completa di quanto avvenga, a livello prestazionale, a determinare la degradazione permanente delle *DMFC*. E' sulla base delle conoscenze e degli elementi emersi che si andrà ad analizzare, ed in seguito sviluppare, modalità di conduzione volte ad accelerare la degradazione permanente delle *DMFC*, validandone la rappresentatività. La sistematicità dell'abbinamento tra la configurazione *overall* e quella anodica, unitamente alla consolidata diagnostica, verranno sfruttate per la caratterizzazione delle *AST*.

## 5.2 Cicli di carico

Nei test volti allo studio in sé delle due nature della degradazione, temporanea e permanente, ci si è basati su prove fondamentalmente a corrente imposta e costante pari al valore nominale di  $0.25 \text{ A/cm}^2$  e, talvolta, ridotta a  $0.1 \text{ A/cm}^2$ ;

questo per poter riferire i fenomeni rilevati al minor numero di variabili possibile contemporaneamente, operando in stati fondamentalmente stazionari durante il funzionamento.

La variazione del carico tra diversi livelli è però noto in letteratura scientifica per comportare forti tassi di degradazione delle celle a combustibile. I cicli di carico sono stati principalmente studiati in ambito *PEM* al fine, oltre di accelerare la degradazione, di simulare il funzionamento che le celle a combustibile a idrogeno hanno se affacciate direttamente ad un impiego veicolistico; meno studiati sono, appunto, in ambito *DMFC*. In [25] si riporta di diversi lavori di test effettuati in merito, riportando come un'operazione basata su cambi regolari della potenza richiesta alla cella a combustibile comporti una significativa accelerazione della degradazione non indifferente. Questa porta a perdita di superficie attiva nei catalizzatori, ad assottigliamenti nelle strutture costituenti la *MEA* ed aumenti nelle resistenze di contatto interne. Le cause alla base dell'aumento di degradazione sono da ricondursi principalmente alla continua variazione del potenziale catodico, che passa continuamente da valori ridotti a valori elevati. In questo si trova a variare rispettivamente tra un range, come visto, tipico della riduzione degli ossidi di platino (privandosi del loro effetto benefico sulla dissoluzione) ed uno in cui il catalizzatore tende a dissolvere, non adeguatamente protetto da questi ultimi.

Nell'individuazione e lo sviluppo di una procedura di degradazione accelerata (*AST*) si è perciò partiti dalla verifica degli effetti sulle prestazioni di diverse tipologie di ciclo di carico sulle *DMFC*, indagandone alcune varianti, sia sulle prestazioni della cella completa che su quelle della sola parte anodica.

### 5.2.1 Cicli di carico *overall*

L'indagine sui cicli di carico, presenta molteplici gradi di libertà su cui è possibile agire, risultanti dalla pluralità di parametri di questo test. Il loro studio ha inizio dalla definizione dei parametri caratteristici: il numero di livelli di corrente, la loro intensità, e l'ampiezza del periodo di ciascuno di essi.

Come primo test, si sono indagati cicli di carico su due livelli di corrente, in modo da ricavare informazioni confrontabili con prove di degradazione già disponibili. A tal fine, sono state adottate la consueta intensità di corrente nominale ( $0.25 \text{ A/cm}^2$ ) e, come valore ridotto, quella utilizzata nello studio di alcuni fenomeni della degradazione temporanea ( $0.1 \text{ A/cm}^2$ ). L'altro parametro, riguardante la frequenza dei cicli, è stato scelto in modo arbitrario: come primo tentativo di ciclo di carico, si è fatta operare la cella per 30s [*LC30s*] su ciascun livello di corrente, per poi provare l'effetto di un importante incremento a 300s [*LC300s*]. Per limitare la degradazione temporanea, si è applicata la consueta procedura di *refresh* standard per cella in configurazione *overall* (consistente in 1 minuto di *refresh IRD*, ogni 20 minuti di cicli di carico).

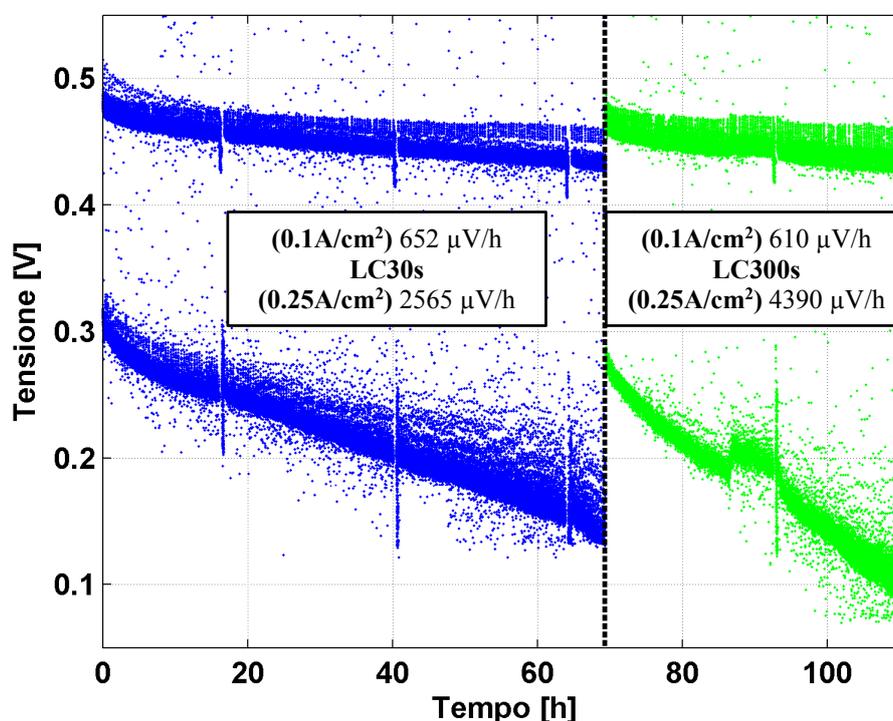


Figura 5.1 – Test [LC30s] e [LC300s]

L'evoluzione della tensione nel tempo mostrata in Figura 5.1, evidenzia una più marcata degradazione nel secondo test [LC300s]: la fase a bassa densità di corrente sembra avere circa lo stesso tasso di degradazione in ambedue le prove (rispettivamente di 652.2  $\mu V/h$  nel primo test e 609.8  $\mu V/h$  nel secondo), mentre quella a 0.25  $A/cm^2$ , presenta una degradazione di 4390.2  $\mu V/h$  nel test condotto con cicli da 300s, maggiore rispetto ai 2565.2  $\mu V/h$  ottenuti nell'altra.

Ciò può essere ricondotto a quanto mostrato al paragrafo 3.2.2, in cui si era evidenziato che operare la cella a basse densità di corrente con flussi di aria caratteristici delle condizioni nominali, comporta un forte accumulo di effetti temporanei dovuti alla deidratazione della membrana. In particolare, nel periodo in cui la cella è operata a densità di corrente nominale (0.25  $A/cm^2$ ) potrebbe sussistere un notevole effetto di deidratazione della membrana, conseguente alle condizioni operative del periodo precedente, in cui l'effetto congiunto di ridotta produzione di acqua, dovuto alla bassa densità di corrente, e di eccessiva portata di aria, deumidificano la membrana.

Informazioni importanti sono ricavate dall'analisi delle curve di polarizzazione (Figura 5.2) e degli spettri di impedenza (Figura 5.3): il primo test presenta una degradazione permanente sulle prestazioni globali di 202.9  $\mu V/h$ , con un contributo del 15.2% (30.8  $\mu V/h$ ) dovuto alla membrana, mentre il secondo

mostra una degradazione di 1173.2  $\mu\text{V/h}$  globali, con 156.7  $\mu\text{V/h}$  attribuiti alla membrana (corrispondenti al 13.4% di quella totale).

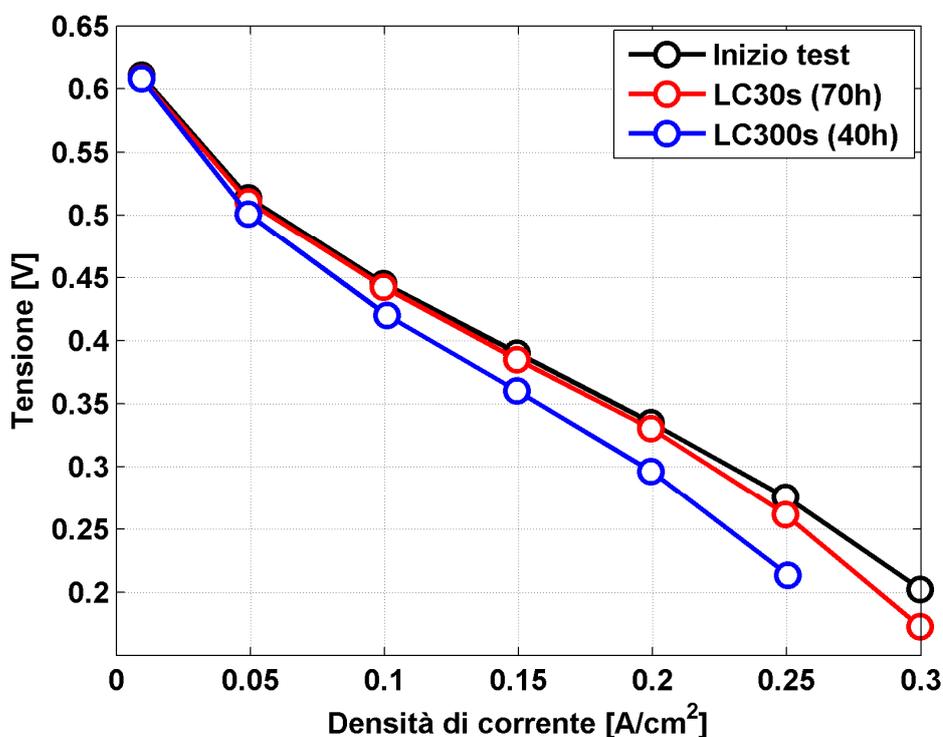


Figura 5.2 - Polarizzazioni nei test [LC30s] e [LC300s]

Il ciclo di carico con frequenza di 300s, pare avere maggiore influenza sulla cella, producendo una degradazione permanente della *MEA* maggiore di circa sei volte rispetto all'altra. Si suppone che questo effetto sia associato principalmente al catodo, in accordo con quanto illustrato nell'analisi sulla degradazione permanente, soprattutto per la variazione di potenziale che penalizza la stabilità del catalizzatore; infatti si ricorda quanto illustrato al paragrafo 3.2.2, in cui veniva evidenziato che la stabilità del platino è garantita a bassi potenziali, mentre ad alti si verifica un sostenuto processo di dissoluzione del catalizzatore. Questi risultati suggeriscono, quindi, che il periodo del ciclo di carico ha un effetto sia sulla degradazione temporanea che su quella permanente delle *DMFC*, agendo principalmente sulla deidratazione della membrana per quanto riguarda la prima, e sull'elettrodo catodico per la seconda.

Per meglio approfondire questo aspetto si è resa necessaria anche un'analisi sull'influenza che i cicli di carico hanno al solo elettrodo anodico.

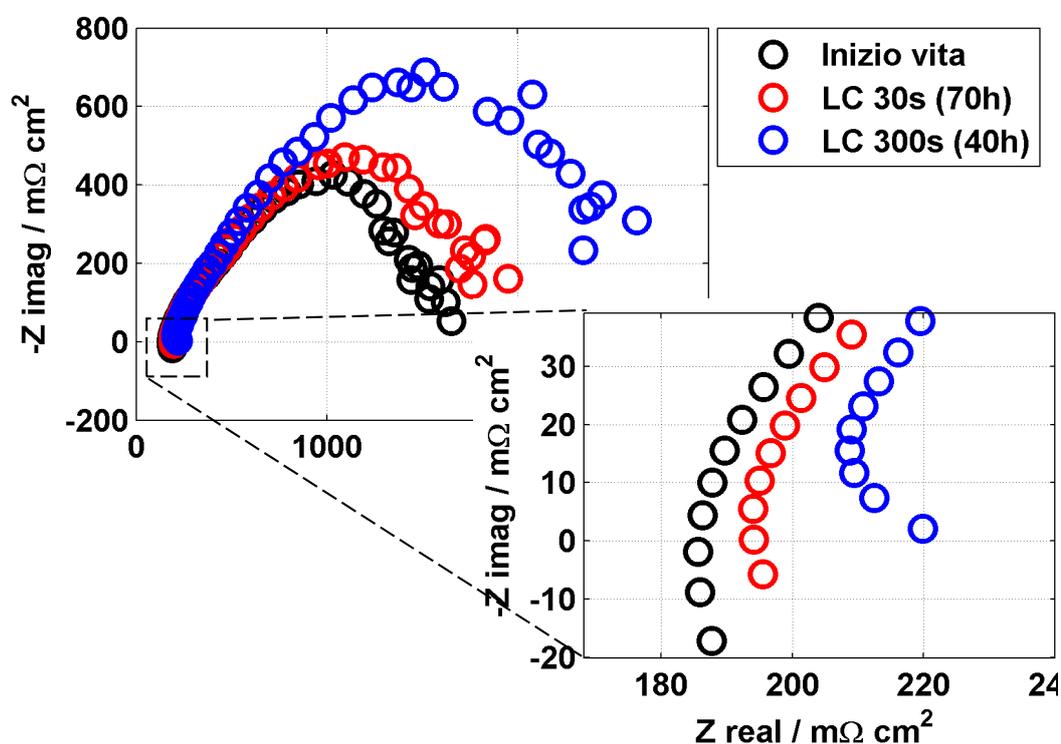


Figura 5.3 - EIS nei test [LC30s] e [LC300s]

### 5.2.2 Cicli di carico anodici

Vista l'effettiva efficacia dei cicli di carico sulle prestazioni di cella completa, si è andati ad indagare l'impatto che il ciclo produce sulla sola parte anodica della cella. Come concluso nello studio della degradazione permanente, infatti, un uso regolare della cella porta a fenomeni di scadimento prestazionale che sono da imputare in grande misura all'elettrodo catodico, sottoposto a potenziali ben più elevati e perciò più soggetto ad alterazioni nella sua struttura catalitica. La diagnosi di un effettivo aumento del tasso di degradazione globale non è sufficiente ad identificare la possibile effettiva validità del test accelerato senza andare a verificarne l'impatto anodico: un effettiva importante degradazione anodica, se rilevata, andrebbe a dimostrare la diversità dei fenomeni sui quali il test si trova ad agire, non consistendo quindi in una valida accelerazione di un test di riferimento.

Come emerso nei capitoli precedenti, infatti, è possibile degradare la parte anodica della cella in modo permanente, se si opera in condizioni tali da portare il potenziale dell'elettrodo a valori molto elevati (>0.85 V), effetto che può

emergere come conseguenza, per esempio, di insufficienti concentrazioni di metanolo che giungono all'elettrodo. Vista l'esistenza di un'elevata inerzia nei fenomeni anodici, variazioni continue della corrente (e perciò del potenziale) potrebbero trovarsi a nuocere anche all'elettrodo anodico.

Analogamente a quanto testato in configurazione *overall*, si sono provati gli effetti di variazione tra due valori consueti di densità di corrente imposta di 0.25 e 0.1 A/cm<sup>2</sup>, indagando l'effetto della frequenza dei cicli su due valori discreti di 30 [LC30s-A] e 300s [LC300s-A]. Anche qui, per limitare la degradazione temporanea, si è applicato il consueto ciclo di *refresh* anodico, consistente in 60 s di *OCV* ogni 20 minuti di operazione. Le prove sono state condotte per 70 ore ciascuna, tempo sufficiente per apprezzarne la degradazione temporanea (durante i quali sono stati ricavati gli spettri di impedenza) e, come di consueto, intervallate da diagnostica per il rilevamento di quella permanente.

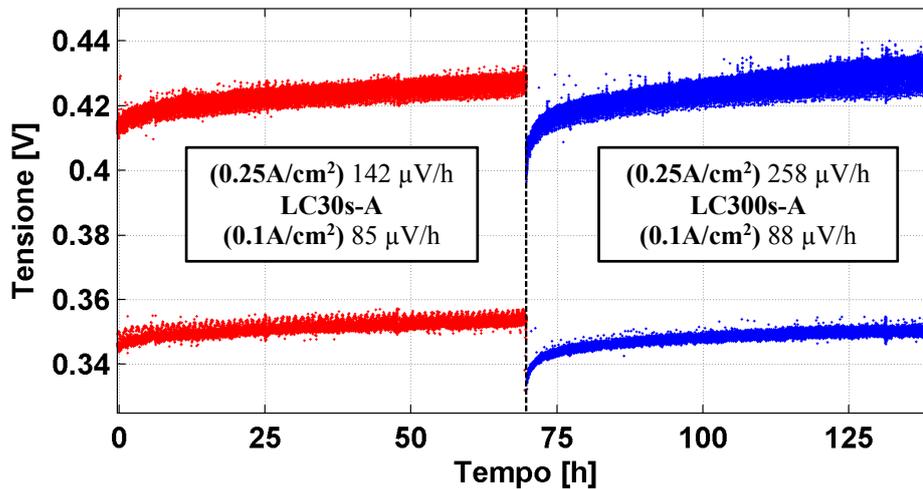


Figura 5.4 – Test anodici [LC30s-A] e [LC300s-A]

Per quello che riguarda la degradazione temporanea cumulata durante la prova, essa si mostra coerente con quanto rilevato nelle prove in configurazione *overall*: è più accentuata nei tratti a densità di corrente maggiore, con un tasso comparabile ad una prova di riferimento per il *load cycle* da 30s, e superiore in quello da 300s.

Con le interruzioni diagnostiche si evidenzia però come, praticamente, la quasi totalità della degradazione sia qui recuperabile attraverso il *full refresh* e non risulti perciò permanente. Si riportano in Figura 5.5 le curve di polarizzazione eseguite a cavallo delle due prove in oggetto, che evidenziano in primo luogo come la parte anodica della cella non sembra interessata da degradazione. A differenza di quanto rilevato in configurazione *overall*, le curve di polarizzazione si mostrano mantenersi praticamente sovrapposte senza mostrare incrementi, rendendo non significativa la quantificazione della degradazione mostrata.

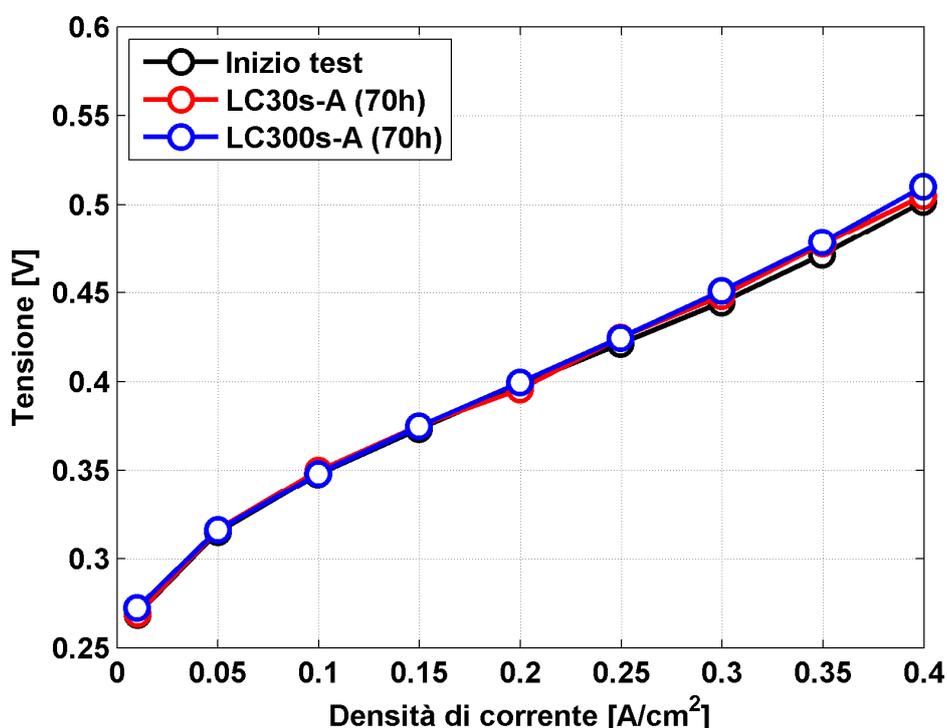


Figura 5.5 - Polarizzazioni anodiche nei test [LC30s-A] e [LC300s-A]

Per meglio approfondire quanto rilevato attraverso le curve di polarizzazione, si riportano le misure di *methanol strip* effettuate tra un test e l'altro in Figura 5.6, con il dettaglio della traslazione del picco. Come si può notare, anche questa misura va a confermare quanto l'attività del catalizzatore anodico non venga effettivamente penalizzata dall'impiego dedicato di questa modalità di funzionamento, non mostrando i picchi alcuna traslazione apprezzabile.

I cicli di carico si mostrano perciò interessanti nel provocare un tasso di degradazione accelerata, ripartita sulle componenti della cella in maniera rappresentativa di un impiego reale, agendo principalmente sull'elettrodo catodico, pur se in modo non completamente noto né sistematico.

Terminata questa analisi dei cicli di carico in ambito *DMFC*, si possono trarre alcune conclusioni in merito. I *load cycle* applicati alle celle a metanolo diretto, dal punto di vista della degradazione permanente, si sono mostrati effettivamente influenti, pur presentando alcuni svantaggi. La degradazione, in generale, è principalmente legata al potenziale cui lavora l'elettrodo catodico; questo è immediatamente noto in ambito *PEM* dal potenziale di cella, a causa dei valori limitati del sovrapotenziale anodico. In ambito *DMFC* quest'ultimo è invece importante, e rende pertanto il potenziale catodico ignoto. Esso è inoltre

dipendente dal tasso istantaneo di *crossover* di metanolo, a sua volta dipendente dal livello di densità di corrente imposta. La variazione del *crossover* possiede tempi caratteristici maggiori di quelli tipici dei fenomeni elettrochimici. Effetti temporanei derivano anche dalla deidratazione della membrana.

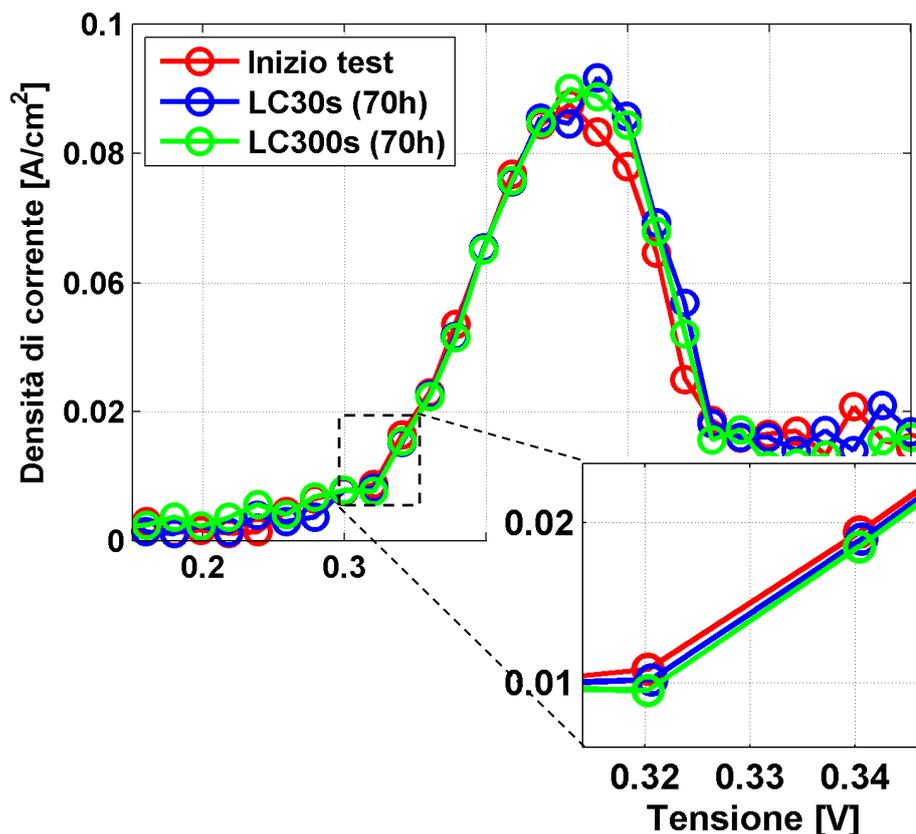


Figura 5.6 - *Methanol strip* nei test anodici [LC30s-A] e [LC300s-A] e dettaglio

Inoltre, la degradazione anodica derivante da un impiego dei *load cycle* nell'apposita configurazione, ha rivelato la sua natura quasi totalmente temporanea. Questo porta a pensare che essi agiscano principalmente penalizzando i fenomeni di scambio di massa bifase attraverso i relativi *GDL* ed elettrodo, visti al paragrafo 3.2.1 essere determinanti la degradazione temporanea anodica. I fenomeni di *mass transport* hanno tempi caratteristici ben più lunghi di quelli elettrochimici, e questo si ripercuote sulla degradazione di una operazione fortemente instazionaria quale quella con i cicli di carico.

I *load cycle*, pertanto, vanno ad agire su una molteplicità di aspetti in proporzione incognita ed il catodo della cella si trova a lavorare ad un potenziale non

immediatamente noto. Risultano di conseguenza in ambito *DMFC* uno strumento poco maneggevole, a differenza di quanto avvenga nelle *PEM*.

### 5.3 Cicli *OCV*

L'impiego dei cicli di carico è pertanto emerso, dall'analisi appena presentata, essere un metodo poco caratterizzante per accelerare i principali meccanismi degradativi che si attivano durante l'impiego delle *DMFC*. Sulla base dello studio svolto durante il presente lavoro si è tentato di sviluppare pertanto una differente tecnica di conduzione che fosse in grado di accelerare la degradazione permanente nel modo più sistematico possibile. Questa intenzione ha portato all'elaborazione dei *cicli OCV*.

E' stato concluso nel corso dell'elaborato come la degradazione permanente sia un fenomeno in gran parte dovuto ad alterazioni nelle proprietà e nella struttura del catalizzatore catodico contenuto nel relativo elettrodo. La degradazione dell'elettrodo catodico, evidenziata dalla perdita della superficie attiva, è nota per essere proporzionale al potenziale cui l'elettrodo si trova a funzionare. A potenziali relativamente elevati ( $> 0.7-0.8$  V), la concentrazione di equilibrio della forma ionica del platino  $Pt^{2+}$  tende a crescere e pertanto la dissoluzione della forma atomica diventa importante. Per accelerare il fenomeno, risulterebbe pertanto necessario operare il catodo a potenziali elevati, tipici delle condizioni di *OCV*.

Come già analizzato però, nello stesso range di tensione, interviene il meccanismo concorrente della formazione di uno strato di ossido superficiale, che si ritiene vada a ricoprire il catalizzatore preservandolo da una eccessiva dissoluzione; questo va di fatto a limitare la degradazione permanente ottenibile con un funzionamento in solo *OCV*, una volta che lo strato di ossido giunge a saturazione. Il meccanismo di ossidazione superficiale e conseguente riduzione del platino si è visto essere fortemente temporaneo e dipendente dal potenziale istantaneo dell'elettrodo. Potenziali molto ridotti, ottenibili con l'interruzione dell'alimentazione di aria catodica, innescano il meccanismo opposto di riduzione degli ossidi, ripristinando la forma atomica del platino e riesponendo in larga misura il catalizzatore ad una possibile dissoluzione.

Per questi motivi si è ritenuto interessante lo svolgimento quale *AST*, di un test di degradazione costituito da un rapido e continuo alternare di tratti in *OCV* e tratti *NO AIR* (di 1 minuto ciascuno). Per quanto sostanzialmente consistenti in una sequenza di cicli di *refresh*, e pertanto idealmente benefici per le prestazioni, si è ipotizzato che l'effetto di una tale operazione possa essere molto dannosa per il catalizzatore catodico. Un tale funzionamento potrebbe permettere la dissoluzione accelerata del catalizzatore nei tratti in *OCV* ad elevato potenziale, riducendo al tempo stesso la concorrente formazione dello strato protettivo di ossido nei

periodi di *NO AIR*, mantenendo quindi mediamente il catalizzatore esposto alla degradazione. Periodicamente, dopo ogni ora dei cicli appena descritti, si è optato per l’inserimento di un tratto di operazione galvanica della durata standard di 20 minuti, estraendo dalla cella la corrente nominale di  $0.25 \text{ A/cm}^2$ . Un singolo ciclo, della durata complessiva di 80 minuti, è riportato in Figura 5.7.

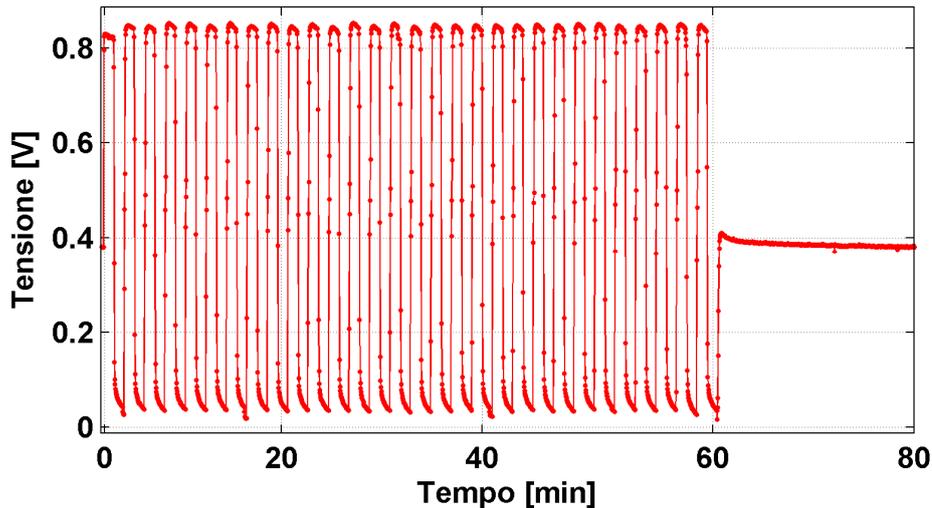


Figura 5.7 - Cella *EUI5* – Ciclo completo di 80 minuti del test [*AST-OCV*]

I periodici 20 minuti di funzionamento galvanico della cella permettono così di effettuare misure di spettroscopie di impedenza, oltre che di constatare l’effettiva degradazione che la cella subisce nei cicli di potenziale precedenti, osservandone direttamente la tensione. Da segnalare, tra i vantaggi di una simile strategia, il probabile mancato accumulo di fenomeni di degradazione temporanei anodici e catodici, consistendo il test in una sequenza, di fatto, di cicli di *refresh* standard. Il tratto di operazione mostrerebbe così direttamente l’effetto della sola degradazione permanente senza necessità di apposite operazioni.

Il catodo inoltre, eccezion fatta per il tratto operativo, si trova sempre a lavorare, a differenza di quanto avvenga nei cicli di carico, a potenziale immediatamente noto. Essendo la cella posta costantemente in circuito aperto, infatti, il potenziale anodico è circa nullo, maggiormente in analogia a quanto avviene nella normale operazione di *load cycle* in celle *PEM*.

La prova è stata effettuata per un totale di 320 ore, intervallate periodicamente da sessioni di diagnostica ogni 100 ore circa. Si riporta nella Figura 5.8 l’andamento della tensione nel tempo dei tratti di operazione che intervallano i cicli *OCV-NO AIR*: da qui si può apprezzare sia il rapido e costante scadimento delle prestazioni fino alla seconda interruzione, sia un comportamento anomalo

nel tratto finale della prova. Il terzo tratto presenta un insolito andamento fortemente irregolare della tensione nel tempo; a cavallo dell'interruzione si verifica un forte recupero della tensione, che torna a valori analoghi del tratto precedente. Questo poi esibisce un'improvvisa caduta a circa 0.25 V, valore che viene in seguito mantenuto senza apprezzabili peggioramenti. Osservando la figura si può notare come a cavallo della prima interruzione diagnostica, dopo le prime 100 ore di utilizzo, nonostante l'arresto operativo ed il relativo *full refresh*, non avvenga nessun tipo di recupero; questo confermerebbe come il test, nel tratto di funzionamento nominale (che è quello che si può apprezzare appunto nei grafici tensione-tempo) tenda a mostrare direttamente la prestazione effettiva, e pertanto affetta da degradazione permanente, svincolata da fenomeni temporanei.

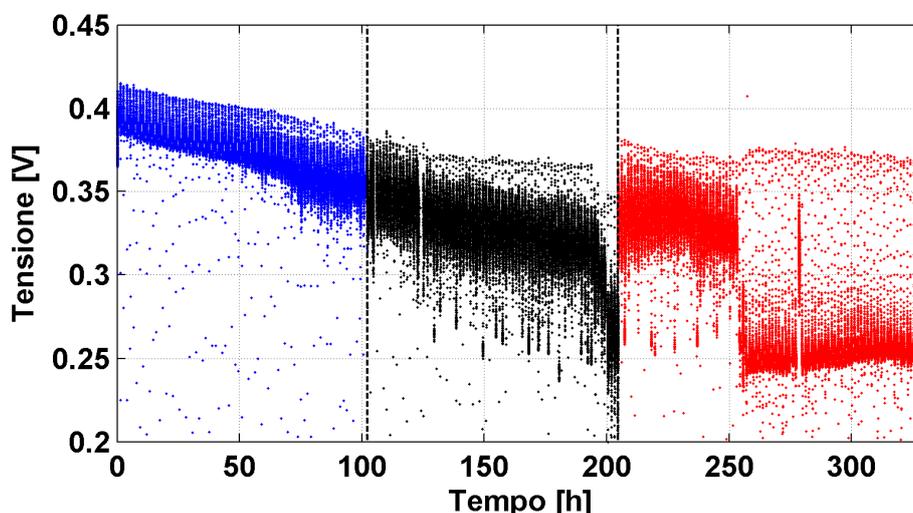


Figura 5.8 - Cella EU15 – Test [AST-OCV]

L'analisi delle curve di polarizzazione *overall* e anodiche, presentate in Figura 5.9, conferma una forte degradazione permanente mostrata dalla prova, di cui una parte limitata dovuta al peggioramento del funzionamento anodico.

Si segnala una particolare difficoltà nell'esecuzione delle misure di polarizzazione, che hanno richiesto diversi tentativi ciascuna prima di essere completate. Nella misurazione si sono presentate instabilità e comportamenti irregolari nel mantenimento di un valore stazionario di tensione per alcuni livelli di densità di corrente. Per taluni gradini della polarizzazione, infatti, il livello di tensione si mostrava migliorare improvvisamente, per poi tornare ai valori di partenza. Tale andamento non è mai emerso durante le campagne sperimentali condotte ed ulteriori studi sono necessari per chiarire se è un risultato casuale dovuto alla cella in sé o se è determinato dalla tipologia del test per ragioni non ancora note. Essendo comunque il primo tentativo di una prova molto particolare

ed intensa, la possibilità di rilevare comportamenti anomali durante l'operazione e la diagnostica era ritenuta prevedibile.

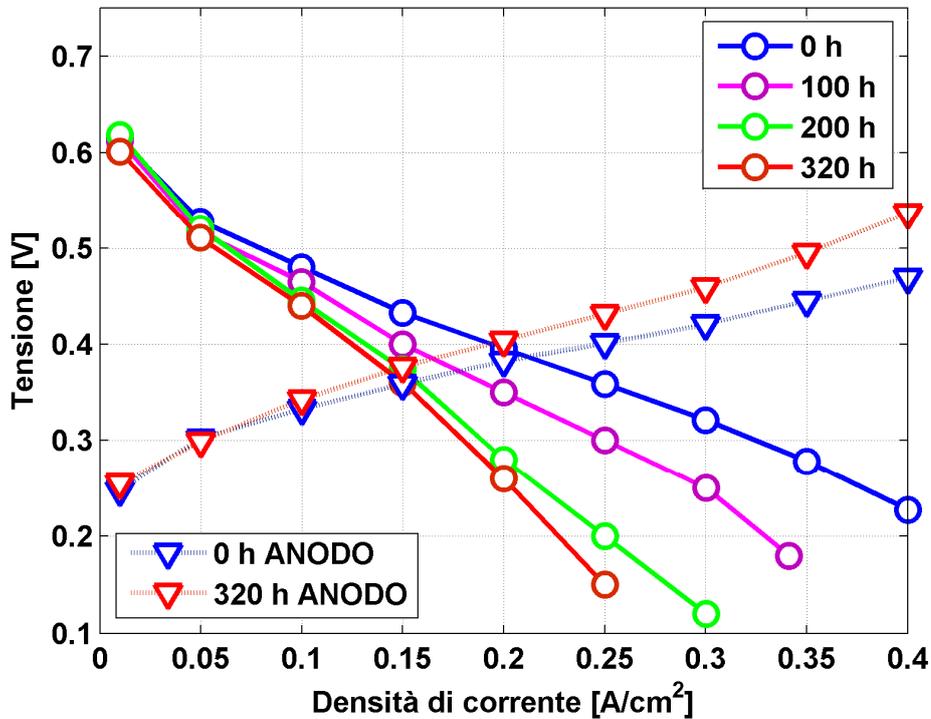


Figura 5.9 – Cella EU15 - Polarizzazioni durante [AST-OCV]

Dall'analisi delle curve emerge un'incostanza nella degradazione, unitamente ad un andamento meno regolare rispetto alla prova di riferimento. L'ultimo tratto di prova mostra un calo nella degradazione permanente coerentemente con quanto mostrato nell'evoluzione temporale della prestazione di Figura 5.8.

Due curve di polarizzazione anodica sono state ricavate ad inizio e fine della prova, per poter valutare quanto importante fosse la quota dell'anodo nella degradazione permanente complessiva della cella. Le polarizzazioni anodiche sono state eseguite solo ai capi della prova in quanto sono operazioni impiantisticamente più impegnative ed onerose in quanto a tempo richiesto, ed anche perché la degradazione anodica avrebbe mostrato contributi estremamente limitati a cavallo delle singole 100 h di prova.

	Tempo [h]	DEG. [ $\mu\text{V/h}$ ]	
		OVERALL	ANODO
Inizio vita	0	-	-
Diagnostica 1	100	640	95
Diagnostica 2	100	900	
Diagnostica 3	120	460	
<b>TOTALE</b>	320	635	95

**Tabella 5.1 - Cella EU15 - Degradazione permanente [AST-OCV]**

Dalla tabella riassuntiva si mostra come effettivamente la prova sia riuscita a provocare un forte scadimento della prestazione, in particolare fino ai due terzi della prova. Della degradazione, aumentata di 6 volte rispetto ad una prova di riferimento [REF60s], non più del 15% si dimostra essere imputabile al funzionamento della parte anodica della cella.

Andando a consultare le diagnostiche di voltammetria ciclica e *methanol stripping* per la diagnosi dei catalizzatori si riscontrano infatti interessanti risultati.

L'integrazione dei picchi ricavati dalle periodiche CV, mostrati in Figura 5.11, evidenzia una forte perdita di superficie attiva dell'elettrodo catodico. Nelle sole 320 ore del test la ECSA catodica arriva a dimezzarsi dal valore di partenza. Il forte scadimento prestazionale pare quindi dovuto in primo luogo ad una forte alterazione nella struttura del catalizzatore catodico, il quale si mostra effettivamente molto danneggiato dalla continua alternanza di cicli OCV/NO-AIR. Nella cella EU14 durante il *Long Time Test di riferimento* [REF60s] la superficie attiva del catalizzatore arriva a dimezzarsi dopo le 945 ore del test complessivo, mostrando come il risultato ottenuto con questo primo prototipo di test accelerato sia molto interessante. Si noti come il recupero prestazionale avvenuto a seguito della seconda interruzione diagnostica, non sia da attribuire ad anomalie relative il catalizzatore catodico, la cui superficie attiva non mostra, realisticamente, recuperi improvvisi.

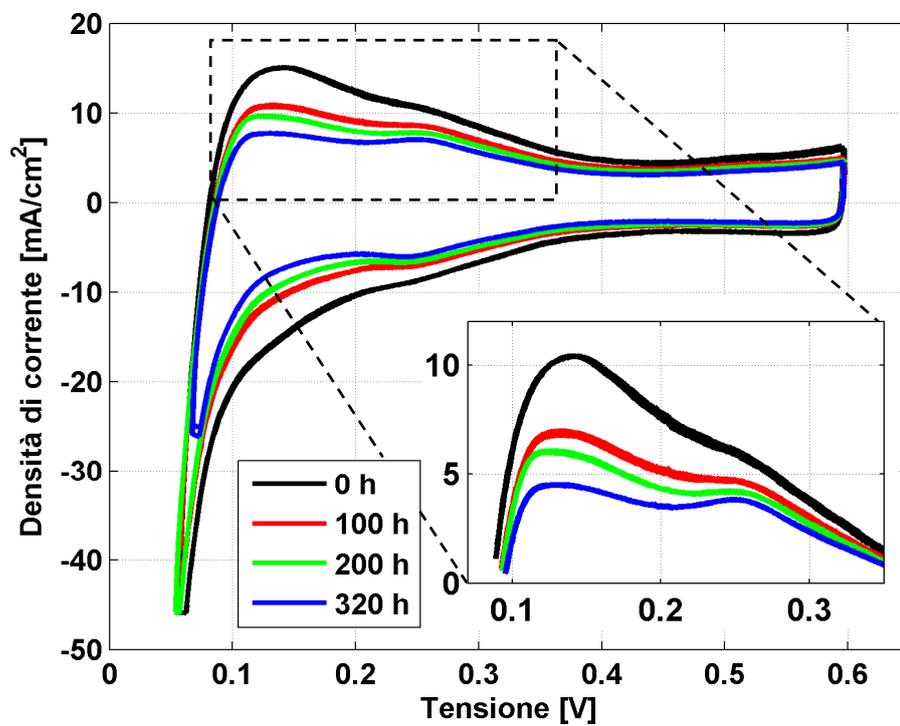


Figura 5.11 - Cella EU15 - CV durante [AST-OCV]

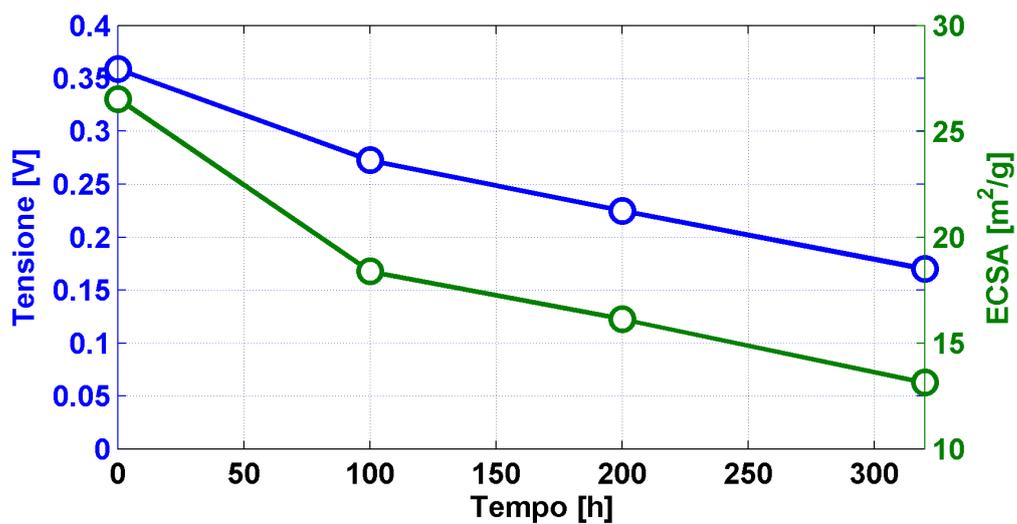


Figura 5.10 - Cella EU15 - Tensione e ECSA nel tempo

Le misure di *methanol stripping*, riportate in Figura 5.12, mostrano un impatto minimo della prova sull'attività catalitica anodica rispetto ai tassi di degradazione complessivi (portando ad uno shift nell'*overpotential* non superiore ad 8 mV). Questo, in accordo con quanto rilevato tramite le curve di polarizzazione, va a non invalidare da questo punto di vista la rappresentatività della *AST*, che non intacca in modo sproporzionato il catalizzatore anodico. Anche questa misura non pare evidenziare anomalie o discontinuità nella degradazione, pur se limitata, del catalizzatore anodico. Si noti come la misura si presenti più fitta e regolare, effetto dovuto all'applicazione della tecnica, come precedentemente esposto, allo svolgimento mediante potenziostato, che garantisce adeguata risoluzione nel diagramma tensione-corrente.

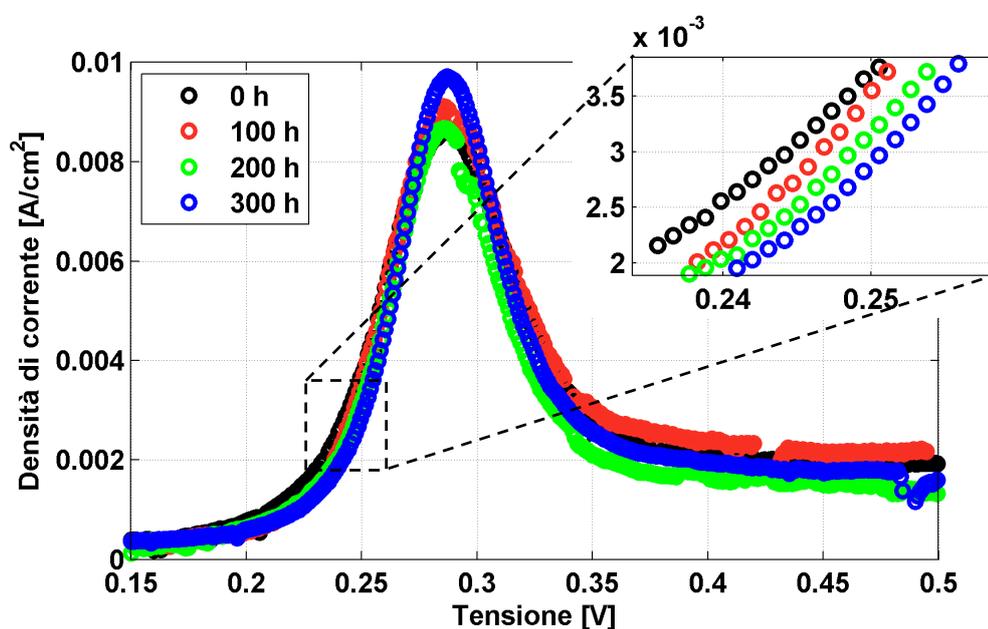


Figura 5.12 – Cella EU15 - *Methanol stripping* durante [AST-OCV]

Concludendo, la prova ha mostrato un comportamento per alcuni aspetti non ancora pienamente compreso, che per una corretta interpretazione richiede ulteriori approfondimenti e ripetizioni della stessa prova o sue varianti. In particolare il parziale recupero prestazionale, intervenuto a cavallo della seconda interruzione è da indagare. In ogni caso quello qui presentato, pur essendo un primo tentativo di sviluppo (sfruttando le conoscenze acquisite durante il presente studio) di un test accelerato, si è mostrato portare già a risultati molto interessanti. La degradazione permanente, la cui maggior parte di origine catodica, è stata

accelerata di circa sei volte rispetto ad un test standard, pur considerando il parziale recupero ottenuto nel terzo settore della prova. La superficie attiva catodica si è effettivamente dimezzata, condizione in genere corrispondente alla dismissione della *MEA*, in circa un terzo del tempo impiegato per raggiungere le stesse condizioni nella cella *EU14*, operata per lunga durata con soli test di riferimento.

Un doveroso sviluppo in termini di verifica e confronto di questo test accelerato o di sue eventuali evoluzioni con test di riferimento, consisterà in apposite analisi *post-mortem* di scansione elettronica degli elettrodi (*SEM*, *scanning electron microscopy* e *TEM*, *transmission electron microscopy*) al fine di caratterizzare le trasformazioni che i relativi materiali e le micro/nanostrutture abbiano subito degradazioni secondo meccanismi analoghi. In particolare è previsto all'interno del progetto europeo *PREMIUM-ACT*, in cui questo lavoro di tesi è inserito, il confronto *ex-situ* tra i materiali della cella *EU14* (sottoposto al test di riferimento riportato nel paragrafo 4.6 ) e quelli della cella *EU15* che ha svolto la *AST* di cicli *OCV* precedentemente descritta, in modo da capire se la prova abbia fornito un'accelerazione rappresentativa della degradazione a livello microscopico.

## Conclusioni

Nell'ambito di questo lavoro sono stati indagati e approfonditi i meccanismi di degradazione temporanea e permanente delle *DMFC*. Questo ha richiesto la messa a punto di apposite tecniche diagnostiche, da affiancare a quelle già disponibili all'inizio del lavoro.

Dopo un'analisi preliminare della letteratura scientifica, si è provveduto ad isolare i meccanismi di degradazione temporanea studiandone le peculiarità e la loro entità. Successivamente si sono indagate strategie di conduzione innovative, volte alla minimizzazione della degradazione temporanea, nell'ottica di riuscire efficacemente ad isolare la degradazione permanente.

Quest'ultimo aspetto è stato approfondito in modo sistematico con l'obiettivo di stimare l'importanza dei contributi che ciascun componente della cella accumula durante il funzionamento. Quanto emerso da queste analisi preliminari è stato poi ulteriormente indagato attraverso una prova di riferimento di lunga durata. Si è proposto, infine, un primo sviluppo di procedura di degradazione accelerata, in grado di aumentare la degradazione della *DMFC* in modo rappresentativo. Come conclusione dell'indagine sperimentale condotta, quindi, è possibile effettuare le considerazioni che seguono.

In relazione alla degradazione temporanea:

- gran parte della degradazione temporanea della *DMFC* pare attribuibile all'elettrodo catodico, probabilmente a causa di fenomeni di ossidazione del platino. Il ciclo di *refresh* è fondamentale per il recupero temporaneo delle prestazioni al catodo: la fase a basso potenziale è atta a ridurre gli ossidi di platino ed a ripristinare l'attività del catalizzatore, mentre il breve periodo di alimentazione di aria sembra asportare l'eventuale eccesso d'acqua presente sull'elettrodo catodico;
- esiste una importante quota della degradazione temporanea di origine anodica (che arriva in talune condizioni a contribuire anche per il 50% a quella complessiva). La sua origine è probabilmente causata da accumuli di  $\text{CO}_2$  nel *GDL* anodico che determinano una riduzione della concentrazione di metanolo e acqua all'elettrodo. Ciò è confermato da una progressiva riduzione del metanolo di *crossover* nel tempo come osservato attraverso la gas-cromatografia dei reflui. Essa può essere recuperata durante il *refresh* tramite l'alimentazione della miscela reagente permettendo di rimuovere la  $\text{CO}_2$  accumulata ed elevare la saturazione di *GDL* ed elettrodo;

Incrementando la durata del *refresh* è stato possibile sviluppare strategie operative innovative per minimizzare la degradazione temporanea durante il

funzionamento; la procedura *refresh* 300s è stata individuata come la più efficace. E' stata inoltre sviluppata la tecnica del *full refresh*, che consente di eliminare della degradazione temporanea al termine dell'operazione, consentendo di identificare la degradazione permanente. La sua applicazione alla procedura di condizionamento di una nuova *MEA*, ha mostrato inoltre una sua attivazione più rapida ed efficace.

Relativamente alla degradazione permanente:

- essa è certamente legata all'alterazione nella struttura e conseguentemente nell'attività del catalizzatore catodico. Significative riduzioni della area attiva del catalizzatore rispetto al valore di inizio vita si riscontrano durante l'esercizio della cella a combustibile, con una diminuzione più marcata ad inizio vita;
- la membrana polimerica mostra, talvolta, una progressiva alterazione nelle sue proprietà fisiche quali permeabilità e resistenza ohmica;
- il degrado del catalizzatore anodico presenta un contributo meno marcato allo scadimento prestazionale della cella a combustibile, probabilmente a causa dei limitati potenziali operativi;

Riguardo lo sviluppo preliminare di tecniche di degradazione accelerata, invece:

- la procedura di degradazione accelerata (*AST*) preliminare, che è stata sviluppata, ha mostrato un incremento sensibile della degradazione permanente. Questa, principalmente di origine catodica, è stata accelerata di circa sei volte rispetto ad un test standard, dimezzando la superficie attiva dell'elettrodo catodico in circa un terzo del tempo impiegato in condizioni di riferimento.

In futuro saranno necessari ulteriori studi appositamente dedicati sia per verificare alcune incoerenze emerse tra test effettuati in condizioni operative fortemente diverse, sia per offrire una corretta interpretazione della degradazione durante le *AST*. Si dovranno inoltre eseguire ulteriori verifiche e confronti tra la *AST* sviluppata con il test di riferimento, in apposite analisi *post-mortem* al fine di verificare che i materiali e le micro/nanostrutture abbiano subito una degradazione secondo meccanismi analoghi.

Si rende noto per completezza che dallo studio sviluppato nel presente lavoro sono già nate due pubblicazioni scientifiche, al momento della stesura in fase di revisione presso riviste internazionali.

# Appendice

## A1 Componenti dell'impianto e strumenti di misura

Descritta nel dettaglio la struttura interna componente una singola cella a combustibile, si procede con la spiegazione dei diversi componenti costituenti gli impianti precedentemente descritti, presentandone specifiche tecniche e funzione.

### A1.1 Gas cromatografo

Il Gas Cromatografo  $\mu GC R3000$  (*SRA Instruments*) impiegato in laboratorio è stato alimentato con elio ed azoto prelevati da apposite bombole, richiesti a 5.6 bar e con purezza minima del 99.9995%, a fare da gas di trasporto (o *carrier*) per i campioni di gas da misurare. Dotato di 3 differenti colonne capillari (2 *mol-sieve* e 1 *plotU*) per la misurazione, installa sensori di tipo *TCD*, ovvero *Thermal Conductivity Detector*, che identificano, dopo la separazione, le specie costituenti il sample tramite il confronto della conduttività termica tra il gas campione ed il *carrier* puro. La resistenza elettrica del filamento sensore, mantenuto a temperatura nota, viene influenzata dalla conducibilità termica dei gas che lo circondano e quindi dalla loro composizione. Il gas campione e il *carrier* vengono infatti lasciati fluire su due rami del sensore, collegati a formare un ponte di Wheatstone; quando essi sono di diversa natura, tenderanno ad asportare calore dal filamento in misura differente in base alla differenti conduttività termiche, sbilanciando il ponte e producendo quindi una variazione nella resistenza che viene amplificata e tradotta in segnale.

### A1.2 Potenzio stato/Galvanostato

Numerose misure diagnostiche, tra cui *EIS*, *CV*, *methanol stripping*, *LSV* vengono ottenute per mezzo del potenziostato/galvanostato modulare *Metrohm AUTOLAB PGSTAT30*. La larghezza di banda di frequenze di oltre 1 MHz lo rende, in combinazione con il modulo *FRA2* (*frequency response analyzer*), molto indicato ad eseguire spettroscopie di impedenza.

La combinazione *PGSTAT30/FRA2* è in grado di misurare impedenze in modalità potenziostatica e galvanostatica nel range 1 mOhm-100 GOhm e capacitance da 0.1 pF fino a 5000 F.

Modalità:	Lettura tensione
Range di impiego:	$\pm 10$ V

Risoluzione:	300 $\mu$ V
Incertezza:	$\pm 0.2\% \pm 2$ mV
Modalità:	Tensione imposta
Range di impiego:	$\pm 10$ V
Risoluzione:	150 $\mu$ V
Incertezza:	$\pm 0.2\% \pm 2$ mV
Modalità:	Lettura corrente
Range di impiego:	$\pm 1.2$ A
Risoluzione:	0.0003%
Incertezza:	$\pm 0.2\%$
Modalità:	Corrente imposta
Range di impiego:	$\pm 1.2$ A
Risoluzione:	0.03%
Incertezza:	$\pm 0.2\%$
<b>Frequency response analyzer</b>	
Range di frequenze:	10 $\mu$ Hz - 1 MHz
Incertezza frequenza:	$\pm 0.003\%$

### A1.3 Pompe peristaltiche

L'alimentazione anodica a ciascun sistema è garantita tramite l'impiego di pompe peristaltiche, in grado di fornire con estrema precisione portate di fluido anche molto ridotte.

La pompa, della stessa tipologia impiegata spesso in campo medico, basa il proprio funzionamento sulla deformazione di un piccolo tubo di alimentazione, che viene schiacciato da una testina rotante. L'avanzamento, ottenuto dalla rotazione della testina, della zona compressa, genera la depressione interna al tubo atta a richiamare la corrente desiderata di acqua e metanolo, prelevati da un apposito serbatoio. La portata di fluido desiderata viene quindi controllata regolando direttamente la velocità di rotazione della testina.

Di seguito si riportano specifiche tecniche e curve della taratura effettuata all'inizio dell'attività sperimentale:

#### **Pompa Stazione Overall**

Modello:	<i>Watson - Marlow 323S</i>
Massima velocità:	400 rpm
Incertezza:	0.5% sulla misura

Modello testina: *Watson - Marlow 304MC*  
 Massima velocità testina: 110 rpm  
 Intervallo di portate: 0.33 ÷ 43 g/min

$$\dot{m}_{MIX} = 0.1075 \cdot rpm - 0.0084 \quad (A.1)$$

#### **Pompa Stazione Anodica**

Modello: *Watson - Marlow 323Du*  
 Massima velocità: 220 rpm  
 Incertezza: 0.5% sulla misura  
 Modello testina: *Watson - Marlow 501RL*  
 Massima velocità testina: 220 rpm  
 Intervallo di portate: 0.33 ÷ 27 g/min

$$\dot{m}_{MIX} = 0.1293 \cdot rpm - 0.0167 \quad (A.2)$$

### **A1.4 Flussimetri**

I flussimetri sono installati con lo scopo di poter controllare e misurare le portate di reagenti gassosi in alimentazione agli impianti. Essi agiscono tramite l'attuazione di una valvola presente al proprio interno, in modo da permettere il passaggio di una portata pari al valore imposto desiderato. Per mezzo dell'interfaccia di controllo, a mezzo software è possibile imporre la percentuale di portata che si vuole far fluire rispetto al fondo scala dello strumento.

#### **Flussimetro Stazione Overall**

Modello: *Brooks 5850s*  
 Intervallo portate: 0 ÷ 2 Nl/min  
 Incertezza: 0.2% F.S. - 0.7% sulla lettura  
 Fluido di lavoro: *Aria*  
 Tensione di alimentazione: 15 ÷ 28 V DC  
 Tensione di output: 0 ÷ 5 V DC

#### **Flussimetro Stazione Anodica**

Modello: *Brooks 5850s*  
 Intervallo portate: 0 ÷ 50 Nml/min  
 Incertezza: 0.2% F.S. - 0.7% sulla lettura  
 Fluido di lavoro: *Idrogeno*  
 Tensione di alimentazione: 15 ÷ 28 V DC  
 Tensione di output: 0 ÷ 5 V DC

### A1.5 Carico elettronico/Alimentatore

In configurazione *overall*, come accennato, e durante i condizionamenti di inizio vita della cella, si è utilizzato un carico elettronico in grado di dissipare la potenza elettrica prodotta dalla cella a combustibile, mantenendo costante corrente o tensione, variando opportunamente i valori delle resistenze elettriche presenti al proprio interno. Per le prove analizzate in questo lavoro, si è imposta la corrente ottenendo in risposta la tensione della *DMFC*.

Modello: *TDI RBL488 50-150-800*

Modalità: Lettura tensione  
Range di impiego: 0 ÷ 10 V (Lowscale)  
Risoluzione: 0.001 V  
Incertezza sulla lettura:  $\pm 0.5\% \pm 0.0005$  V

Modalità: Lettura corrente  
Range di impiego: 10 ÷ 20 V (Medscale)  
Risoluzione: 0.001 A  
Incertezza sulla lettura:  $\pm 0.25\% \pm 0.0005$  A

Modalità: Lettura potenza  
Risoluzione: 1 W  
Incertezza sulla lettura:  $\pm 0.5\%$

Nella stazione anodica si è utilizzato invece un alimentatore per imporre un valore di corrente alla cella a combustibile e leggere in risposta la tensione ai capi degli elettrodi, fornendo globalmente potenza alla cella.

Modello: *Chroma DC Power supply 62012P-80-60*

Modalità: Lettura tensione  
Range di impiego: 0 ÷ 80 V  
Incertezza sulla lettura: 0.05% + 0.05% F.S.

Modalità: Lettura corrente  
Range di impiego: 0 ÷ 60 V  
Incertezza sulla lettura: 0.1% + 0.1% F.S.

### A1.6 Milliohmometro

Questo strumento permette di misurare la resistenza ohmica della membrana. Esso invia un segnale in corrente alternata con una frequenza di 1 kHz alla cella a combustibile e riceve in risposta un valore che corrisponde all'impedenza della membrana.

Modello: *Tsuruga 3566*  
 Incertezza:  $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$

### A1.7 Trasduttori di pressione

La stazione overall presenta due trasduttori di pressione in ingresso e uscita del lato catodico, che rilevano la pressione assoluta del flusso d'aria.

#### Ingresso catodo

Modello: *GE Druck PMP 1400*  
 Fondoscala: 4 bar  
 Tensione di alimentazione:  $9 \div 30 \text{ V DC}$   
 Tensione di output:  $0 \div 5 \text{ V DC}$   
 Non linearità e isteresi:  $\pm 0.004\% \text{ F.S.}$

#### Uscita catodo

Modello: *GE Druck PMP 4070*  
 Fondoscala: 3 bar  
 Tensione di alimentazione:  $9 \div 32 \text{ V DC}$   
 Tensione di output:  $0 \div 5 \text{ V DC}$   
 Non linearità e isteresi:  $\pm 0.004\% \text{ F.S.}$

### A1.8 Termocoppie

La stazione *overall* impiega tre termocoppie per monitorare le temperature dei componenti. Due sono posizionate nelle piastre per avere un doppio riscontro sulla temperatura effettiva della cella, mentre la terza è alloggiata nel condensatore.

La struttura di cella della configurazione anodica prevede invece l'installazione di una sola termocoppia, a rilevare il valore di temperatura della piastra lato anodo.

Modello: Tipo K  
 Materiali: Chromel, Alumel

Limiti di temperatura: -270 ÷ 1370 °C  
Intervallo di taratura: 40 ÷ 90 °C

### A1.9 Controllori di temperatura

Hanno il compito di portare la temperatura operativa dello strumento a cui sono collegati al valore desiderato. Ognuno di essi è collegato a sua volta ad una termocoppia che misura la temperatura del componente da controllare e ad una resistenza che è capace di variarla. La configurazione *overall* ne possiede uno per il sensore di umidità.

La termocoppia misura la temperatura e la invia al controllore di temperatura che la confronta col valore preimpostato. Lo strumento, quindi, varia la corrente inviata alla resistenza al fine di ridurre al minimo la differenza tra queste due grandezze e di mantenere stabile la temperatura del componente. La corrente inviata alle resistenze viene fatta passare attraverso degli opportuni interruttori a relè che impediscono il passaggio di correnti troppo forti all'interno dei controllori.

Modello: *ASCON LineaM3 Serie δ2*  
Tensione di alimentazione: 220 V AC  
Input: Termocoppia di tipo K  
Output: Potenza elettrica  
Regolatore: *PID*  
Risoluzione: 1 °F  
Modello relè: *Carlo Gavazzi RS1A23D40*  
Intervallo di tensioni: 230 V - 3/32 V

### A1.10 Sensore di umidità

Questo strumento è in grado di effettuare una misura della temperatura e dell'umidità relativa del flusso di aria in cui è immerso. È costituito da una sonda collegata ad una centralina che è in grado di elaborare il segnale ricevuto. La sonda è costituita da un cappuccio poroso in acciaio che racchiude al proprio interno un piccolo sensore capacitivo e una termocoppia. Il sensore varia la propria capacità a seguito di variazioni del livello di umidificazione del suo dielettrico, per cui è possibile risalire alla pressione parziale del vapore nel flusso di aria. La termocoppia misura invece la temperatura permettendo di risalire alla corrispondente pressione di saturazione dell'acqua.

Misuratore: *Vaisala HMT333*  
Modello sonda: *Humicap HMT333*

Tensione di alimentazione:	10 ÷ 35 V DC
Tensione di output:	2 ÷ 10 V DC
Intervallo di temperature:	0 ÷ 120 °C
Intervallo di misura:	0 ÷ 100% RH
Incertezza sulla temperatura:	± 0.1 °C a 22.13 °C
Incertezza sull'umidità:	± 0.6% RH da 0 a 4% RH ± 1.0% RH da 40 a 97% RH

### A1.11 Sensore di biossido di carbonio

È installato solamente nella configurazione *overall* ed è in grado di misurare la concentrazione di biossido di carbonio all'uscita del lato catodico.

Lo strumento funziona per mezzo di una sorgente infrarossa che illumina la zona di rilevamento dei gas, nella quale le particelle di CO<sub>2</sub> assorbono la radiazione alla loro lunghezza d'onda caratteristica. Un sensore, posto a valle di un filtro anti-interferenza, ha la capacità di correlare le variazioni della radiazione alla concentrazione effettiva di biossido di carbonio nella zona in esame.

Modello:	<i>Vaisala MI70 con sonda GMP222</i>
Fondoscala:	0 ÷ 30000 ppm
Incertezza della sonda:	± 20 ppm ± 2% sulla lettura
Incertezza del rilevatore:	± 0.2% sul fondo scala

### A1.12 Saturatore

Lo scopo del saturatore è di umidificare l'aria comburente in ingresso al catodo. L'umidificazione del flusso proveniente dal flussimetro avviene facendo gorgogliare l'aria nell'acqua presente all'interno del componente.

La temperatura del saturatore è monitorata mediante una termocoppia collegata ad un controllore di temperatura mentre una resistenza elettrica fornisce l'energia per riscaldare il dispositivo.

### A1.13 Tubi e collegamenti

Il passaggio dei flussi di reagenti è garantito da tubi in *Teflon*<sup>®</sup> *PFA*, dal diametro esterno di 1/8 di pollice, che forniscono ottime prestazioni in quanto realizzate con materiale termoplastico flessibile, chimicamente inerte e che non presenta problemi di corrosione nel tempo. Per le connessioni fra i vari tubi o con altri componenti si sono adottati raccordi in acciaio *inox 316* o in ottone prodotti da *Swagelok*<sup>®</sup>.

## A2 Tecniche di diagnostica non impiegate

Il forte sforzo effettuato in termini di sviluppo ed individuazione di tecniche diagnostiche utili alla più completa caratterizzazione possibile dei fenomeni, ha portato ad individuare e testare più metodologie di quelle poi effettivamente impiegate in maniera sistematica. Per completezza si presentano nel seguito le misure diagnostiche sviluppate e testate che non hanno però portato a risultati interessanti e che sono state di conseguenza abbandonate.

### A2.1 Spettroscopia di impedenza in *OCV*

La spettroscopia di impedenza, discussa nel paragrafo 2.4.2 , nonostante sia una misura molto affidabile e completa, è stata integrata con altre due misure di spettro operate in maniera differente.

Le cause che hanno condotto a ciò sono differenti. Per quanto riguarda la prima tipologia di spettro introdotto, nasce dalla necessità di avere una misura precisa dell'intercetta iniziale, eliminando effetti interni della cella stessa, o esterni, apportati da altri strumenti, come nel caso della *EIS* in configurazione anodica. In questo caso, infatti, la misurazione dei punti ad altissime frequenze risulta fortemente disturbata, fenomeno sintomatico della presenza dell'alimentatore, che interferisce con il segnale elettrico sinusoidale. Per sopperire a questa mancanza, quindi, si è proposta la prima tipologia di spettroscopia di impedenza in *OCV*: viene eseguito lo spettro senza imporre una corrente alla cella. In questa configurazione gli elettrodi sono alimentati come consueto con una miscela metanolo-acqua all'anodo e aria al catodo (in configurazione anodica si alimenta idrogeno al catodo posto a *DHE*), con le stesse portate che si adottano nel normale funzionamento. Essendo di interesse per la sola resistenza ohmica, si campionano trenta frequenze, suddividendo con scala logaritmica l'intervallo che va da 10 kHz a 0.3 kHz. La misura della resistenza che ne deriva è molto più precisa in quanto non è affetta da disturbi inerenti il trasporto di massa ed il trasferimento di carica [38], ed in configurazione anodica è apprezzabile l'intersezione con l'asse delle ascisse.

L'altra tipologia di spettro introdotto, sempre operato in *OCV*, è quello in azoto-idrogeno. A differenza della precedente, questa misura origina dalla volontà di ottenere una misura precisa dello stato dell'elettrodo anodico, eliminando eventuali effetti di disturbo dovuti al *power supply*. Operativamente questa misura si esegue alimentando gli elettrodi in modo differente dalla *EIS* precedente e da quella in operando; all'elettrodo catodico si fanno fluire 0.6 Nl/min di azoto saturato a 80°C, per non deidratare l'elettrodo stesso, mentre l'anodo è alimentato con una portata di 3.5 Nml/min di idrogeno. Come gli altri spettri, si divide un intervallo di frequenze, da 10 kHz a 0.1 Hz, in 40 punti con step logaritmici.

Quando la cella è alimentata con N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, il trasporto di cariche all'anodo è trascurabile, mentre al catodo si osserva una resistenza al trasporto di carica praticamente infinito. Inoltre il contributo della resistenza al flusso degli elettroni, nell'impedenza dell'elettrodo anodico, è trascurabile, se confrontata con quella del trasporto di ioni. Ciò è una conseguenza della maggiore conduttività elettronica del carbonio [38]. In conclusione dalla misura dello spettro così eseguita si va ad isolare con precisione il contributo del *linear branch*, sintomatico dell'idratazione e del buono stato dell'elettrodo anodico.

## A2.2 LSV a metanolo

La *linear sweep voltammetry*, diffusamente descritta nel paragrafo 2.5.3 è stata studiata ed impiegata anche nel caso di misura in metanolo; essa era ritenuta interessante per evidenziare variazioni nella cinetica della reazione anodica, andando di fatto a raffigurare dettagliatamente il tratto della curva di polarizzazione a bassissime correnti specifiche, con una misurazione instazionaria. In questo modo si riteneva possibile ottenere indicazioni circa lo stato di salute dell'elettrodo anodico, in aggiunta a quanto già desumibile dal *Methanol Stripping*. Alimentando il lato anodico della cella con 3.9 g/min di miscela di metanolo, il potenziale viene imposto tramite un *power supply* con velocità crescente di 1 mV/s da 70 a 500 mV, rappresentandone la corrispondente corrente. Se ne ottiene come detto una curva rappresentativa del primo tratto instazionario della polarizzazione anodica, che evidenzia la zona dominata dalla cinetica di ossidazione del combustibile. Come accennato, la misura può fornire anche eventuali variazioni nel *crossover* di metanolo attraverso la membrana, ma al fine di avere una panoramica completa sarebbe necessario arrivare a valori di potenziale superiori a 0.8 V nella scansione [41]. Per non rischiare in una diagnostica eccessivamente invasiva (per approfondire un fenomeno già rilevabile con misure alternative), ed essendo di interesse l'approfondimento dell'attività dell'elettrodo anodico, si è scelto di non spingersi così vicino all'attivazione di fenomeni di *carbon corrosion*.

La misura in ogni caso non ha mostrato la sensibilità necessaria ad evidenziare scadimenti prestazionali nella cinetica della reazione anodica, ed è stata quindi abbandonata in favore della diffusamente descritta tecnica di *methanol stripping*.

### A3 Metodologie numeriche

Si approfondiscono qui con un maggior livello di dettaglio le metodologie numeriche impiegate nel testo per la rielaborazione delle rilevazioni effettuate.

#### A3.1 Interpolazione dei dati mediante retta di regressione

Innanzitutto, per avvalersi del metodo statistico della regressione lineare nello studio delle prove di degradazione nelle celle a combustibile, dato che un gran numero di test adottano la tecnica del *refresh* e quindi durante il normale funzionamento sono discontinui, con ciclicità di venti minuti, è necessario individuare queste discontinuità, ed eliminarne i corrispondenti valori di tensione. Successivamente si procede all'eliminazione degli *outliers*, che vengono individuati dalle funzioni percentile e interquartile di *Matlab*<sup>®</sup>, affinché questi valori anomali, dati da misure non corrette, non vadano a inficiare l'analisi dei dati.

Lo step successivo consiste nel suddividere la prova in intervalli temporali sufficientemente ampi da non essere influenzati da fluttuazioni temporanee, ma che consentono comunque una buona precisione nei calcoli, si sceglie di operare su archi temporali di dieci ore. Per ciascuna tranche temporale, si considerano vettori contenenti i valori di tensione compresi tra due *refresh* successivi. Dato che generalmente la lunghezza temporale dei vettori è di venti minuti, si elimina il primo minuto, perché spesso è affetto da un certo disturbo sulla tensione dovuto al passaggio dal *refresh* alla condizione operativa, e si effettua la media della tensione su ogni minuto, per i rimanenti diciannove. Il risultato finale è costituito da un vettore con diciannove punti rappresentativi della tensione del breve periodo di operazione della cella.

A questo punto, si costruisce la retta di regressione, relativa a tutti i primi punti degli intervalli compresi nella prima tranche da analizzare, la cui forma è riportata nelle eq. A.3.

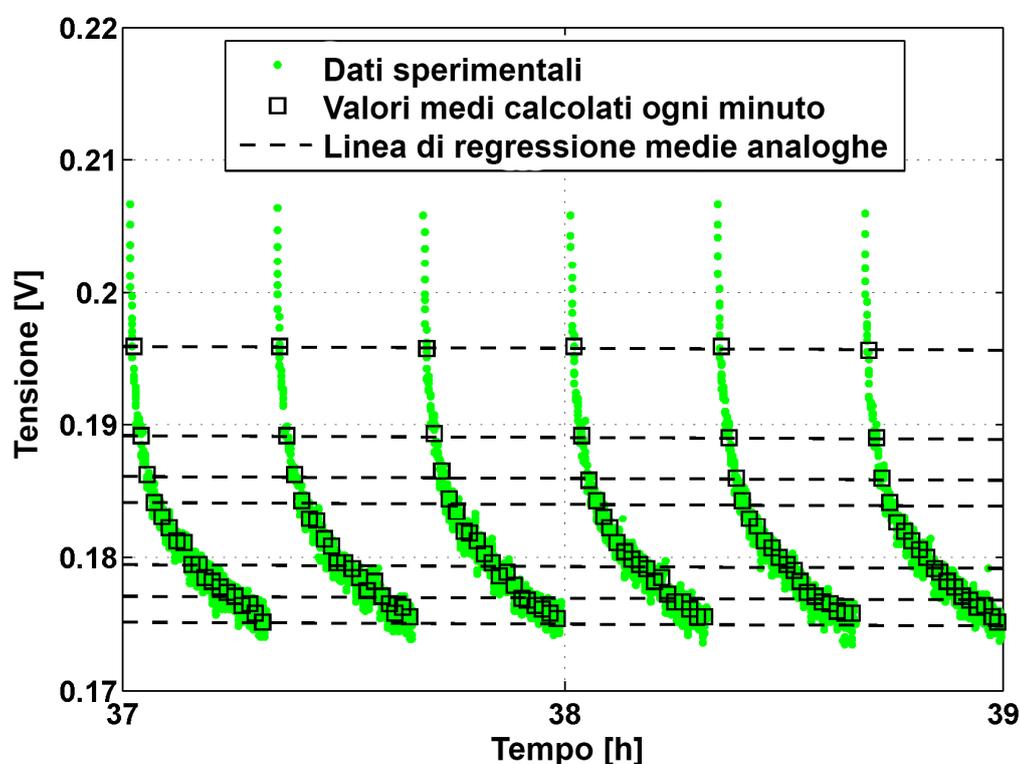
$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x \quad (\text{A.3})$$

in cui i coefficienti  $\beta_0$  e  $\beta_1$ , rispettivamente l'intercetta e il coefficiente angolare, sono i parametri che devono essere stimati. Dei due di quello di interesse è appunto  $\beta_1$ , molto utile per caratterizzare quantitativamente la degradazione.

Procedimento analogo si effettua per le altre serie di punti, così da ottenere un insieme di rette di regressione confrontabili tra loro. Tramite l'analisi della varianza (*ANOVA*) si confrontano i coefficienti angolari  $\beta_1$ ; nel caso in cui assumono lo stesso valore, le rette possono essere considerate uguali e si calcola la mediana dei  $\beta_1$  come valore di riferimento per quel determinato numero di ore.

La stessa analisi della varianza si attua tra tutti i coefficienti angolari delle rette rappresentanti tutti gli intervalli di dieci ore in esame, così da avere una conferma della bontà dell'approssimazione. Quando almeno cinque intervalli da dieci ore ciascuno ha lo stesso coefficiente, anche se gli intervalli non sono consecutivi, si ha la conferma che la degradazione è costante per cinquanta ore, quindi nel caso in cui il test *ANOVA* dia risultato positivo, si costruisce la retta di regressione totale della prova. Il  $\beta_1$  così calcolato sarà il valore di degradazione in [ $\mu\text{V/h}$ ], obiettivo finale dell'analisi.

Per quanto riguarda la particolare tipologia di test dei *load cycle* si procede analogamente a quanto mostrato sopra, ma preventivamente devono essere separati i dati relativi ai due livelli di tensione.



### A3.2 Modello interpolante biesponenziale

Come il metodo sviluppato per la regressione lineare nell' Appendice. A3.1 si avvaleva di una rielaborazione dei dati acquisiti nelle prove sperimentali, così anche questo modello interpolante necessita di un'analoga rielaborazione. Infatti si individuano i *refresh*, se presenti, eliminandone i valori di tensioni associati. Successivamente, per qualsiasi test, si procede mediando i valori di tensione su

ogni minuto, dopo aver preventivamente eliminato gli *outliers* con le solite funzioni di *Matlab*<sup>®</sup>. Da ultimo, per mezzo di una funzione di fitting di *Matlab*<sup>®</sup>, si calcolano i quattro parametri di fitting.

### A3 Bilanci di massa per carbonio ed acqua

La misura della CO<sub>2</sub> rilevata dal sensore di biossido di carbonio è fondamentale per ricavare la quantità di metanolo di *crossover*, non potendo effettuare una misura diretta del fenomeno. Si effettua un bilancio di conservazione del carbonio come riportato in [54]. Per semplicità di trattazione si distinguono due bilanci distinti per anodo e catodo e ci si riferirà al metanolo con l'acronimo CH<sub>3</sub>OH.

Il bilancio molare anodico per il carbonio ha come unico contributo in ingresso la frazione di metanolo alimentata con la miscela. I contributi in uscita dall'anodo sono costituiti dal metanolo non reagito e dal biossido di carbonio prodotto dalla semireazione anodica. Il contributo consumato è dovuto semplicemente alla frazione di metanolo che ha subito l'ossidazione. Infine vi sono i contributi in uscita causati dal passaggio verso il catodo per diffusione di metanolo e biossido di carbonio e per elettro-osmosi di metanolo. Il bilancio anodico complessivo è riportato nell'eq. (A.1).

$$\begin{aligned} \dot{N}_{MeOH,L}^{in} = & \dot{N}_{MeOH,L}^{out} + \dot{N}_{MeOH,G}^{out} + \dot{N}_{CO_2,L}^{out} + \dot{N}_{CO_2,G}^{out} + \dot{N}_{MeOH,OX} \\ & + \dot{N}_{MeOH,DIFF} + \dot{N}_{CO_2,DIFF} + \dot{N}_{MeOH,EO} \end{aligned} \quad (A.1)$$

Il bilancio molare catodico ha come contributo in ingresso soltanto il biossido di carbonio presente nell'aria in ingresso. I contributi in uscita sono dovuti al metanolo trasportato dall'anodo non reagito e alla CO<sub>2</sub> prodotta al catodo. Inoltre vi sono i contributi in ingresso proveniente dall'anodo che sono i flussi di biossido di carbonio e metanolo passati per diffusione e il flusso di metanolo trasportato per *drag* con i protoni. Il bilancio catodico complessivo è riportato nell'eq. (A.2).

$$\dot{N}_{CO_2,G}^{in} + \dot{N}_{MeOH,DIFF} + \dot{N}_{CO_2,DIFF} + \dot{N}_{MeOH,EO} = \dot{N}_{CO_2,G}^{out} + \dot{N}_{MeOH,G}^{out} \quad (A.2)$$

Il flusso molare di metanolo in ingresso all'anodo  $\dot{N}_{MeOH,L}^{in}$  è ricavabile in quanto è nota la quantità di miscela inviata dalla pompa e la molarità di quest'ultima.

La frazione gassosa di metanolo in uscita  $\dot{N}_{MeOH,G}^{out}$  è trascurabile considerata la temperatura in uscita dalla cella a combustibile, solitamente nell'intorno dei 60-70 °C [52].

La frazione di biossido di carbonio disciolta nella miscela non reagita in uscita dall'anodo  $\dot{N}_{CO_2,L}^{out}$  è considerata trascurabile perché, mediante la legge di Henry, è stata calcolata essere inferiore allo 0.5% in massa.

Il flusso molare di biossido di carbonio gassoso in uscita dall'anodo  $\dot{N}_{CO_2,G}^{out}$  è ricavabile dalla semireazione anodica. Come si nota dall'eq. (A.1), per ogni mole di metanolo si formano sei moli di elettroni; per cui è possibile determinare il flusso molare teorico prodotto mediante la stechiometria della reazione e l'intensità di corrente prodotta come mostra l'eq. (A.3)

$$\dot{N}_{CO_2,TEORICO} = \frac{i}{6 \cdot F} \quad (A.3)$$

Dove 6 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione e F è la costante di Faraday pari a 96500 A·s/mol.

Attraverso opportune misure sperimentali [52], è stato verificato che la CO<sub>2</sub> teoricamente prodotta è pari a quello misurato all'uscita dalla *DMFC*, al netto dell'incertezza di misura. Di conseguenza, si può assumere trascurabile il flusso diffusivo di biossido di carbonio  $\dot{N}_{CO_2,DIFF}$  attraverso la membrana. Per lo stesso ragionamento, il flusso molare di metanolo  $\dot{N}_{MeOH,OX}$  consumato durante la reazione sarà il medesimo del flusso molare di biossido di carbonio prodotto.

Per il bilancio catodico, si conosce il flusso molare di biossido di carbonio in ingresso  $\dot{N}_{CO_2,G}^{in}$  dato che è noto il flusso di aria entrante e si è misurata una concentrazione di CO<sub>2</sub> nella stessa pari a 400 ppm.

Per le medesime considerazioni riportate in precedenza, il flusso diffusivo di biossido di carbonio  $\dot{N}_{CO_2,DIFF}$  e il flusso di metanolo  $\dot{N}_{MeOH,G}^{out}$  permeato dall'anodo e uscito dal catodo non reagito sono trascurabili.

Il sensore di biossido di carbonio misura in continuo la frazione di CO<sub>2</sub> in uscita dal catodo, quindi conoscendo il flusso di aria in uscita è possibile ricavare il flusso molare di biossido di carbonio gassoso in uscita  $\dot{N}_{CO_2,G}^{out}$ .

Il *crossover* di metanolo è costituito dalla somma di due contributi,  $\dot{N}_{MeOH,DIFF}$  dovuto al flusso di metanolo permeato per diffusione e  $\dot{N}_{MeOH,EO}$  dovuto al metanolo trasportato attraverso la membrana per elettro-osmosi. Per le semplificazioni introdotte in questa trattazione e con riferimento all'eq. (A.2), esso può essere calcolato come differenza tra il flusso di biossido di carbonio nel reflu catodo e il valore del flusso di biossido di carbonio in ingresso, come riportato nell'eq. (A.4). Tale considerazione è valida nell'ipotesi di completa ossidazione del metanolo di *crossover*.

$$\dot{N}_{MeOH,CX} = \dot{N}_{MeOH,DIFF} + \dot{N}_{MeOH,EO} = \dot{N}_{CO_2,G}^{out} - \dot{N}_{CO_2,G}^{in} \quad (A.4)$$

L'ultimo contributo rimasto è il flusso molare di metanolo in fase liquida in uscita col refluo anodico  $\dot{N}_{MeOH,L}^{out}$ . Esso si ricava dall'eq. (A.5) che deriva dall'eq. (A.1), dove è l'unica incognita rimasta non ancora calcolata.

$$\dot{N}_{MeOH,L}^{out} = \dot{N}_{MeOH,L}^{out} - \dot{N}_{CO_2,g}^{out} - \dot{N}_{MeOH,CX} \quad (A.5)$$

Per analogia con il bilancio del carbonio, si sfrutta un bilancio di conservazione della massa all'interno della *DMFC* riferito all'acqua [53] per valutare il flusso d'acqua in uscita dal catodo. Anche in questo caso si differenziano due bilanci distinti per anodo e catodo.

Il bilancio molare anodico per l'acqua ha come contributo in ingresso il flusso di acqua contenuto nella miscela. I contributi in uscita sono dovuti all'acqua che non ha reagito nella semireazione anodica. Il contributo consumato è dovuto semplicemente alla frazione di acqua che ha reagito con il metanolo. Infine, ci sono i contributi dovuti al trasporto di acqua attraverso la membrana per diffusione e per elettro-osmosi a seguito del trasporto di protoni e il contributo dell'acqua che si trasferisce all'anodo per il gradiente di pressione. Il bilancio anodico complessivo è riportato nell'eq. (A.6).

$$\dot{N}_{H_2O,L}^{in} = \dot{N}_{H_2O,L}^{out} + \dot{N}_{H_2O,G}^{out} + \dot{N}_{H_2O,CONS} + \dot{N}_{H_2O,MEM} \quad (A.6)$$

dove la risultante del flusso molare di acqua attraverso la membrana  $\dot{N}_{H_2O,MEM}$  è definito dall'eq. (A.7).

$$\dot{N}_{H_2O,MEM} = \dot{N}_{H_2O,DIFF} + \dot{N}_{H_2O,EO} - \dot{N}_{H_2O,CONV} \quad (A.7)$$

Il bilancio molare di acqua al catodo ha come contributo in ingresso l'acqua presente nell'aria comburente. All'uscita, l'unico contributo è costituito dall'acqua gassosa presente nel refluo catodico. I contributi prodotti sono dovuti sia all'acqua prodotta dalla riduzione dell'ossigeno sia dall'acqua prodotta dall'ossidazione del metanolo di *crossover* permeato attraverso la membrana. Per simmetria con l'anodo, i contributi trasportati saranno dovuti alla diffusione, all'elettro-osmosi e alla convezione per gradiente di pressione. Il bilancio catodico complessivo è riportato nell'eq. (A.8).

$$\dot{N}_{H_2O,G}^{in} = \dot{N}_{H_2O,G}^{out} - \dot{N}_{H_2O,PROD} - \dot{N}_{H_2O,CX} - \dot{N}_{H_2O,MEM} \quad (A.8)$$

Il flusso molare di acqua in ingresso all'anodo  $\dot{N}_{H_2O,L}^{in}$  è ricavabile in quanto si conosce la quantità di acqua nella miscela e il flusso inviato dalla pompa peristaltica.

La frazione di vapore in uscita  $\dot{N}_{H_2O,G}^{out}$  risulta essere inferiore all'1.5% in massa, valore trascurabile se confrontato con l'incertezza di misura [52].

Il flusso molare di acqua  $\dot{N}_{H_2O,CONS}$  che reagisce con il metanolo è dipendente dalla stechiometria della semireazione anodica riportata nell'eq. (A.1) e dalla corrente imposta seconda l'eq. (A.9).

$$\dot{N}_{H_2O,CONS} = \frac{i}{6 \cdot F} \quad (A.9)$$

Dove 6 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione e F è la costante di Faraday pari a 96500 A·s/mol.

Il flusso molare di acqua in ingresso al catodo  $\dot{N}_{H_2O,G}^{in}$  è dipendente dall'umidificazione dell'aria che attraversa il saturatore. Noto il flusso d'aria  $\dot{N}_{ARIA}^{in}$  e la pressione in ingresso al catodo  $P_{CAT}^{in}$ , è possibile ricavare tramite le tabelle dell'acqua la pressione di saturazione alla temperatura ambiente e calcolare la quantità di acqua che entra allo stato gassoso come mostra l'eq. (A.10).

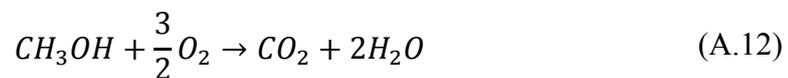
$$\dot{N}_{H_2O,G}^{in} = \dot{N}_{ARIA}^{in} \frac{P_{SAT}(T_{AMB})/P_{CAT}^{in}}{1 - P_{SAT}(T_{AMB})/P_{CAT}^{in}} \quad (A.10)$$

Il flusso molare di acqua  $\dot{N}_{H_2O,PROD}$  prodotta dalla riduzione dell'ossigeno è dipendente dalla stechiometria della reazione e dalla corrente erogata secondo l'eq. (A.11).

$$\dot{N}_{H_2O,PROD} = \frac{i}{2 \cdot F} \quad (A.11)$$

Dove 2 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione.

Il flusso molare di acqua  $\dot{N}_{H_2O,CX}$  prodotto dall'ossidazione del metanolo di *crossover* dipende dalla stechiometria della reazione di combustione del metanolo, riportata nell'eq. (A.12).



Per ogni mole di metanolo, si producono due moli di acqua. La quantità di metanolo permeata  $\dot{N}_{MeOH,CX}$  è stata ricavata in precedenza risolvendo il bilancio del carbonio.

Il calcolo del flusso molare di vapor d'acqua in uscita dal catodo  $\dot{N}_{H_2O,G}^{out}$  risulta più complicato in quanto è necessario prima calcolare il flusso molare di aria

secca in uscita. Esso è dato dal flusso in ingresso cui va sottratto l'ossigeno consumato per la semireazione catodica  $\dot{N}_{O_2,CONS}$  e l'ossigeno  $\dot{N}_{O_2,CX}$  per ossidare il metanolo permeato.

Il primo contributo, facendo riferimento all'eq. (A.2), dipende dalla stechiometria e dalla corrente erogata secondo l'eq. (A.13).

$$\dot{N}_{O_2,CONS} = \frac{i}{4 \cdot F} \quad (A.13)$$

Dove 4 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione.

Il secondo contributo si ricava direttamente dall'eq. (A.12) e mostra come sia direttamente proporzionale alle moli di metanolo permeate secondo un fattore 3/2. L'eq. (A.14) permette quindi di calcolare il flusso molare di aria secca in uscita.

$$\dot{N}_{ARIA}^{out} = \dot{N}_{ARIA}^{in} - \dot{N}_{O_2,CONS} - \dot{N}_{O_2,CX} \quad (A.14)$$

La frazione molare di acqua  $x_{H_2O}^{out}$  si ottiene dalla misura di umidità relativa UR fornita dal sensore e dalla pressione in uscita dal catodo  $P_{TOT}$  secondo l'eq. (A.15).

$$x_{H_2O}^{out} = \frac{P_{H_2O}}{P_{TOT}} = \frac{UR/100 \cdot P_{H_2O}^{SAT}(T_{SU})}{P_{TOT}} \quad (A.15)$$

Dove  $T_{SU}$  è la temperatura misurata dal sensore di umidità. È così possibile ricavare l'effettivo flusso molare d'acqua in uscita dal catodo, vedi eq. (A.16).

$$\dot{N}_{H_2O,G}^{out} = \dot{N}_{ARIA}^{out} \frac{x_{H_2O}^{out}}{1 - x_{H_2O}^{out}} \quad (A.16)$$

Nel bilancio dell'eq. (A.8) l'unica incognita è la risultante dei flussi d'acqua che avvengono nella membrana, che può così essere calcolato esplicitato nel bilancio, come mostrato dall'eq. (A.17).

$$\dot{N}_{H_2O,MEM} = \dot{N}_{H_2O,G}^{out} - \dot{N}_{H_2O,G}^{in} - \dot{N}_{H_2O,PROD} - \dot{N}_{H_2O,CX} \quad (A.17)$$

## A4 Prove di degradazione eseguite

Di seguito, per consentire una più completa comprensione del testo e delle prove effettuate, si elencano i test di degradazione citati nel testo, esplicitando per ciascuno (indicato dal nome di riferimento utilizzato nell'elaborato) le caratteristiche operative e lo scopo di indagine.

### A4.1 Test overall

#### [CONT1M] - Continua 1M

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M  
 Catodo: 0.336 NI/min di aria saturata a T ambiente  
 Refresh: nessuno  
 Corrente specifica: 0.25 A/cm<sup>2</sup>  
 Durata: 70 h  
 Scopo di indagine: Estremizzazione della degradazione temporanea, dovuta all'assenza di strategie di recupero.

#### [CONT2M] - Continua 2M

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 2M  
 Catodo: 0.336 NI/min di aria saturata a T ambiente  
 Refresh: nessuno  
 Corrente specifica: 0.25 A/cm<sup>2</sup>  
 Durata: 70 h  
 Scopo di indagine: Estremizzazione della degradazione temporanea, dovuta all'assenza di strategie di recupero, in condizioni di elevata concentrazione di combustibile (e pertanto di attendibili aumenti di *crossover*).

#### [REF60s] - Refresh IRD 60s di riferimento

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M  
 Catodo: 0.336 NI/min di aria saturata a T ambiente  
 Refresh: 30s OCV+30s NO AIR ogni 20 min di operazione  
 Corrente specifica: 0.25 A/cm<sup>2</sup>  
 Durata: 170 h  
 Scopo di indagine: Studio e caratterizzazione dell'operazione con *refresh* standard suggerito dal produttore, da usare come riferimento.

#### [REF300s] - Refresh 300s - innovative strategy

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M

Catodo: 0.336 NI/min di aria saturata a T ambiente  
Refresh: 30s *OCV*+270s *NOAIR* ogni 20 min di operazione  
Corrente specifica: 0.25 A/cm<sup>2</sup>  
Durata: 190 h  
Scopo di indagine: Sviluppo di una procedura innovativa di conduzione in grado di minimizzare l'accumulo progressivo di degradazione temporanea, con l'aumento della durata del ciclo di *refresh*

**[OCV60s]**

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M  
Catodo: 0.336 NI/min di aria saturata a T ambiente  
Refresh: 60 s *OCV* ogni 20 minuti di operazione  
Corrente specifica: 0.25 A/cm<sup>2</sup>  
Durata: 70 h  
Scopo di indagine: Eliminazione del tratto di *NO AIR* nel *refresh* standard, per studiare l'influenza sulla degradazione della formazione dei PtO/PtOH

**[REF60sAIR]**

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M  
Catodo: 0.336 NI/min di aria saturata a T ambiente, portati poi 0.118 NI/min  
Refresh: 30s *OCV*+30s *NO AIR* ogni 20 min di operazione  
Corrente specifica: 0.1 A/cm<sup>2</sup>  
Durata: 140 h (50h @ 0.336 NI/min + 90h @ 0.118 NI/min)  
Scopo di indagine: Studio della deidratazione attraverso flussaggio di aria in eccesso al catodo e preparazione delle condizioni operative per cicli di carico

**[LR1M] - Long Refresh 1M**

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M  
Catodo: 0.336 NI/min di aria saturata a T ambiente  
Refresh: 30s *OCV* + 30s *NOAIR* ogni 20 minuti di operazione  
30 s *OCV* + 1170 s ogni 5 *refresh* cicli standard  
Corrente specifica: 0.25 A/cm<sup>2</sup>  
Durata: 170 h  
Scopo di indagine: Sviluppo di una procedura innovativa di conduzione in grado di minimizzare l'accumulo progressivo di degradazione temporanea, con l'impiego di *refresh* di durata maggiorata con doppia periodicità

**[LR2M] - Long Refresh 2M**

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M/2M  
 Catodo: 0.336 NI/min di aria saturata a T ambiente  
 Refresh: 30s *OCV* + 30s *NOAIR* ogni 20 minuti di operazione  
 30 s *OCV* + 1170 s ogni 5 *refresh* cicli standard CON  
 ALIMENTAZIONE 2M  
 Corrente specifica: 0.25 A/cm<sup>2</sup>  
 Durata: 130 h  
 Scopo di indagine: Sviluppo di una procedura innovativa di conduzione in grado di minimizzare l'accumulo progressivo di degradazione temporanea, con l'impiego di *refresh* di durata maggiorata (con doppia periodicità) e alimentazione con concentrazione aumentata nel solo periodo di *refresh* (per favorire il recupero anodico)

**[LC30s] - Load cycle 30s**

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M  
 Catodo: 0.336 NI/min di aria saturata a T ambiente  
 Refresh: 30 s *OCV* + 30 s *NO AIR* ogni 20 minuti di operazione  
 Corrente specifica: 30 s @ 0.25 A/cm<sup>2</sup> + 30 s @ 0.1 A/cm<sup>2</sup>  
 Durata: 70 h  
 Scopo di indagine: Studio di cicli di carico come *AST* e dell'influenza della frequenza elevata dei cicli sulla degradazione

**[LC300s] - Load cycle 300s**

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M  
 Catodo: 0.336 NI/min di aria saturata a T ambiente  
 Refresh: 30 s *OCV* + 30 s *NO AIR* ogni 20 minuti di operazione  
 Corrente specifica: 300 s @ 0.25 A/cm<sup>2</sup> + 300 s @ 0.1 A/cm<sup>2</sup>  
 Durata: 40 h  
 Scopo di indagine: Studio di cicli di carico come *AST* e dell'influenza della frequenza bassa dei cicli sulla degradazione

**[AST-OCV] - Cicli OCV/NO AIR - Accelerated Stress Test**

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M  
 Catodo: 0.336 NI/min di aria saturata a T ambiente  
 Refresh: Nessuno  
 Corrente specifica: 20 minuti @ 0.25 A/cm<sup>2</sup> + 60 minuti cicli *OCV/NO AIR*  
 Durata: 320 h  
 Scopo di indagine: Sviluppo preliminare di procedure di degradazione accelerata

## A4.2 Test anodici

### [REF60s-A] - Refresh 60s di riferimento

Anodo:	3.9 g/min CH <sub>3</sub> OH 1M
Catodo:	3.5 Nml/min di H <sub>2</sub>
Refresh:	60 s di <i>OCV</i> ogni 20 minuti di operazione
Corrente specifica:	0.25 A/cm <sup>2</sup>
Durata:	150 h
Scopo di indagine:	Studio e caratterizzazione dell'operazione con procedura equivalente per l'anodo del <i>refresh</i> standard suggerito dal produttore, da usare come riferimento.

### [REF300s-A]

Anodo:	3.9 g/min CH <sub>3</sub> OH 1M
Catodo:	3.5 Nml/min di H <sub>2</sub>
Refresh:	300 s di <i>OCV</i> ogni 20 minuti di operazione
Corrente specifica:	0.25 A/cm <sup>2</sup>
Durata:	140 h
Scopo di indagine:	Studio del contributo anodico della procedura innovativa di conduzione in grado di minimizzare l'accumulo progressivo di degradazione temporanea, con l'aumento della durata del ciclo di <i>refresh</i> equivalente all'anodo

### [REF2M60s-A]

Anodo:	3.9 g/min CH <sub>3</sub> OH 2M
Catodo:	3.5 Nml/min di H <sub>2</sub>
Refresh:	60 s di <i>OCV</i> ogni 20 minuti di operazione
Corrente specifica:	0.25 A/cm <sup>2</sup>
Durata:	170 h
Scopo di indagine:	Studio e caratterizzazione dell'operazione con procedura equivalente per l'anodo del <i>refresh</i> standard suggerito dal produttore, per studiare l'effetto di concentrazione del combustibile maggiorata sull'anodo.

### [CONT1M-A]

Anodo:	3.9 g/min CH <sub>3</sub> OH 1M
Catodo:	3.5 Nml/min di H <sub>2</sub>
Refresh:	nessuno
Corrente specifica:	0.25 A/cm <sup>2</sup>
Durata:	70 h

Scopo di indagine: Estremizzazione della degradazione temporanea, dovuta all'assenza di strategie di recupero, in condizioni di elevata concentrazione di combustibile (e pertanto di attendibili aumenti di *crossover*).

**[CONT2M-A]**

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 2M  
 Catodo: 3.5 Nml/min di H<sub>2</sub>  
 Refresh: nessuno  
 Corrente specifica: 0.25 A/cm<sup>2</sup>  
 Durata: 70 h  
 Scopo di indagine: Estremizzazione della degradazione temporanea anodica, dovuta all'assenza di strategie di recupero, in condizioni di elevata concentrazione di combustibile (e quindi vantaggiose per il funzionamento anodico).

**[1%-A] - Concentrazione 1%**

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1%  
 Catodo: 3.5 Nml/min di H<sub>2</sub>  
 Refresh: 60 s di *OCV* ogni 20 minuti di operazione  
 Corrente specifica: 0.1 A/cm<sup>2</sup>  
 Durata: 70 h  
 Scopo di indagine: Evidenziare effetti di degradazione temporanea anodica, penalizzandone l'operazione e accentuando l'effetto della generazione di CO<sub>2</sub> in proporzione alla limitata disponibilità di combustibile

**[LCLTT] - Load cycle Long Term Test**

Anodica: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M  
 Catodica: 3.5 Nml/min di H<sub>2</sub>  
 Refresh: 60 s *OCV* ogni 20 minuti di operazione  
 Corrente specifica: 300/30/6 s @ 0.25 A/cm<sup>2</sup> + 300/30/6 s @ 0.1 A/cm<sup>2</sup>  
 Durata: 320 h  
 Scopo di indagine: Degradare apprezzabilmente la cella in configurazione anodica al fine di testare la validità della diagnostica sviluppata

**[LCTR] - Load cycle Triangular Test**

Anodica: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M  
 Catodica: 3.5 Nml/min di H<sub>2</sub>

Refresh: 60 s *OCV* ogni 20 minuti di operazione  
Corrente specifica: 300 s @ 0.25 A/cm<sup>2</sup> → 300 s @ 0.1 A/cm<sup>2</sup>, con passaggio lineare da un livello all'altro  
Durata: 70 h  
Scopo di indagine: Studiare l'eventuale influenza, oltre della frequenza del ciclo di carico, del tipo di scalino nel cambio di livello. Il passaggio da un livello all'altro, da scalino discreto, qui viene ottenuto attraversando linearmente tutti i valori intermedi. La prova non ha mostrato influenze interessanti di questo aspetto.

**[LC30s-A] - Load cycle 30s Anodico**

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M  
Catodo: 3.5 Nml/min di H<sub>2</sub>  
Refresh: 60 s *OCV* ogni 20 minuti di operazione  
Corrente specifica: 30 s @ 0.25 A/cm<sup>2</sup> + 30 s @ 0.1 A/cm<sup>2</sup>  
Durata: 70 h  
Scopo di indagine: Studio di cicli di carico come *AST* e dell'influenza della frequenza elevata dei cicli sulla degradazione

**[LC300s-A] - Load cycle 300s Anodico**

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M  
Catodo: 3.5 Nml/min di H<sub>2</sub>  
Refresh: 60 s *OCV* ogni 20 minuti di operazione  
Corrente specifica: 300 s @ 0.25 A/cm<sup>2</sup> + 300 s @ 0.1 A/cm<sup>2</sup>  
Durata: 70 h  
Scopo di indagine: Studio di cicli di carico come *AST* e dell'influenza della frequenza bassa dei cicli sulla degradazione

**[LR1M-A] - Long Refresh 1M anodico**

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M  
Catodo: 3.5 Nml/min di H<sub>2</sub>  
Refresh: 60s *OCV* ogni 20 minuti di operazione  
1200s *OCV* ogni 5 *refresh* cicli standard  
Corrente specifica: 0.25 A/cm<sup>2</sup>  
Durata: 170 h  
Scopo di indagine: Verifica dell'effetto anodico del *long refresh*

**[LR2M-A] - Long Refresh 2M anodico**

Anodo: 3.9 g/min CH<sub>3</sub>OH 1M  
Catodo: 3.5 Nml/min di H<sub>2</sub>  
Refresh: 60s *OCV* ogni 20 minuti di operazione

1200s *OCV* ogni 5 *refresh* cicli standard CON  
ALIMENTAZIONE 2M  
Corrente specifica: 0.25 A/cm<sup>2</sup>  
Durata: 130 h  
Scopo di indagine: Verifica dell'effetto anodico del *long refresh* 2M

## **Elenco degli acronimi**

Si elencano di seguito gli acronimi impiegati nel presente lavoro:

**AST** - *Accelerated stress test*

**CV** - *Cyclic Voltammetry*

**DMFC** - *Direct methanol fuel cell*

**ECSA** - *Electrochemical Surface Area*

**EIS** - *Electrochemical Impedance Spectroscopy*

**GDL** - *Gas Diffusion Layer*

**LC** - *Load Cycle*

**LSV** - *Linear Sweep Voltammetry*

**MEA** - *Membrane Electrode Assembly*

**MPL** - *Micro Porous Layer*

**OCV** - *Open Circuit Voltage*

**PEM** - *Proton exchange membrane*

**PEMFC** - *Proton exchange membrane fuel cell*

**PREMIUM ACT** - *Predictive Modelling for Innovative Unit Management and Accelerated Testing Procedures of PEFC*

## Bibliografia

- [1] Hoogers, **Fuel Cell Technology Handbook**, CRC Press, (2003)
- [2] EG&G Technical Services, **Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)**, November (2004)
- [3] T.S. Zhao, C. Xu, R. Chen, W.W. Yang, **Mass transport phenomena in direct methanol fuel cells**, Progress in energy and Combustion Science (2009), 35, 275-292.
- [4] A. Casalegno, R. Marchesi., **DMFC performance and methanol cross-over: experimental analysis and model validation**, Journal of Power Sources (2008), 185, 318-330.
- [5] A. Casalegno, F. Bresciani, G. Groppi, R. Marchesi, **Flooding of the diffusion layer in a polymer electrolyte fuel cell: Experimental and modelling analysis**, Journal of Power Sources 196 (2011), 10632-10639
- [6] M. Zago, A. Casalegno, R. Marchesi, **Effects of flooding on DMFC performance: 1D+1D model development and experimental validation**, European Fuel Cell Conference (2011)
- [7] H.C. Cha, C.Y. Chen, J.Y. Shiu, **Investigation on the durability of direct methanol fuel cells**, Journal of Power Sources (2009), 192, 451.
- [8] Q. Liao, X. Zhu, X. Zheng, Y. Ding, **Visualization study on the dynamics of CO<sub>2</sub> bubbles in anode channels and performance of a DMFC**, Journal of Power Sources 171 (2007) 644-651
- [9] C. Eickes, P. Piela, J. Davey, P. Zelenay, **Recoverable Cathode Performance Loss in DMFC**, Journal of Electrochemical Society (2006), 153, A171.
- [10] Y. Liu, M. Mathias, J. Zhang, **Measurement of Platinum Oxide Coverage in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell**, Electrochemical and Solid-State Letters, 13 (1) B1-B3 (2010).
- [11] R. Rolison, P. Hagans, K. Swider, J. Long, **Role of Hydrated Ruthenium Oxide in Pt-Ru Direct Methanol Fuel Cell Anode Electrocatalysts: The Importance of Mixed Electron/Proton Conductivity**, Langmuir, (1999), 15 (3), pp. 774-779.

- [12] D.U. Sauer, T. Sanders, B. Fricke, T. Baumhöfer, K. Wippermann, A.A. Kulikovskiy, et al., **Measurement of the current distribution in a direct methanol fuel cell—Confirmation of parallel galvanic and electrolytic operation within one cell**, Journal of Power Sources (2008), 176, 477
- [13] Q. Ye, T. S. Zhao, **Electrolytic Hydrogen Evolution in DMFCs Induced by Oxygen Interruptions and Its Effect on Cell Performance**, Electrochemical and Solid-State Letters (2005), 4, A211.
- [14] J. Park, M. A. Sciboh et al., **Investigations of performance of degradation and mitigation strategies in direct methanol fuel cells**, International Journal of Hydrogen Energy, (2009), 34, 2043-2051.
- [15] A.V. Virkar, Y. Zhou., **Mechanism of Catalyst Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells**, Journal of the Electrochemical Society, (2007), 154, B540-B547.
- [16] W. Chen, G. Sun, J. Guo, X. Zhao, S. Yan, J. Tian, S. Tang, Z. Zhou, Q. Zin, **Test on the degradation of direct methanol fuel cell**, Electrochimica Acta 51 (2006), 2391-2399.
- [17] X. Cheng, C. Peng, M. You, L. Liu, Y. Zhang, Q. Fan, **Characterization of catalysts and membrane in DMFC lifetime testing**, Electrochimica Acta 51 (2006), 4620-4625
- [18] P. J. Ferreira,<sup>a,d</sup> G. J. la O',<sup>a</sup>, Y. Shao-Horn,<sup>a,,z</sup>, **Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange IN Membrane Fuel Cells:A Mechanistic Investigation**, Journal of The Electrochemical Society, 15211 A2256-A2271 (2005)
- [19] D. Gerteisen, **Transient and steady-state analysis of catalyst poisoning and mixed potential formation in direct methanol fuel cells**, Journal of Power Sources 195 (2010), 6719-6731.
- [20] L.S. Sarma, C. Chen, G. Wang, K. Hsueh, C. Huang, H. Sheu, D. Liu, J. Lee, B. Hwang, **Investigations of direct methanol fuel cell (DMFC) fading mechanisms**, Journal of Power Sources 167 (2007), 358-365.
- [21] J. Park, J. Lee, J. Sauk, I. Son, **The operating mode dependence on electrochemical performance degradation of direct methanol fuel cells**, International Journal of Hydrogen Energy, (2008), 33, 4833-4843.

- [22] J. Liu, Z. Zhou et al., **Studies on performance degradation of a direct methanol fuel cell (DMFC) in life test**, The Journal of Physical Chemistry, 2004, 6, 134-137.
- [23] J.T. Müller, P.M. Urban, W.F. Hölderich, **Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy**, Journal of Power Sources 1998, 75, 139
- [24] A. Casalegno, R. Marchesi, **DMFC anode polarization: Experimental analysis and model validation**, Journal of Power Sources 175 (2008) 372-382
- [25] H. Wang, X. Yuang, **PEM Fuel Cells Diagnostic Tools**, CRC PRESS
- [26] Montgomery D et al. **Engineering statistics 3rd edition**, Wiley & sons Hoboken, NJ, 2004
- [27] S.J. Bae, S. Kim, J.J. Park, J. Lee, H. Cho, J. Park, **Lifetime prediction through accelerated degradation testing of membrane electrode assemblies in direct methanol fuel cells**, International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35, 9166-9176
- [28] S. Bae, S. Kim et al., **A prediction model of degradation rate for membrane electrode assemblies in direct methanol fuel cells**, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009), 5749-5758.
- [29] Bae S., Kim s., Park J., Park C., Lee J., Song I., Lee N., kim K., Park J. **Lifetime prediction of a polymer electrolyte membrane fuel cell via an accelerated startup-shutdown cycle test**, International Journal of Hydrogen Energy 2012; 37: 9775-9781.
- [30] M. Orazem, B. Tribollet, **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, John Wiley & Sons, 2008.
- [31] S. Roy, M. Orazem, B. Tribollet, **Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells**, Journal of The Electrochemical Society 154 (12) B1378-B1388 (2007).
- [32] H. Wang, X.Yuan, H. Li, **PEM Fuel Cell Durability Handbook**, CRC Press, 2012.
- [33] C. Lai, J. Lin et al., **On the electrochemical impedance spectroscopy of direct methanol fuel cell**, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007), 4381-4388.

- [34] S.H. Yang, C.Y. Chen, W.J. Wang, **An impedance study for the anode micro-porous layer in an operating direct methanol *fuel cell***, Journal of Power Sources 2010, 195, 3536.
- [35] M. Mench, **Fuel Cell Engines**, John Wiley & Sons, 2008.
- [36] P. Piela, R. Fields, P. Zelenay, **Electrochemical Impedance Spectroscopy for Direct Methanol Fuel Cell Diagnostics**, Journal of The Electrochemical Society 153 (10) A1902-A1913 (2006).
- [37] S. Mitsushima, **Advanced Studies of Polymer Electrolyte Fuel Cells**, 5th International Summer School, Graz, 2012.
- [38] X. Yuan, H. Wang, J. C Sun, J. Zhang, **AC impedance technique in *PEM fuel cell diagnosis - A review***, Journal of The Electrochemical Society 32 (2007) 4365-4380
- [39] N. Wongyao, A. Therdthianwong, **A comparison of direct methanol *fuel cell degradation under different modes of operation***, International journal of hydrogen energy - 2012 I-IO
- [40] K. Wippermann, R. Elze, **Influence of the ionomer type in direct methanol *fuel cell (DMFC) anode catalyst layers on the properties of primary and secondary pores***, Journal of Power Sources 228 (2013) 57-67
- [41] Ren, X. et al., **Methanol Transport Through Nafion Membranes. Electro-osmotic Drag Effects on Potential Step Measurements**, 2000. J. Electrochem. Soc 147: 466-474.
- [42] H. Yang, T.S. Zhao, Q. Ye, **In situ visualization study of CO<sub>2</sub> gas bubble behavior in *DMFC anode flow fields***, Journal of Power Sources 139 (2005) 79-90
- [43] T. Tsujiguchi, T. Furukawa, N. Nakagawa, **Effect of the impurities in crude bio-methanol on the performance of the direct methanol *fuel cell***, Journal of Power Sources 2011, 196, 9339.
- [44] J.Y. Park, K.Y. Park, K.B. Kim, Y. Na, H. Choc, J.H. Ki, **Influence and mitigation methods of reaction intermediates on cell performance on *DMFC system***, Journal of Power Sources 2011, 196, 5446.
- [45] Chen C, Cha H., **Strategy to optimize cathode operating conditions to improve the durability of a Direct Methanol Fuel Cell.**, J. Power Sources 2012, 200:21-28

- [46] B. E. Conway, B. Barnett, H. Angerstein-Kozłowska, and B. V. Tilak, **A surface-electrochemical basis for the direct logarithmic growth law for initial stages of extension of anodic oxide films formed at noble metals**, *J. Chem. Phys.*, 93, 8361 (1990).
- [47] D. A. Harrington, **Simulation of anodic Pt oxide growth**, *J. Electroanal. Chem.*, 420, 101 (1997).
- [48] Robert M., Darling Z., Jeremy P. Meyers, **Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs**, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (11) A1523-A1527 (2003)
- [49] F. Bresciani, A. Casalegno, G. Varisco and R. Marchesi, **Water transport into PEFC Gas Diffusion Layer: experimental characterization of diffusion and permeation**, *International Journal of Energy Research*, (2013)
- [50] M. Confalonieri, **Studio sperimentale della degradazione accelerata dei Gas Diffusion Layers tramite termografia**, Tesi di Laurea A.A. 2011/12
- [51] M. Olivati, **La degradazione nelle celle a combustibile a metanolo diretto: analisi del recupero delle prestazioni**, Tesi di Laurea A.A. 2011/12
- [52] C. Santoro, **Trasporto di massa in celle a combustibile a metanolo diretto**, Tesi di Laurea A.A. 2008/09
- [53] C. Xu, T. Zhao, **In situ measurements of water crossover through the membrane for direct methanol fuel cells**, *Journal of Power Sources* 168 (2007), 143-153
- [54] A. Casalegno, C. Santoro, F. Rinaldi, R. Marchesi, **Low methanol crossover and high efficiency direct methanol fuel cell: the influence of diffusion layers**, *Journal of Power Sources* 196 (2011), 2669-2675.
- [55] M. Zago, **DMFC modeling: mass transport phenomena and electrochemical impedance spectroscopy**, Tesi di dottorato A.A. 2013