

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in
Ingegneria Energetica



**INDAGINE SPERIMENTALE COMPARATIVA
DI CELLE A COMBUSTIBILE POLIMERICHE HT
PER MEZZO DI SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA**

Relatore: Dott. Andrea CASALEGNO
Correlatore: Ing. Andrea BARICCI

Tesi di Laurea di:
Domiziana BRUN
Matr. n.771096

Anno Accademico 2012-2013

Indice generale

Indice generale.....	2
Elenco delle tabelle	10
Ringraziamenti.....	11
Introduzione.....	14
Capitolo 1: introduzione ed elementi teorici della tecnologia HT-PEMFC.....	16
1.1 Introduzione alla tecnologia delle celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura.....	17
1.1.1 Limiti applicativi delle celle polimeriche a bassa temperatura.....	17
1.1.2 Vantaggi della tecnologia delle celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura (HT-PEMFC).....	17
1.2 Classificazione delle membrane HT-PEMFC.....	20
1.3 Membrane a base di polibenzimidazole con acido fosforico	20
1.3.1 Struttura del polibenzimidazole.....	20
1.3.2 Assorbimento di acqua e livello di <i>acid doping</i>	21
1.3.3 Conducibilità protonica	22
1.3.4 Stabilità termica, chimica e meccanica delle membrane a base di polibenzimidazole	23
1.3.5 Metodi di preparazione delle membrane a base di PBI.....	24
1.4 Meccanismi interni di trasporto d'acqua.....	24
1.5 La cinetica degli elettrodi.....	25
1.6 Obiettivi dell'indagine sperimentale.....	26
Capitolo 2: descrizione dell'impianto sperimentale e dei metodi di indagine	28
2.1 Descrizione dell'impianto sperimentale	29
2.1.1 Schema d'impianto	29
2.1.2 Cella a combustibile	30
2.1.3 Componenti e strumentazione	32

2.1.4	Incertezza di misura	34
2.2	Processo di acquisizione ed elaborazione dei dati	34
2.2.1	Procedure e parametri sperimentali.....	34
2.2.2	Analisi dei dati.....	35
2.3	Metodo di indagine.....	35
2.3.1	Curva di polarizzazione	35
2.3.2	Spettroscopia a impedenza elettrochimica	35
2.3.3	Circuito equivalente	38
2.3.4	‘ <i>Hydrogen pumping</i> ’ e curva di polarizzazione anodica	40
2.3.5	Calcolo dei flussi di acqua	41
2.4	Pianificazione delle campagne prova.....	43
2.4.1	Prima indagine sperimentale	43
2.4.2	Seconda indagine sperimentale.....	44
2.4.3	Terza indagine sperimentale.....	45
Capitolo 3:	analisi prestazionale.....	46
3.1	Risultati dell’indagine sperimentale	47
3.1.1	Condizioni di riferimento ed effetto della densità di corrente	47
3.1.2	Effetto della variazione della temperatura	51
3.1.3	Effetto della variazione della stechiometria catodica.....	55
3.1.4	Effetto della variazione della pressione parziale dell’ossigeno	59
3.1.5	Effetto della variazione della stechiometria anodica.....	60
3.1.6	Effetto dell’umidificazione del flusso catodico	61
3.2	Risultati dell’analisi del trasporto d’acqua.....	66
3.3	Conclusioni relative alla caratterizzazione.....	71
Capitolo 4:	caratterizzazione elettrochimica	73
4.1	Metodo d’indagine.....	74
4.1.1	Voltammetria ciclica	74
4.1.2	Voltammetria lineare	75
4.2	Risultati dell’indagine sperimentale	76

4.3	Conclusioni relative all'analisi elettrochimica.....	78
Capitolo 5: Test anodico		79
5.1	Risultati della caratterizzazione del comportamento anodico	80
5.1.1	Condizioni di riferimento	80
5.1.2	Effetto della composizione del flusso catodico	81
5.1.3	Effetto della composizione del flusso anodico	83
5.1.4	Effetto della temperatura operativa.....	85
5.2	Risultati dell'analisi dei flussi d'acqua.....	88
5.3	Conclusioni relative alla caratterizzazione del comportamento anodico.....	89
Capitolo 6: confronto delle prestazioni.....		90
6.1	Risultati dell'indagine sperimentale	91
6.1.1	Effetto della stechiometria catodica.....	92
6.1.2	Effetto del contenuto di ossigeno.....	94
6.2	Conclusioni dell'indagine sperimentale	96
Conclusioni.....		98
Allegati.....		100
A 1.	Algoritmo robusto per l'eliminazione degli <i>outliers</i>	101
A 2.	Trasformata di <i>Kramers-Kronig</i>	101
A 3.	Calcolo dell'incertezza di misura composta.....	102
A 4.	NLFRA.....	102
A 5.	Analisi del degrado improvviso.....	104
Bibliografia.....		107

Elenco delle figure

Figura 1.1: schema di adsorbimento di CO su Pt [3].	18
Figura 1.2: struttura chimica del PBI, poli 2,2'-m-(fenilene)-5,5'-bibenzimidazole	21
Figura 1.3: rappresentazione della capacità del polimero di assorbire acqua (<i>water uptake</i>) rispetto alla concentrazione di acido [2] per una membrana a base di PBI.	22
Figura 1.4: conduttività e resistenza meccanica di membrane in PBI dopato in funzione del livello di <i>acid doping</i> [2]. In ascissa viene riportato il livello di <i>acid doping</i> , in ordinata la conduttività. Viene descritto in bianco l'andamento della resistenza meccanica a 25°C (O) e a 150°C (□), in grigio l'andamento della conduttività 25°C (O) e a 150°C (□).	23
Figura 2.1: schema dell'impianto sperimentale.	29
Figura 2.2: schema della struttura HT-PEMFC per l'analisi sperimentale	30
Figura 2.3: esempio del Diagramma di Nyquist (a), parte reale del diagramma di Bode (b) e parte immaginaria del diagramma di Bode (c).	37
Figura 2.4: circuito equivalente utilizzato per l'analisi dei risultati della spettroscopia ad impedenza elettrochimica.	39
Figura 2.5: esempio di applicazione del circuito equivalente. Diagrammi di Bode. Vengono riportati in blu i dati sperimentali e in rosso il risultato del fitting.	40
Figura 2.6: schema dell'assetto ' <i>hydrogen pumping</i> '.	41
(2.13)	42
Figura 3.1: curva di polarizzazione DPS in condizioni di riferimento (T=160°C; $\lambda_C=2$; $\lambda_A=1.2$; RH=0%).	47
Figura 3.2: EIS in condizioni di riferimento (T=160°C; $\lambda_C=2$; $\lambda_A=1.2$) per diverse densità di corrente. (a) Diagramma di Nyquist; (b) particolare del diagramma di Nyquist ad alta frequenza; (c) Diagramma di Bode della parte immaginaria e (d) reale.	48
Figura 3.3: andamento delle resistenze al variare della densità di corrente.	49
Figura 3.4: scostamento delle curve di polarizzazione delle condizioni di riferimento (T=160°C; $\lambda_C=2$; $\lambda_A=1.2$)	50
Figura 3.5: andamento delle resistenze nelle condizioni tre condizioni di riferimento (T=160°C; $\lambda_C=2$; $\lambda_A=1.2$) per densità di corrente $0.2 A cm^{-2}$.	50
Figura 3.6: curva di polarizzazione per tre diverse temperature (T=140,160,180°C), condizioni di alimentazione dei flussi di riferimento ($\lambda_A=1.2$, $\lambda_C=2$, RH=0%)	51
Figura 3.7: spettro d'impedenza per le tre condizioni di temperatura (T=140,160,180°C) a $0.05 A cm^{-2}$.	52
Figura 3.8: spettro d'impedenza per le tre condizioni di temperatura (T=140,160,180°C) a $0.2 A cm^{-2}$.	52

Figura 3.9: spettro d'impedenza per le tre condizioni (T=140,160,180°C) di temperatura a 1 A cm^{-2}	53
Figura 3.10: andamento della resistenza della membrana per tre differenti temperature (140°C, 160°C, 180°C) e densità di corrente 0.2 , 0.4 , 1 A cm^{-2}	54
Figura 3.11: andamento della resistenza al trasporto di massa per tre differenti temperature (140°C, 160°C, 180°C) e densità di corrente 0.2 e 1 A cm^{-2}	54
Figura 3.12: effetto della stechiometria catodica sulla curva di polarizzazione in condizioni di riferimento (T = 160°C, $\lambda_A = 1.2$) per differenti stechiometrie catodiche ($\lambda_C = 1.5, 2, 3, 4$).	55
Figura 3.13: Spettro d'impedenza in condizioni di riferimento (T = 160°C, $\lambda_A = 1.2$) per differenti stechiometrie catodiche ($\lambda_C = 1.5, 2, 3, 4$) e densità di corrente 0.2 A/cm^2	55
Figura 3.14: Spettro d'impedenza in condizioni di riferimento (T = 160°C, $\lambda_A = 1.2$) per differenti stechiometrie catodiche ($\lambda_C = 1.5, 2, 3, 4$) e densità di corrente 0.8 A/cm^2	56
Tabella 3.2: andamento della resistenza relativa alla cinetica catodica e al trasporto di massa per diverse condizioni di stechiometria catodica (1.5, 2, 3); Densità di corrente 0.4 A/cm^2	57
Figura 3.15: effetto della stechiometria catodica sulla curva di polarizzazione (T = 140°C, $\lambda_A = 1.2$) per differenti stechiometrie catodiche ($\lambda_C = 1.5, 2, 3, 4$)....	57
Figura 3.16: effetto della stechiometria catodica sulla curva di polarizzazione (T = 180°C, $\lambda_A = 1.2$) per differenti stechiometrie catodiche ($\lambda_C = 1.5, 2, 3$).....	58
Figura 3.17: spettro d'impedenza per quattro diverse condizioni di stechiometria catodica (1.5, 2, 3,4); densità di corrente 0.2 A cm^{-2} ; temperatura 140°C.....	58
Figura 3.18: spettro d'impedenza per quattro diverse condizioni di stechiometria catodica (1.5, 2, 3,4); densità di corrente 0.2 Acm^{-2} ; temperatura 180°C.....	58
Figura 3.19: effetto della diminuzione della pressione parziale di ossigeno sulla curva di polarizzazione in condizioni di riferimento (T = 160°C, $\lambda_A = 1.2$) . Frazione molare di ossigeno: 20.9 % in aria e 10.5% diluito.	59
Figura 3.20: spettro d'impedenza in condizioni di riferimento (T=160°, $\lambda_A=1.2$, $\lambda_C=1.2$) per due differenti condizioni di concentrazione di ossigeno in aria (20.9 %, 10.5%); densità di corrente 0.05 A/cm^2	60
Figura 3.21: spettro d'impedenza in condizioni di riferimento (T=160°, $\lambda_A=1.2$, $\lambda_C=1.2$) per due differenti condizioni di concentrazione di ossigeno in aria (20.9 %, 10.5%); densità di corrente 0.4 A/cm^2	60
Figura 3.22: effetto della stechiometria anodica sulla curva di polarizzazione in condizioni di riferimento (T = 160°C, $\lambda_C = 2$) per differenti stechiometrie anodiche ($\lambda_A = 1.5, 1.2$).	61
Figura 3.23: effetto dell'umidità relativa del flusso catodico (RH = 0, 0.7, 2, 5%) sulla curva di polarizzazione in condizioni di riferimento (T = 160°C, $\lambda_C = 2$, $\lambda_A=1.2$)	62

Figura 3.24: spettro d'impedenza in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}} = 2$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$) per differenti umidità relative del flusso catodico ($\text{RH} = 0, 0.7, 2, 5\%$); densità di corrente 0.05 A/cm^2	63
Figura 3.25: spettro d'impedenza in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}} = 2$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$) per differenti umidità relative del flusso catodico ($\text{RH} = 0, 0.7, 2, 5\%$); densità di corrente 0.2 A/cm^2	63
Figura 3.26: spettro d'impedenza in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}} = 2$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$) per differenti umidità relative del flusso catodico ($\text{RH} = 0, 0.7, 2, 5\%$); densità di corrente 1 A/cm^2	63
Figura 3.27: andamento della R_{mem} in funzione dell'umidità relativa ($\text{RH} = 0, 0.7, 2, 5\%$) in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}} = 2$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$); densità di corrente $0.05, 0.2, 1 \text{ A/cm}^2$	64
Figura 3.28: andamento della $R_{\text{ct,c}}$ in funzione dell'umidità relativa ($\text{RH} = 0, 0.7, 2, 5\%$) in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}} = 2$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$); densità di corrente $0.05, 0.2, 1 \text{ A/cm}^2$	64
Figura 3.29: andamento della R_{mt} in funzione dell'umidità relativa ($\text{RH} = 0, 0.7, 2, 5\%$) in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}} = 2$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$); densità di corrente $0.05, 0.2, 1 \text{ A/cm}^2$	65
Figura 3.30: effetto dell'umidità relativa del flusso catodico ($\text{RH} = 0, 0.7, 2, 5\%$) sulla curva di polarizzazione in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$); stechiometria catodo $\lambda_{\text{C}} = 3$	65
Figura 3.31: effetto dell'umidità relativa del flusso catodico ($\text{RH} = 0, 0.7, 2, 5\%$) sulla curva di polarizzazione in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$); stechiometria catodo $\lambda_{\text{C}} = 1.5$	66
Figura 3.32: moli d'acqua in uscita al catodo in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}} = 2$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$).....	67
Figura 3.33: moli d'acqua in uscita all'anodo in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}} = 2$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$).....	67
Figura 3.34: frazione molare calcolata all'anodo (a) e al catodo (b), in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}} = 2$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$).....	68
Figura 3.36: frazione molare calcolata all'anodo (a) e al catodo (b) per differenti stechiometrie catodiche ($\lambda_{\text{C}} = 1.5, 2, 3, 4$); In blu la condizione di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$), in rosso la condizione $\lambda_{\text{C}} = 1.5$ ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$), in ciano $\lambda_{\text{C}} = 3$ ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$), in verde $\lambda_{\text{C}} = 4$ ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$) e in nero la condizione con contenuto di ossigeno pari al 10.5% ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$).....	70
Figura 4.1: risultato della misura di voltammetria ciclica effettuata per tre differenti condizioni di umidificazione ($\text{RH} = 0.7\%, 2\%, 5\%$) a 160°C	76
Figura 4.2: risultato della misura di voltammetria lineare effettuata per tre differenti condizioni di umidificazione ($\text{RH} = 0.7\%, 2\%, 5\%$) a 160°C	77
Figura 4.3: risultato della misura di EIS $\text{H}_2 \text{N}_2$ effettuata per tre differenti condizioni di umidificazione ($\text{RH} = 0.7\%, 2\%, 5\%$) a 160°C	77

Figura 5.1: confronto tra la curva di polarizzazione anodica per DPS e per BASF nella configurazione “hydrogen pumping”; catodo alimentato con idrogeno (100%); temperatura 160°C; $\lambda_A=1.2$	80
Figura 5.2: spettro d’impedenza per DPS realizzato nella configurazione “hydrogen pumping” ; catodo alimentato con idrogeno (100%); $\lambda_A=1.2$; temperatura 160°C. In azzurro spettro d’impedenza per BASF spettro d’impedenza per DPS realizzato nella configurazione “hydrogen pumping” ; catodo alimentato con idrogeno (100%); $\lambda_A=1.2$; temperatura 160°C; densità di corrente 0.2 A cm ⁻²	81
Figura 5.3: curva di polarizzazione anodica per DPS in tre differenti condizioni di alimentazione del catodo (100% H ₂ , 100% N ₂ , 10% H ₂ -90% N ₂); temperatura 160°C.	82
Figura 5.4: spettro d’impedenza realizzato nella configurazione ‘hydrogen pumping’ per DPS; catodo alimentato in tre differenti condizioni (100% H ₂ , 100% N ₂ , 10% H ₂ -90% N ₂); idrogeno puro; temperatura 160°C; densità di corrente: 0.035 A/cm ²	83
Figura 5.5: diagramma di Bode realizzato nella configurazione ‘hydrogen pumping’ per DPS; catodo alimentato in tre differenti condizioni (100% H ₂ , 100% N ₂ , 10% H ₂ -90% N ₂); idrogeno puro; temperatura 160°C; densità di corrente: 0.035 A/cm ²	83
Figura 5.6: curva di polarizzazione anodica in tre differenti condizioni di alimentazione all’anodo per la cella DPS (100% , 50%, 25% H ₂); temperatura 160°C.....	84
Figura 5.7: spettro d’impedenza per tre condizioni di alimentazione anodica (H ₂ =100%, 50%, 25%) DPS.	85
Figura 5.8: diagramma di Bode per tre condizioni di alimentazione anodica (H ₂ =100%, 50%, 25%) DPS.	85
Figura 5.9: confronto della curva di polarizzazione anodica della cella BASF in cinque differenti condizioni di temperatura operativa (T=80, 100, 120, 140 e 160°C).	86
Figura 5.10: confronto dello spettro d’impedenza della cella BASF in cinque differenti condizioni di temperatura operativa (T=80, 100, 120, 140 e 160°C); densità di corrente 0.2 A/cm ²	86
Figura 5.11: effetto della temperatura sulla resistenza della membrana e resistenza totale della HT-PEMFC BASF; densità di corrente 0.2 A/cm ²	87
Figura 5.12: andamento del rapporto tra la resistenza della HT-PEMFC Celtec® P2100 rispetto alla temperatura e il logaritmo dell’inverso della temperatura stessa.	87
Figura 5.13: frazione molare all’anodo (superiore) e al catodo (inferiore) in condizioni di “hydrogen pumping”; catodo (2.5 Nml min ⁻¹) e anodo ($\lambda_A=1.2$) alimentati a idrogeno; T = 160°C; DPS in rosso, BASF in blu.	88

Figura 6.1: confronto tra curva di polarizzazione BASF (rosso) e DPS (blu). Entrambe effettuate in condizioni di riferimento: $T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_C = 2$, $\lambda_A=1.2$, $\text{RH}=0$	91
Figura 6.2: confronto tra spettro d'impedenza BASF (rosso) e DPS (blu) in condizioni di riferimento: $T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_C = 2$, $\lambda_A=1.2$, $\text{RH}=0$. Dall'alto al basso gli spettri sono stati ottenuti per densità di corrente 0.05, 0.2 e 1 A cm^{-2}	92
Figura 6.3: confronto tra curva di polarizzazione BASF e DPS ; in rosso $\lambda_C = 1.5$, $T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_A=1.2$, $\text{RH}=0$; in blu $\lambda_C = 3$, $T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_A=1.2$, $\text{RH}=0$;	93
Figura 6.4: confronto tra spettro d'impedenza BASF (rosso) e DPS (blu) per densità di corrente 1 A cm^{-2} , in condizioni $\lambda_C = 1.5$, $T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_A=1.2$, $\text{RH}=0$	94
Figura 6.5: confronto tra spettro d'impedenza BASF (rosso) e DPS (blu) per densità di corrente 1 A cm^{-2} , in condizioni $\lambda_C = 3$, $T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_A=1.2$, $\text{RH}=0$	94
Figura 6.6: confronto tra curva di polarizzazione DPS e BASF; $T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_C = 2$, $\lambda_A=1.2$, $\text{RH}=0$, $\text{O}_2 = 10.5\%$;	94
Figura 6.7: confronto tra spettro d'impedenza BASF (rosso) e DPS (blu) per densità di corrente 0.05 A cm^{-2} (superiore) 0.4 A cm^{-2} (inferiore), percentuale di ossigeno al catodo 10.5% , $T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_A=1.2$, $\lambda_C = 2$, $\text{RH}=0$	95
Figura 6.8: confronto tra curva di polarizzazione effettuate per tre diverse condizioni di contenuto di ossigeno nel flusso catodico BASF. In blu 20.5% , in rosso $10,2\%$ e in nero 5% .Condizioni: $T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_C = 2$, $\lambda_A=1.2$, $\text{RH}=0$	96
Figura A.1: NLFRA; $\text{IAC} = 0$; per differenti IAC ; densità di corrente 0.1 A/cm^2 ; frequenza 0.05 ; condizioni di riferimento.	103
Figura A.2 :particolare della figura A.1 per valori di ampiezza inferiori a 0.07	103
Figura A.3: curva di polarizzazione in condizioni di riferimento ($T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_A=1.2$, $\lambda_C=2$) prima (PROVA 1) e dopo (PROVA 2) il fenomeno di degrado improvviso.....	104
Figura A.4: risultato della misura di voltammetria lineare effettuata prima e dopo la manifestazione di degrado improvvisa.....	105
Figura A.5: risultato della misura di EIS effettuata prima e dopo la manifestazione di degrado improvvisa, in condizioni di riferimento ($T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_A=1.2$, $\lambda_C=2$); densità di corrente 0.2 A/cm^2	105

Elenco delle tabelle

Tabella 2.1: elenco dei test effettuati nella prima indagine sperimentale	43
Tabella 2.2: elenco delle prima fase delle prove effettuate variando la composizione dei flussi anodico e catodico per DPS e BASF.....	44
Tabella 2.3: elenco delle prima fase delle prove effettuate variando la temperatura operativa per DPS e BASF.....	45
Tabella 2.4: elenco delle prove effettuate nell'indagine sperimentale relativa all'HT-PEMFC BASF.....	45
Tabella 3.1: variazione dell'incidenza delle resistenze della HT-PEMFC su quella totale	49
Tabella 3.2: andamento della resistenza relativa alla cinetica catodica e al trasporto di massa per diverse condizioni di stechiometria catodica (1.5, 2, 3); Densità di corrente 0.4 A/cm^2	57
Tabella A. 1: andamento delle resistenze per le prove EIS effettuate prima (Prova 1) e dopo (Prova 2) la manifestazione di degrado improvvisa.....	105

Ringraziamenti

Alla mia famiglia per l'amore instancabile con cui mi circonda, perché ha sempre sostenuto le mie scelte.

A mia mamma perché mi ha insegnato a non rinunciare ai miei sogni.

A mio papà perché mi ha trasmesso la forza di credere in sé stessi.

A mia sorella per l'allegria e la spontaneità che mi regala nei momenti insieme.

A Samuele per l'amore e la tenerezza che ci unisce, perché non ha mai smesso di incoraggiarmi, sostenermi e ascoltarmi con pazienza e dolcezza.

A Jacopo, Sara e Andrea per la nostra amicizia sincera.

A Marta perché è un'amica migliore di quanto potessi desiderare.

Ai miei compagni di corso, a tutti quelli che ho incontrato in questi anni e mi hanno regalato il loro tempo e la loro amicizia.

Ad Andrea, Claudio, Giuseppe, Matteo, Fausto per la spontaneità con cui mi hanno accolto e affiancato.

Sommario

Le celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura (HT-PEMFC) negli ultimi anni hanno raccolto un discreto interesse, perché sono in grado risolvere, almeno in parte, i problemi relativi alle PEMFC tradizionali. La ricerca si è concentrata su materiali che fossero in grado di operare senza problemi ad alte temperature. Particolarmente attraente è risultato il polibenzimidazole dopato con acido fosforico (PBI). Nel presente lavoro si esegue un'indagine sperimentale al fine di analizzare le prestazioni della tecnologia HT-PEMFC a base di PBI dopato con acido fosforico. La caratterizzazione è stata condotta mediante curve di polarizzazione e misure di spettroscopia ad impedenza elettrochimica e sono stati calcolati i flussi d'acqua interni. I risultati sono stati poi confrontati con quelli di un'altra tecnologia HT-PEMFC commerciale. Il confronto delle prestazioni è stato effettuato per caratterizzare anche il comportamento anodico.

Parole chiave: HT-PEMFC, PBI, prestazioni, comportamento anodico

Abstract

In recent year high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells (HT-PEMFC) have collected a lot of interest because they can solve most of the short-comings associated with the traditional PEMFC technology. Research has focused on polymer able to operate at temperatures above 100°C. Phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) has raised particular interest. This work describes the experimental analysis performed with the purpose of analyzing fuel cell performance in a phosphoric acid doped polybenzimidazole based HT-PEMFC. Experimental characterization has been made by means of polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy measurements; water fluxes has been evaluated. The results has been compared with another HT-PEMFC commercial technology. Comparison has concerned the anodic processes, too.

Keywords: HT-PEMFC, PBI, performances, anodic processes

Introduzione

Le celle a combustibile polimeriche costituiscono un sistema di produzione di energia che negli ultimi anni ha raccolto un discreto interesse, in virtù delle caratteristiche che le contraddistinguono: conversione diretta, alte densità di potenza, *start-up* rapidi, alta efficienza, basse emissioni. Tuttavia le membrane polimeriche convenzionali a base di acidi perfluorosulfonici (PFSA) non permettono di operare a temperature superiori ai 100°C, poiché tali polimeri, tra i quali il più utilizzato è il Nafion[®], presentano una buona conducibilità protonica solo in presenza di acqua liquida. Una valida alternativa è rappresentata dalle celle a combustibile dotate di membrane con elettrolita polimerico operanti ad alta temperatura (HT-PEMFC). Le maggiori temperature operative (120-180°C) delle HT-PEMFC permettono di ottenere alcuni indiscussi vantaggi: maggiore tolleranza alle impurezze contenute nel combustibile, miglioramento della cinetica, un più semplice ed efficace recupero termico. La ricerca si è perciò concentrata sullo sviluppo di elettroliti in grado di funzionare a temperature superiori ai 100°C, tra i quali è risultato di grande interesse il polibenzimidazole dopato con acido fosforico (PBI). Ad oggi sono stati effettuati un gran numero di studi su HT-PEMFC che utilizzano questo materiale, riguardanti la caratterizzazione delle proprietà chimico-fisiche, le prestazioni, il degrado, le proprietà delle membrane, etc. All'interno di questo panorama vario risulta interessante operare non solo un'attività atta a caratterizzare una particolare tecnologia di HT-PEMFC, ma a confrontarne diverse. In questo modo si possono evidenziare le peculiarità e gli svantaggi legati alle caratteristiche e ai metodi utilizzati per la loro realizzazione. Tutto questo è possibile attraverso un'accurata indagine sperimentale volta a descrivere il comportamento in differenti assetti e condizioni operative.

Nel presente lavoro si sono caratterizzate sperimentalmente le prestazioni di una prima HT-PEMFC (prodotta da DPS-*Danish Power System*) a base di polibenzimidazole dopato con acido fosforico, in differenti condizioni operative, e verificati i flussi d'acqua interni. In un secondo momento si sono studiate le prestazioni di una seconda HT-PEMFC (prodotta da BASF *Fuel Cell*). Entrambe le tecnologie sono dotate di membrane a base di polibenzimidazole dopato, ma presentano alcune differenti proprietà: l'area attiva, il metodo di preparazione e il catalizzatore (materiale e carico utilizzati). È proprio dal confronto delle prestazioni delle due tecnologie che si sono evidenziati gli effetti di scelte costruttive differenti. Infine si è analizzato il comportamento anodico delle HT-

PEMFC, utilizzando i risultati ottenuti dal funzionamento di entrambe le celle a combustibile in assetto *'hydrogen pumping'*. In questo modo si è ottenuta un'analisi trasversale delle prestazioni anodiche, argomento peraltro poco indagato in letteratura.

Il lavoro risulta organizzato come segue:

Capitolo 1: descrizione dello stato dell'arte della tecnologia HT-PEMFC.

Capitolo 2: descrizione del metodo operativo e della pianificazione dell'indagine sperimentale.

Capitolo 3: caratterizzazione del comportamento della HT-PEMFC Dapozol[®] (prodotta da DPS) in differenti condizioni operative e confronto dei risultati con quanto riportato in letteratura. Calcolo dei flussi d'acqua, attraverso i quali si è monitorato il fenomeno di trasporto interno.

Capitolo 4: caratterizzazione elettrochimica della HT-PEMFC Dapozol[®], attraverso CV (*Cyclic Voltammetry*) e LSV (*Linear Sweep Voltammetry*).

Capitolo 5: descrizione del comportamento anodico della tecnologia HT-PEMFC, attraverso lo studio congiunto in assetto *'hydrogen pumping'* di Dapozol[®] e Celtec[®] (prodotta da BASF *Fuel Cell*).

Capitolo 6: caratterizzazione del comportamento di Celtec[®] P2100 in differenti condizioni operative. Confronto dei risultati con quelli relativi a Dapozol[®], raccolti nella prima fase sperimentale, e descrizione delle differenze prestazionali tra le due.

Capitolo 1: introduzione ed elementi teorici della tecnologia HT-PEMFC

In questo capitolo si introduce la tecnologia HT-PEMFC e si riportano i vantaggi e le problematiche derivanti dal funzionamento ad alte temperature. Particolare attenzione viene riservata alle membrane a base di polibenzimidazole dopato con acido fosforico.

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

1.1.1 Limiti applicativi delle celle polimeriche a bassa temperatura

Le celle a combustibile sono dispositivi che consentono, tramite reazioni elettrochimiche di ossidazione, la conversione diretta dell'energia chimica, contenuta nel combustibile, in energia elettrica. All'interno del panorama vario della tecnologia, uno dei settori più significativi e promettenti è occupato dalle celle a combustibile polimeriche (PEMFC) alimentate a idrogeno. Grazie alle loro caratteristiche (conversione diretta, alte densità di potenza, *start-up* rapidi, alta efficienza, basse emissioni), le PEMFC aspirano ad avere un ruolo significativo nel medio - lungo periodo nei settori del trasporto e della cogenerazione residenziale [1].

Ad oggi, tuttavia, numerose problematiche tecniche ed economiche hanno limitato notevolmente lo sviluppo di autovetture a PEMFC: l'assenza di infrastrutture per la produzione e distribuzione di idrogeno, gli elevati costi di produzione delle PEMFC e del sistema, nonché alcune problematiche di ordine tecnico, come la gestione dell'acqua e la bassa tolleranza ad impurità del combustibile. Per ovviare al problema della disponibilità dell'idrogeno, l'impiego di PEMFC in sistemi cogenerativi di piccola taglia permetterebbe la produzione in loco dell'idrogeno attraverso l'impiego di unità di *reforming* del combustibile (tipicamente metano). Tuttavia, anche per questa applicazione permangono delle importanti barriere: la prima è la bassa tolleranza del catalizzatore alla presenza di monossido di carbonio, che non deve superare le poche decine di ppm. Questo limite diventa di estrema importanza se si considera che l'idrogeno viene prodotto a partire da idrocarburi e il monossido di carbonio è presente con valori di diversi ordini di grandezza superiori nel gas di sintesi. Il suo contenuto può essere teoricamente abbassato con sistemi quali reattori di ossidazione preferenziale, *water-gas shift* o metanazione, ma questo introdurrebbe delle complicazioni impiantistiche e un ulteriore aggravio dei costi, già svantaggiosi per questa tecnologia. La seconda limitazione è legata alle temperature: la potenza termica di cogenerazione è disponibile a bassa temperatura (circa 60 °C), e risulta quindi di scarsa utilità nella maggior parte delle applicazioni in questo ambito.

1.1.2 Vantaggi della tecnologia delle celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura (HT-PEMFC)

Come si evince dal paragrafo precedente, le principali cause alle limitazioni applicative della tecnologia LT-PMFC sono da ricondursi alla bassa temperatura di funzionamento. E' quindi evidente il motivo per cui nell'ultimo decennio la

ricerca abbia puntato l'attenzione verso celle a combustibile in grado di lavorare a temperature più elevate. Di seguito si analizzano nel dettaglio i fenomeni che rendono problematica la tecnologia convenzionale PEMFC [2] e i vantaggi che la tecnologia HT-PEMFC apporta agli stessi [3]:

Gestione dell'acqua

Nelle celle LT-PEMFC le membrane convenzionalmente utilizzate sono a base di polimeri perfluorosolfonati (PFSA), tra i quali il più noto è il Nafion[®]. In questo tipo di materiale la conduttività protonica è fortemente legata al suo contenuto d'acqua: il trasporto dei protoni avviene infatti per mezzo di molecole d'acqua (lo ione H^+ viene trasportato in forme idrate del tipo H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_9O_4^+$). Lo stato di idratazione dei polimeri PFSA è mantenuto umidificando i reagenti: qualora la loro umidificazione fosse insufficiente, la membrana si deidraterebbe e diminuirebbe la sua conduttività protonica e di conseguenza le sue prestazioni. Dal lato opposto, un'eccessiva umidificazione dei reagenti può portare alla condensazione di acqua all'interno dell'elettrodo o del GDL (*gas diffusion layer*), con susseguente ostruzione dei siti del catalizzatore e peggioramento del trasporto di acqua.

Lavorare con celle ad alta temperatura significa che l'acqua è presente unicamente in fase vapore, eliminando così il problema dei possibili fenomeni di condensazione e allagamento del GDL. Questo si traduce in diversi effetti benefici: le penalizzazioni sul trasporto di massa saranno inferiori, le densità di corrente raggiungibili saranno più elevate, il disegno delle canaline dei distributori dei reagenti sarà più semplice e infine si semplificheranno le procedure di accensione e spegnimento [3].

Avvelenamento da monossido di carbonio

Il catalizzatore utilizzato per le PEMFC è a base di platino o leghe dello stesso. In presenza di monossido di carbonio nel combustibile, esso viene adsorbito sul catalizzatore, diminuendone la superficie utile, come riportato in figura 1.1.

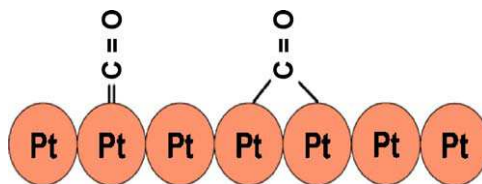


Figura 1.1: schema di adsorbimento di CO su Pt [3].

Come già accennato, in una tipica applicazione a bassa temperatura (ad esempio 80°C), il limite di concentrazione del monossido di carbonio deve essere mantenuto attorno alle 10 ppm [3]. Questo limite diventa intollerabile se

confrontato con le concentrazioni tipiche del gas di sintesi a seguito del processo di *reforming*, che è attorno alle 10^4 ppm. Il tentativo di abbattere questo contenuto, attraverso lavorazioni ulteriori dell'idrogeno, porta a un'exasperazione in termini di costo e a un aggravio della complessità impiantistica.

Nel risolvere questa problematica la tecnologia HT-PEMFC introduce un indiscusso vantaggio. Il fenomeno dell'adsorbimento è di natura esotermica, quindi favorito alle basse temperature. Poiché l'adsorbimento di idrogeno è meno esotermico rispetto a quello di monossido di carbonio, quest'ultimo risente maggiormente di un innalzamento della temperatura. La conseguenza principale è un'attenuazione dell'effetto dell'avvelenamento, che si traduce in una maggiore tolleranza alla presenza di CO nel combustibile.

Recupero termico e sistema di raffreddamento

Una PEMFC che opera a bassa temperatura (tipicamente tra i 60 e gli 80°C) converte circa il 50 – 60% del potere calorifico del combustibile in energia termica. Questa energia deve essere necessariamente asportata per evitare il surriscaldamento, tuttavia il suo basso livello termico fa sì che sia scarsamente utilizzabile.

Lavorare ad alte temperature (tra i 150 e i 200°C) significa quindi uno smaltimento più semplice del calore e un recupero termico più interessante per ulteriori utilizzi (produzione di vapore a bassa pressione o usi cogenerativi).

Cinetica catodica

La densità di corrente di scambio (i_0) descrive la velocità dell'elettrodo a procedere con la reazione catodica: maggiore è i_0 , minore è la barriera energetica che la reazione deve superare e dunque l'attività dell'elettrodo risulta innalzata. La i_0 che interessa la reazione di riduzione di ossigeno è molto inferiore a quella che caratterizza la reazione di ossidazione dell'idrogeno. L'innalzamento della temperatura operativa determina un effetto benefico su entrambe le reazioni elettrochimiche, ma, data la sua rilevanza, esso risulta più evidente sulla cinetica catodica. E' proprio la densità di corrente di scambio a beneficiare dell'innalzamento della temperatura. L'effetto visibile consiste in una riduzione delle perdite di attivazione e/o una diminuzione del carico del catalizzatore, con conseguente aumento della potenza prodotta a parità di costo.

1.2 Classificazione delle membrane HT-PEMFC

Come già discusso, dato l'interesse dell'utilizzo della tecnologia HT-PEMFC, sono state proposte diverse soluzioni per la realizzazione di un elettrolita polimerico in grado di superare i vincoli imposti dalla temperatura di funzionamento. Il Nafion[®], polimero principalmente usato per le tecnologie a bassa temperatura, pur potendo funzionare fino a circa 130°C, presenta, in queste condizioni delle limitazioni: la degradazione strutturale e chimica delle membrane è più veloce; la membrana, la cui conduttività dipende fortemente dalla presenza d'acqua liquida, si deidrata più facilmente, rendendone impossibile la gestione; il livello termico desiderato per usi cogenerativi rimane ancora poco appetibile [4]. Dunque, è chiaro come si sia reso necessario cercare nuove soluzioni [2]. Tra le possibilità avanzate a questo riguardo, la più interessante è risultata l'uso di membrane composte da un polimero basico dopato con un acido. Questo tipo di membrane prevede l'utilizzo di polimeri dotati di siti basici che possono reagire con acidi forti, formando con essi legami ad idrogeno, grazie ai quali il polimero diviene dotato della proprietà di conduttività protonica e quindi può essere impiegato come elettrolita nelle celle a combustibile. Bisogna precisare che la conduttività protonica di queste membrane è dotata di un meccanismo di funzionamento differente da quello delle classiche PFSA, nelle quali il protone viene trasportato in forma idrata. In questo caso, infatti, il meccanismo di trasporto è basato sul *proton hopping* o meccanismo di Grotthus. Esso prevede che il protone si muova lungo una catena di anioni che agiscono da accettori e donatori. La caratteristica interessante che ne deriva è che la conduttività protonica risulta buona anche a basse umidità relative e quindi l'operazione ad alta temperatura è teoricamente possibile.

1.3 Membrane a base di polibenzimidazole con acido fosforico

Il polimero tipicamente impiegato per la tecnologia delle HT-PEMFC è il polibenzimidazole. Esso presenta elevata resistenza meccanica, termica e conduttività protonica. L'acido generalmente utilizzato è l'acido fosforico, per la sua bassa volatilità ed elevata stabilità fino a 200°C.

1.3.1 Struttura del polibenzimidazole

In figura 1.2 si riporta il polimero tipicamente impiegato nelle HT-PEMFC: il poli 2,2'-m-(fenilene)-5,5'-bibenzimidazole, altrimenti noto come PBI (o meta-PBI o m-PBI).

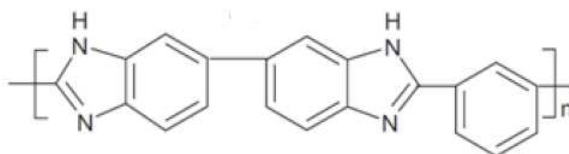


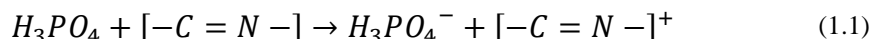
Figura 1.2: struttura chimica del PBI, poli 2,2'-m-(fenilene)-5,5'-bibenzimidazole

Ogni unità del polibenzimidazole è costituita da tre anelli benzenici, che conferiscono al polimero una notevole stabilità termica e grande resistenza meccanica, grazie anche al legame che si crea tra i siti N e N – H di due catene adiacenti. Il PBI, essendo amorfo e termoplastico, ha buona stabilità chimica e presenta eccellenti proprietà in forma di fibre. Per operare come elettrolita il PBI deve essere impregnato di acido fosforico. Le caratteristiche verranno discusse nel dettaglio nei seguenti paragrafi.

1.3.2 Assorbimento di acqua e livello di *acid doping*

Viene definito come livello di *acid-doping* di una membrana PBI il rapporto tra il numero di molecole di acido assorbito durante il processo di produzione della membrana rispetto all'unità ripetuta di polimero. Si definisce, invece, la capacità del polimero di assorbire l'acqua (*water uptake*) come il rapporto tra le molecole di H₂O assorbite dalla membrana per unità ripetuta di polimero. Essendo queste due proprietà correlate è opportuno trattarle in maniera congiunta.

E' noto che il PBI ha grande affinità con l'acqua, avendo natura igroscopica. Immerso in acqua distillata a temperatura ambiente può assorbire fino al 19% in massa di acqua, che corrisponde a circa 3.2 molecole per unità ripetuta di polimero. Si ritiene che questa proprietà sia dovuta ai legami a idrogeno tra l'acqua e i siti N e N-H dell'imidazole. Quando il PBI viene dopato con acido fosforico, la capacità del polimero di assorbire acqua muta. I siti N dell'imidazole vengono infatti occupati dall'acido secondo la reazione:



Il polimero presenta due siti N, indicando la possibilità di legare a sé fino a due molecole di acido per unità ripetuta di polimero. L'acido che si lega con questa modalità al polimero viene chiamato acido legato (*bonded acid*). Ad ogni modo, il polimero può assorbire un numero ulteriore di molecole, che si differenzia dall'acido legato con il nome di acido libero (*free acid*), e presenta dei legami più deboli. La capacità del polimero di assorbire acqua risulta accresciuta in maniera significativa quando il livello di acid doping è superiore a due (figura 1.3); l'interpretazione è che l'acqua formi con l'acido libero prevalentemente legami a idrogeno [2]. Tuttavia l'ulteriore assorbimento di

acqua comporta un rigonfiamento della membrana e quindi di peggioramento delle sue proprietà meccaniche (cfr. 1.3.4).

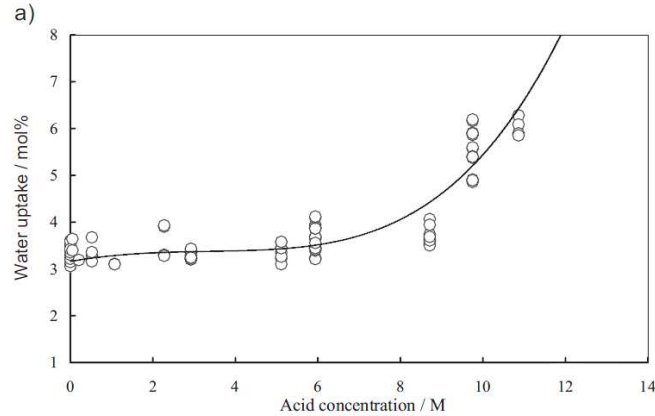


Figura 1.3: rappresentazione della capacità del polimero di assorbire acqua (*water uptake*) rispetto alla concentrazione di acido [2] per una membrana a base di PBI.

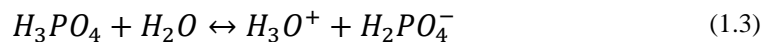
1.3.3 Conduttività protonica

Come è stato già introdotto nel paragrafo 1.2, il meccanismo alla base della conduttività protonica delle membrane a base di PBI dopato è quello di Grotthus, per il quale il protone viene trasferito mediante una continua creazione e rottura di legami ad idrogeno. In letteratura è riportato che la conduttività protonica risente dei valori di temperatura e umidità relativa.

Per quanto riguarda la dipendenza della conduttività dalla temperatura, essa è descritta da una legge di tipo Arrhenius (Eq. 1.2), in cui è chiaro come l'aumento della temperatura sia benefico per la conduttività protonica. Definita σ la conduttività protonica, essa risulta descritta come:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_{att,\sigma}}{RT}\right) = \frac{A_\sigma}{T} \exp\left(\frac{-E_{att,\sigma}}{RT}\right) \quad (1.2)$$

Dove σ_0 e A_σ sono termini pre-esponenziali e $E_{att,\sigma}$ è l'energia di attivazione (circa 8-11 kJ mol⁻¹ [2]). Sebbene sia stato già discusso come nelle membrane a base di PBI l'effetto dell'umidificazione sia molto meno significativo che per le membrane a base di Nafion[®] (cfr.1.2), tuttavia si riscontra anche per esse un effetto positivo della presenza di acqua; essa è infatti in grado di aumentare la dissociazione dell'acido e la concentrazione di anioni $H_2PO_4^-$, ritenuti i responsabili del trasporto, secondo l'equazione 1.3.



1.3.4 Stabilità termica, chimica e meccanica delle membrane a base di polibenzimidazole

E' chiaro come alti livelli di *acid doping* significhino alta conduttività. Tuttavia, in maniera parallela, la resistenza meccanica della membrana subisce una significativa riduzione, specialmente ad elevate temperature [5]. Mentre il PBI puro, composto da catene piuttosto compatte e collegate tra loro con legami a idrogeno tra i siti = *N* – ed – *NH* –, ha un carico a rottura di 150 *MPa* a 125 °C e di 130 *MPa* a 180 °C, il PBI con livelli di acid doping compresi tra 5.5 e 6.7 ha un carico di rottura pari a 12 *MPa*. Si suppone che la forte riduzione del carico di rottura sia legata al fatto che l'acido si inserisce tra due catene di polimero adiacenti, diminuendone la coesione. Per conciliare i vantaggi legati ad un alto contenuto di acido con le esigenze di resistenza meccanica della membrana, il livello ottimo di *acid doping* per membrane impregnate tramite immersione del film di polimero nell'acido fosforico risulta essere circa pari a 5 *mol* di H_3PO_4 per unità di PBI [2] (Figura 1.4). Nel caso di membrane ottenute tramite *casting* diretto, si possono invece raggiungere livelli di *acid doping* molto superiori senza compromettere eccessivamente le proprietà meccaniche della membrana.

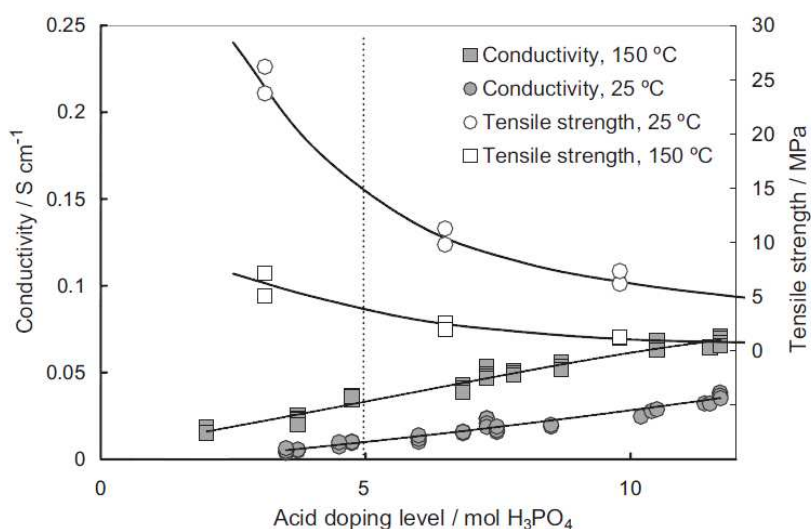


Figura 1.4: conduttività e resistenza meccanica di membrane in PBI dopato in funzione del livello di *acid doping* [2]. In ascissa viene riportato il livello di *acid doping*, in ordinata la conduttività. Viene descritto in bianco l'andamento della resistenza meccanica a 25°C (O) e a 150°C (□), in grigio l'andamento della conduttività 25°C (O) e a 150°C (□).

Per quanto concerne la stabilità termica, essa è quantificata dalla temperatura di transizione vetrosa. Questa proprietà è piuttosto elevata nel PBI puro, per il quale la sopra citata temperatura è compresa tra i 425 e i 436 °C; tuttavia, solo

dopo i 500 °C si verifica plasticizzazione e transizione vetrosa, condizione oltre la quale il polimero si degrada rapidamente. Il PBI dopato presenta una stabilità termica inferiore rispetto al PBI puro, seppur sempre elevata.

Trattando infine la stabilità chimica, si verifica, in condizioni di funzionamento tipiche delle HT-PEMFC, la formazione di radicali, supposti di aggredire l'idrogeno legato nel polimero. Ad oggi, le HT-PEMFC a base di PBI testate hanno comunque mostrato degrado contenuto per migliaia di ore di lavoro.

1.3.5 Metodi di preparazione delle membrane a base di PBI

Esistono due modi di produrre membrane a base di PBI impregnate con acido fosforico, e, a seconda del processo, si riscontra un diverso livello di conduttività e di *acid doping*. Un primo metodo consiste nell'immergere un film di PBI in una soluzione acida: la quantità di acido assorbita dal polimero dipende da temperatura e concentrazione della soluzione, oltre che dal tempo di immersione [6], e il *doping level* si mantiene comunque sempre inferiore a 20. Un altro metodo, chiamato *casting* diretto, consiste invece nel produrre la membrana direttamente a partire da una polvere di PBI mischiata all'acido fosforico. La soluzione ottenuta viene poi filtrata e la membrana costituita in una atmosfera di azoto. In questo caso si possono ottenere livelli di *acid doping* anche superiori a 70 [7].

1.4 Meccanismi interni di trasporto d'acqua

Ci sono diversi fenomeni di trasporto dell'acqua all'interno di una PEMFC e almeno due devono essere citati al fine di analizzare i bilanci di acqua.

Diffusione

La causa del trasporto di massa per diffusione attraverso la membrana nelle PEMFC è la presenza di un gradiente di concentrazione tra anodo e catodo. La produzione di acqua avviene al catodo, la diffusione, dunque, si verificherà sotto forma di un flusso verso l'anodo, noto in letteratura come *back diffusion flux*.

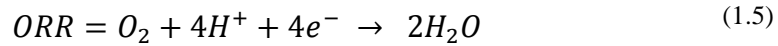
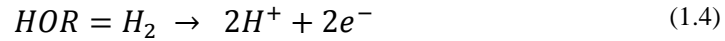
Trascinamento elettrosmotico

Il coefficiente di trascinamento elettrosmotico viene definito come il numero di molecole di acqua trasportate da anodo a catodo per protone, in assenza di gradiente di concentrazione. In letteratura [2] viene documentato che per le membrane in Nafion[®], a temperatura ambiente, si misurano valori di coefficiente elettrosmotico tra 0.9 e 3.2. Per temperature superiori questi valori

crescono ulteriormente. Per membrane a base di PBI dopato il trascinamento elettrosmotico è trascurabile. Questi risultati sono coerenti con il differente meccanismo di trasporto protonico, descritto in precedenza.

1.5 La cinetica degli elettrodi

Gli elettrodi, o *catalyst layer*, sono i componenti della HT-PEMFC che attendono alla cinetica del processo e solitamente sono composti da nanoparticelle di platino applicate su un supporto di carbonio altamente poroso. Le semi-reazioni che vi avvengono sono quella di ossidazione dell'idrogeno all'anodo (*Hydrogen Oxidation Reaction* HOR) e quella di riduzione dell'ossigeno al catodo (*Oxygen Reduction Reaction* ORR):



La cui reazione complessiva risulta essere:



Il parametro utilizzato per descrivere la velocità dell'elettrodo a procedere con la reazione catodica è la densità di corrente di scambio (i_0). Nelle HT-PEMFC i valori di i_0 della reazione catodica sono molto maggiori rispetto a quella anodica. L'acido fosforico parzialmente adsorbito sul catalizzatore, ostacola l'accesso dei reagenti. Detto ciò è possibile descrivere, come densità di corrente, la cinetica di entrambi i comparti con le equazioni di *Butler-Volmer*, in funzione della suddetta densità di corrente di scambio:

$$I_C = i_{O_2}^0 \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^{OCV}} (e^{\alpha_0 F \eta c / RT} - e^{-(1-\alpha_0) F \eta c / RT}) \quad (1.7)$$

$$I_A = i_{H_2}^0 \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^{OCV}} (e^{\alpha_H F \eta a / RT} - e^{-(1-\alpha_H) F \eta a / RT}) \quad (1.8)$$

Dove R è la costante universale dei gas, T la temperatura, F la costante di Faraday, I_C e I_A le densità di corrente all'anodo e al catodo, mentre $i_{O_2}^0$ e $i_{H_2}^0$ sono, rispettivamente la densità di corrente di scambio al catodo e all'anodo. P_{O_2} e $P_{O_2}^{OCV}$ sono le pressioni parziali dell'ossigeno al catodo e in condizioni di OCV, analogamente per l'idrogeno nell'anodo. È quindi chiaro che un innalzamento

della pressione parziale dei reagenti e della temperatura conducano ad un miglioramento della cinetica degli elettrodi. Tuttavia le prestazioni della cinetica catodica vengono solitamente descritte dall'equazione di Tafel:

$$\Delta V = A \ln \frac{i}{i_0} \quad (1.9)$$

ΔV rappresenta la variazione di potenziale, i è la densità di corrente, i_0 è la densità di corrente di scambio e A è il termine noto come *Tafel slope*, il quale dipende dalla temperatura e dalle costanti R (costante universale dei gas) e F (costante di Faraday). L'equazione 1.9 indica che la variazione di potenziale dovuto alla cinetica catodica dipende linearmente dal logaritmo della densità di corrente.

1.6 Obiettivi dell'indagine sperimentale

Il primo obiettivo di questo lavoro consiste nella caratterizzazione del comportamento di una cella a combustibile a base di polibenzimidazole dopato con acido fosforico operante ad alte temperature (HT-PEMFC) in diverse condizioni prodotta da *Danish Power System* (DPS). Per effettuare le indagini sono state utilizzate metodologie non distruttive quali curve di polarizzazione e, soprattutto, spettroscopie ad impedenza elettrochimica (EIS). Queste ultime hanno coperto la totalità delle prove effettuate e i risultati sono stati interpretati con l'ausilio di un circuito equivalente al fine di descrivere quantitativamente le perdite relative ai singoli fenomeni che intervengono nelle prestazioni della HT-PEMFC. Inoltre, attraverso misure di voltammetria ciclica (CV) e lineare (LSV) la cella a combustibile DPS è stata caratterizzata elettrochimicamente.

In un secondo momento è stata introdotta un'ulteriore HT-PEMFC, prodotta da *BASF Fuel Cell*, le cui prestazioni sono state studiate con gli stessi metodi utilizzati in precedenza. L'obiettivo di questa seconda fase sperimentale consiste nel confrontare due tecnologie commerciali, appartenenti alla stessa categoria (HT-PEMFC), ma prodotte con differenti metodologie e caratteristiche, così da evidenziare i differenti effetti che questi hanno sulle prestazioni.

Infine, entrambe le HT-PEMFC sono state fatte funzionare in assetto assetto '*hydrogen pumping*', con l'obiettivo di descrivere, in maniera trasversale alla tecnologia, il comportamento anodico delle HT-PEMFC.

Il lavoro risulta così suddiviso:

Capitolo 2: descrizione dell'impianto sperimentale e metodi d'indagine

Capitolo 3: analisi prestazionale di DPS

Capitolo 4: caratterizzazione elettrochimica di DPS

Capitolo 5: test anodico di DPS e BASF

Capitolo 6: confronto delle prestazioni tra DPS e BASF

Capitolo 2: descrizione dell'impianto sperimentale e dei metodi di indagine

In questo capitolo si descrive l'impianto sperimentale utilizzato e si analizza l'incertezza di misura. Vengono poi descritti i processi di acquisizione dei dati e le metodologie con le quali sono stati effettuati.

2.1 Descrizione dell'impianto sperimentale

2.1.1 Schema d'impianto

Nella figura 2.1 è rappresentato lo schema di base dell'impianto utilizzato per l'effettuazione della campagna sperimentale. Al centro della figura si può vedere la struttura della cella; le linee continue, rossa e nera, raffigurano i collegamenti elettrici con il carico elettronico che impone la corrente e misura la tensione tra i piatti collettori di corrente, assorbendo la potenza prodotta. A sinistra sono evidenti le linee di alimentazione d'idrogeno all'anodo, di aria al catodo e azoto, necessario per le procedure di spegnimento e diluizione del reagente catodico. La pressione dei flussi in ingresso è stata monitorata attraverso dei trasduttori, presenti anche nei flussi in uscita, dove, al fine di effettuare misure sul contenuto di acqua, sono stati posizionati anche dei sensori di temperatura e umidità. La HT-PEMFC è stata mantenuta alla temperatura imposta mediante un sistema di controllo sviluppato in Labview®. La struttura e gli strumenti di misura sono stati posizionati all'interno di una cappa di aspirazione in grado di smaltire i flussi di gas e garantire una migliore stabilità delle misure acquisite.

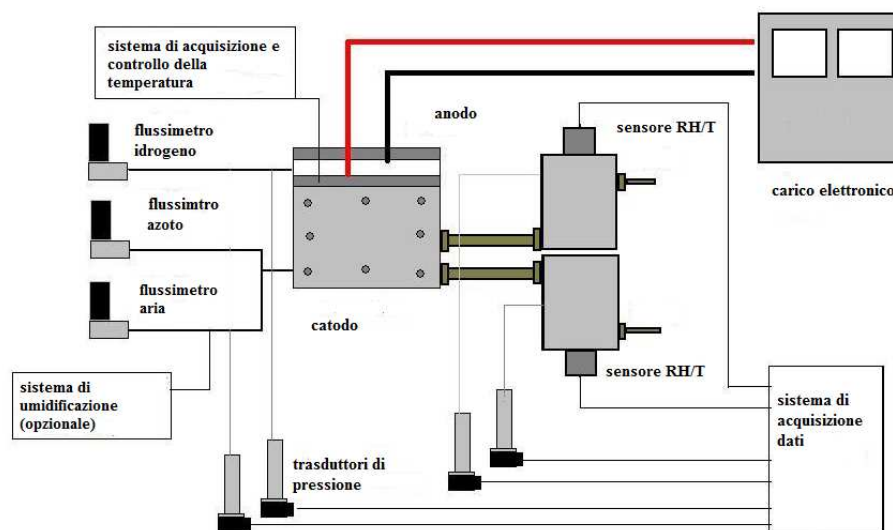


Figura 2.1: schema dell'impianto sperimentale.

I componenti dell'impianto sono di seguito descritti in dettaglio, ponendo l'attenzione sulla strumentazione utilizzata, sulle variazioni apportate alla configurazione di base appena delineata e sulle incertezze di misura.

2.1.2 Cella a combustibile

In maniera coerente con la norma internazionale [8], gli elementi che costituiscono la struttura della HT-PEMFC sono:

1. Membrana, elettrodo (MEA) e GDL assemblati
2. Una guarnizione per il lato anodico e una per quello catodico
3. Un distributore di reagente in grafite anodico e uno catodico
4. Un collettore di corrente anodico e uno catodico
5. Una piastra di serraggio anodica e una catodica
6. Elementi per il bloccaggio della struttura

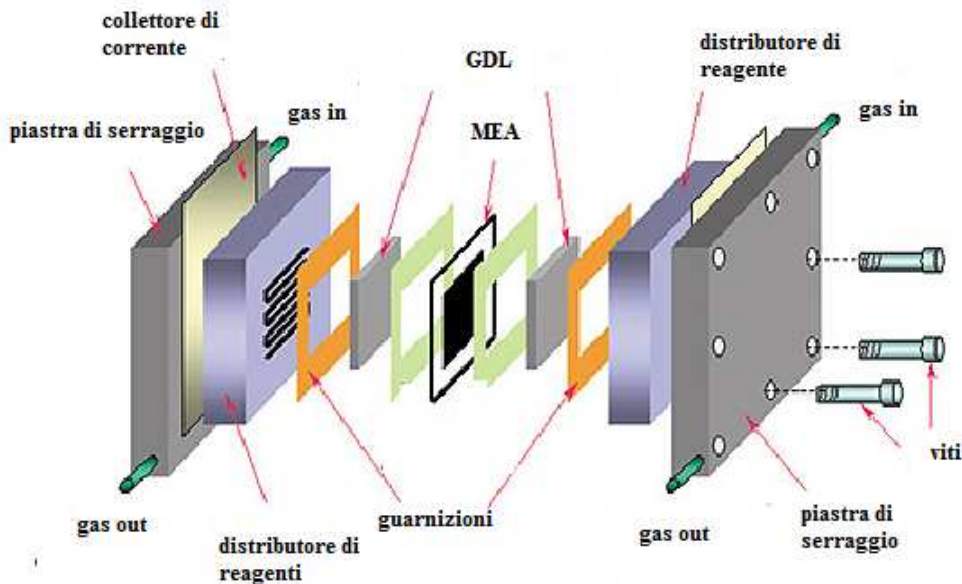


Figura 2.2: schema della struttura HT-PEMFC per l'analisi sperimentale

MEA

La MEA (*Membrane Electrode Assembly*) comprende la membrana, gli elettrodi e i GDL (*Gas Diffusion Layer*), e rappresenta l'elemento caratterizzante della HT-PEMFC. La MEA, oggetto della campagna sperimentale è un prodotto commerciale (Dapozol[®]), con un area attiva di 23.04 cm^2 ed è stata prodotta da *Danish Power System*. In una seconda fase della sperimentazione, si sono confrontate le prestazioni di Dapozol[®] con un'altra HT-PEMFC commerciale, Celtec P2100[®], fornita da *BASF Fuel Cell*, la quale era già stata oggetto di studio nel laboratorio M.R.T. *Fuel Cell LAB*. Per entrambe si tratta di celle a

combustibile ad elettrolita polimerico a base di polibenzimidazole dopato con acido fosforico. La membrana Celtec[®] ha uno spessore di 75 μm . Sia sul catodo che sull'anodo è dispersa una lega di platino supportata su Vulcan XC72, il cui carico è rispettivamente 0.75 $\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ e 1 $\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$. Dapozol[®] presenta, invece, uno spessore di 40 μm e come catalizzatore utilizza platino puro con un carico di 0.9 $\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ al catodo e 0.31 $\text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ all'anodo.

Guarnizioni

Il produttore ha provveduto a fornire le guarnizioni in PTFE utilizzate. Questo materiale risulta conforme alle necessità di compatibilità con i materiali della cella e alla sua temperatura di lavoro. Lo spessore misurato è di 200 μm e ha la funzione di mantenere la tenuta e proteggere la membrana da pressioni eccessive.

Distributori dei reagenti

I distributori dei reagenti sono di grafite, materiale che garantisce impermeabilità al passaggio di gas e un'elevata conduttività elettrica. Sui blocchi sono presenti le canaline di distribuzione provviste di sezione quadrata di lato 0,8 mm e lunghezza 700 mm . Il circuito anodico è dotato di serpentina singola, mentre quello catodico di serpentina tripla. La configurazione con tre serpentine è stata posta sul lato catodico per contenere le perdite di carico dal momento che la portata volumetrica su quel lato è maggiore (sia per l'utilizzo di una stechiometria maggiore, sia per la diluizione dell'ossigeno in aria).

Collettori di corrente

Sono costituiti da una lastra di metallo che massimizza la conduttività elettrica e sono ricoperti da un sottile strato d'oro, in modo da ridurre la resistenza elettrica e di contatto del materiale. In questo modo la caduta di tensione su questo componente è trascurabile. La loro struttura prevede dei terminali a cui è possibile collegare i cavi provenienti dai dispositivi di alimentazione e controllo della tensione.

Piastre di serraggio ed elementi per il bloccaggio della struttura

Le piastre di serraggio costituiscono la parte più esterna della struttura e sono di acciaio inossidabile. Il bloccaggio è effettuato con 8 viti alle quali è stato imposto un momento torcente di 12 Nm . Queste piastre sono predisposte per l'inserimento delle termocoppie utilizzate per il controllo della temperatura e contengono un canale di preriscaldamento dei reagenti.

2.1.3 Componenti e strumentazione

Carico elettronico

Il carico elettronico (Chroma 63640-80-80), lavorando in modalità galvanostatica, impone la corrente desiderata e misura la risposta in tensione della HT-PEMFC. Esso viene utilizzato anche per effettuare le misure di spettroscopia ad impedenza elettrochimica, essendo in grado di imporre anche un segnale sinusoidale di corrente elettrica. Grazie alla configurazione a quattro punte, la corrente viene imposta attraverso due cavi (*sources*) distinti da quelli attraverso i quali si misura la tensione (*senses*), che risulta così indipendente dalla resistenza dei cavi. Questo strumento permette di operare a corrente imposta con due fondo scala differenti: 8 oppure 80 A. Per quanto riguarda la misura di tensione, il fondo scala è di 6 V. Il carico elettronico comunica direttamente con il computer attraverso una porta USB. Per quanto riguarda l'incertezza intrinseca nelle misure si compone della somma di un termine pari allo 0.05% della misura di corrente e uno pari allo 0.05% del fondo scala. Per la tensione, l'incertezza è pari allo 0.025% della misura letta, a cui viene sommato lo 0.01% del fondo scala relativo allo strumento.

Generatore di potenza

Nella configurazione di funzionamento anodico, il carico elettronico è stato sostituito da un generatore di potenza (Chroma 62012P-80-60). Esso è stato utilizzato in modalità galvanostatica, imponendo la corrente desiderata alla HT-PEMFC e leggendone la risposta in tensione. Per quanto riguarda l'incertezza intrinseca nelle misure si compone della somma di un termine pari allo 0.1% della misura di corrente e uno pari allo 0.1% del fondo scala.

Autolab

Il dispositivo Autolab PGSTAT è stato utilizzato per effettuare le misurazioni di voltammetria ciclica, di voltammetria lineare e per le misure di spettroscopia ad impedenza elettrochimica in assetto di funzionamento anodico. In quest'ultima configurazione è stato utilizzato singolarmente nel caso in cui non fosse necessario imporre una corrente superiore ad 1 A, in caso contrario è stato utilizzato parallelamente al generatore di potenza.

Flussimetri

Per controllare le portate dei reagenti sono stati utilizzati dei flussimetri digitali (Brooks 5850S), tarati in una fase preliminare al loro utilizzo. Il flussimetro

dell'aria ha un fondo scala di 2 *Nl/min* ed è alimentato con aria secca proveniente dalla rete del laboratorio; quello dell'idrogeno, puro (6.0) proveniente da una bombola, ha fondo scala 0.2 *Nl/min*. Il flussimetro dell'azoto, anch'esso proveniente da una bombola, ha fondo scala 2 *Nl/min*. Infine per le misure in configurazione anodica si è utilizzato un quarto flussimetro di idrogeno con fondo scala 0.05 *Nl/min*. I reagenti raggiungono la cella per mezzo di condotti in Teflon, dei quali, all'avvio, è stata assicurata la tenuta. Questo materiale viene scelto per le sue caratteristiche di inerzia chimica e buona stabilità termica. Per quanto riguarda sia il flusso d'aria sia quello d'idrogeno, l'incertezza di misura si compone di un termine fisso pari a 0.2% del fondo scala e uno pari allo 0.7% della lettura .

Trasduttori di pressione

Questo sensore di pressione assoluta (Druck PMP 4100) è stato posizionato su ciascun flusso in ingresso e in uscita della HT-PEMFC. Il fondo scala di questi strumenti è pari a ± 4 bar. L'incertezza di misura relativa alle misure di pressione si compone di un unico termine fisso pari allo 0.15% del valore della lettura.

Sensori di umidità relativa e temperatura

I sensori di umidità e temperatura (Vaisala HMT 333) sono costituiti da un alloggiamento in alluminio connesso alla HT-PEMFC attraverso una tubazione metallica. Essi sono stati posizionati, durante l'intera campagna sperimentale, all'uscita dell'anodo e del catodo. Per evitare condense nei flussi, il sistema è dotato di un dispositivo per il controllo della temperatura. Infine ciascun alloggiamento è dotato di una presa a cui viene connesso il relativo trasduttore di pressione. Il limite per la misura della temperatura va da 0% a 100%. I sensori comunicano in analogico con una scheda di acquisizione. Per quanto riguarda le misure di umidità relativa, l'incertezza di misura si compone di un termine fisso (1.5) e uno pari allo 1.5% della lettura. L'incertezza della temperatura misurata dai sensori di umidità si compone di un termine fisso (0.2) e uno pari allo 0.25% della misura stessa.

Sistema di acquisizione e controllo della temperatura

La temperatura della HT-PEMFC è misurata per mezzo di una termocoppia di tipo K connessa ad una scheda di acquisizione delle temperature (*National Instruments* 9211) ed è controllata tramite un algoritmo PID, sviluppato in Labview®. Questa termocoppia è alloggiata nella piastra catodica, mentre un'altra termocoppia è posta nella piastra anodica per verificare l'uniformità della temperatura. Il sistema di

controllo fornisce potenza termica alle piastre di acciaio per effetto Joule attraverso due resistenze elettriche situate internamente alle piastre stesse, in modo da mantenere la temperatura misurata al valore imposto.

Sistema di umidificazione

Il sistema di umidificazione è composto da un saturatore a bottiglia, seguito da un tubo riscaldato per evitare condense nel tratto di collegamento, e da un sensore di umidità relativa, come quelli precedentemente descritti. Il sistema viene controllato imponendo la temperatura di saturazione al dispositivo preposto.

Sistema di acquisizione dati

Il controllo della strumentazione avviene in continuo attraverso il PC, con un interfaccia Labview[®]. Sull'interfaccia grafica vengono monitorate le grandezze relative ai flussi, temperature, pressioni, umidità relative, tensione e corrente. La frequenza di acquisizione è pari a 1 Hz.

2.1.4 Incertezza di misura

L'incertezza di misura relativa agli strumenti è descritta nei manuali (tipo B) per tutte le variabili monitorate durante la campagna di acquisizione è stata riportata nel paragrafo precedente. Per quanto riguarda invece le variabili combinate quali tensione elettrica e portate d'acqua nei flussi in uscita si è ricorsi al calcolo dell'incertezza combinata, secondo normativa [9] (cfr. Appendice A.3).

2.2 Processo di acquisizione ed elaborazione dei dati

2.2.1 Procedure e parametri sperimentali

Durante tutta la campagna di acquisizione, la HT-PEMFC è stata avviata e spenta ogni giorno. Ad ogni accensione si attendeva il raggiungimento della temperatura di riferimento, pari a 160 °C, e solo successivamente venivano applicati i flussi e la densità di corrente di riferimento di 0.2 A cm⁻²; infine si manteneva questa condizione fino alla stabilizzazione della tensione su un valore massimo. Le curve di polarizzazione sono state effettuate mediante una procedura Labview[®] già disponibile all'inizio del presente lavoro, secondo gli standard definiti dalla normativa [8]. Ogni punto di acquisizione della curva di polarizzazione è stato mantenuto per 300 secondi al fine di garantire

l'esaurimento dei transitori della maggior parte delle variabili monitorate. In seguito, se previsto, si procedeva ad effettuare la misura di EIS, anch'essa controllata mediante una procedura Labview[®] già disponibile all'inizio del presente lavoro, e che manteneva la condizione per ulteriori 600 secondi circa. Per quanto riguarda la procedura di spegnimento, si procedeva alla diminuzione graduale della corrente, mantenendo attivo il flusso dei reagenti; in un secondo momento si passava in regolazione potenziostatica e il flusso d'aria veniva sostituito da un flusso di azoto. Parallelamente la temperatura veniva fatta scendere fino a quella ambiente. Al termine delle operazioni di spegnimento la cella veniva chiusa con tappi per preservarla da rientri di aria.

2.2.2 Analisi dei dati

Una procedura di analisi dati è stata implementata al fine di eliminare i transitori e gli *outliers*. Per quanto riguarda i transitori si è implementato un metodo in grado di effettuare una regressione lineare per diversi gruppi di punti consecutivi, la cui pendenza veniva confrontata secondo un criterio percentuale definito empiricamente per ogni variabile. Una volta eliminato il transitorio si è definito un algoritmo robusto (cfr. Appendice A.1) con il quale sono stati eliminati gli *outliers* e i punti affetti da rumore. Per quanto riguarda le misure di impedenza si è proceduto all'eliminazione degli *outliers* attraverso l'utilizzo della trasformata di *Kramers-Kronig* (cfr. Appendice A.2). Dopo aver eliminato tutti i dati che inficiavano le variabili, si è calcolata una media sul campione.

2.3 Metodo di indagine

2.3.1 Curva di polarizzazione

La curva di polarizzazione è la misura della tensione elettrica della HT-PEMFC in funzione della densità di corrente. In questo lavoro sperimentale, ciascuna curva di polarizzazione è composta di 9 punti, le cui densità di corrente sono: 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1 $A\ cm^{-2}$. Quando la densità di corrente è inferiore agli 0.2 $A\ cm^{-2}$ i flussi vengono mantenuti costanti, mentre al di sopra i flussi sono imposti secondo la stechiometria. L'operazione viene interrotta se si raggiunge una tensione inferiore a 0.3 V o una differenza di pressione tra anodo e catodo superiore ai 200 *mbar*.

2.3.2 Spettroscopia a impedenza elettrochimica

La spettroscopia ad impedenza elettrochimica, più comunemente denominata con l'acronimo EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*), è una tecnica

sperimentale *in situ* che consiste nella misura della risposta lineare in frequenza del sistema elettrochimico su un vasto range di frequenze. La procedura consiste nell'imposizione di un piccolo segnale sinusoidale di corrente in un campo di frequenze molto ampio e nella misura della risposta del sistema in termini di tensione elettrica oscillante sinusoidale alla medesima frequenza. Sarà quindi possibile ottenere una misura di impedenza come rapporto tra la corrente e la tensione alternate. Data una corrente del tipo:

$$I_{AC} = I * \sin(\omega t) \quad (2.1)$$

Dove ω è la frequenza, I l'ampiezza del segnale e t il tempo. Sotto l'ipotesi di linearità e regime periodico stabilizzato, la tensione elettrica misurata è:

$$V_{AC} = V[\sin(\omega t) - \theta] \quad (2.2)$$

Dove θ è la fase e V è l'ampiezza del segnale della tensione. E' quindi esprimibile la misura di impedenza come:

$$Z(j\omega) = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (2.3)$$

A seconda della frequenza del segnale in corrente alternata, si eccitano diversi fenomeni fisici nella cella a combustibile, ciascuno dei quali ha un proprio tempo caratteristico (τ). Le reazioni elettrochimiche veloci rispondono ad alta frequenza, mentre i fenomeni più lenti, come il trasporto di massa, sono visibili alle basse frequenze. Tra le rappresentazioni più comuni della spettroscopia ad impedenza elettrochimica vi sono i diagrammi di Bode, dove l'ampiezza dell'impedenza e la fase sono espressi in funzione del logaritmo della frequenza, e il diagramma di Nyquist, dove la parte immaginaria dell'impedenza è diagrammata rispetto alla sua parte reale. I risultati ottenuti in questo lavoro (Figura 2.3) sono coerenti con quanto riportato in letteratura [10] [11].

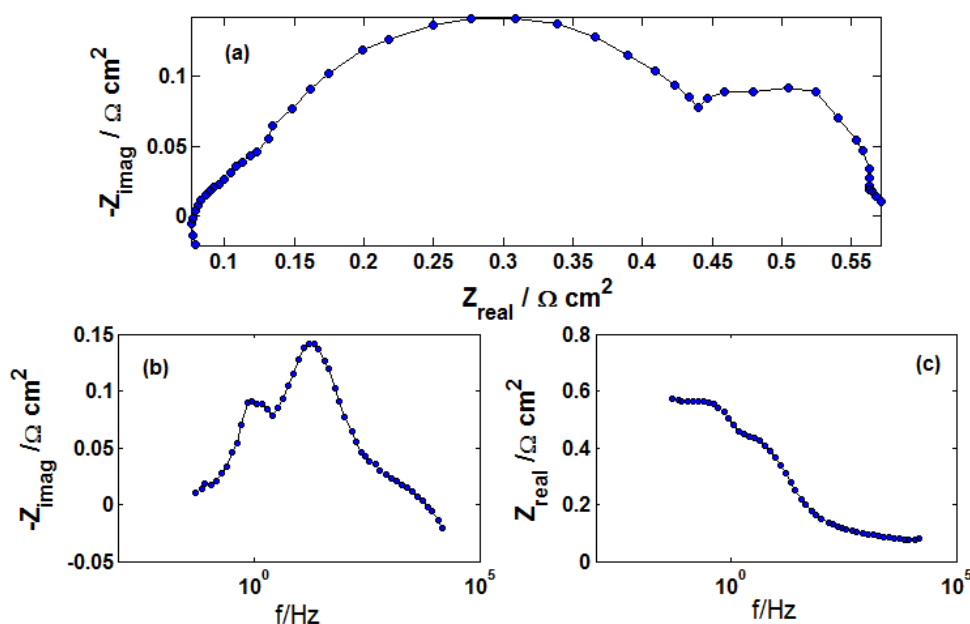


Figura 2.3: esempio del Diagramma di Nyquist (a), parte reale del diagramma di Bode (b) e parte immaginaria del diagramma di Bode (c).

Procedendo da sinistra a destra lungo lo spettro la frequenza diminuisce e si possono distinguere diversi elementi caratteristici, che corrispondono a differenti fenomeni:

Resistenza limite ad alta frequenza e tratto lineare

L'intersezione dello spettro d'impedenza con l'asse reale alle alte frequenze rappresenta la resistenza interna, chiamata resistenza ohmica, della HT-PEMFC. In questo termine rientrano sia le resistenze di contatto tra i vari elementi della cella sia la resistenza protonica della membrana [12]. Nel caso in cui si analizzi un'unica cella la resistenza ad alta frequenza include il solo contributo della membrana. Procedendo verso destra il successivo elemento riconoscibile è un tratto lineare. Esso rappresenta essenzialmente la conduzione dei protoni all'interno degli elettrodi. I protoni, infatti, dopo aver attraversato la membrana, a causa della presenza di un campo elettrico, vengono trasportati negli elettrodi fino ai siti catalitici dove avviene la reazione di riduzione dell'ossigeno. Proprio a causa della presenza di questa ricombinazione di cariche questo fenomeno non è rappresentabile da un elemento puramente resistivo, bensì da un'impedenza complessa, riconoscibile nel tratto a 45° .

Elementi capacitivi ad alta frequenza

Nell'intervallo di frequenze appena successivo all'intercetta della resistenza della membrana è riconoscibile un piccolo arco, che rappresenta la resistenza relativa alla cinetica anodica. Il semicerchio successivo, riconoscibile chiaramente alle alte frequenze, rappresenta, invece, la reazione di riduzione dell'ossigeno [3]. Essa risulta molto più evidente, in quanto, rappresenta la reazione maggiormente limitante nel funzionamento della HT-PEMFC. Dato che la reazione di ossidazione dell'idrogeno è notoriamente caratterizzata da una densità di corrente di scambio molto più elevata di quella di riduzione dell'ossigeno, spesso si considera un unico arco comprendente la cinetica di entrambi gli elettrodi della HT-PEMFC.

Elementi capacitivi a bassa frequenza

Il semicerchio a bassa frequenza è generalmente associato ai fenomeni di trasporto di massa [3]. Questi avvengono molto più lentamente della reazione elettrochimica e quindi l'arco risulta visibile solo alle basse frequenze. Anche per quanto riguarda il trasporto di massa, è noto che sia preponderante, come fenomeno limitante, l'apporto catodico, cioè la diffusione dell'ossigeno verso lo strato catalitico del catodo. Questo fenomeno risulta difficoltoso a causa della bassa concentrazione dell'ossigeno in aria, della presenza dell'acido fosforico e della generazione di acqua sull'elettrodo.

Questa interpretazione qualitativa dello spettro è ampiamente condivisa, tuttavia l'interpretazione quantitativa dei dati non è di semplice attuazione. Si può infatti dire, come affermato da Mamlouk [10], che i principali svantaggi di questa metodologia risiedono proprio nell'analisi e nell'interpretazione dei risultati, per i quali è necessario un elevato livello matematico ed è possibile utilizzando circuiti equivalenti differenti.

2.3.3 Circuito equivalente

Come affermato precedentemente, la criticità dell'utilizzo del metodo EIS consiste proprio nell'interpretazione dei risultati. In letteratura sono presenti numerosi esempi di circuiti equivalenti [4] [11]. In generale, questo metodo prevede di rappresentare i fenomeni fisici riconoscibili nello spettro dell'impedenza con elementi elettrici combinati tra loro. Per questo lavoro si è utilizzato un algoritmo di *fitting* non lineare sviluppato in un ambiente Matlab[®], che ha come criterio quello di minimizzare lo scarto quadratico medio tra l'impedenza ottenuta perturbando il circuito e quella misurata sperimentalmente. Dal momento che la densità di corrente coinvolta nei fenomeni elencati è la stessa, il circuito utilizzato è di tipo serie (figura 2.4), ed è formato rispettivamente da tre elementi costituiti da un

parallelo tra un elemento resistivo e uno capacitivo, a loro volta connessi in serie tra loro e con una ulteriore resistenza.

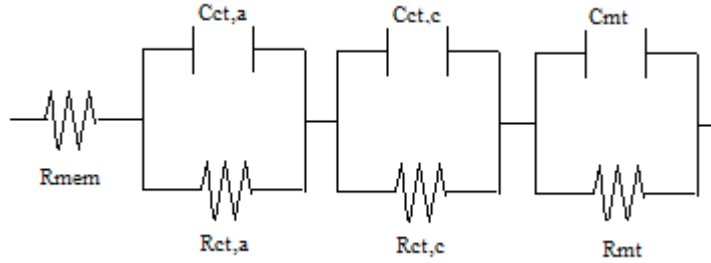


Figura 2.4: circuito equivalente utilizzato per l'analisi dei risultati della spettroscopia ad impedenza elettrochimica.

Per quanto riguarda la descrizione dei singoli elementi, abbiamo già giustificato il comportamento puramente resistivo della membrana, che viene quindi rappresentata nel circuito come:

$$Z_{ohm} = R_{ohm} \quad (2.4)$$

Per quanto riguarda invece il comportamento della cinetica catodica, di quella anodica e del trasporto di massa le impedenze sono state descritte come:

$$Z_c = \left[\frac{1}{R_c} + (i\omega C_{ct,c}) \right]^{-1} \quad (2.5)$$

$$Z_a = \left[\frac{1}{R_a} + (i\omega C_{ct,a}) \right]^{-1} \quad (2.6)$$

$$Z_{mt} = \left[\frac{1}{R_{mt}} + (i\omega C_{mt}) \right]^{-1} \quad (2.7)$$

E infine sommate, essendo tra loro in serie:

$$Z = Z_{ohm} + Z_c + Z_a + Z_{mt} \quad (2.8)$$

La risposta dell'algoritmo utilizzato è costituito dai valori di resistenza e capacità di ogni fenomeno considerato (R_{mem} , $R_{ct,c}$, $R_{ct,a}$, R_{mt} , $C_{ct,c}$, $C_{ct,a}$, C_{mt}) e che verranno così utilizzati per un confronto quantitativo delle prove effettuate in questo lavoro.

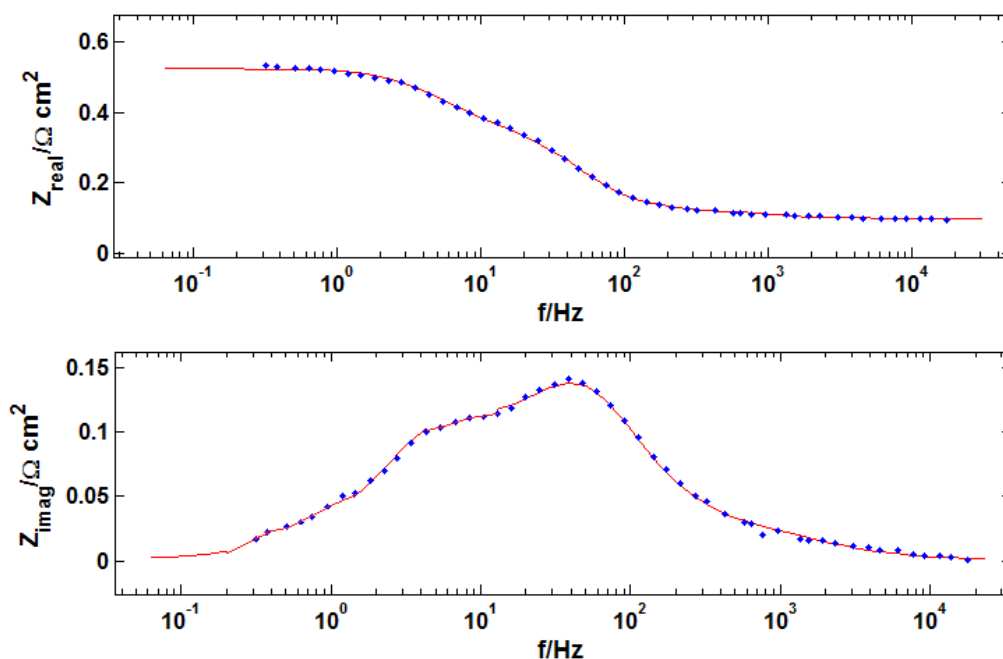


Figura 2.5: esempio di applicazione del circuito equivalente. Diagrammi di Bode. Vengono riportati in blu i dati sperimentali e in rosso il risultato del fitting.

Nelle prove che sono state eseguite per questa indagine sperimentale, il campo di frequenze si estende tra i 50 *mHz* fino ai 20 *kHz*. L'ampiezza è stata calcolata in modo che il suo rapporto, rispetto alla corrente DC (*direct current*), in ogni punto analizzato, rimanesse al di sotto del 10%. Qualora s'imponessero delle oscillazioni troppo grandi la risposta che si otterrebbe non sarebbe più lineare, come abbiamo sperimentato nelle misure di NLFRA (*non linear frequency response analysis*) (cfr. Appendice A.4). Per quanto riguarda il numero di frequenze, il metodo è piuttosto arbitrario; solitamente il *range* è specificato ed è diviso in intervalli logaritmici dipendenti dalla risoluzione desiderata dal diagramma Nyquist: in questo caso, dieci frequenze per ogni decade.

2.3.4 'Hydrogen pumping' e curva di polarizzazione anodica

La configurazione "*hydrogen pumping*", altrimenti nota con il nome di "*proton pump*", costituisce un particolare assetto in cui la cella viene alimentata con un flusso d'idrogeno sia all'anodo sia al catodo; alternativamente il catodo può essere alimentato con una miscela di idrogeno e azoto, oppure solamente con azoto puro. Si potrebbe descrivere efficacemente il processo di funzionamento come generazione, trasporto e riduzione di protoni. All'anodo, infatti, avviene la reazione di ossidazione, quindi i protoni possono migrare attraverso la membrana verso il catodo, dove si ricombinano (Figura 2.6) [13]. Questo assetto

viene generalmente impiegato per indagare il comportamento della cinetica anodica e del trasporto di protoni.

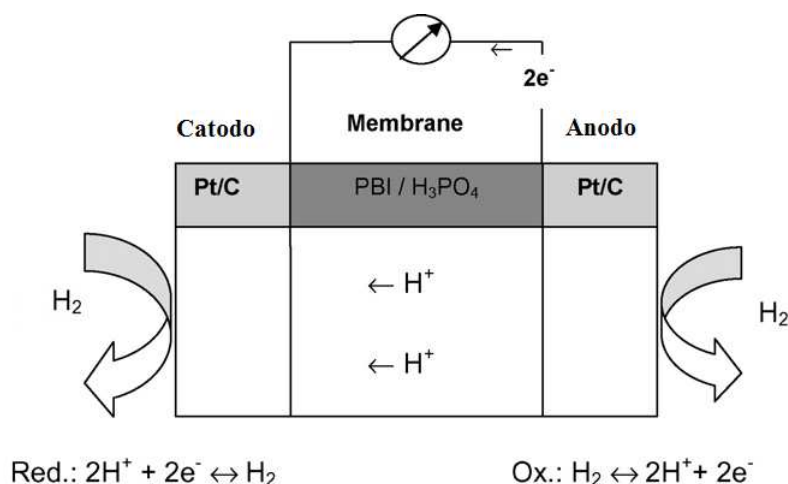


Figura 2.6: schema dell'assetto 'hydrogen pumping'.

Abbiamo già descritto le potenzialità, i limiti e l'utilizzo della curva di polarizzazione come metodo d'indagine delle prestazioni delle HT-PEMFC nel paragrafo 2.3.1. Anche per analizzare il comportamento della cella in questa particolare condizione si fa uso di una 'curva di polarizzazione anodica', che visualizza l'andamento della tensione rispetto alla corrente¹.

2.3.5 Calcolo dei flussi di acqua

La misura della portata di acqua uscente dal comparto catodico (Eq. 2.9) è stata ricavata a partire dalla misura di umidità relativa, monitorata dal sistema, e da quella di moli secche in uscita dal catodo (Eq. 2.10), sotto l'ipotesi di elettrolita polimerico impermeabile ai gas.

¹ Per la curva di polarizzazione anodica, in analogia con quella in condizioni di funzionamento standard, la differenza di potenziale tra l'anodo e il catodo risulta essere:

$$V = V_{OCV} - \eta_{pol} - \eta_{ohm}$$

Dove con η_{pol} si indica la somma delle perdite cinetiche sia all'anodo sia al catodo; η_{ohm} è la perdita di potenziale dovuta alle perdite ohmiche, mentre V_{OCV} è la tensione misurata in condizioni di circuito aperto. V_{OCV} è a sua volta definita come:

$$V_{OCV} = E_C - E_A = \left[E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{H_2(c)}}{c_{H^+(c)}^2} \right] - \left[E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{H_2(a)}}{c_{H^+(a)}^2} \right]$$

Dove E_C e E_A sono i potenziali di equilibrio dell'anodo e del catodo, E^0 è il potenziale dell'elettrodo standard per la coppia redox H_2/H^+ .

$$\dot{n}_{H_2O,C}^{out} = \frac{UR_C^{out}}{\left[\frac{p_C^{out}}{p_{VAP}(T)} \right] - UR_C^{out}} \cdot \dot{n}_{S,C}^{out} \quad (2.9)$$

Dove $P_{H_2O,C}^{out}$ è la pressione parziale dell'acqua nel refluo catodico, $P_{VAP}(T)$ è la pressione di saturazione dell'acqua alla temperatura di saturazione imposta, p_C^{out} è la pressione assoluta all'interno del sensore, $\dot{n}_{H_2O,C}^{out}$ è la portata molare di acqua e $\dot{n}_{S,C}^{out}$ la portata molare del flusso secco in uscita al catodo.

$$\dot{n}_{S,C}^{out} = \lambda_C \cdot \left(\frac{i}{4F} \right) \cdot 4.76 - \left(\frac{i}{4F} \right) \quad (2.10)$$

Dove λ_C è la stechiometria alimentata al catodo, i è l'intensità di corrente, 4.76 è il rapporto tra le moli totali e le moli di ossigeno per l'aria e, infine, F è la costante di Faraday.

Per quanto riguarda il calcolo delle moli di acqua uscenti dall'anodo il calcolo effettuato è il medesimo di quello effettuato per il catodo (Eq. 2.11).

$$\dot{n}_{H_2O,A}^{out} = \frac{UR_A^{out}}{\left[\frac{p_A^{out}}{p_{VAP}(T)} \right] - UR_A^{out}} \cdot \dot{n}_{S,A}^{out} \quad (2.11)$$

Anche in questa circostanza l'umidità relativa viene monitorata e le moli secche sono note (Eq. 2.12).

$$\dot{n}_{S,A}^{out} = \left(\frac{i}{2F} \right) \cdot (\lambda_A - 1) \quad (2.12)$$

Durante i test è stato effettuato anche un controllo sul bilancio d'acqua, considerando quella in ingresso, qualora i flussi fossero umidificati, quella prodotta dalla reazione e quella espulsa dall'anodo e dal catodo, secondo l'equazione:

$$\dot{n}_{H_2O,C}^{in} + \frac{I}{2F} = \dot{n}_{H_2O,A}^{out} + \dot{n}_{H_2O,C}^{out} \quad (2.13)$$

Questo valore è stato confrontato con quello misurato per effettuare una stima dell'errore commesso nel calcolo delle portate. In ultima analisi sono state calcolate anche le frazioni molari di acqua in uscita sia all'anodo sia al catodo.

2.4 Pianificazione delle campagne prova

2.4.1 Prima indagine sperimentale

Nella prima fase d'indagine, le prove sono state effettuate con l'obiettivo di coprire il più vasto intervallo di condizioni operative possibili. Si è provveduto a far variare la temperatura, le stechiometria anodica e catodica, i livelli di umidificazione del flusso catodico e la concentrazione di ossigeno nel flusso catodico. In tabella 2.1 è riportato l'elenco delle condizioni indagate per la cella DPS. Le condizioni di riferimento corrispondono alla prova 1 e sono evidenziate in grassetto. Esse prevedono temperatura operativa di 160°C, stechiometria catodica pari a 2, stechiometria anodica pari a 1.2, percentuale di ossigeno in aria di 20.9% e livello di umidificazione pari a 0. Le condizioni che si discostano da quella di riferimento sono evidenziate da uno sfondo grigio.

Prova	T [°C]	λ_C -	λ_A -	%O ₂ -	RH _{ARIA} -
1	160	2	1.2	20.9	0
2	160	1.5	1.2	20.9	0
3	160	3	1.2	20.9	0
4	160	4	1.2	20.9	0
5	160	2	1.2	10.5	0
6	160	2	1.5	20.9	0
7	140	2	1.2	20.9	0
8	140	1.5	1.2	20.9	0
9	140	3	1.2	20.9	0
10	140	4	1.2	20.9	0
11	180	2	1.2	20.9	0
12	180	1.5	1.2	20.9	0
13	180	3	1.2	20.9	0
14	160	2	1.2	20.9	0.7
15	160	1.5	1.2	20.9	0.7
16	160	3	1.2	20.9	0.7
17	160	2	1.2	20.9	2
18	160	1.5	1.2	20.9	2
19	160	3	1.2	20.9	2
20	160	2	1.2	20.9	5
21	160	1.5	1.2	20.9	5
22	160	3	1.2	20.9	5

Tabella 2.1: elenco dei test effettuati nella prima indagine sperimentale

2.4.2 Seconda indagine sperimentale

Nella seconda fase dell'indagine, le prove sono state pianificate al fine di ottenere un'analisi generale del comportamento anodico delle HT-PEMFC. Un primo set di prove è stato effettuato facendo variare l'alimentazione al catodo della cella DPS, mentre all'anodo il flusso d'idrogeno veniva umidificato con temperatura di saturazione pari a 30° e portata stechiometrica ($\lambda_A=1.2$). Si sono eseguite tre categorie di test: il primo alimentando idrogeno puro (2.5 Nml/min), il secondo azoto puro (6 Nml/min) e il terzo una miscela di idrogeno (10%) e azoto (90%). Si è poi analizzato il comportamento della cella BASF, per la quale si è valutato l'effetto della variazione dell'alimentazione catodica, in condizioni di alimentazione d'idrogeno puro e di azoto puro, mentre l'anodo veniva alimentato con portata stechiometrica ($\lambda_A=1.2$). In seguito si è valutato l'effetto della diluizione del flusso anodico sia per DPS sia per BASF, miscelando l'idrogeno con un flusso di azoto differente a seconda della prova e riportato in tabella 2.2. In un secondo momento, si è vagliato l'effetto della temperatura sulle prestazioni sia della cella BASF sia della cella DPS. Di seguito viene riportato l'elenco delle prove e il range di tensione per il quale sono state effettuate. In grassetto sono evidenziate le condizioni operative di riferimento. I parametri che si discostano da quelli di riferimento sono evidenziati da uno sfondo grigio.

<i>Fuel cell</i>	Composizione flusso anodo [%]	Composizione flusso catodo [%]	Temperatura operativa [°C]	Intervallo di corrente [A]
DPS	H₂ 100%	H₂ 100%	160	0-9.216
DPS	H ₂ 100%	N ₂ 100%	160	0-0.8
DPS	H ₂ 100%	H ₂ 10%; N ₂ 90%	160	0-0.8
DPS	H ₂ 25%;N ₂ 75%	H ₂ 100%	160	0-3.456
DPS	H ₂ 50%;N ₂ 50%	H ₂ 100%	160	0-4.608
BASF	H₂ 100%	H₂ 100%	160	0-20.04
BASF	H ₂ 100%	N ₂ 100%	160	6.012-20.04
BASF	H ₂ 30%;N ₂ 75%	H ₂ 100%	160	0-4.008

Tabella 2.2: elenco delle prima fase delle prove effettuate variando la composizione dei flussi anodico e catodico per DPS e BASF.

<i>Fuel cell</i>	Composizione flusso catodico	Temperatura operativa [°C]	Intervallo di corrente [A]
DPS	100 % H ₂	140	1.152-4.608
DPS	100 % H ₂	120	1.152-4.608
DPS	100 % H ₂	100	1.152-4.608
DPS	100 % H ₂	80	1.152-4.608
BASF	100 % H ₂	140	1.002-20.04
BASF	100 % H ₂	120	1.002-20.04
BASF	100 % H ₂	100	1.002-20.04
BASF	100 % H ₂	80	1.002-20.04

Tabella 2.3: elenco delle prima fase delle prove effettuate variando la temperatura operativa per DPS e BASF.

2.4.3 Terza indagine sperimentale

Nella terza ed ultima parte dell'indagine sperimentale, le prove sono state eseguite in assetto standard su BASF, facendo variare alcuni parametri operativi. In particolare si sono confrontate la condizione di riferimento (evidenziata in grassetto) e l'andamento delle prestazioni al variare della composizione del flusso catodico. I parametri, la metodologia e i criteri utilizzati sono quelli impiegati per la prima fase dell'indagine sperimentale. Nella tabella seguente è presentato un riassunto delle prove effettuate su BASF. Le condizioni che si discostano da quella di riferimento sono evidenziate da uno sfondo grigio.

Prova	T [°C]	λ_C [-]	λ_A [-]	O ₂ [%]	RH _{ARIA} [%]
1	160	2	1.2	20.9	0
2	160	2	1.2	10.5	0
3	160	2	1.2	5.2	0
4	160	1.5	1.2	20.9	0
5	160	3	1.2	20.9	0
6	160	4	1.2	20.9	0

Tabella 2.4: elenco delle prove effettuate nell'indagine sperimentale relativa all'HT-PEMFC BASF

Capitolo 3: analisi prestazionale

In questo capitolo si descrivono i risultati delle prove effettuate e le ipotesi interpretative. L'oggetto della campagna comprende le prestazioni della HT-PEMFC Dapozol[®] al variare dei parametri di funzionamento e i bilanci d'acqua.

3.1 Risultati dell'indagine sperimentale

3.1.1 Condizioni di riferimento ed effetto della densità di corrente

In figura 3.1 è rappresentata la curva di polarizzazione ottenuta nelle condizioni operative di riferimento descritte nel paragrafo 2.4.1. In figura 3.2 è rappresentato, invece, lo spettro d'impedenza per diverse densità di corrente.

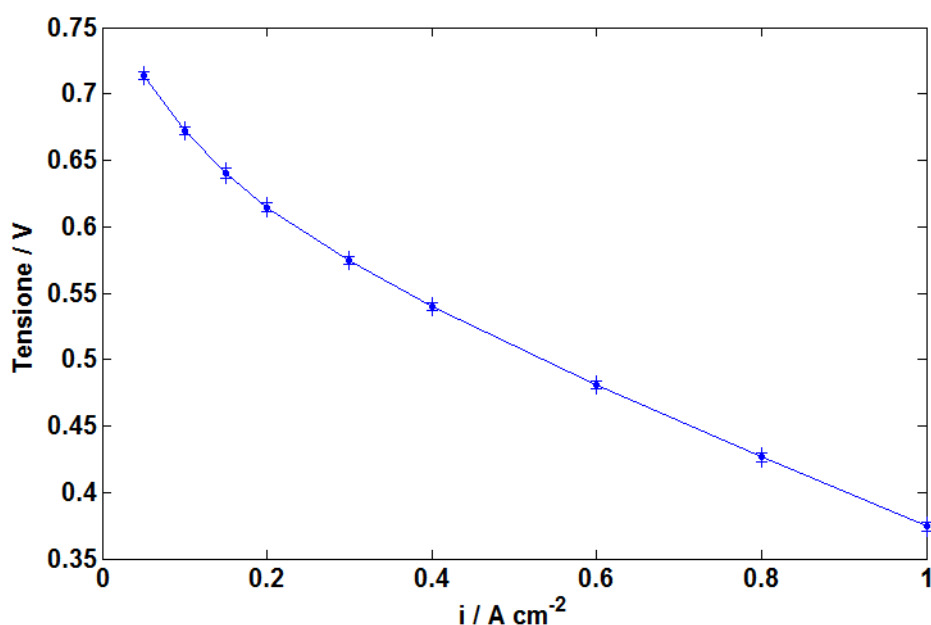


Figura 3.1: curva di polarizzazione DPS in condizioni di riferimento ($T=160^{\circ}C$; $\lambda_C=2$; $\lambda_A=1.2$; $RH=0\%$).

Man mano la densità di corrente aumenta, l'impedenza totale subisce una generale diminuzione (figura 3.2(a)), coerentemente con la diminuzione della pendenza della curva di polarizzazione e riconducibile a un decremento delle resistenze relative alla membrana e alla cinetica della HT-PEMFC (Figura 3.3). La resistenza della membrana diminuisce passando da $0.152\ \Omega\ cm^{-2}$ a $0.05\ A\ cm^{-2}$ a $0.109\ \Omega\ cm^{-2}$ a $0.2\ A\ cm^{-2}$, mentre nel tratto successivo rimane pressoché invariata, cioè indipendente dalla densità di corrente. Questo fenomeno è dovuto al fatto che, al di sotto della densità di $0.2\ A\ cm^{-2}$, si alimentano flussi con un alto eccesso di reagenti, mentre per densità maggiori la stechiometria è fissa. Nel primo tratto l'acqua prodotta cresce con la densità dei corrente, mentre la quantità di reagenti alimentati rimane la medesima, facendo in modo che passando da 0.05 a $0.2\ A\ cm^{-2}$ l'umidità relativa media sulla MEA risulti crescente, favorendo la conduttività della membrana, effetto peraltro noto dalla letteratura [2] e già discusso nel paragrafo 1.3.3. Le resistenze relative alla cinetica catodica e anodica diminuiscono entrambe all'aumentare della densità

di corrente, poiché queste perdite sono logaritmiche a rispetto al sovrapotenziale. Il loro effetto è visibile nella minore pendenza della curva di polarizzazione, che si traduce in una minore incidenza delle resistenze cinetiche nello spettro d'impedenza. Infine la resistenza del trasporto di massa aumenta con la densità di corrente.

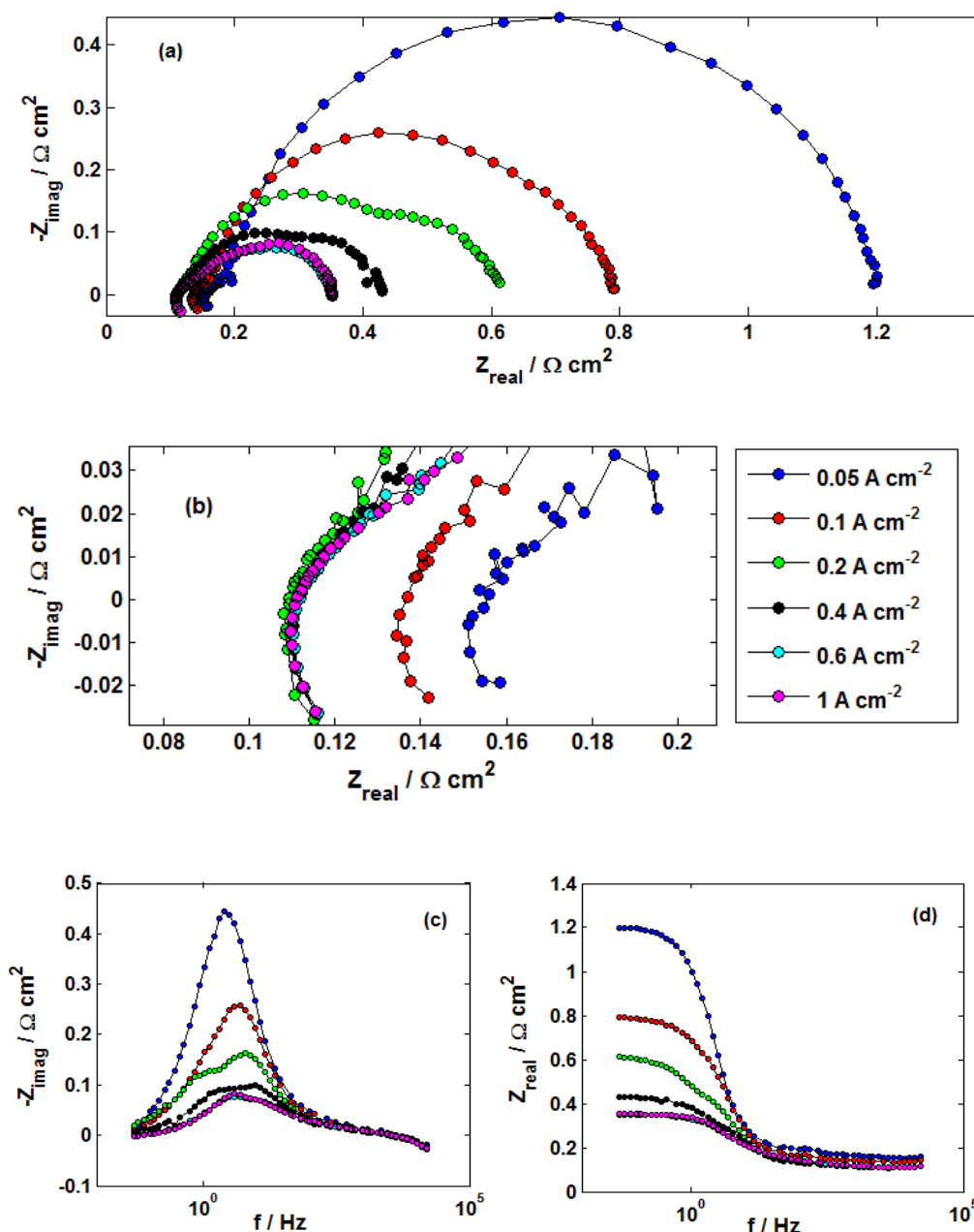


Figura 3.2: EIS in condizioni di riferimento ($T=160^{\circ}\text{C}$; $\lambda_C=2$; $\lambda_A=1.2$) per diverse densità di corrente. (a) Diagramma di Nyquist; (b) particolare del diagramma di Nyquist ad alta frequenza; (c) Diagramma di Bode della parte immaginaria e (d) reale.

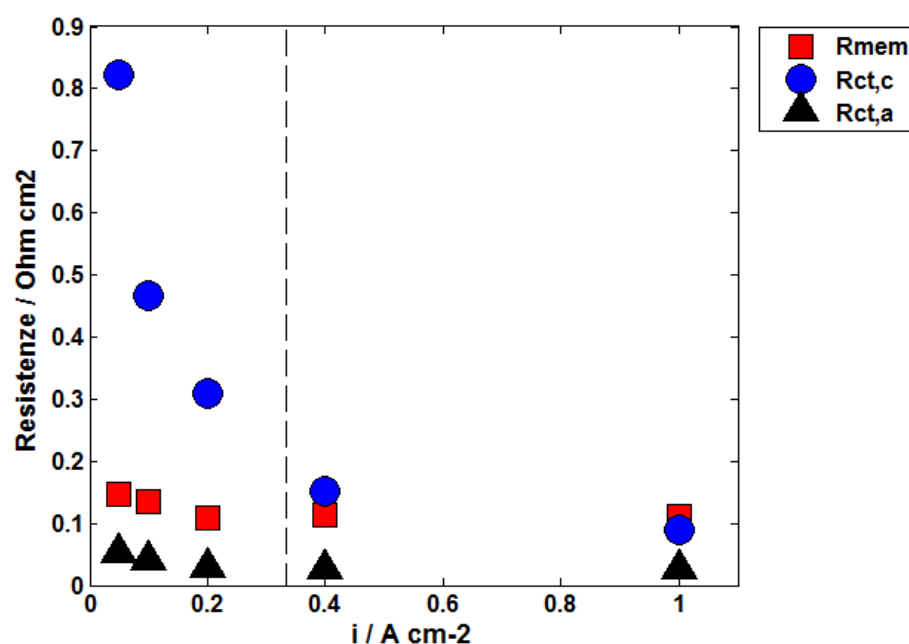


Figura 3.3: andamento delle resistenze al variare della densità di corrente

Infine è interessante notare come al di sotto della condizione di $0.2\ A\ cm^{-2}$ la resistenza relativa alla cinetica catodica sia quella predominante, addirittura maggiore della somma delle altre tre. Man mano la densità di corrente aumenta, invece, la resistenza ohmica, quella relativa alla cinetica catodica e quella del trasporto di massa assumono circa lo stesso valore percentuale. La resistenza relativa alla cinetica anodica assume in ogni condizione valori di circa un ordine di grandezza inferiore rispetto alle altre resistenze, ma vede anch'essa un'incidenza percentuale crescente nelle zone ad alta densità di corrente (tabella 3.1).

Densità di corrente [$A\ cm^{-2}$]	R_{mem} [%]	$R_{ct,c}$ [%]	$R_{ct,a}$ [%]	R_{mt} [%]
0.05	13.23	72.34	4.43	10
0.2	19.62	47.02	7.09	26.27
1	33.14	25.98	9.52	31.36

Tabella 3.1: variazione dell'incidenza delle resistenze della HT-PEMFC su quella totale

Durante la campagna di acquisizione la condizione di riferimento è stata monitorata diverse volte, verificando, nel primo periodo di funzionamento, un miglioramento delle prestazioni della cella Dapozol® (Figura 3.4). In figura 3.5 è evidente come, nel passaggio da una condizione a quella successiva a livello temporale, la resistenza ohmica e quella catodica abbiano subito una netta diminuzione mentre la resistenza relativa al trasporto di massa ha subito un leggero incremento. E' possibile che il miglioramento della conduttività

protonica sia l'effetto della graduale penetrazione dell'acido fosforico nei pori dello strato catalitico [1] [13].

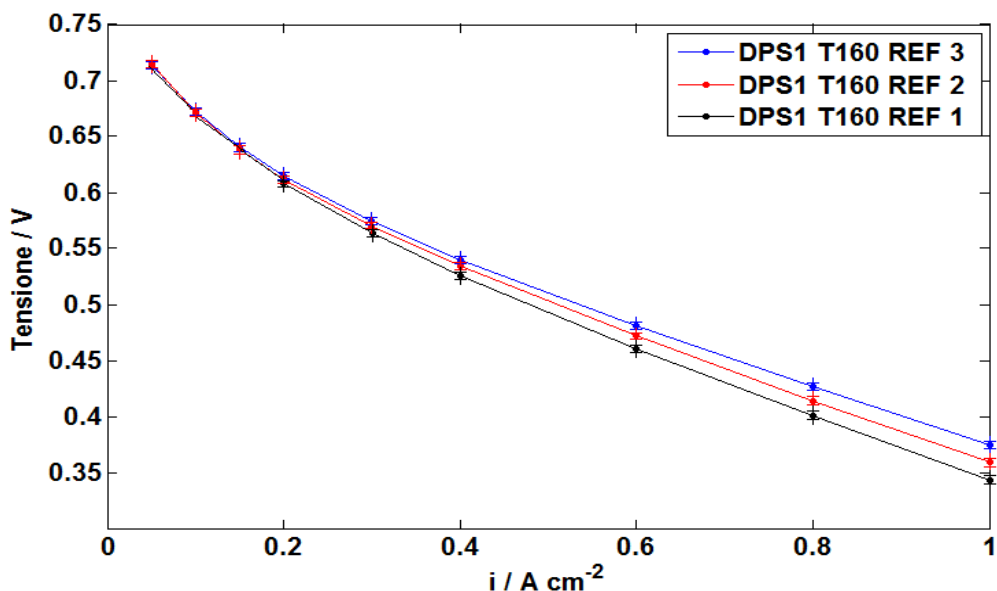


Figura 3.4: scostamento delle curve di polarizzazione delle condizioni di riferimento ($T=160^{\circ}\text{C}$; $\lambda_c=2$; $\lambda_A=1.2$)

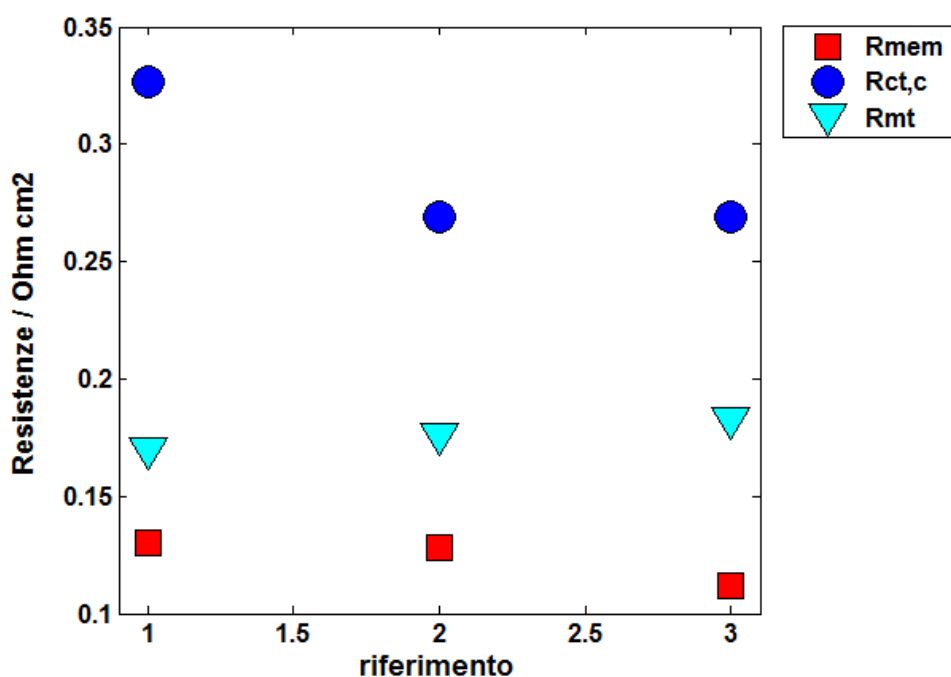


Figura 3.5: andamento delle resistenze nelle condizioni tre condizioni di riferimento ($T=160^{\circ}\text{C}$; $\lambda_c=2$; $\lambda_A=1.2$) per densità di corrente $0.2 A \text{ cm}^{-2}$

3.1.2 Effetto della variazione della temperatura

In letteratura sono presenti numerosi studi circa gli effetti benefici dell'innalzamento della temperatura operativa nelle HT-PEMFC [4] [11] [14]. In questo lavoro si sono indagate tre differenti condizioni (140°, 160° e 180°C), i cui effetti sono descritti nella figura 3.6. Nell'intervallo indagato l'aumento della temperatura comporta sempre un aumento delle prestazioni. Questo andamento è dovuto principalmente all'effetto della temperatura sulla conduttività protonica, discusso nel paragrafo 1.3.3, e del miglioramento della cinetica, secondo l'equazione di Butler-Vomer [10] (cfr. 1.5). In particolare, la resistenza relativa alla cinetica risulta diminuire con l'aumento della temperatura, per effetto dell'innalzata attività catalitica, la quale promuove le reazioni che avvengono agli elettrodi, che conseguentemente comportano un innalzamento della tensione ai capi della cella [1].

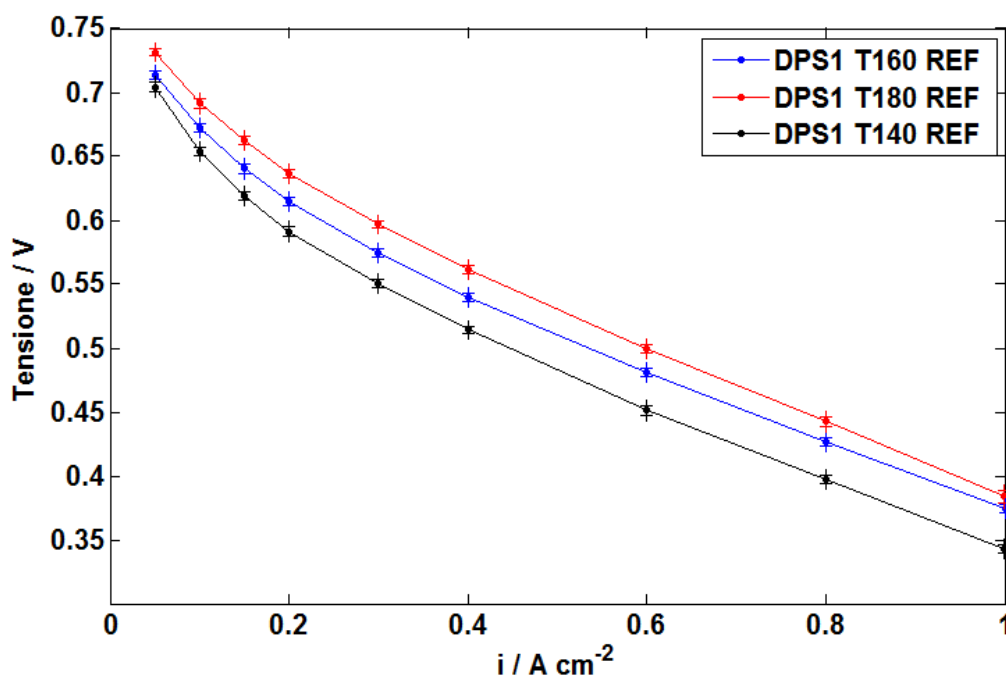


Figura 3.6: curva di polarizzazione per tre diverse temperature ($T=140,160,180^{\circ}C$), condizioni di alimentazione dei flussi di riferimento ($\lambda_A=1.2$, $\lambda_C=2$, $RH=0\%$)

Si può inoltre osservare che, coerentemente con quanto affermato da Zhang et al. [4], l'effetto benefico dell'innalzamento termico diminuisce man mano la temperatura cresce. Per densità di corrente $0.2\ A\ cm^{-2}$ il miglioramento tra 140 e $160^{\circ}C$ è di $23.1\ mV$ ($1.155\ mV/^{\circ}C$), mentre tra 160 e $180^{\circ}C$ è di $21.9\ mV$ ($1.095\ mV/^{\circ}C$). Questo fenomeno è riconducibile alla maggiore deidratazione a cui va incontro la membrana tra i 160 e i $200^{\circ}C$, come affermato da Mamlouk et al. [10]. Lobato et al. [15] affermano che l'acido fosforico, deidratandosi, libera una molecola d'acqua, formando acido pirofosforico, il quale è un elettrolita meno

conduttivo dell'acido fosforico, e quindi in grado di contrastare l'aumento della conduttività della membrana per effetto della temperatura. A questo proposito è interessante quanto riportato in Figura 3.10: la resistenza della membrana presenta un minimo intorno a 160°C per diversi valori di densità di corrente, evidenziando come nel primo intervallo, tra 140 e 160°C , sia predominante l'effetto benefico dell'innalzamento della temperatura, mentre nel secondo intervallo, tra 160 e 180°C , diventi predominante quello della deidratazione. Infine è visibile una discontinuità nel miglioramento delle prestazioni rispetto alla densità di corrente, come descritto anche da Zhang et al. [4] e M.Hori et al. [1]. In particolare per l'intervallo tra 160 e 180°C a 0.2 A cm^{-2} la variazione di tensione è 21.9 mV ($1.095 \text{ mV}^{\circ}\text{C}$), mentre a 1 A cm^{-2} , la variazione è di 9.5 mV ($0.475 \text{ mV}^{\circ}\text{C}$). Questo andamento è confermato anche dal confronto tra gli spettri d'impedenza riportati a 0.05 A cm^{-2} (Figura 3.7), 0.2 A cm^{-2} (Figura 3.8) a 1 A cm^{-2} (Figura 3.9).

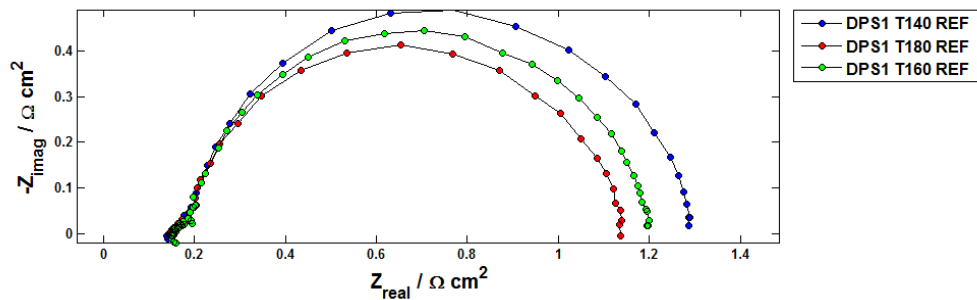


Figura 3.7: spettro d'impedenza per le tre condizioni di temperatura ($T=140,160,180^{\circ}\text{C}$) a 0.05 A cm^{-2} .

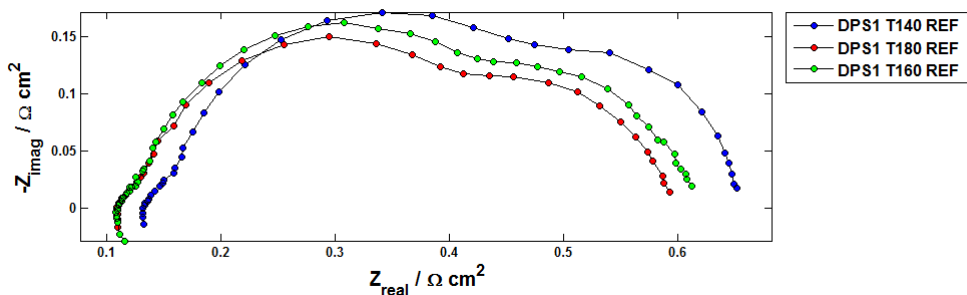


Figura 3.8: spettro d'impedenza per le tre condizioni di temperatura ($T=140,160,180^{\circ}\text{C}$) a 0.2 A cm^{-2} .

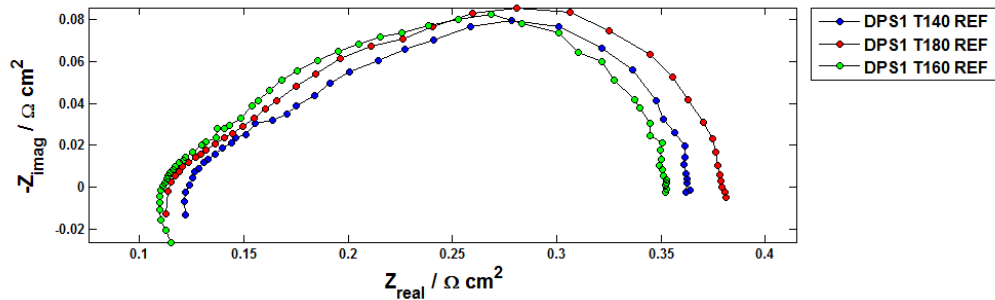


Figura 3.9: spettro d'impedenza per le tre condizioni ($T=140,160,180^{\circ}\text{C}$) di temperatura a 1 A cm^{-2} .

Nello spettro ottenuto a 1 A cm^{-2} (figura 3.9), come riportato da Mamlouk et al. [10], si osserva che l'impedenza totale ha un minimo in corrispondenza della temperatura di 160°C , seguita dalla condizione a 140°C e infine quella da 180°C . Questo fenomeno è dovuto principalmente all'insorgenza, per la condizione a 180°C , di una corrente limite, evidente in figura 3.6. È noto in letteratura [1] che l'aumento della temperatura conduce, per quanto riguarda il trasporto di massa, a due effetti contrapposti, che consistono nell'innalzamento della diffusività dei reagenti negli elettrodi, che a sua volta influisce nei fenomeni di trasporto di massa secondo la legge di Fick, e, essendo il livello di acqua contenuto nell'acido fosforico minore per temperature elevate, nella diminuzione della solubilità nell'elettrolita. È presumibile che per livelli di densità di corrente moderati il fenomeno predominante risulti l'innalzata diffusività, mentre per densità di corrente più elevate l'effetto principale sia quello della diminuzione della solubilità. Questa inversione è ben visibile in Figura 3.11. È interessante citare, infine, l'esperienza riportata da Mamlouk et al. [10], i quali affermano che l'insorgenza di una corrente limite al di sopra di una certa temperatura, ad elevate densità di corrente, è da ricondursi all'effetto della deidratazione della membrana, che comporta un innalzamento nella viscosità dell'acido fosforico che conduce ad una diminuzione della diffusività dell'ossigeno.

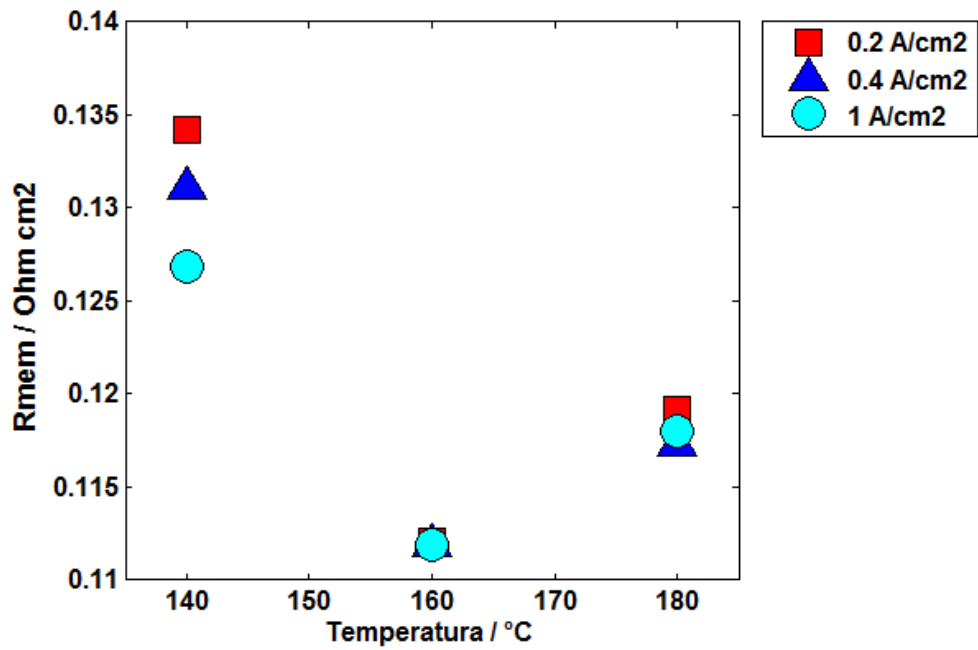


Figura 3.10: andamento della resistenza della membrana per tre differenti temperature (140°C, 160°C, 180°C) e densità di corrente 0.2 , 0.4 , 1 A cm⁻².

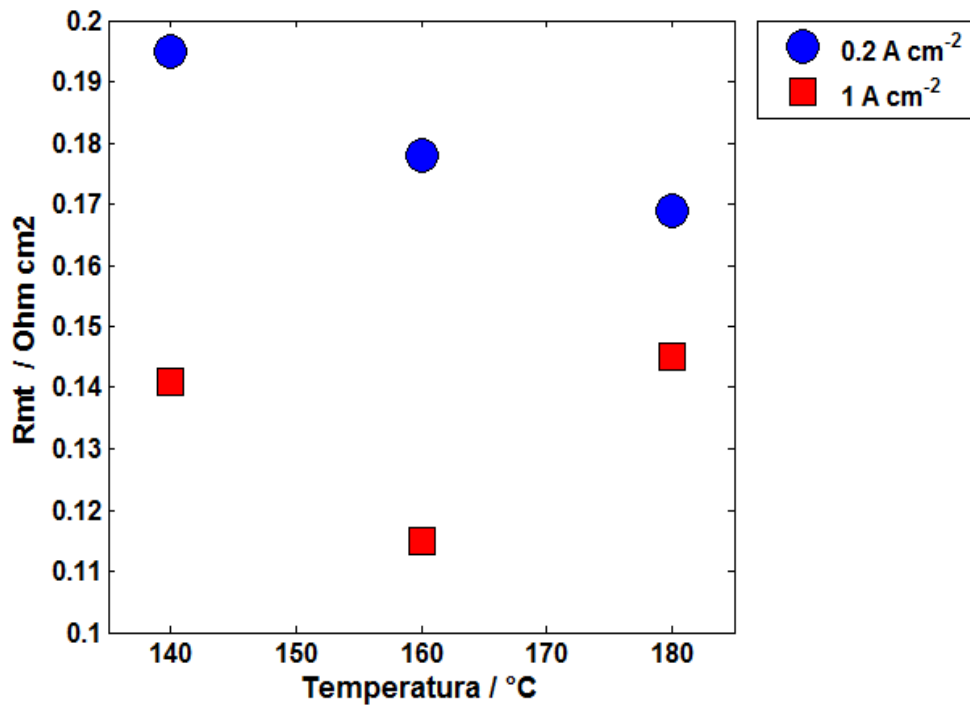


Figura 3.11: andamento della resistenza al trasporto di massa per tre differenti temperature (140°C, 160°C, 180°C) e densità di corrente 0.2 e 1 A cm⁻².

3.1.3 Effetto della variazione della stechiometria catodica

Nel presente paragrafo sono stati indagati gli effetti della variazione della stechiometria catodica sul funzionamento della cella. Oltre alla condizione di riferimento, che prevede λ_C pari a 2, si sono indagate le condizioni con λ_C pari a 1.5, 3, 4. La variazione di questo parametro è stata effettuata anche per le temperature di 140 e 180°C. In Figura 3.12 si può osservare l'effetto generale della stechiometria sulle prestazioni.

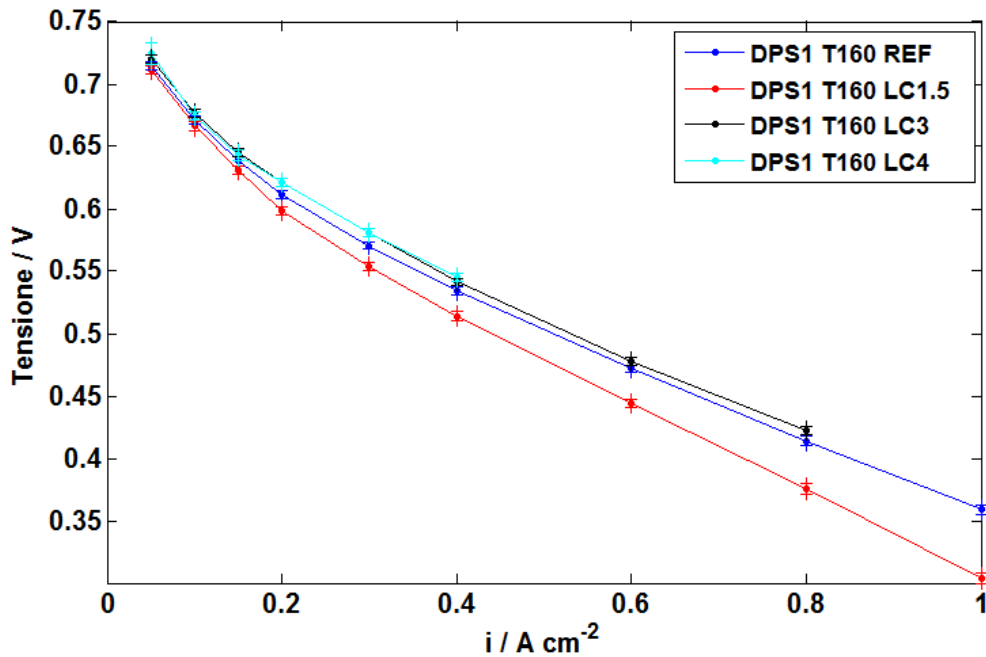


Figura 3.12: effetto della stechiometria catodica sulla curva di polarizzazione in condizioni di riferimento ($T = 160^\circ C$, $\lambda_A = 1.2$) per differenti stechiometrie catodiche ($\lambda_C = 1.5, 2, 3, 4$).

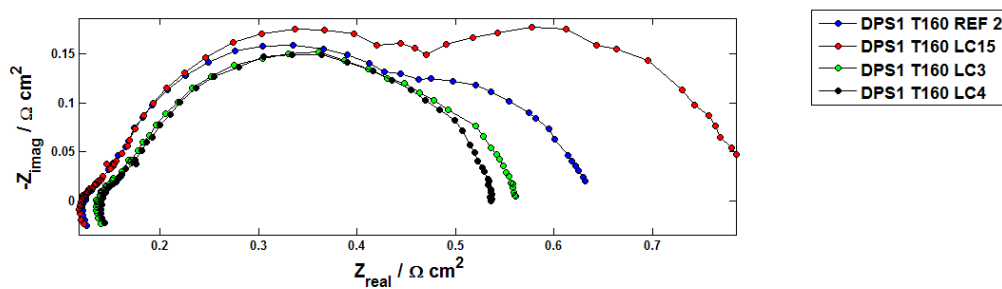


Figura 3.13: Spettro d'impedenza in condizioni di riferimento ($T = 160^\circ C$, $\lambda_A = 1.2$) per differenti stechiometrie catodiche ($\lambda_C = 1.5, 2, 3, 4$) e densità di corrente $0.2\ A/cm^2$.

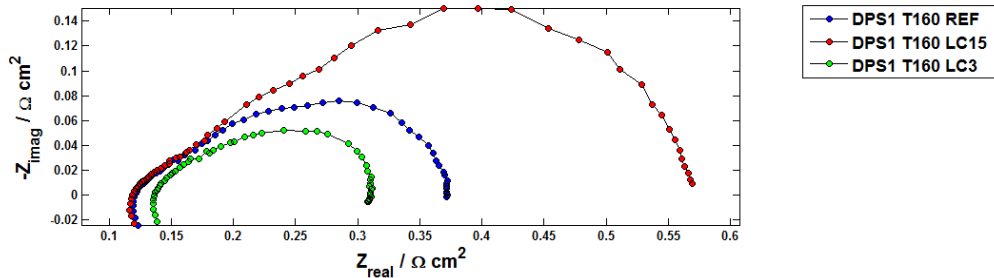


Figura 3.14: Spettro d'impedenza in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_A = 1.2$) per differenti stechiometrie catodiche ($\lambda_C = 1.5, 2, 3, 4$) e densità di corrente 0.8 A/cm^2 .

Si può affermare che l'aumento della stechiometria catodica ha un effetto globalmente positivo sulla curva di polarizzazione, specialmente nella zona con densità di corrente medio – alta, come confermato da Zhang et al. [4], anche se via via meno intenso. Allo stesso modo una diminuzione della stechiometria catodica, rispetto alle condizioni di riferimento, comporta un deciso peggioramento delle prestazioni. Aumentare la stechiometria catodica significa essenzialmente aumentare la pressione parziale dell'ossigeno, grazie all'intervento di due cause concorrenti: da un lato per effetto delle perdite di carico, dall'altro perché aumenta l'eccesso di ossigeno e la sua concentrazione all'uscita del catodo. Tutto ciò fa sì che siano possibili una serie di effetti benefici. In primo luogo, come affermato da Zhang et al. [4], si verifica un aumento del potenziale di equilibrio ideale della reazione elettrochimica, secondo l'equazione di Nernst², in secondo luogo aumenta la concentrazione dell'ossigeno sul catalizzatore, incentivando, in generale la cinetica catodica. Infine l'accresciuta pressione parziale dell'ossigeno, per effetto della maggiore concentrazione all'uscita del catodo, ha influenza anche sui fenomeni relativi al trasporto di massa. All'aumentare della stechiometria catodica si verifica, infatti, una diminuzione della differenza di concentrazione dell'ossigeno tra l'ingresso del canale e l'uscita, come riportato da Jalani et al. [16]. Entrambi questi andamenti relativi alla cinetica e al trasporto di massa sono descritti dall'andamento delle relative resistenze (Tabella 3.2). Infine, è evidente in entrambi gli spettri riportati come, per stechiometrie più elevate, la membrana risulta meno idratata, il cui effetto si traduce in un aumento della resistenza della membrana, unitamente alla comparsa di un chiaro tratto lineare alle alte frequenze.

² L'equazione di Nernst è: $E^{OCV} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right)$

dove E^{OCV} rappresenta il potenziale in condizioni di circuito aperto, E^0 è il potenziale ideale, R la costante universale dei gas, F la costante di Faraday, T la temperatura, P_{H_2} la pressione parziale dell'idrogeno, P_{H_2O} quella del vapore acqueo, P_{O_2} quella dell'ossigeno.

Stechiometria catodica	Rct,c [$\Omega \text{ cm}^{-2}$]	Rmt [$\Omega \text{ cm}^{-2}$]
1.5	0.2	0.2121
2	0.1267	0.119
3	0.1168	0.0917

Tabella 3.2: andamento della resistenza relativa alla cinetica catodica e al trasporto di massa per diverse condizioni di stechiometria catodica (1.5, 2, 3); Densità di corrente 0.4 A/cm^2 .

In ultima analisi, vengono riportate le curve di polarizzazione per diverse stechiometrie effettuate alle temperature di 140 e 180 °C. Sarebbe molto complesso cercare di analizzare gli effetti relativi alla sovrapposizione della variazione della temperatura e della stechiometria. Tuttavia, possiamo osservare in Figura 3.15 e Figura 3.16 come a 140°C l'effetto della stechiometria sia ancora migliorativo, mentre a 180°C per λ_C pari a 3 si verifichi un peggioramento per densità di corrente medio - alte. Per quanto riguarda la condizione a 180° si verifica un'exasperazione del fenomeno, descritto nel paragrafo precedente, relativo alla diminuzione della solubilità dell'ossigeno che decreta l'insorgenza di una corrente limite per elevate densità di corrente, inesistente per le temperature inferiori.

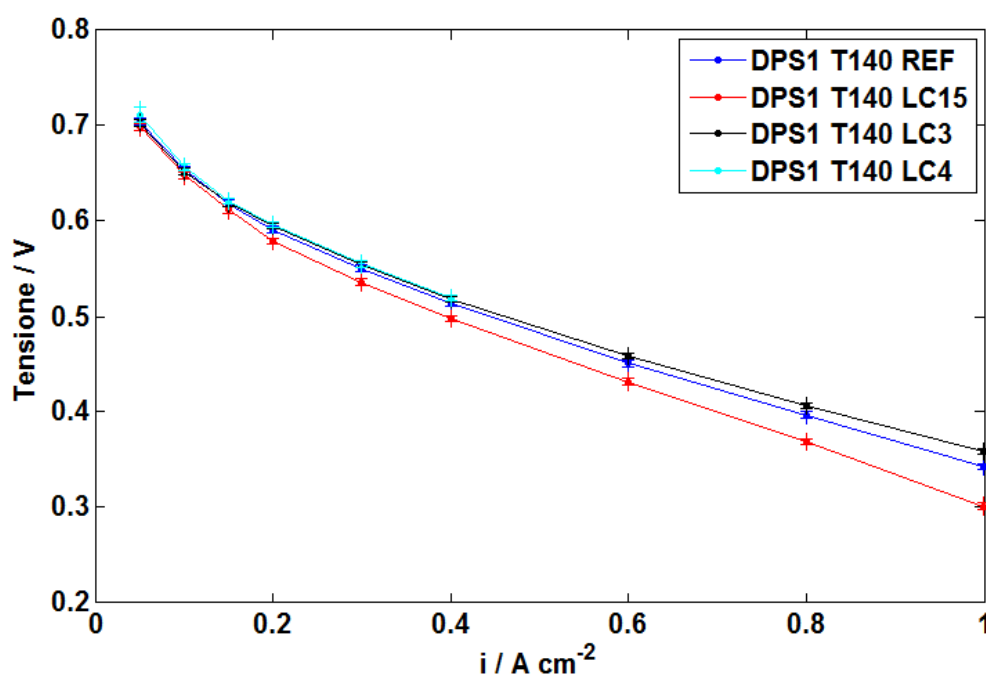


Figura 3.15: effetto della stechiometria catodica sulla curva di polarizzazione ($T = 140^\circ\text{C}$, $\lambda_A = 1.2$) per differenti stechiometrie catodiche ($\lambda_C = 1.5, 2, 3, 4$).

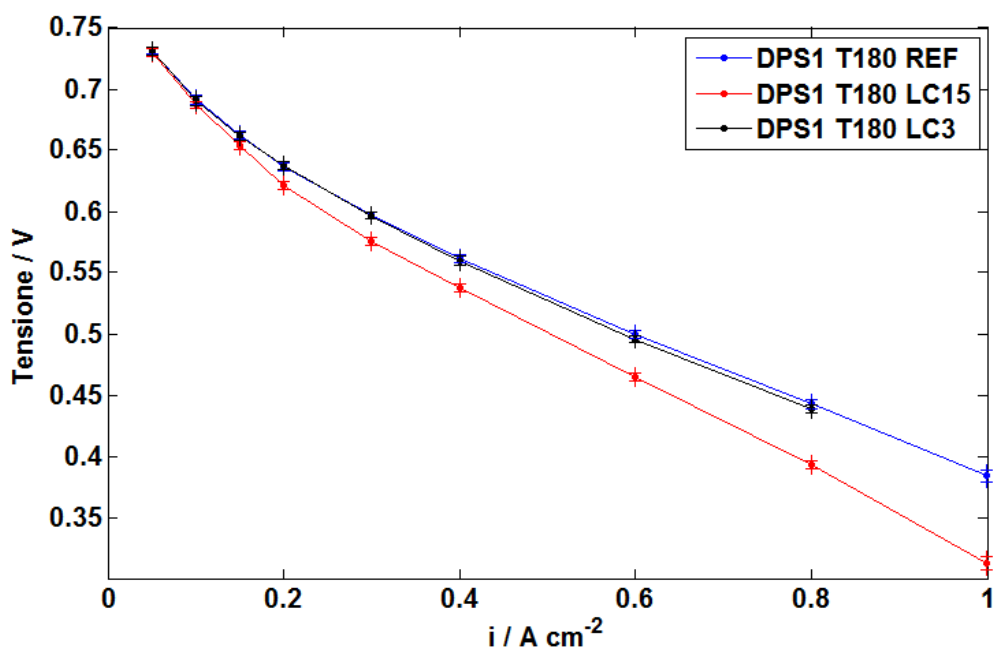


Figura 3.16: effetto della stechiometria catodica sulla curva di polarizzazione ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $\lambda_A = 1.2$) per differenti stechiometrie catodiche ($\lambda_C = 1.5, 2, 3$).

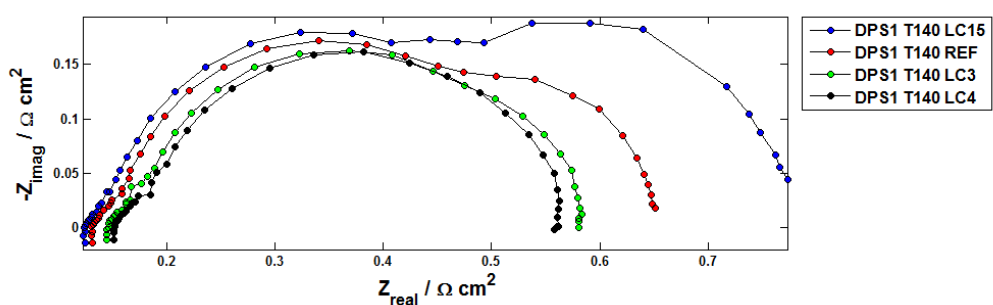


Figura 3.17: spettro d'impedenza per quattro diverse condizioni di stechiometria catodica (1.5, 2, 3,4); densità di corrente 0.2 A cm^{-2} ; temperatura 140°C .

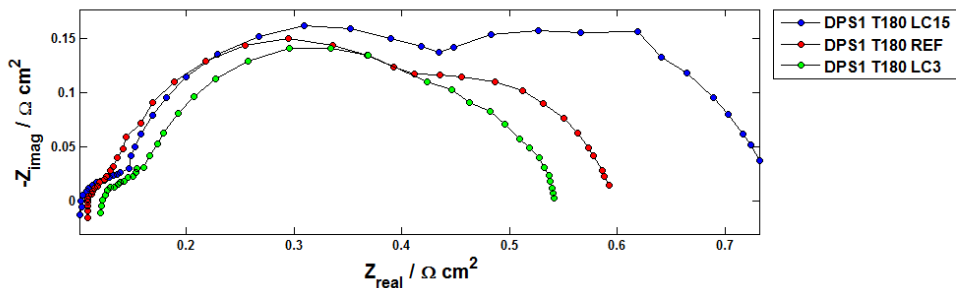


Figura 3.18: spettro d'impedenza per quattro diverse condizioni di stechiometria catodica (1.5, 2, 3,4); densità di corrente 0.2 A cm^{-2} ; temperatura 180°C .

3.1.4 Effetto della variazione della pressione parziale dell'ossigeno

L'effetto della diluizione parziale dell'ossigeno è stato testato miscelando l'aria con azoto puro. In questa condizione la concentrazione di ossigeno è stata ridotta, rispetto a quella standard in aria, a 10,5%. La curva di polarizzazione mostra una significativa dipendenza delle prestazioni della HT-PEMFC rispetto a questo parametro, sia a basse sia a elevate densità di corrente.

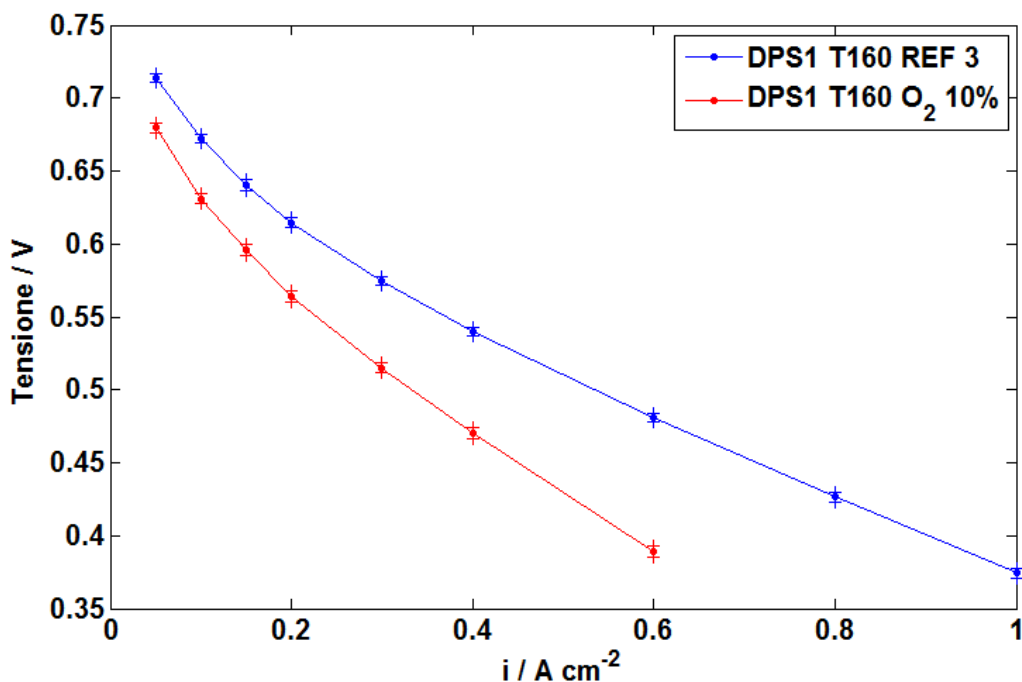


Figura 3.19: effetto della diminuzione della pressione parziale di ossigeno sulla curva di polarizzazione in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}C$, $\lambda_A = 1.2$). Frazione molare di ossigeno: 20,9 % in aria e 10,5% diluito.

I fenomeni che si possono distinguere chiaramente in entrambi gli spettri d'impedenza riportati (Figura 3.20 e Figura 3.21) sono in primo luogo l'aumento della resistenza ad alta frequenza accompagnato dalla comparsa di un tratto lineare a 45° . Entrambi sono dovuti al fatto che il maggior contenuto di gas inerte nel caso diluito, comporta una maggiore deidratazione della membrana (fenomeno già descritto nei paragrafi precedenti). In secondo, si nota chiaramente il maggiore apporto dell'impedenza relativa al trasporto di massa, crescente con la densità di corrente. Questo comportamento può essere ricondotto alla diminuzione della pressione parziale dell'ossigeno, la quale risulta legata ad una serie di fenomeni: fa diminuire il potenziale di equilibrio ideale della reazione elettrochimica, secondo l'equazione di Nernst; diminuisce la concentrazione dell'ossigeno sul catalizzatore, sfavorendo, in generale la cinetica catodica; peggiora i fenomeni relativi al trasporto di massa a causa della minore concentrazione all'uscita del catodo del reagente.

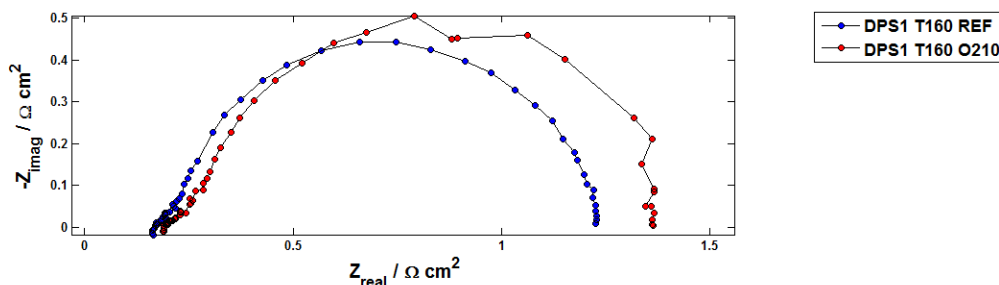


Figura 3.20: spettro d'impedenza in condizioni di riferimento ($T=160^\circ$, $\lambda_A=1.2$, $\lambda_C=1.2$) per due differenti condizioni di concentrazione di ossigeno in aria (20.9 %, 10.5%); densità di corrente 0.05 A/cm^2 .

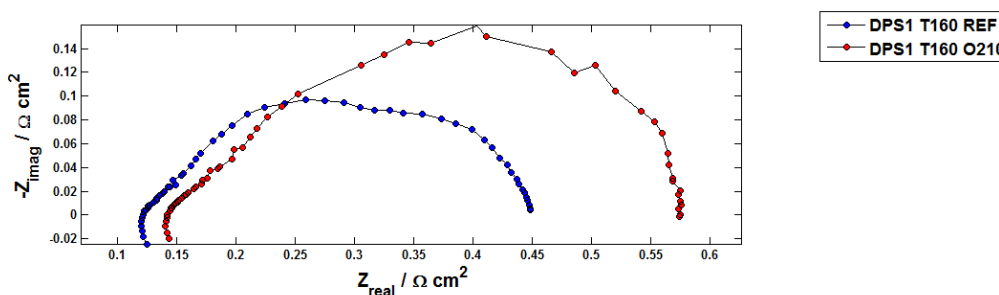


Figura 3.21: spettro d'impedenza in condizioni di riferimento ($T=160^\circ$, $\lambda_A=1.2$, $\lambda_C=1.2$) per due differenti condizioni di concentrazione di ossigeno in aria (20.9 %, 10.5%); densità di corrente 0.4 A/cm^2 .

3.1.5 Effetto della variazione della stechiometria anodica

I dati raccolti relativi agli effetti della stechiometria anodica non presentano alcuna variazione significativa nel comportamento della HT-PEMFC. I risultati del confronto tra la condizione di riferimento e le prove effettuate con stechiometria anodica pari a 1.5 sono riassunti nella curva di polarizzazione riportata in Figura 3.22. L'analisi relativa agli spettri d'impedenza sia a bassa sia ad alta densità di corrente, conferma l'assenza di variazioni sostanziali nel funzionamento della HT-PEMFC.

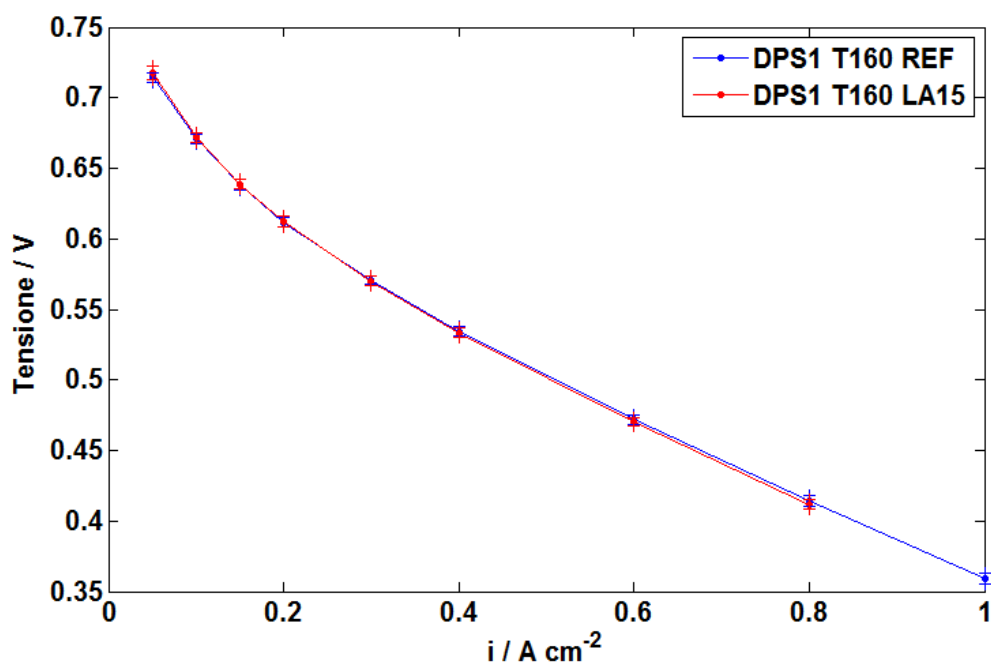


Figura 3.22: effetto della stechiometria anodica sulla curva di polarizzazione in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}C$, $\lambda_C = 2$) per differenti stechiometrie anodiche ($\lambda_A = 1.5, 1.2$).

3.1.6 Effetto dell'umidificazione del flusso catodico

In ultima analisi è stato testato l'effetto dell'umidificazione del flusso d'aria sul comportamento della HT-PEMFC. Il livello di umidificazione è stato controllato attraverso la temperatura di saturazione, la quale ha assunto rispettivamente i valori di 30, 50, 70°C, i quali corrispondono circa allo 0.7, 2 e 5% di umidità relativa, in condizioni di riferimento. Nella curva di polarizzazione che segue, sono stati riportati i risultati dei test. Si può osservare che il passaggio da flusso secco alla condizione di 0.7% di umidità relativa comporta un miglioramento delle prestazioni, mentre l'ulteriore innalzamento del contenuto di vapore porta ad un peggioramento della curva. Per distinguere le cause che concorrono a questo comportamento vengono riportati gli spettri d'impedenza per 0.05, 0.2 e 1 $A\ cm^{-2}$ (Figura 3.24, Figura 3.25 e Figura 3.26).

In prima analisi è evidente l'effetto benefico dell'aumento del contenuto di acqua nel flusso catodico per la resistenza ad alta frequenza e il tratto lineare (visibile in tutti gli spettri d'impedenza) e confermato dall'andamento decrescente della resistenza della membrana (Figura 3.27). Le cause di questo effetto sono state già ampiamente descritte nel paragrafo 1.3.3. Nonostante questo apporto benefico, l'impedenza totale della condizione umidificata a 70°C risulta sempre la peggiore e quella a 50°C risulta superiore per densità di corrente basse, ma diventa anch'essa peggiore della condizione secca per densità

di corrente medio – alte. Possiamo ricondurre questo effetto negativo alla maggiore diluizione che il reagente subisce man mano che il contenuto di vapore nel flusso aumenta, in maniera simile a quanto avveniva per la condizione di alimentazione di ossigeno al 10.5%. Il peggioramento che si riscontra è quindi dovuto agli effetti negativi della diminuzione della pressione parziale dell'ossigeno, che comporta una diminuzione del potenziale di equilibrio ideale della reazione elettrochimica, secondo l'equazione di Nernst (che interessa per pochi millivolt), e una diminuzione della concentrazione dell'ossigeno sul catalizzatore, in grado di sfavorire la cinetica catodica. Questo fenomeno è ben descritto in Figura 3.28 dall'andamento della $R_{ct,c}$, che risulta crescente con l'umidità relativa per ogni valore della densità di corrente. Infine, osservando l'andamento della R_{mt} , in figura 3.31, si denota un andamento nel complesso crescente, anche se nell'intervallo tra 0 e 0.7% di umidità relativa, il valore della resistenza risulta leggermente decrescente.

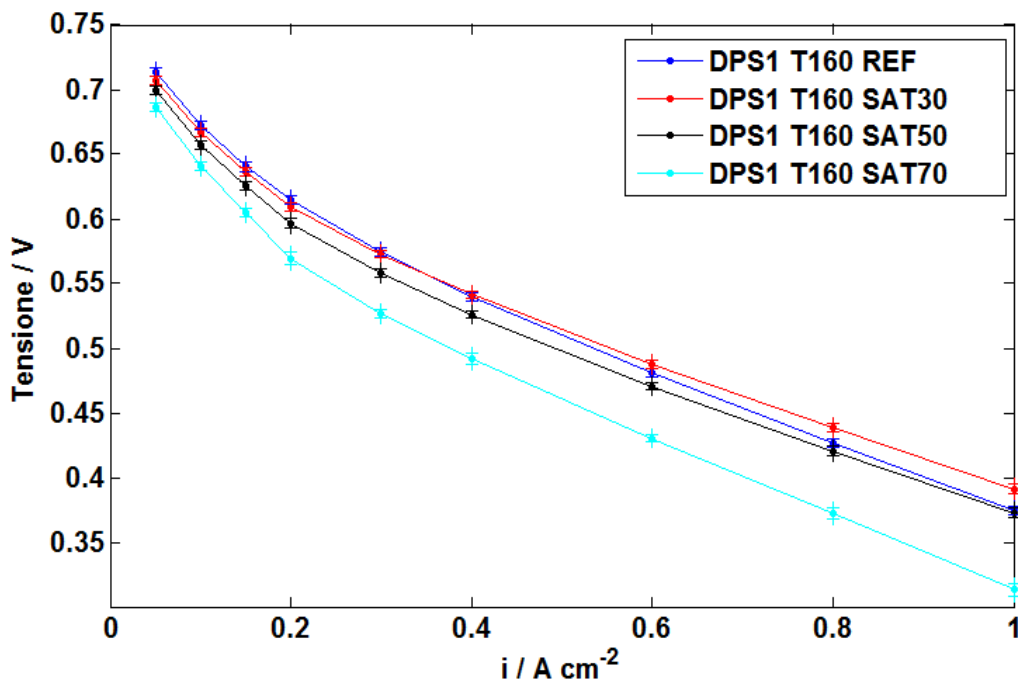


Figura 3.23: effetto dell'umidità relativa del flusso catodico ($RH = 0, 0.7, 2, 5\%$) sulla curva di polarizzazione in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}C, \lambda_C = 2, \lambda_A = 1.2$).

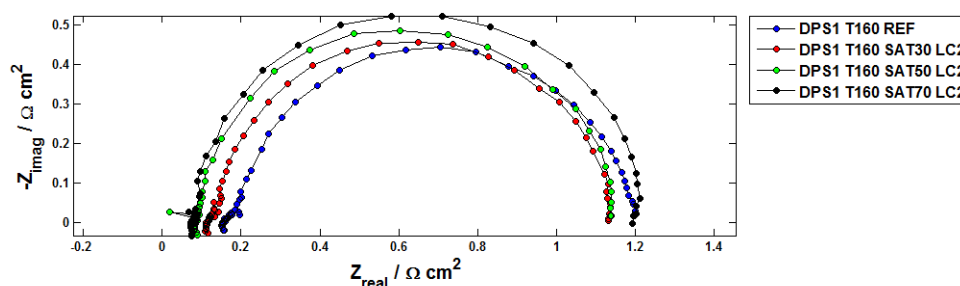


Figura 3.24: spettro d'impedenza in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}} = 2$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$) per differenti umidità relative del flusso catodico ($\text{RH} = 0, 0.7, 2, 5\%$); densità di corrente 0.05 A/cm^2 .

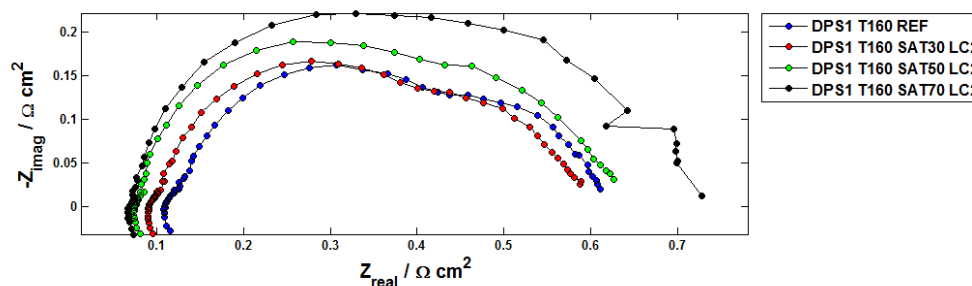


Figura 3.25: spettro d'impedenza in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}} = 2$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$) per differenti umidità relative del flusso catodico ($\text{RH} = 0, 0.7, 2, 5\%$); densità di corrente 0.2 A/cm^2 .

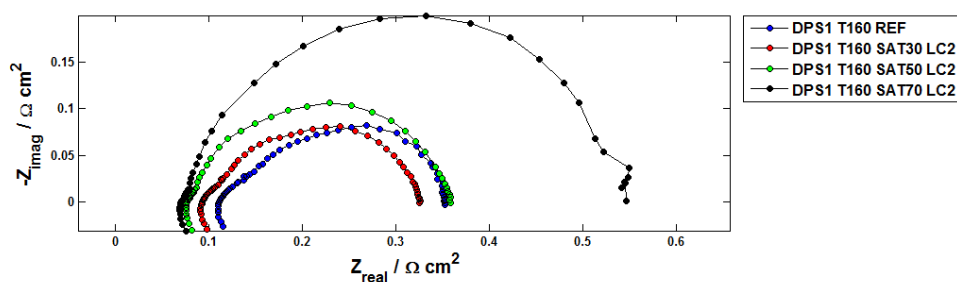


Figura 3.26: spettro d'impedenza in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}} = 2$, $\lambda_{\text{A}} = 1.2$) per differenti umidità relative del flusso catodico ($\text{RH} = 0, 0.7, 2, 5\%$); densità di corrente 1 A/cm^2 .

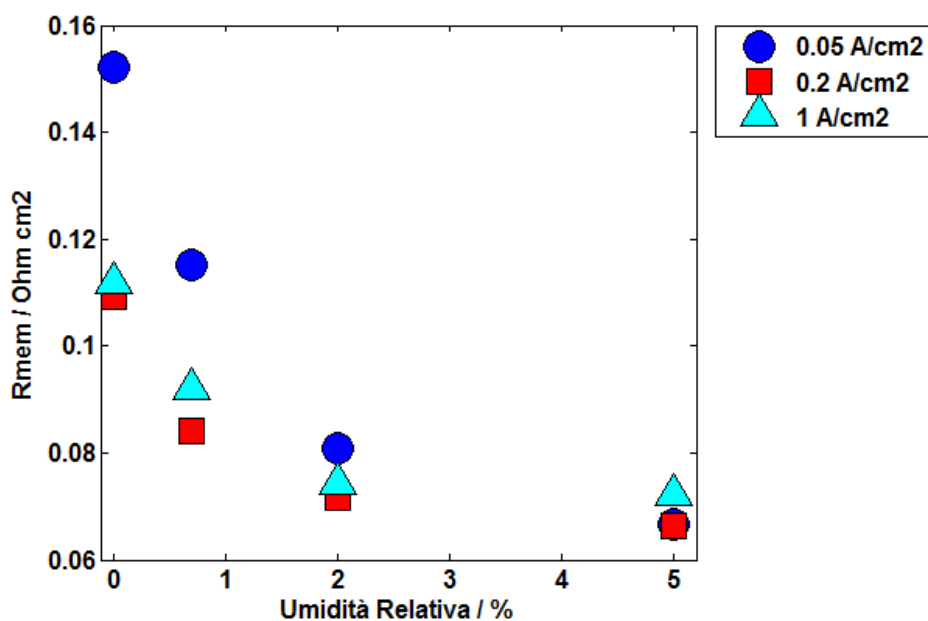


Figura 3.27: andamento della R_{mem} in funzione dell'umidità relativa (RH = 0, 0.7, 2, 5%) in condizioni di riferimento ($T = 160^\circ C$, $\lambda_C = 2$, $\lambda_A = 1.2$); densità di corrente 0.05, 0.2, 1 A/cm².

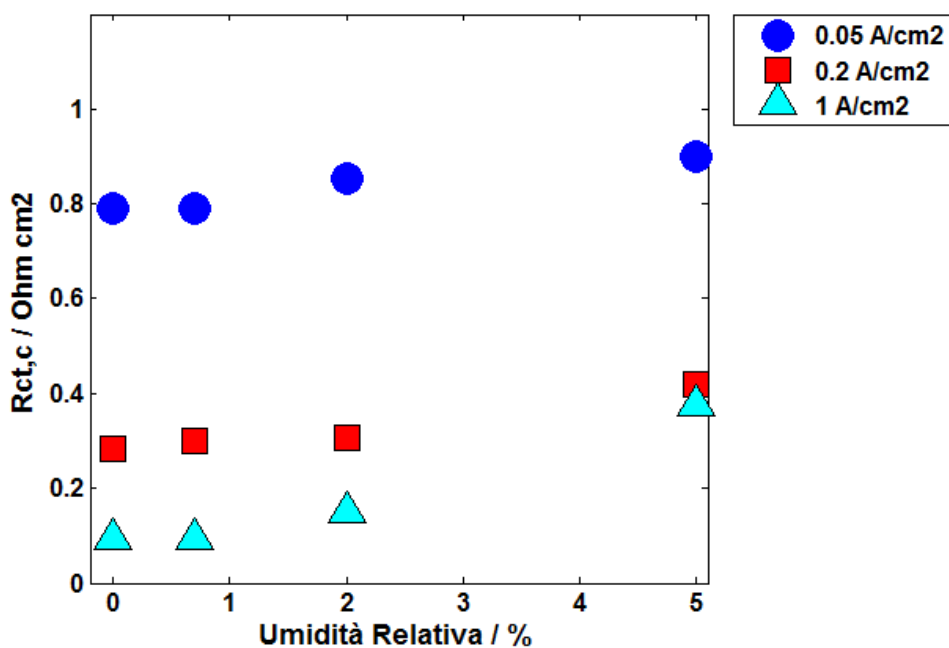


Figura 3.28: andamento della $R_{ct,c}$ in funzione dell'umidità relativa (RH = 0, 0.7, 2, 5%) in condizioni di riferimento ($T = 160^\circ C$, $\lambda_C = 2$, $\lambda_A = 1.2$); densità di corrente 0.05, 0.2, 1 A/cm².

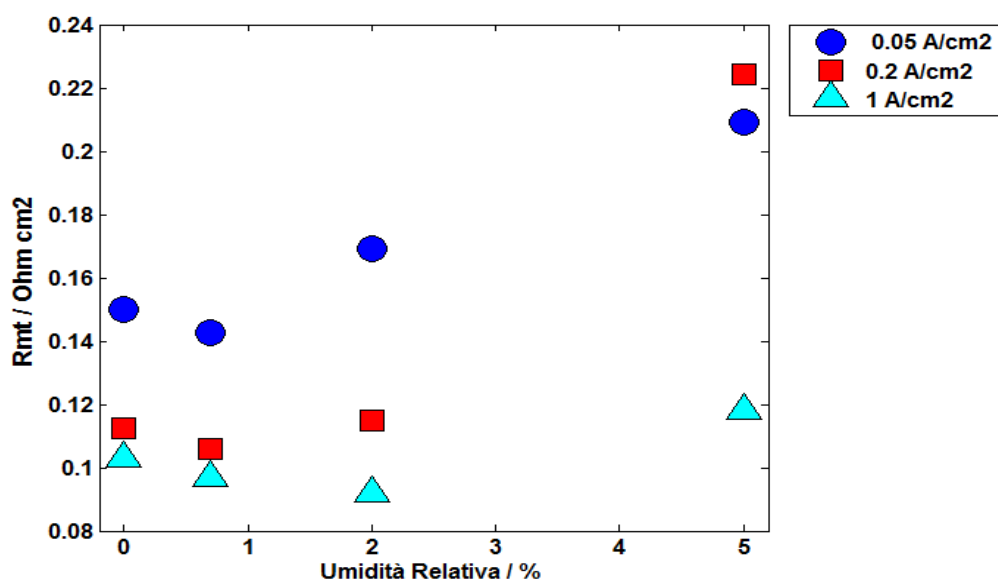


Figura 3.29: andamento della R_{mt} in funzione dell'umidità relativa ($RH = 0, 0.7, 2, 5\%$) in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_C = 2$, $\lambda_A = 1.2$); densità di corrente $0.05, 0.2, 1 \text{ A/cm}^2$.

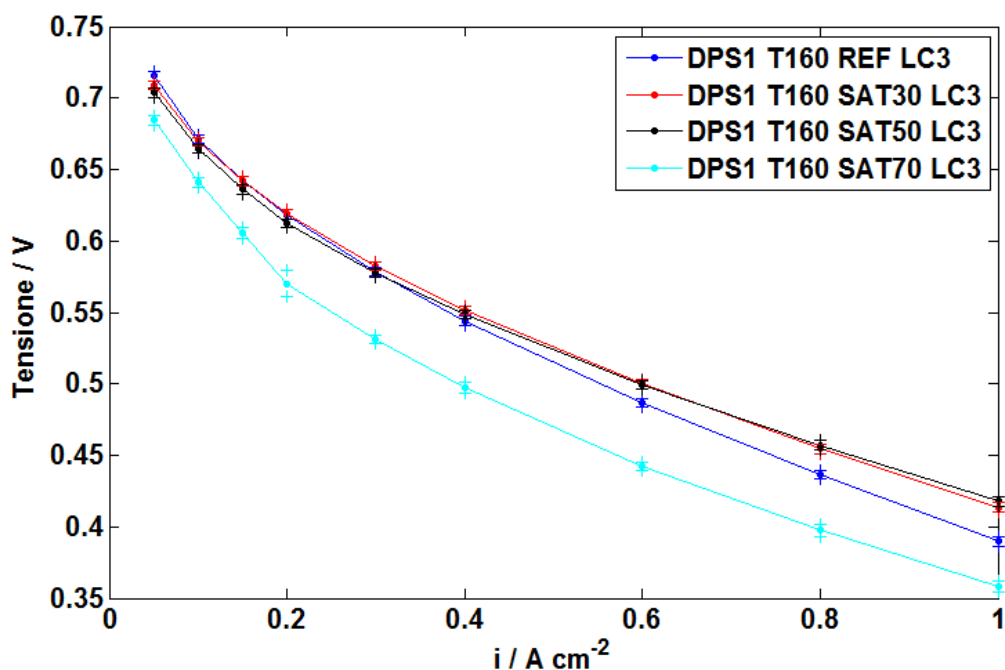


Figura 3.30: effetto dell'umidità relativa del flusso catodico ($RH = 0, 0.7, 2, 5\%$) sulla curva di polarizzazione in condizioni di riferimento ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_A = 1.2$); stechiometria catodo $\lambda_C = 3$.

La preponderanza dell'effetto della diluizione del reagente a causa del maggior vapore acqueo presente nel flusso, al crescere della umidità relativa, è avvalorata da quanto è stato riscontrato dalla prove umidificate con alimentazione in

condizioni $\lambda_c=3$ e $\lambda_c=1.5$, riportate in figura 3.32 e Figura 3.31. Nel caso in cui la stechiometria è pari a 3 l'effetto della diluizione viene smorzato dalla maggiore concentrazione di reagente, mentre viene esasperato nel caso in cui l'ossigeno è alimentato con difetto.

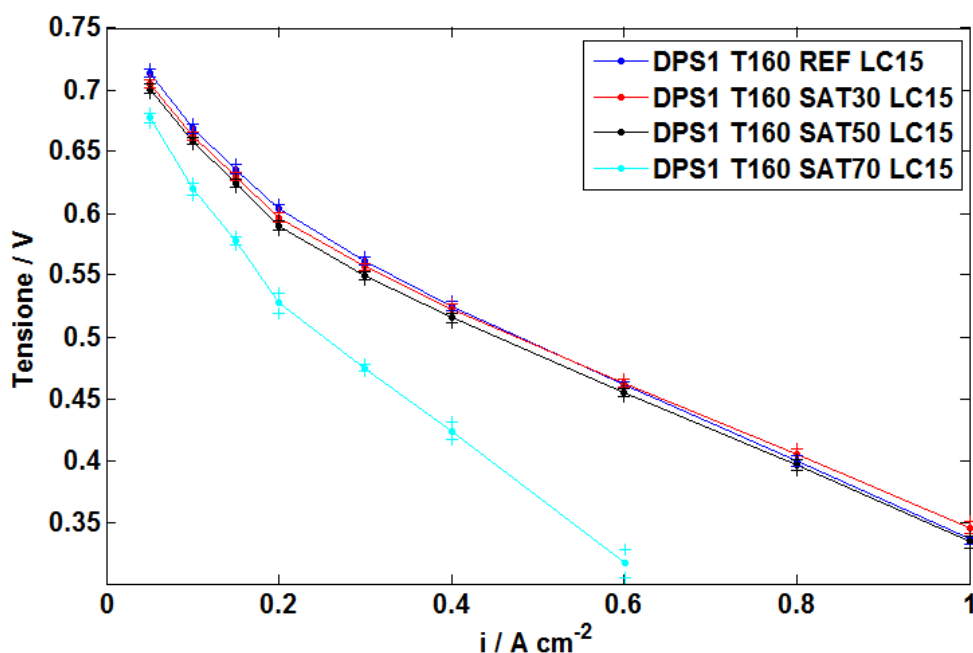


Figura 3.31: effetto dell'umidità relativa del flusso catodico ($RH = 0, 0.7, 2, 5\%$) sulla curva di polarizzazione in condizioni di riferimento ($T = 160^\circ\text{C}$, $\lambda_A=1.2$); stechiometria catodo $\lambda_c = 1.5$,

Al termine della prima analisi sperimentale si è verificato un fenomeno di degrado improvviso che si è tradotto in un netto peggioramento delle prestazioni. Per la fenomenologia e l'indagine delle cause si rimanda a all'appendice A.4.

3.2 Risultati dell'analisi del trasporto d'acqua

Vengono di seguito riportati i risultati relativi al bilancio d'acqua nelle condizioni di riferimento descritte nel paragrafo 2.4.1. Sono visibili il flusso d'acqua in uscita al catodo (Figura 3.32) e quello all'anodo (Figura 3.33) in funzione delle densità di corrente; a seguire le frazioni molari relative al catodo e all'anodo (Figura 3.34). Per ogni punto considerato viene delimitata anche la banda di incertezza di misura (+).

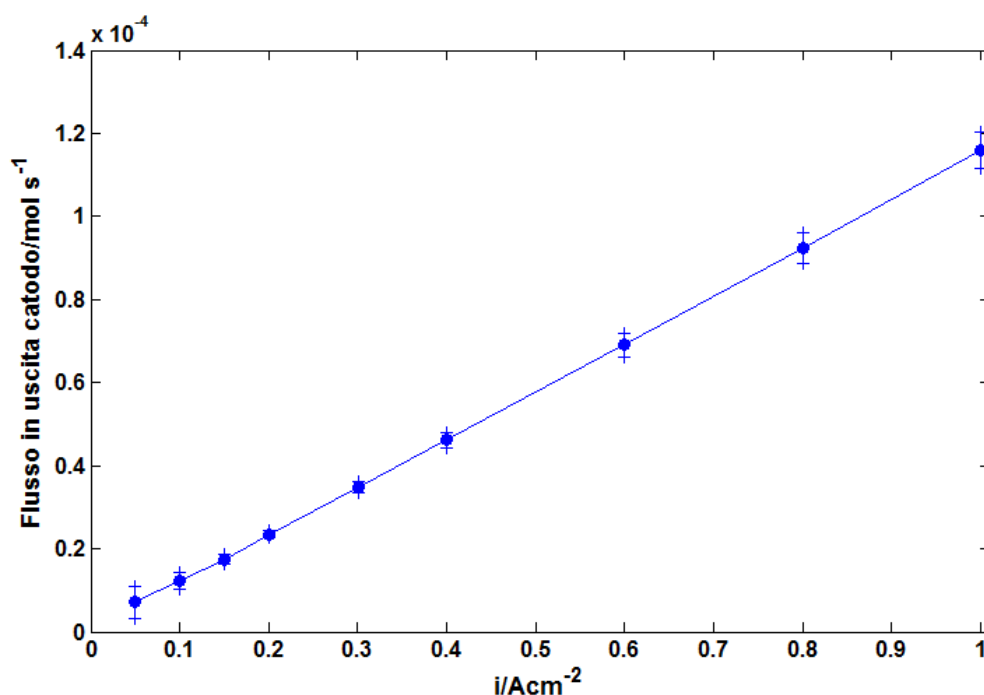


Figura 3.32: moli d'acqua in uscita al catodo in condizioni di riferimento ($T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}}=2$, $\lambda_{\text{A}}=1.2$).

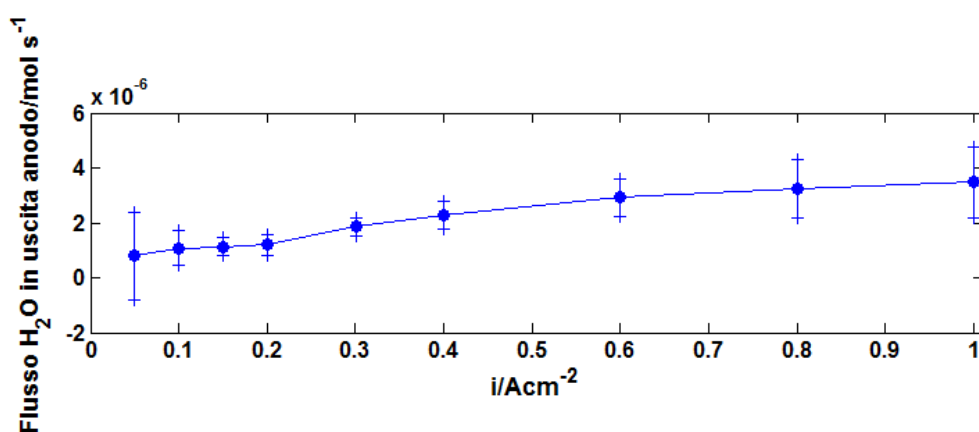


Figura 3.33: moli d'acqua in uscita all'anodo in condizioni di riferimento ($T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}}=2$, $\lambda_{\text{A}}=1.2$).

Quando vengono alimentati flussi secchi, l'acqua presente nella HT-PEMFC è quella prodotta dalla reazione elettrochimica che avviene al catodo. Tuttavia è presente un flusso d'acqua anche all'uscita del comparto anodico. Questo quantitativo è frutto del fenomeno di trasporto di acqua prodotta attraverso la

membrana verso l'anodo (cfr. 1.4). E' inoltre evidente come l'andamento della portata molare di acqua in uscita al catodo risulti lineare rispetto alla densità di corrente, mentre non si può dire altrettanto per quella in uscita all'anodo.

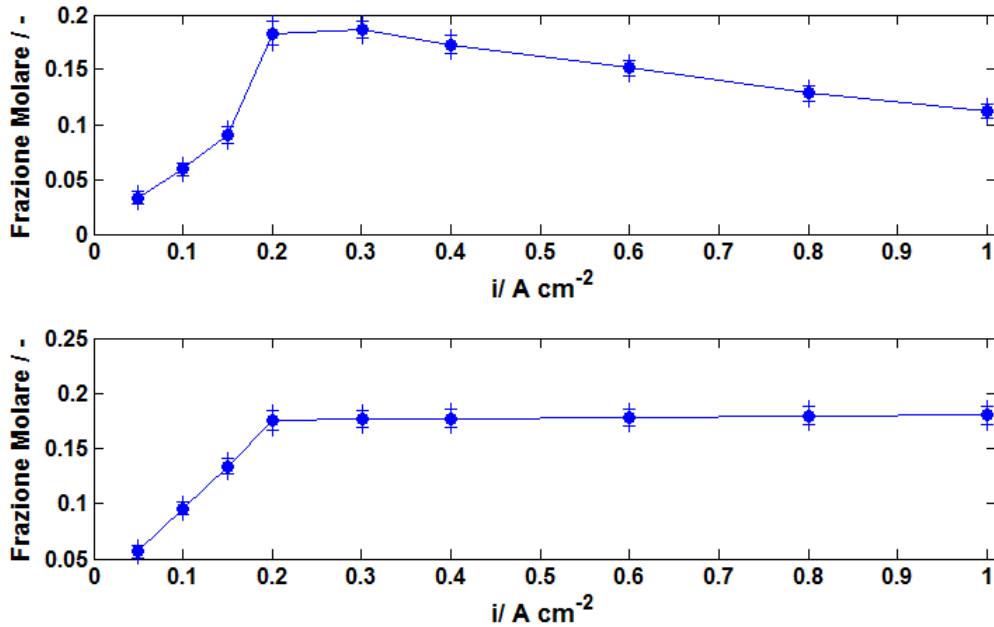


Figura 3.34: frazione molare calcolata all'anodo (a) e al catodo (b), in condizioni di riferimento ($T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_C=2$, $\lambda_A=1.2$).

Per quanto riguarda l'andamento della frazione molare catodica, essa risulta crescente fino a 0.2 A cm^{-2} a causa dell'alimentazione non stechiometrica dei reagenti. In questo tratto la presenza di acqua cresce con la densità di corrente, secondo la legge di Faraday, mentre il flusso alimentato rimane costante: in questo modo la frazione molare dell'acqua risulterà crescente. Per quanto riguarda l'andamento della frazione molare anodica, essa presenta il medesimo andamento crescente fino al valore di 0.2 A cm^{-2} , per poi decrescere leggermente con la densità di corrente. Questa tendenza testimonia che il fenomeno di diffusione raggiunge una sorta di condizione limite. Tuttavia una indagine accurata dei meccanismi di trasporto di acqua deve passare attraverso una modellizzazione e in questo lavoro si è scelto di non impiegare questo strumento. E' stata registrata un'influenza della temperatura sui fenomeni di trasporto di acqua all'interno dell'HT-PEMFC. E' stato rilevato che, mentre il contenuto di acqua nel refluo catodico rimane essenzialmente costante per tutte e tre le condizioni, il contenuto di acqua all'uscita dell'anodo risulta diminuire a mano a mano che la temperatura cresce, benché mantenga in generale un andamento decrescente con la densità di corrente. Questo comportamento è riassunto in figura 3.37, in cui vengono rappresentate le frazioni molari. Dato che la

diminuzione della quantità d'acqua che viene diffusa non è causata né da una diminuzione della produzione, né da una minore diffusività, che è nota crescere con la temperatura, questo fenomeno è spiegabile con una diminuzione della solubilità dell'acqua nell'elettrolita.

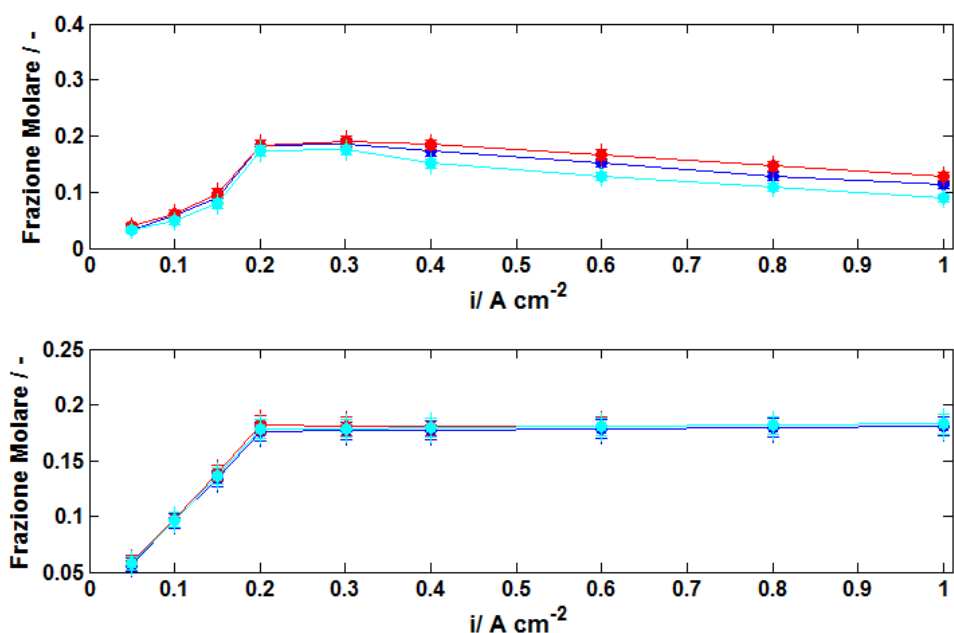


Figura 3.35: frazione molare calcolata all'anodo (a) e al catodo (b); In blu è descritta la condizione di riferimento condizioni di riferimento ($T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_C=2$, $\lambda_A=1.2$), in rosso la condizione a 140°C ($\lambda_C=2$, $\lambda_A=1.2$) e in ciano quella a 180°C ($\lambda_C=2$, $\lambda_A=1.2$).

Per quanto riguarda i risultati delle prove effettuate nelle differenti condizioni di stechiometria catodica, è interessante notare che, la frazione molare di acqua sia al catodo sia all'anodo diminuiscono al crescere della stechiometria (figura 3.38). Questo andamento trova spiegazione nel fatto che quando il flusso secco alimentato aumenta, a causa dell'innalzata stechiometria, l'acqua prodotta viene maggiormente diluita, facendo decrescere il valore relativo alla frazione molare catodica. Infine, poiché la concentrazione d'acqua al catodo diminuisce, viene meno la 'forza motrice' del fenomeno della diffusione: l'acqua trasportata all'anodo decresce, facendo decrescere anche la frazione molare anodica.

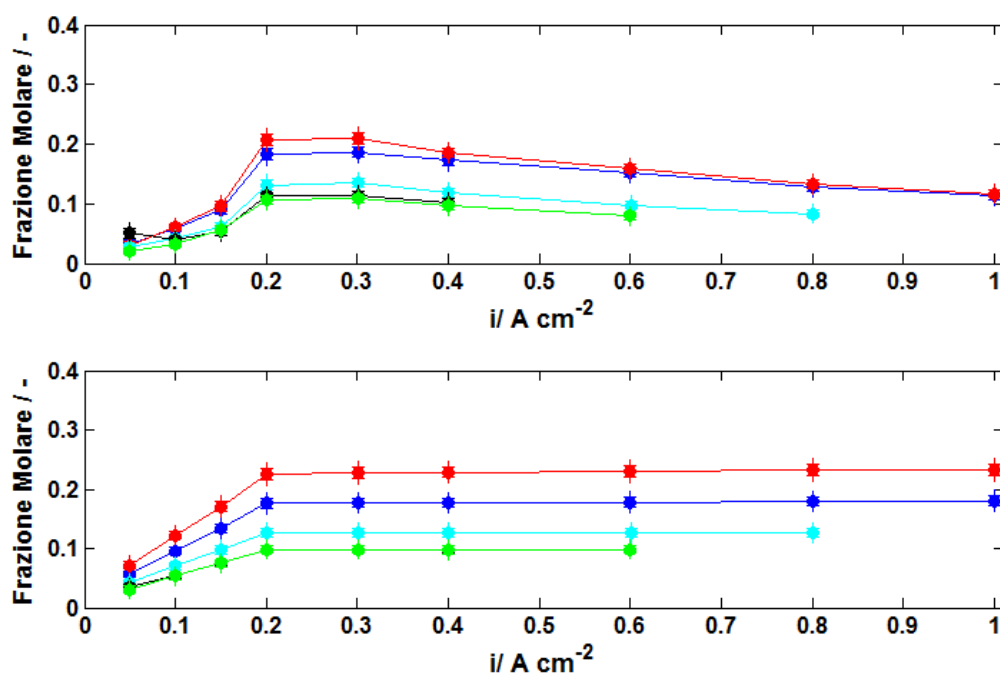


Figura 3.36: frazione molare calcolata all'anodo (a) e al catodo (b) per differenti stechiometrie catodiche ($\lambda_C = 1.5, 2, 3, 4$); In blu la condizione di riferimento ($T = 160^\circ\text{C}$, $\lambda_A = 1.2$), in rosso la condizione $\lambda_C = 1.5$ ($T = 160^\circ\text{C}$, $\lambda_A = 1.2$), in ciano $\lambda_C = 3$ ($T = 160^\circ\text{C}$, $\lambda_A = 1.2$), in verde $\lambda_C = 4$ ($T = 160^\circ\text{C}$, $\lambda_A = 1.2$) e in nero la condizione con contenuto di ossigeno pari al 10.5% ($T = 160^\circ\text{C}$, $\lambda_A = 1.2$).

Nelle condizioni di umidificazione della portata catodica, il flusso d'acqua alimentato all'ingresso non è più nullo, come nei casi precedentemente considerati, ma crescente con il valore di umidità relativa. Si può osservare in figura 3.39 (b) che, quando il catodo è umidificato, il trasporto di acqua all'anodo aumenta con l'incremento della temperatura di saturazione. Inoltre, al crescere dell'umidità relativa, sembra attenuarsi il fenomeno per cui la frazione molare all'anodo si riduceva al crescere della densità di corrente (ad eccezione dell'ultimo tratto).

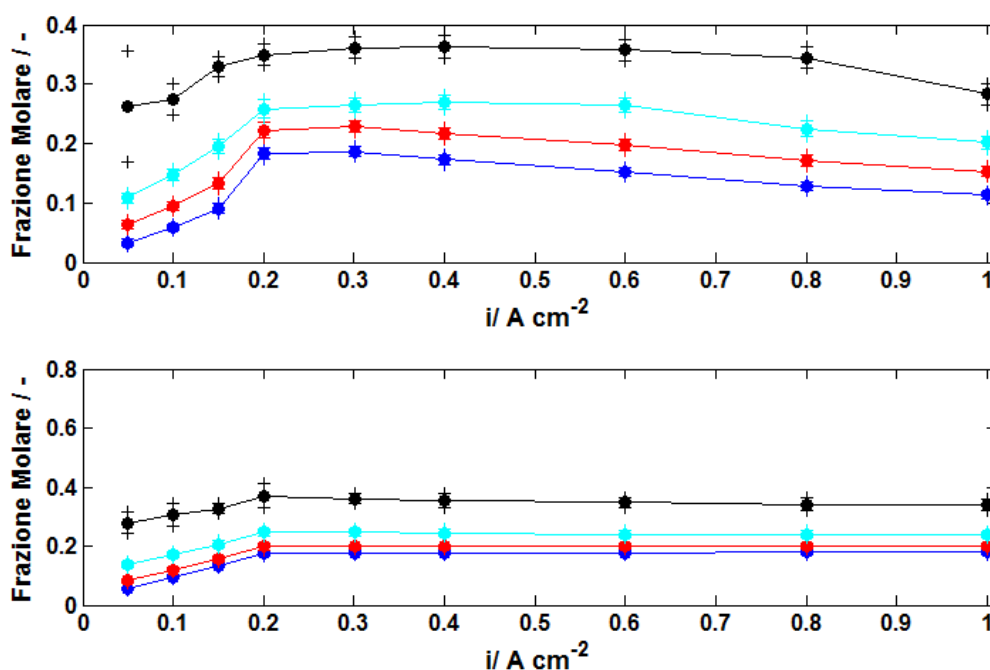


Figura 3.37: frazione molare calcolata all'anodo (a) e al catodo (b) per differenti valori di umidità relativa (RH = 0, 0.7, 2, 5%). In blu è presentata la condizione di riferimento ($T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_C=2$, $\lambda_A=1.2$), in rosso il flusso umidificato allo 0.7% ($T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_C=2$, $\lambda_A=1.2$), in ciano al 2% ($T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_C=2$, $\lambda_A=1.2$) e in nero al 5% ($T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_C=2$, $\lambda_A=1.2$).

3.3 Conclusioni relative alla caratterizzazione

Al termine dell'analisi delle prestazioni della tecnologia Dapozol[®], possiamo trarre le seguenti conclusioni:

- L'innalzamento della temperatura operativa ha un effetto complessivamente positivo, in accordo con quanto riportato in letteratura [4] [11] [14]. Tuttavia si è sperimentata, per temperature superiori ai 160°C , una diminuzione dell'effetto migliorativo, causato dall'incremento della resistenza del trasporto di massa, presumibilmente per effetto della diminuzione della solubilità e dal peggioramento della resistenza della membrana, dovuto alla deidratazione [10].
- L'aumento della stechiometria catodica ha un effetto globalmente positivo, in accordo con quanto riportato in letteratura, a causa del miglioramento sia della resistenza relativa al trasporto di massa, per effetto della minore differenza di concentrazione tra ingresso e uscita, sia di quella relativa alla cinetica, per effetto della maggiore concentrazione dell'ossigeno sull'elettrodo.

- L'aumento della stechiometria anodica è indifferente per le prestazioni di Dapozol[®], in accordo con l'elevata densità di corrente che caratterizza il comparto anodico, rendendolo indipendente dall'eccesso d'idrogeno.
- La diluizione dell'ossigeno contenuto nell'aria alimentata al catodo ha un effetto peggiorativo sulle prestazioni di Dapozol[®]. Questo comportamento è dovuto all'aumento della resistenza della membrana e della comparsa del tratto lineare ad alta frequenza anche a basse densità di corrente. Si verifica anche l'aumento della resistenza relativa al trasporto di massa, come nel caso a bassa stechiometria catodica.
- Per quanto riguarda l'umidificazione del flusso catodico, gli effetti dell'umidificazione sono positivi laddove domina il fenomeno di un'accresciuta conduttività, mentre sono peggiorativi quanto l'effetto di diluizione del reagente è maggiore.
- L'analisi dei flussi d'acqua in uscita dal comparto anodico e catodico, mostrano una forte dipendenza dalla stechiometria catodica, suggerendo che il fenomeno del trasporto d'acqua monitorato sia diffusivo. I flussi sono inoltre influenzati dalla stechiometria anodica e dalla temperatura. Quando la temperatura aumenta il flusso trasportato diminuisce, indicando l'effetto della diminuzione della solubilità dell'acqua nell'elettrodo.

Capitolo 4: caratterizzazione elettrochimica

In questo capitolo vengono descritti la metodologia e gli esiti delle misure di voltammetria lineare e voltammetria ciclica, attraverso le quali è possibile calcolare l'area attiva e la corrente di *crossover*. In particolare viene analizzata la variazione di questi parametri al variare del livello di umidificazione del flusso catodico.

4.1 Metodo d'indagine

4.1.1 Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica, nota con l'acronimo CV (*cyclic voltammetry*), è un efficace metodo d'indagine *in situ* utilizzato per testare la velocità di reazione e la diffusione dei reagenti nei sistemi elettrochimici. Per quanto riguarda in generale il campo delle HT-PEMFC, l'analisi CV viene impiegata per valutare l'area attiva del catalizzatore. Infatti, non tutto il catalizzatore presente sugli elettrodi è in grado di partecipare alla reazione elettrochimica a causa dell'assenza di contatto con l'elettrolita solido o l'isolamento elettrico della particella di platino [17]. In particolare per realizzare le misure di CV relative al catodo si sono alimentati idrogeno secco all'anodo e azoto umidificato al catodo. In condizioni di bassi potenziali (circa 0 V), la superficie catalitica del catodo viene coperta da idrogeno proveniente dall'anodo che attraversa la membrana polimerica e si adsorbe sul catalizzatore catodico a formare un *monolayer*. Esiste un rapporto ben definito tra molecole di idrogeno adsorbite e siti attivi di catalizzatore. Si è quindi fatto variare il potenziale del catodo ciclicamente tra 0.05 e 0.5 V ad una velocità di 0.05 V s⁻¹: così facendo viene modificata la composizione delle specie adsorbite sul catalizzatore, arrivando ad ossidare tutto l'idrogeno adsorbito. La densità di corrente misurata, in risposta al potenziale, presenta un picco positivo legato all'ossidazione dell'idrogeno dal catalizzatore del catodo. I picchi misurati durante le CV, in generale, risultano tanto più grandi quanto maggiore è la quantità di idrogeno che ricopre l'elettrodo catodico. Questa quantità è a sua volta proporzionale alla superficie attiva che il catalizzatore catodico mette a disposizione. Per stimare la superficie di catalizzatore disponibile per la reazione sull'elettrodo catodico si è fatta un'integrazione dei picchi, ipotizzando che il catalizzatore sia coperto da un unico strato di idrogeno (*monolayer*) con una densità di carica pari a 210 μC cm⁻² [17]. Il fatto che ad essere testato sia generalmente il comparto catodico è dovuto al fatto che la reazione limitante è quella di riduzione dell'ossigeno (ORR), che avviene, appunto, al catodo, rendendo il ruolo del catalizzatore più influente sulle prestazioni della cella di quanto non lo sia quello all'anodo. Infine, come considerazione generale, è bene precisare che i risultati delle misure di CV effettuate su membrane a base di PBI devono essere trattate con attenzione. L'acido fosforico presente sulle MEA, durante il funzionamento, dissocia parzialmente e dà origine ad anioni del tipo H₃PO₄⁻ che vengono adsorbiti nelle particelle di platino. Quando il potenziale viene ciclicamente fatto variare il fenomeno di adsorbimento/desorbimento viene forzato: questo può generare distorsioni e nella forma del voltammogramma, che può presentare picchi aggiuntivi. Di conseguenza, bisogna affermare che il metodo CV per

PEMFC a base di PBI risulta più approssimato e meno preciso che per celle, le cui membrane sono a base di Nafion[®] [18].

4.1.2 Voltammetria lineare

Le misure di voltammetria lineare, note con l'acronimo (LSV), sono generalmente utilizzate per monitorare il fenomeno del *crossover* nelle HT-PEMFC. Questo fenomeno costituisce uno dei problemi in cui può incorrere la membrana: l'idrogeno o l'ossigeno passano attraverso di essa reagendo direttamente l'uno con l'altro senza produrre corrente elettrica. In genere, l'idrogeno ha sia permeabilità più alta sia concentrazione maggiore rispetto all'ossigeno, motivo per cui il suo *crossover* è generalmente più frequente. Per effettuare le misure di LSV di questo lavoro sperimentale si sono alimentati idrogeno secco all'anodo e azoto umidificato al catodo, analogamente a quanto fatto per le misure di CV. L'anodo è utilizzato come elettrodo di riferimento (*reference electrode*, RE), mentre il catodo è usato come elettrodo di lavoro (*working electrode*, WE). A causa del *crossover*, l'idrogeno diffonde attraverso la membrana verso il catodo. La corrente viene costantemente monitorata, mentre il potenziale del catodo viene fatto variare linearmente da 0.07 V a 0.4 V. In questo modo l'idrogeno, che si è trasferito dall'anodo al catodo per effetto dell'applicazione del potenziale, viene progressivamente ossidato elettrochimicamente sul catalizzatore catodico. Al contrario della CV, si vuole studiare una condizione stazionaria: per permettere il raggiungimento dell'equilibrio tra *crossover* e ossidazione dell'idrogeno, l'incremento di potenziale è stato fatto avvenire linearmente e lentamente, ad una velocità di 1 mV s^{-1} . Quando la tensione dell'elettrodo catodico è abbastanza alta, tutto l'idrogeno che attraversa la membrana polimerica per *crossover* viene ossidato, generando, appunto, una corrente di *crossover* [19]. Quando la tensione è sufficientemente elevata, oltre alla $i_{\text{crossover}}$, viene misurata una corrente ulteriore, denominata corrente di corto circuito. Essa è dovuta al passaggio di elettroni attraverso la membrana, nonostante essa sia progettata per avere caratteristiche di conduttività protonica, ma non di conduttività elettrica. Il fenomeno della presenza di un corto circuito interno tra anodo e catodo può insorgere a causa dell'assottigliamento della membrana e/o della creazione di minuscoli fori (*pinhole*) che permettono il passaggio degli elettroni, a causa dei quali la separazione elettrica tra i due elettrodi non è più garantita. Imponendo, quindi, una differenza di potenziale si genera corrente e la membrana si comporta come una resistenza elettrica.

4.2 Risultati dell'indagine sperimentale

Per ogni condizione di umidificazione, identificata dalla temperatura di saturazione (30, 50, 70°C), sono state effettuate le misure di CV, LSV ed EIS. Durante le misurazioni l'anodo è stato alimentato con idrogeno (30 $Nml\ min^{-1}$) e il catodo con azoto (100 $Nml\ min^{-1}$).

Per quanto riguarda i risultati delle prove di voltammetria ciclica sono stati ottenuti i seguenti valori di area attiva: 12.2 $m^2 g_{Pt}^{-1}$, 10.3 $m^2 g_{Pt}^{-1}$ e 10.7 $m^2 g_{Pt}^{-1}$ per le condizioni di 0.7%, 2% e 5% di umidità relativa. Questo risultato permette di dichiarare che l'area catalitica attiva è circa indipendente dal contenuto di acqua con cui viene alimentato il flusso catodico.

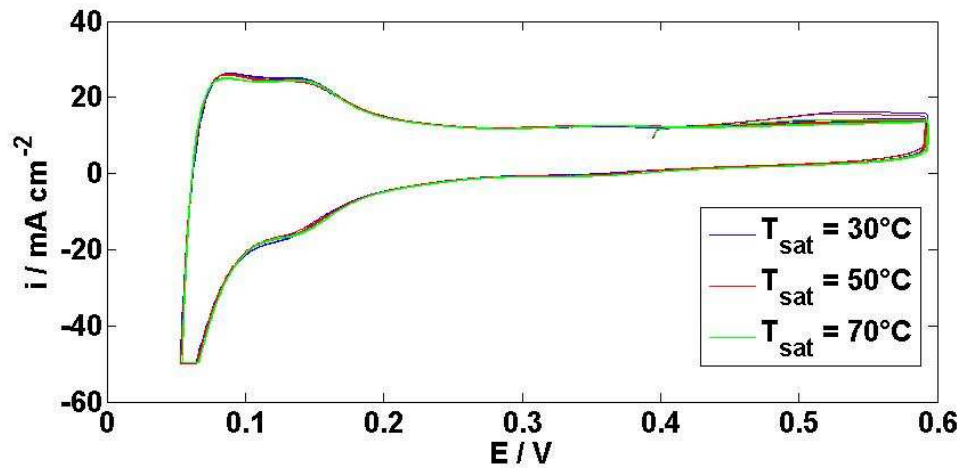


Figura 4.1: risultato della misura di voltammetria ciclica effettuata per tre differenti condizioni di umidificazione (RH = 0.7%, 2%, 5%) a 160°C.

Per quanto riguarda il risultato relativo alle prove LSV, il valore di $i_{crossover}$ si può ricavare graficamente come intercetta della parte lineare del profilo di i con l'asse delle ordinate. Si è misurato un valore pari a 3 $mA\ cm^{-2}$, in accordo con quanto documentato in letteratura (Zhang et al. definiscono un intervallo tipico quello tra pochi fino a una decina di milliamperere per centimetro quadrato [19]). Da questo valore si può ricavare, attraverso la legge di Faraday, una stima del flusso di idrogeno, che è circa $1.55 \cdot 10^{-8}\ mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$. Il valore della permeabilità, calcolabile da esso, risulta pari a $6.14 \cdot 10^{-16}\ mol\ cm\ cm^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$. Questo valore risulta leggermente inferiore a quanto riportato in letteratura. He et al. [5], infatti riportano come valori di permeabilità per membrane a base di PBI dopato, operanti a temperature di 180°C, valori di $3.8 \cdot 10^{-15}\ mol\ cm\ cm^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$. Quando la tensione è sufficientemente elevata, oltre alla $i_{crossover}$, viene misurata una corrente ulteriore, denominata corrente di corto circuito. L'andamento della corrente rispetto alla tensione che si può osservare è, seguendo la legge di Ohm, lineare. Come per le misure di CV, i risultati delle prove effettuate non mostrano variazioni con il valore di umidità relativa. La resistenza elettrica della

membrana si può calcolare come l'inverso della pendenza del tratto lineare del profilo della i ricavato con la LSV, dal quale si ottiene un valore di $133 \Omega \text{ cm}^2$, piuttosto basso se confrontato con altre PEMFC, e che potrebbe essere sintomatico di un qualche problema sulla membrana.

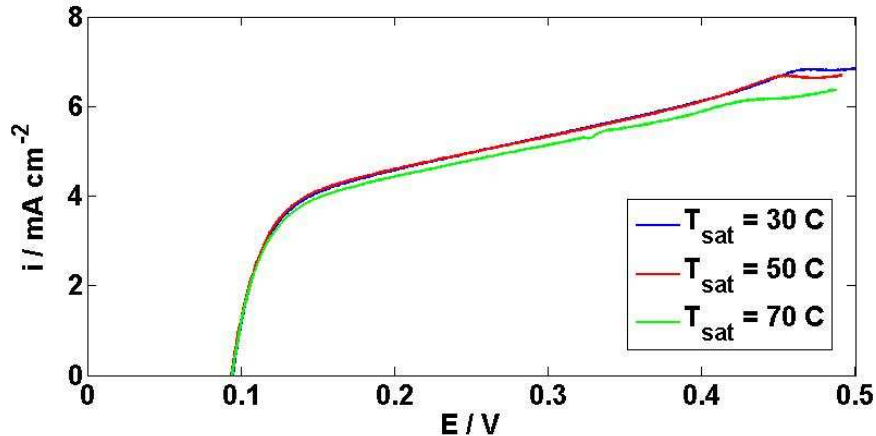


Figura 4.2: risultato della misura di voltammetria lineare effettuata per tre differenti condizioni di umidificazione (RH = 0.7%, 2%, 5%) a 160°C .

Per quanto riguarda infine le misure di EIS effettuate alimentando idrogeno umidificato all'anodo e azoto al catodo si sono ottenuti risultati coerenti con quanto esposto nel paragrafo 3.1.6. L'aumento dell'umidificazione si traduce in una diminuzione della resistenza della membrana e il tratto a 45° diminuisce progressivamente fino a sparire.

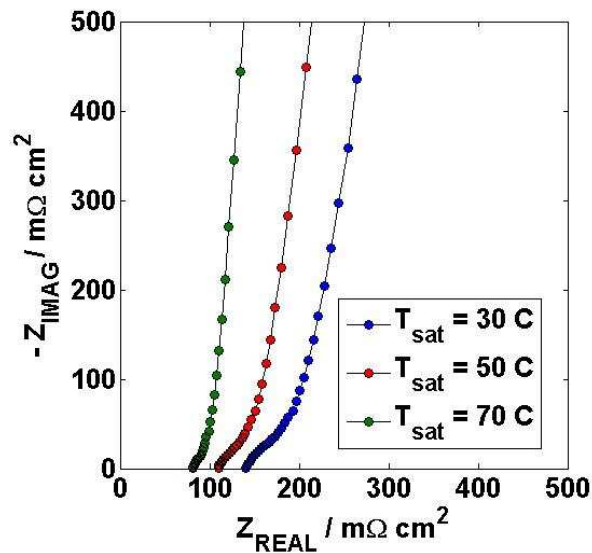


Figura 4.3: risultato della misura di EIS $\text{H}_2|\text{N}_2$ effettuata per tre differenti condizioni di umidificazione (RH = 0.7%, 2%, 5%) a 160°C .

4.3 Conclusioni relative all'analisi elettrochimica

Al termine della caratterizzazione elettrochimica della tecnologia Dapozol[®], possiamo trarre le seguenti conclusioni:

- L'area attiva della HT-PEMFC Dapozol[®] non varia con il livello di umidificazione del flusso catodico, e il valore dell'area attiva ottenuto è compreso tra i 12 e i 10 m² g Pt⁻¹.
- La corrente di crossover misurata è di 3 mA cm⁻², in accordo con quanto riportato in letteratura [19].
- La permeabilità della membrana è di 6.14·10⁻¹⁶ mol cm cm⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, in accordo con quanto riportato in letteratura [5].
- Dalla corrente di corto circuito misurata si ricava una resistenza di circa 133 Ω cm², piuttosto bassa rispetto a quanto riportato in letteratura, e quindi sintomatico di un qualche problema relativo alla membrana [19].
- La resistenza della membrana diminuisce al crescere del valore dell'umidità relativa, mentre il tratto lineare si riduce fino scomparire, in accordo con quanto noto dalla teoria [2].

Capitolo 5: Test anodico

In questo capitolo s'indaga il comportamento anodico delle HT-PEMFC attraverso un particolare assetto di funzionamento chiamato "*hydrogen pumping*". Lo studio riportato risulta trasversale alla tecnologia, in quanto sono stati riportati risultati relativi sia a Celtec[®] (BASF) sia a Dapozol[®] (Daposty).

5.1 Risultati della caratterizzazione del comportamento anodico

E' noto come il catodo rappresenti il comparto più critico della tecnologia HT-PEMFC, a causa della cinetica più lenta che caratterizza la reazione ORR. Tuttavia, i dati relativi al comportamento dell'anodo in letteratura sono piuttosto scarsi, ed è quindi di sicuro interesse indagarne il comportamento. Per effettuare questo tipo d'indagine è necessario far funzionare la cella in un particolare assetto, chiamato "*hydrogen pumping*", descritto nel paragrafo 2.3.4. La trattazione che viene riportata comprende risultati relativi sia a Dapozol[®] (Daposity) sia a Celtec[®] P2100 (BASF Fuel Cell).

5.1.1 Condizioni di riferimento

In Figura 5.1 sono confrontate le prestazioni delle celle Dapozol[®] e Celtec[®] in assetto "*hydrogen pumping*". La caratteristica più evidente, per entrambe le tecnologie analizzate, è l'andamento complessivamente lineare, e la sostanziale invarianza della resistenza totale per diverse condizioni di densità di corrente. Questa deduzione è confermata dal risultato della misura di EIS riportata in figura 5.2, in cui l'impedenza totale rimane invariata con la densità di corrente. Tuttavia, Celtec[®] P2100 ha delle perdite globali leggermente inferiori rispetto a quelle di Dapozol[®], la cui curva di polarizzazione risulta traslata verso il basso.

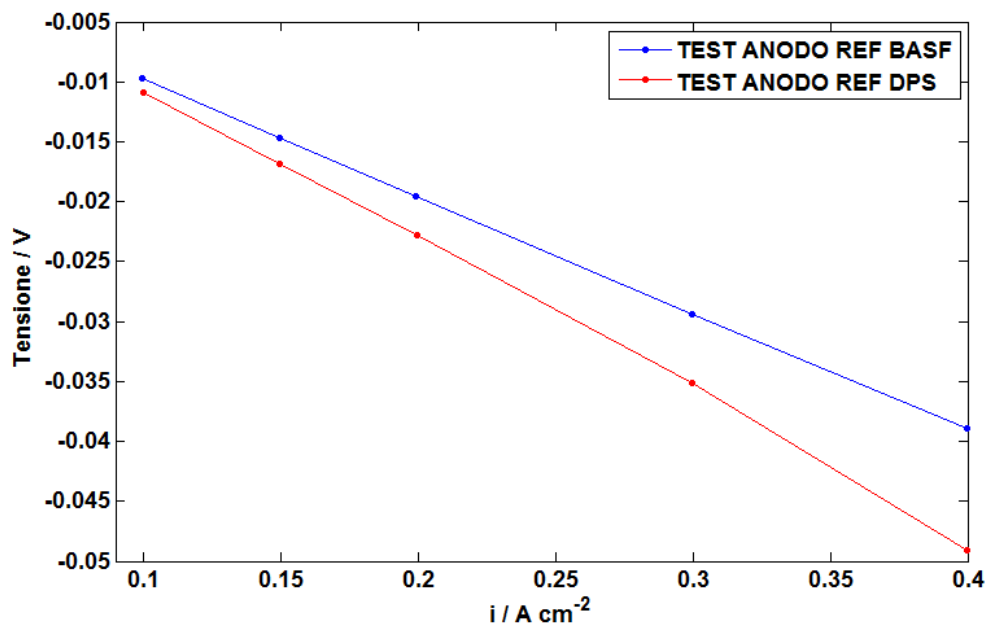


Figura 5.1: confronto tra la curva di polarizzazione anodica per DPS e per BASF nella configurazione "*hydrogen pumping*"; catodo alimentato con idrogeno (100%); temperatura 160°C; $\lambda_A=1.2$.

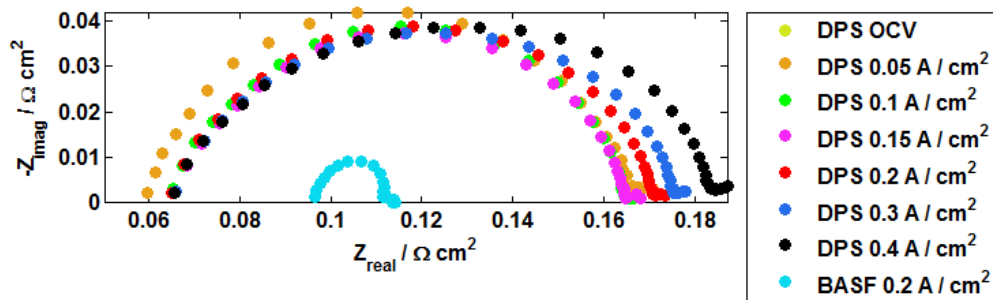


Figura 5.2: spettro d'impedenza per DPS realizzato nella configurazione "hydrogen pumping" ; catodo alimentato con idrogeno (100%); $\lambda_A=1.2$; temperatura 160°C. In azzurro spettro d'impedenza per BASF spettro d'impedenza per DPS realizzato nella configurazione "hydrogen pumping" ; catodo alimentato con idrogeno (100%); $\lambda_A=1.2$; temperatura 160°C; densità di corrente 0.2 A cm⁻².

In figura 5.2 viene riportato anche lo spettro di impedenza di Celtec[®] P2100, che risulta evidentemente più ridotto rispetto a quello di Dapozol[®]. Inoltre la resistenza della membrana risulta avere una maggiore incidenza su quella totale nel caso Celtec[®] P2100, rispetto a quanto accade per Dapozol[®].

5.1.2 Effetto della composizione del flusso catodico

In Figura 5.3 sono riportati i risultati relativi alla diluizione del flusso catodico sia per Dapozol[®] che per Celtec[®]. Per quanto riguarda le prove effettuate su Dapozol[®], il potenziale della prova effettuata con idrogeno puro risulta totalmente negativo, mentre per quelle in cui viene introdotto l'azoto, esso è, per densità di corrente basse, positivo. Questa traslazione è dovuta al maggiore potenziale che caratterizza il catodo quando nel flusso compare l'azoto. Tuttavia, passando dal caso alimentato con idrogeno puro a quello con idrogeno diluito a quello con azoto puro, l'andamento completamente lineare nella zona a bassa densità di corrente lascia spazio ad un andamento di tipo logaritmico, indicando l'apporto di una resistenza ulteriore, rispetto a quella della membrana, legata alla cinetica della reazione di ossidazione dell'idrogeno al catodo. Per quanto riguarda Celtec[®], possiamo affermare che, analogamente a Dapozol[®], la configurazione alimentata con azoto al catodo risulterà traslata verso l'alto nella zona a bassa densità di corrente, e, essendo in grado di raggiungere la configurazione alimentata con idrogeno per valori di 0.8 A/cm², è credibile che nel primo tratto essa abbia un andamento logaritmico.

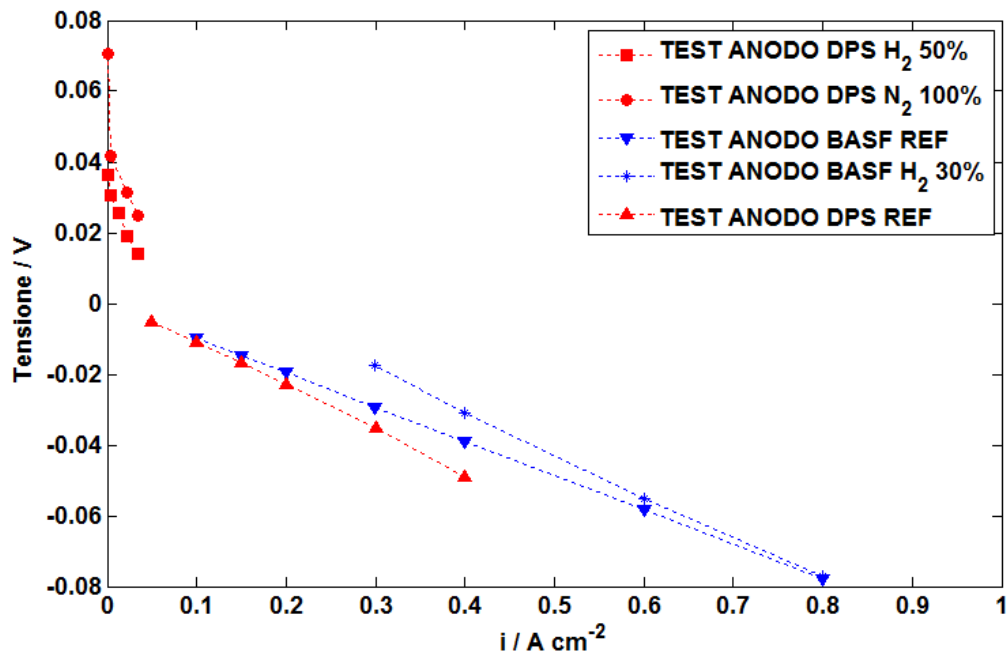


Figura 5.3: curva di polarizzazione anodica per DPS in tre differenti condizioni di alimentazione del catodo (100% H_2 , 100% N_2 , 10% H_2 -90% N_2); temperatura 160°C.

Passando all'analisi dello spettro ottenuto a bassa densità di corrente per tre differenti condizioni di alimentazione al catodo (Figura 5.4), è interessante osservare che l'impedenza totale aumenta notevolmente nel passare dalla condizione di alimentazione con idrogeno puro a quella con azoto puro, in maniera coerente con l'andamento logaritmico riportato nella curva di polarizzazione anodica. Tuttavia, sui fenomeni rappresentati in Figura 5.4, non c'è un generale accordo in letteratura [13] [20]. Il caso alimentato ad azoto puro presenta due semicerchi (corrispondenti a due picchi nel diagramma di Bode, riportato in figura 5.4), dei quali quello a bassa frequenza, man mano l'idrogeno sostituisce l'azoto, diminuisce la sua importanza fino a scomparire. Il secondo semicerchio, invece, diminuisce la sua ampiezza passando dalla condizione alimentata ad azoto a quella alimentata a idrogeno, e la frequenza a cui si manifesta il fenomeno risulta via via crescente, tuttavia esso non scompare. L'arco a bassa frequenza rappresenta un fenomeno legato essenzialmente al comportamento catodico, presumibilmente l'oscillazione del reagente nel canale. Per quanto riguarda l'arco ad alta frequenza si può ipotizzare che contenga fenomeni relativi sia alla cinetica catodica sia a quella anodica (anticipazione rispetto a quanto osservato al paragrafo 5.13).

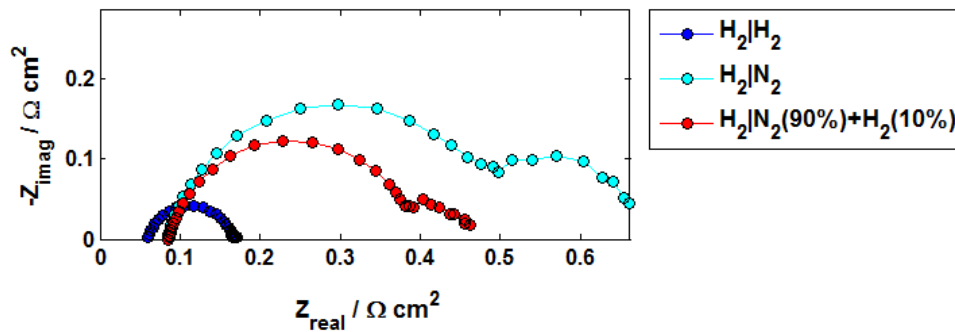


Figura 5.4: spettro d'impedenza realizzato nella configurazione 'hydrogen pumping' per DPS; catodo alimentato in tre differenti condizioni (100% H₂, 100% N₂, 10% H₂ -90% N₂); idrogeno puro; temperatura 160°C; densità di corrente: 0.035 A/cm².

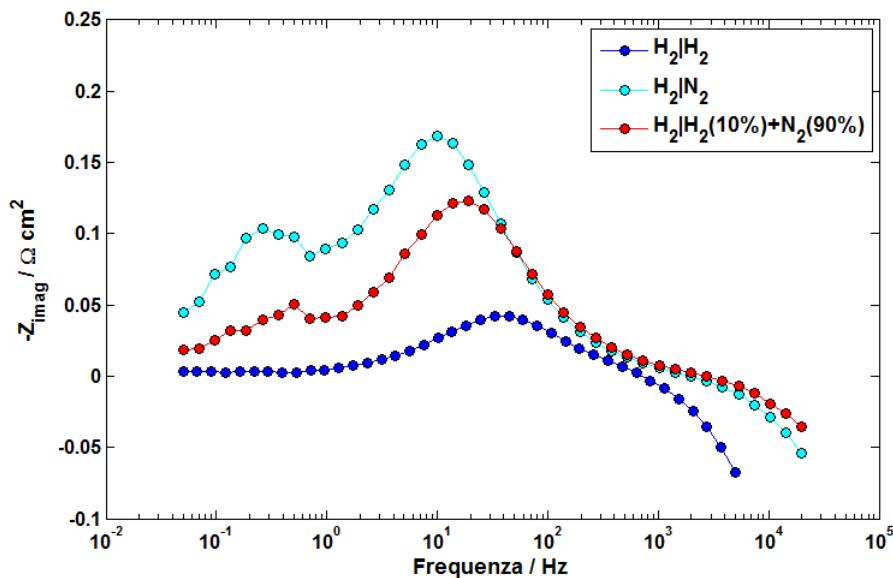


Figura 5.5: diagramma di Bode realizzato nella configurazione 'hydrogen pumping' per DPS; catodo alimentato in tre differenti condizioni (100% H₂, 100% N₂, 10% H₂ -90% N₂); idrogeno puro; temperatura 160°C; densità di corrente: 0.035 A/cm².

5.1.3 Effetto della composizione del flusso anodico

In Figura 5.6 vengono riportate le curve di polarizzazione sia per Celtec[®] P2100 che per Dapozol[®]. Per entrambe le tecnologie, in condizioni di reagente anodico diluito, si verifica una traslazione della curva di polarizzazione: il fenomeno è analogo a quello descritto in precedenza. L'elettrodo, il cui flusso viene diluito, in questo caso l'anodo, presenta un potenziale crescente con l'aumento della percentuale di azoto. La differenza di potenziale, definita come $E_C - E_A$, diventa quindi via via più negativa. Si verifica, inoltre, l'insorgenza di una corrente

limite. Essa risulta più evidente per la tecnologia Dapozol[®], ma è presente anche per Celtec[®] P2100. Questo fenomeno si manifesta per densità di corrente minori man mano la diluizione anodica diventa più consistente. Secondo Huth et al. [13], la corrente limite dipende dalla pressione parziale dell'idrogeno ed è causata dalla limitazione del trasporto di massa all'elettrodo. Questa spiegazione sembrerebbe valevole anche per la presente indagine sperimentale, nella quale la comparsa della corrente limite risente fortemente della concentrazione del reagente alimentato all'anodo.

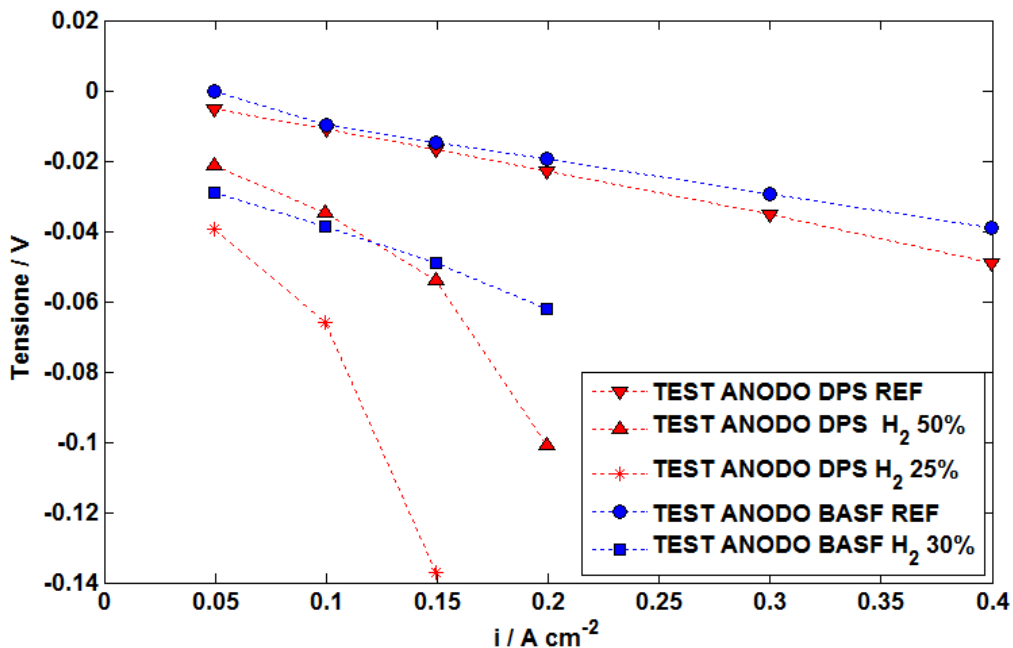


Figura 5.6: curva di polarizzazione anodica in tre differenti condizioni di alimentazione all'anodo per la cella DPS (100% , 50%, 25% H₂); temperatura 160°C.

Per quanto riguarda lo spettro d'impedenza (figura 5.7), si osserva che l'impedenza totale cresce con la percentuale di diluizione, così come la resistenza della membrana, per effetto della diminuzione dell'umidità relativa. Come accadeva per la diluizione del flusso catodico, anche nello spettro d'impedenza anodico, si evidenziano due fenomeni distinti. Il primo è costituito dal semicerchio a bassa frequenza e diminuisce la sua importanza con la decrescita della percentuale di azoto, fino a scomparire per il flusso anodico alimentato con idrogeno puro. Per quanto riguarda, invece il semicerchio ad alta frequenza presente in tutte e tre le prove, si può osservare come l'ampiezza diminuisca con la percentuale d'idrogeno contenuta nel flusso. Si può affermare che questo elemento descriva, almeno in parte, il comportamento della cinetica anodica: una maggiore pressione parziale dell'idrogeno è attesa velocizzare la cinetica dell'elettrodo, diminuendone l'apporto nell'impedenza totale. Infine le

prove diluite sono state riportate in condizione di densità di corrente 0.035 A cm^{-2} , mentre quella di riferimento in condizione di OCV. Tuttavia, quest'ultima prova risulta pienamente confrontabile a causa della linearità della curva di polarizzazione anodica in condizioni di riferimento.

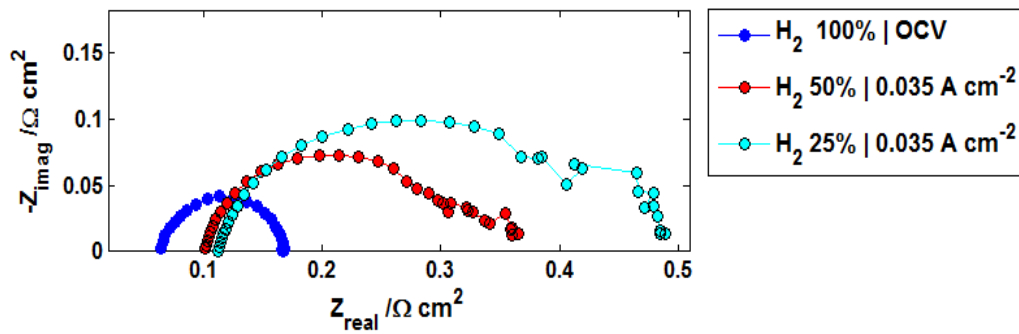


Figura 5.7: spettro d'impedenza per tre condizioni di alimentazione anodica ($H_2=100\%$, 50% , 25%) DPS.

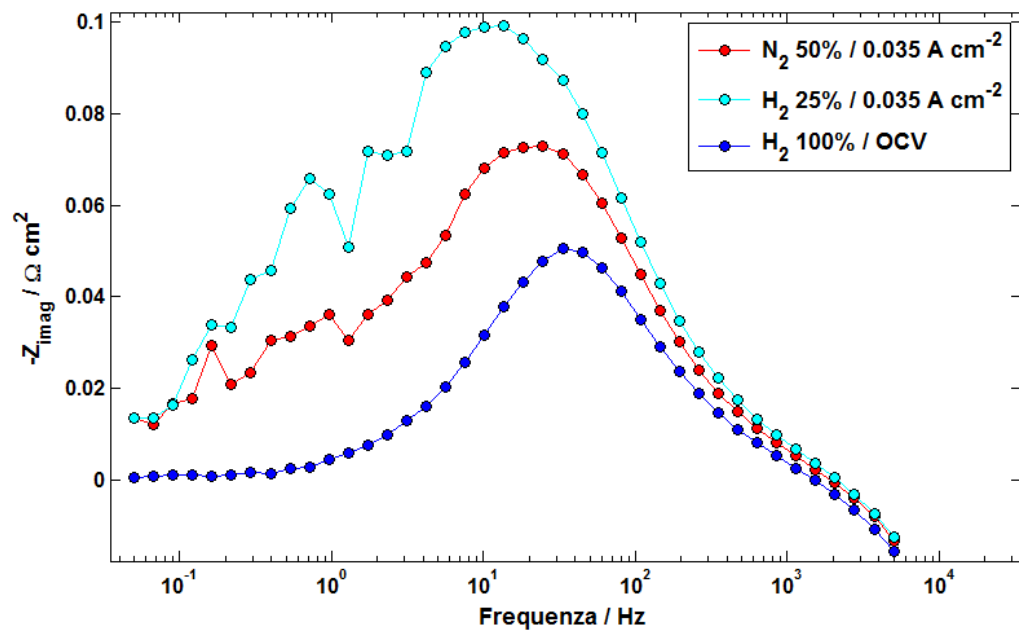


Figura 5.8: diagramma di Bode per tre condizioni di alimentazione anodica ($H_2=100\%$, 50% , 25%) DPS.

5.1.4 Effetto della temperatura operativa

Di seguito sono state riportate le curve di polarizzazione anodica ottenute nell'intervallo tra 80°C e 160°C . Questa prova è particolarmente interessante, poiché permette di raggiungere temperature inferiori ai 100°C . L'effetto globale

è un miglioramento complessivo delle prestazioni con la temperatura, che si traduce in una minore pendenza della curva di polarizzazione per ogni incremento (figura 5.8). Quest'ultimo risulta decrescente con l'aumento della temperatura, in accordo con quanto riportato in letteratura [13]. Per quanto riguarda l'analisi degli spettri, riportata in figura 5.9, è evidente come l'impedenza totale decresca con l'aumento del livello termico, così come la resistenza della membrana, la quale dapprima diminuisce in maniera sostanziale, per poi raggiungere un valore circa costante per temperature superiori ai 120°C.

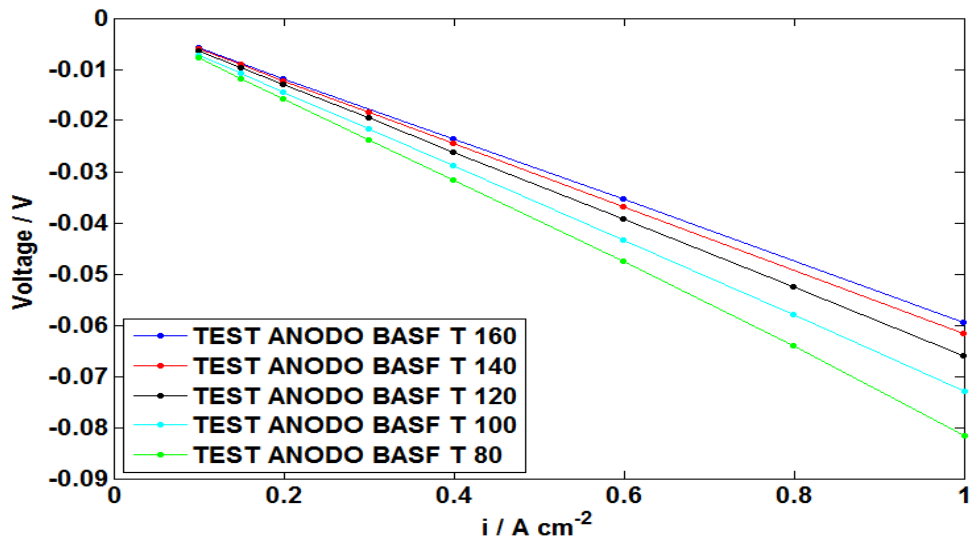


Figura 5.9: confronto della curva di polarizzazione anodica della cella BASF in cinque differenti condizioni di temperatura operativa (T=80, 100, 120, 140 e 160°C).

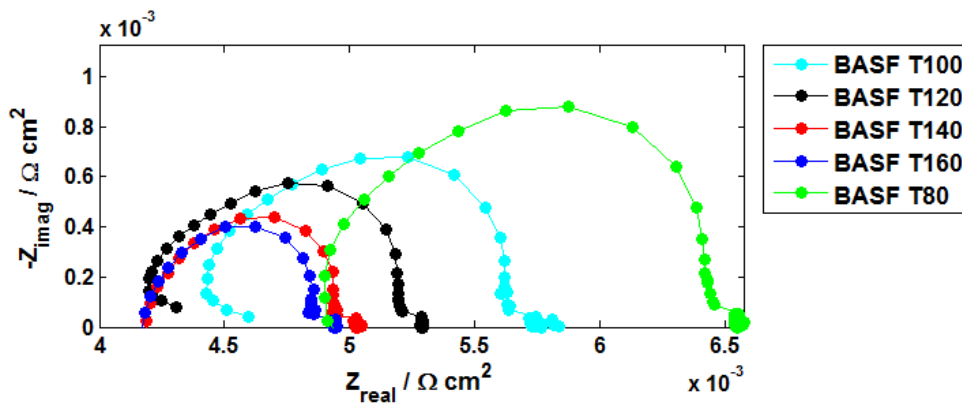


Figura 5.10: confronto dello spettro d'impedenza della cella BASF in cinque differenti condizioni di temperatura operativa (T=80, 100, 120, 140 e 160°C); densità di corrente 0.2 A/cm².

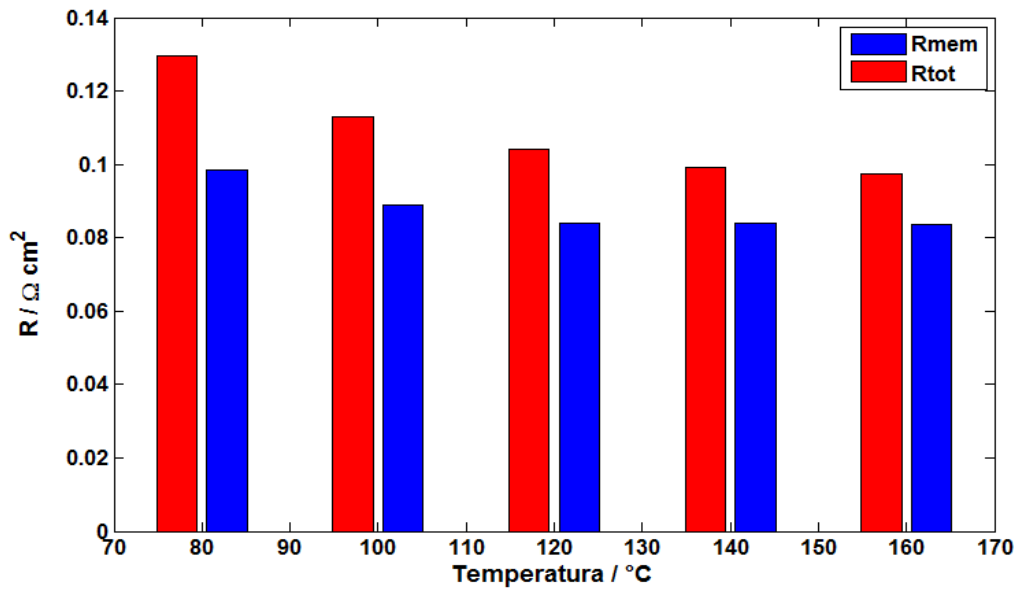


Figura 5.11: effetto della temperatura sulla resistenza della membrana e resistenza totale della HT-PEMFC BASF; densità di corrente 0.2 A/cm².

A questo proposito risulta molto interessante quanto riportato in Figura 5.12, in cui il rapporto della resistenza della HT-PEMFC con la temperatura risulta avere un andamento sostanzialmente lineare con l'inverso della temperatura stessa. Da questo andamento si può affermare che la presenza dell'acido fosforico nella membrana non modifica l'area attiva del catalizzatore presente nella MEA, che continua a comportarsi in maniera coerente con la legge di Arrhenius.

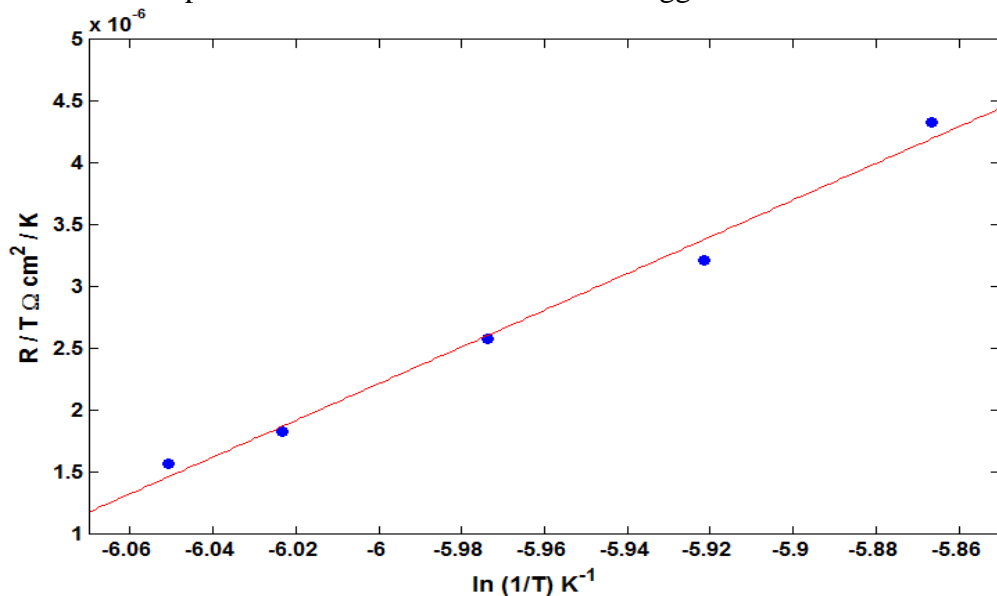


Figura 5.12: andamento del rapporto tra la resistenza della HT-PEMFC Celtec[®] P2100 rispetto alla temperatura e il logaritmo dell'inverso della temperatura stessa.

5.2 Risultati dell'analisi dei flussi d'acqua

In analogia con quanto effettuato in condizioni di funzionamento standard, anche in assetto “hydrogen pumping” si sono misurate le concentrazioni di acqua in fase gas in uscita all’anodo e al catodo. In questa condizione operativa non avviene produzione di acqua all’interno del comparto catodico; l’acqua presente è unicamente quella introdotta attraverso il flusso di alimentazione all’anodo, umidificato ad una temperatura di saturazione pari a 30°C. Il flusso di acqua misurato in uscita al catodo è circa pari a quello misurato in uscita all’anodo: all’interno della membrana è presente un fenomeno per cui l’acqua viene trasportata dall’anodo verso il catodo. In figura 5.13, infine, viene riportata la frazione molare anodica, che risulta circa costante (leggermente crescente), mentre quella catodica risulta anch’essa soggetta ad una variazione poco evidente, leggermente decrescente con la densità di corrente. Per quanto riguarda le misure effettuate per Celtec[®], i risultati confermano l’andamento osservato per Dapozol[®].

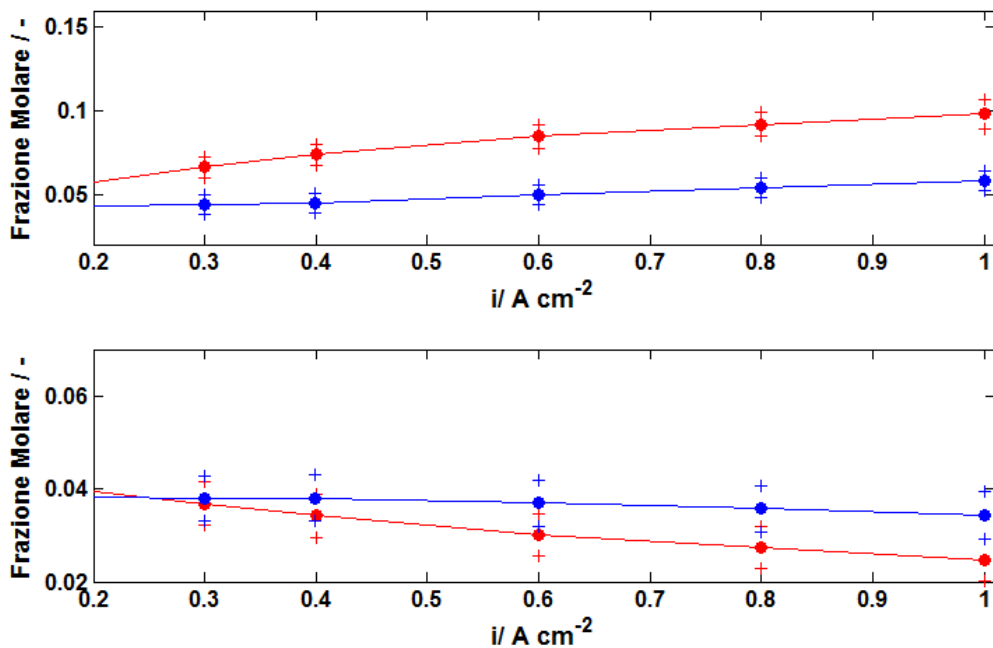


Figura 5.13: frazione molare all’anodo (superiore) e al catodo (inferiore) in condizioni di “hydrogen pumping”; catodo ($2.5\ Nml\ min^{-1}$) e anodo ($\lambda_A=1.2$) alimentati a idrogeno; $T = 160^\circ C$; DPS in rosso, BASF in blu.

5.3 Conclusioni relative alla caratterizzazione del comportamento anodico

Al termine dell'analisi congiunta del comportamento anodico, possiamo trarre le seguenti conclusioni:

- L'andamento della curva di polarizzazione anodica è essenzialmente lineare sia per la tecnologia Dapozol[®] sia per quella Celtec[®] P2100. Tale andamento è dovuto alle perdite di attivazione degli elettrodi e resistenza della membrana, entrambe lineari. Le prestazioni di Celtec[®] in assetto anodico risultano superiori rispetto a quelle di Dapozol[®].
- Per entrambe le tecnologie, quando il catodo viene diluito con azoto si osserva una traslazione della curva di polarizzazione verso l'alto dovuta al maggiore potenziale che caratterizza l'elettrodo catodico e l'insorgenza di un andamento logaritmico per densità di corrente basse. Attraverso l'analisi degli spettri d'impedenza si conclude che sussistono due fenomeni: l'arco a bassa frequenza è legato essenzialmente al comportamento catodico, presumibilmente l'oscillazione del reagente nel canale. Per quanto riguarda l'arco ad alta frequenza si può ipotizzare che contenga fenomeni relativi sia alla cinetica catodica sia a quella anodica.
- Per entrambe le tecnologie, quando l'anodo viene diluito con azoto si osserva una traslazione della curva di polarizzazione verso il basso dovuta al maggiore potenziale che caratterizza l'elettrodo anodico. Si sperimenta inoltre la comparsa di una corrente limite per il caso diluito, che può essere ricondotta ad un rallentamento della cinetica dovuta alla minore pressione parziale dell'idrogeno. Attraverso l'analisi degli spettri d'impedenza si conclude che sussistono due fenomeni: il primo è costituito dal semicerchio a bassa frequenza legato essenzialmente al comportamento anodico, mentre il semicerchio ad alta frequenza viene confermata l'ipotesi fatta per il caso con catodo diluito.
- La temperatura ha un effetto benefico sull'impedenza totale. Tuttavia essa diminuisce in maniera sempre meno consistente man mano la temperatura cresce. Il legame di linearità tra il rapporto dell'impedenza totale rispetto alla temperatura e l'inverso di quest'ultima indica che l'acido dopante non diminuisce l'attività catalitica delle HT-PEMFC.
- Il flusso di acqua misurato in uscita al catodo è circa pari a quello misurato in uscita all'anodo (dell'ordine delle 10^{-6} mol/s): all'interno della membrana è presente un fenomeno per cui l'acqua viene trasportata dall'anodo verso il catodo.

Capitolo 6: confronto delle prestazioni

In questo capitolo si riportano i risultati relativi al confronto tra le prestazioni di due HT-PEMFC commerciali testate durante il lavoro di tesi: Celtec[®] P2100 (BASF) e Dapozol[®] (Daposty).

6.1 Risultati dell'indagine sperimentale

Osservando le curve di polarizzazione riportate in Figura 6.1, è evidente che la prestazione di Celtec[®] P2100 è superiore a quella di Dapozol[®] per ogni valore di densità di corrente indagato. Dal confronto degli spettri d'impedenza in condizione di riferimento a bassa densità di corrente (figura 6.2 (a)), la resistenza totale tra le due HT-PEMFC risulta paragonabile. Il fenomeno che domina l'impedenza in queste condizioni, per entrambi gli spettri d'impedenza, risulta quello relativo alla cinetica catodica. Tuttavia, per quanto riguarda Celtec[®], nella zona a bassa frequenza è già individuabile un principio del fenomeno relativo al trasporto di massa. Passando alla densità di corrente di 0.2 A cm^{-2} (figura 6.2 (b)), Celtec[®] presenta una minore impedenza totale, una minore resistenza relativa alla membrana e una maggiore demarcazione dei semicerchi relativi ai fenomeni della cinetica e del trasporto di massa rispettivamente. In ultima analisi, il confronto per densità di corrente pari a 1 A cm^{-2} (figura 6.2(c)) presenta un'inversione delle prestazioni: Dapozol[®] ha una impedenza totale inferiore a Celtec[®], dovuta principalmente ad una minore resistenza relativa ai fenomeni di trasporto di massa. L'influenza di questo parametro si riflette anche sulla forma della curva di polarizzazione: ad alta densità di corrente Celtec[®] presenta l'insorgenza di una sorta di corrente limite, legata a fenomeni di trasporto di massa. Infine Celtec[®] presenta un tratto lineare maggiore in tutte le condizioni di densità di corrente.

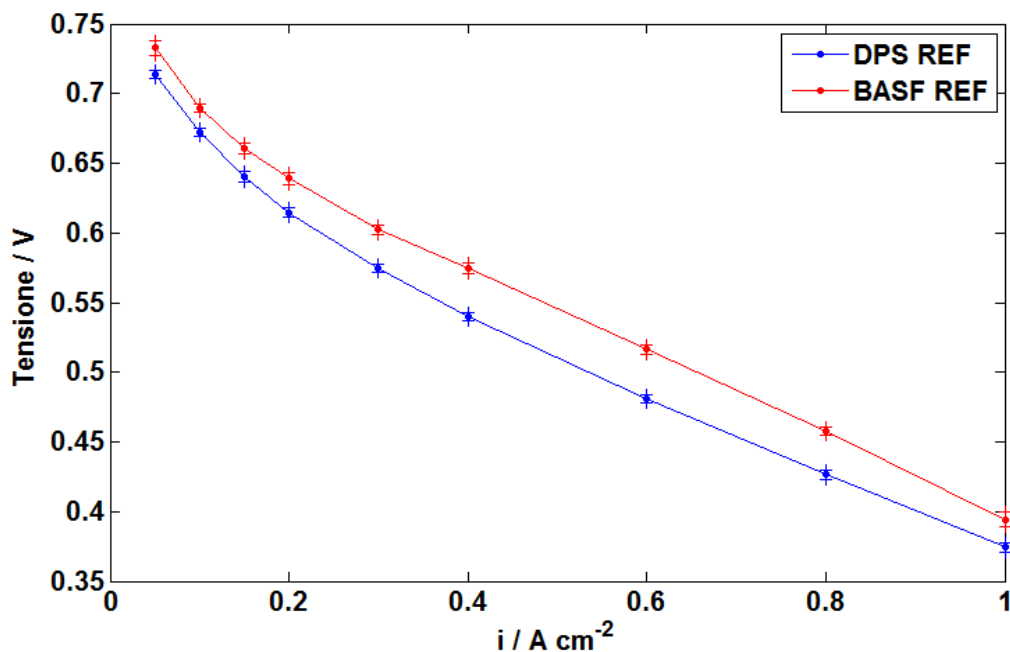


Figura 6.1: confronto tra curva di polarizzazione BASF (rosso) e DPS (blu). Entrambe effettuate in condizioni di riferimento: $T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_C = 2$, $\lambda_A=1.2$, $\text{RH}=0$.

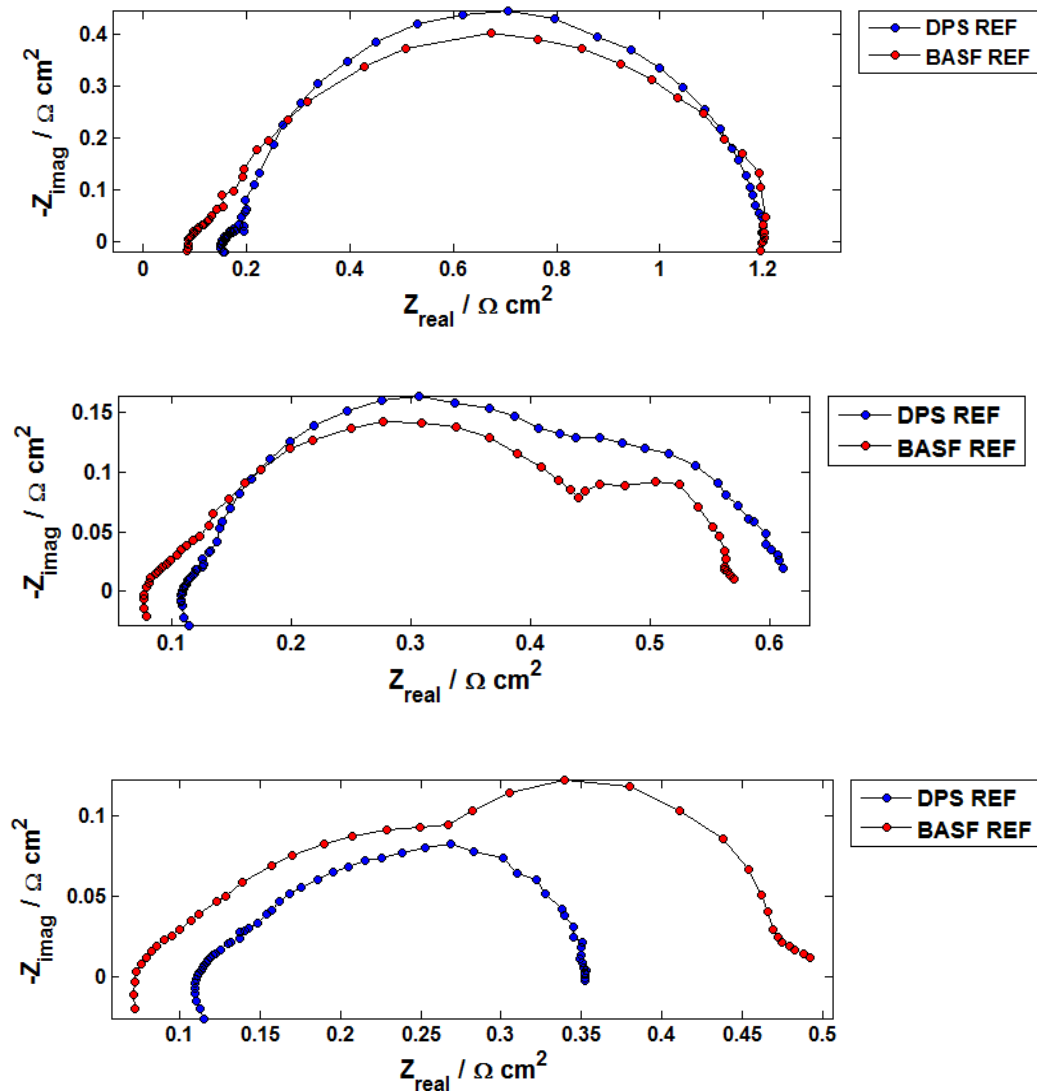


Figura 6.2: confronto tra spettro d'impedenza BASF (rosso) e DPS (blu) in condizioni di riferimento: $T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_{\text{C}}=2$, $\lambda_{\text{A}}=1.2$, $\text{RH}=0$. Dall'alto al basso gli spettri sono stati ottenuti per densità di corrente 0.05, 0.2 e 1 A cm⁻².

6.1.1 Effetto della stechiometria catodica

In Figura 6.3 si può osservare come, nelle condizioni in cui la stechiometria catodica è alimentata con eccesso, le prestazioni Celtec[®] risultano sempre superiori rispetto a quelle Dapozol[®], mentre per la condizione in cui la stechiometria catodica è alimentata in difetto, si verifica un'inversione di tendenza delle prestazioni per alte densità di corrente. Prendendo in considerazione gli spettri d'impedenza, è evidente per ogni condizione

stechiometrica (in accordo con quanto verificato per quella di riferimento), nella zona governata da fenomeni legati al trasporto di massa, ovvero per alte densità di corrente, Celtec[®] presenta sempre un'impedenza totale maggiore rispetto a Dapozol[®] (Figura 6.4 e Figura 6.5). Il comportamento peggiore associato a Celtec[®] risulta più marcato quando è presente l'effetto di una stechiometria inferiore a quella di riferimento, ma permane anche per stechiometrie superiori. Questo comportamento suggerisce la presenza di una peggiore condizione operativa Celtec[®], per quanto riguarda il trasporto di massa, come la presenza di un MPL (*micro-porous layer*) che comporta maggiore ostruzione nella HT-PEMFC BASF.

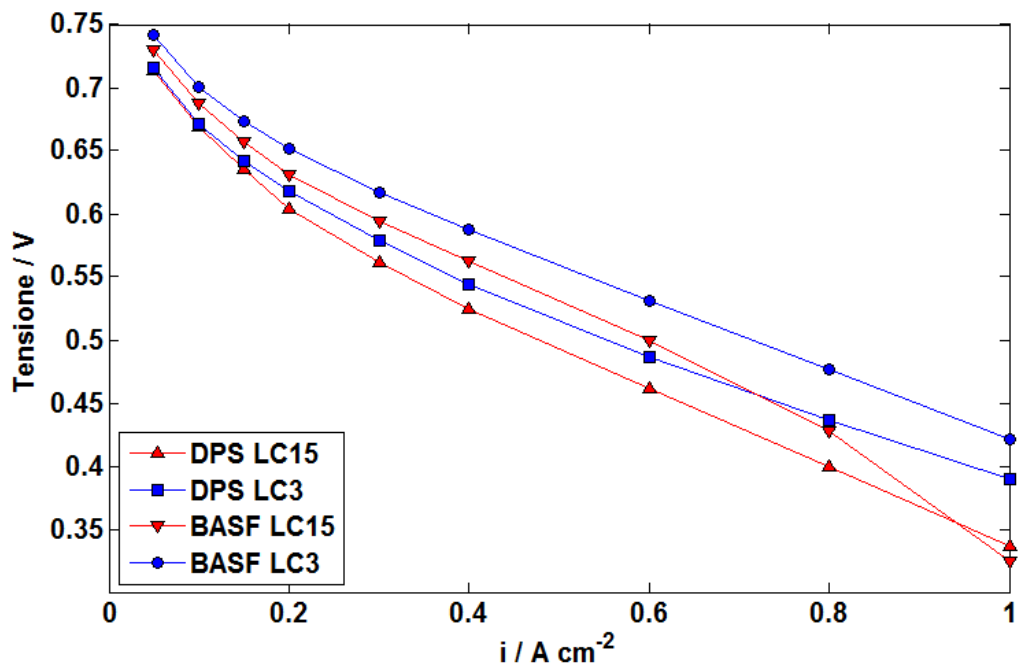


Figura 6.3: confronto tra curva di polarizzazione BASF e DPS ; in rosso $\lambda_C = 1.5$, $T=160^\circ\text{C}$, $\lambda_A=1.2$, $\text{RH}=0$; in blu $\lambda_C = 3$, $T=160^\circ\text{C}$, $\lambda_A=1.2$, $\text{RH}=0$;

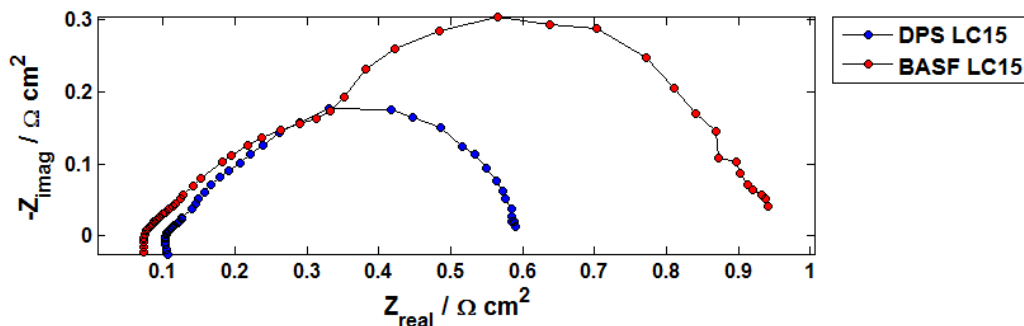


Figura 6.4: confronto tra spettro d'impedenza BASF (rosso) e DPS (blu) per densità di corrente 1 A cm^{-2} , in condizioni $\lambda_C = 1.5$, $T=160^\circ\text{C}$, $\lambda_A=1.2$, $\text{RH}=0$.

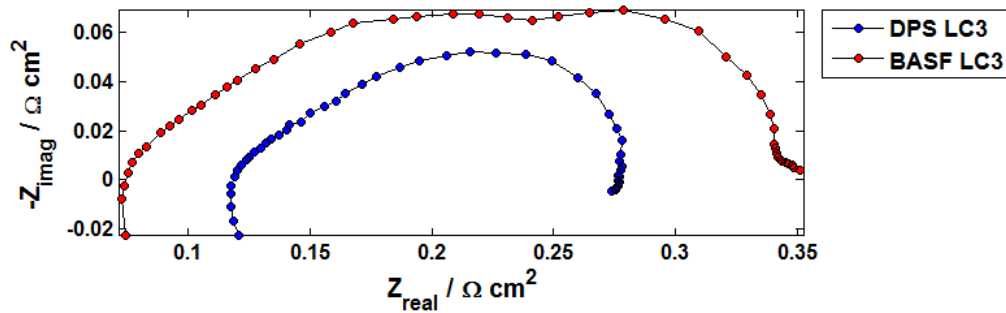


Figura 6.5: confronto tra spettro d'impedenza BASF (rosso) e DPS (blu) per densità di corrente 1 A cm^{-2} , in condizioni $\lambda_C = 3$, $T=160^\circ\text{C}$, $\lambda_A=1.2$, $\text{RH}=0$.

6.1.2 Effetto del contenuto di ossigeno

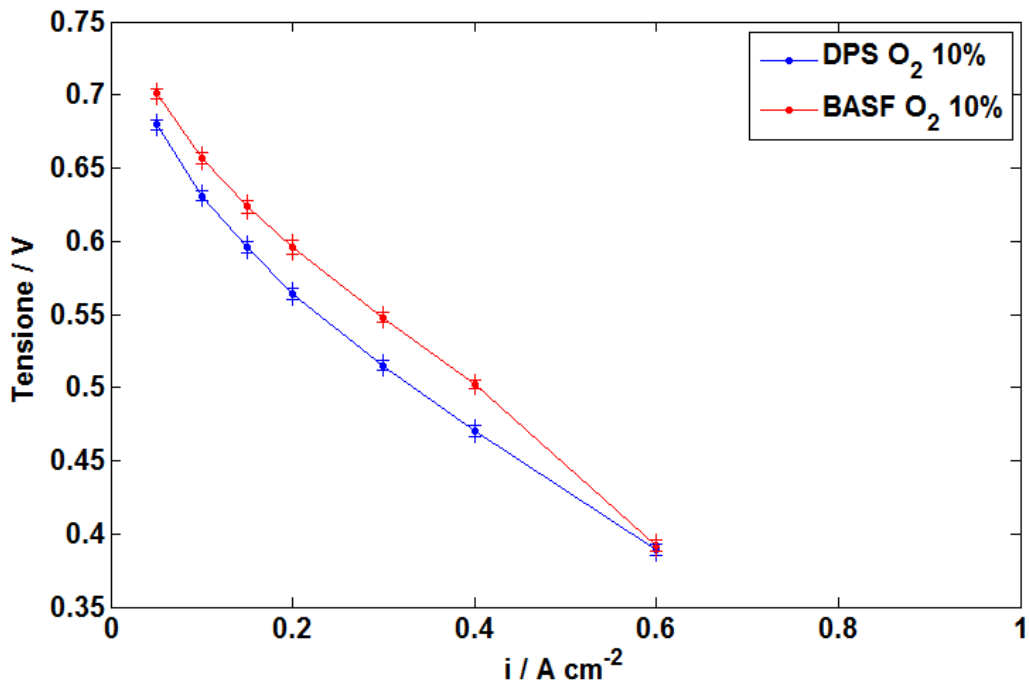


Figura 6.6: confronto tra curva di polarizzazione DPS e BASF; $T=160^\circ\text{C}$, $\lambda_C = 2$, $\lambda_A=1.2$, $\text{RH}=0$, $\text{O}_2 = 10.5\%$;

La Figura 6.5 mostra l'andamento delle curve di polarizzazione di Celtec[®] e Dapozol[®] ottenute dimezzando la percentuale di ossigeno nel flusso catodico. Coerentemente con quanto riportato nel paragrafo precedente, Celtec[®] presenta,

per densità di corrente elevate, perdite maggiori rispetto a Dapozol[®]. Come per il caso con stechiometria catodica pari a 1.5, anche nel caso in cui la concentrazione di ossigeno in aria viene dimezzata si osserva per Celtec[®] la comparsa di una corrente limite. Per quanto riguarda gli spettri d'impedenza riportati in Figura 6.7, per densità di corrente basse l'impedenza totale di Celtec[®] risulta confrontabile con quella di Dapozol[®]; la resistenza della membrana per Celtec[®] è sempre inferiore a quella di Dapozol[®]. Man mano la densità di corrente aumenta, l'impedenza totale di Dapozol[®] risulta inferiore rispetto a quella di Celtec[®]. Anche in questo caso è evidente che questo comportamento è dovuto all'effetto di un maggiore apporto della resistenza al trasporto di massa per Celtec[®].

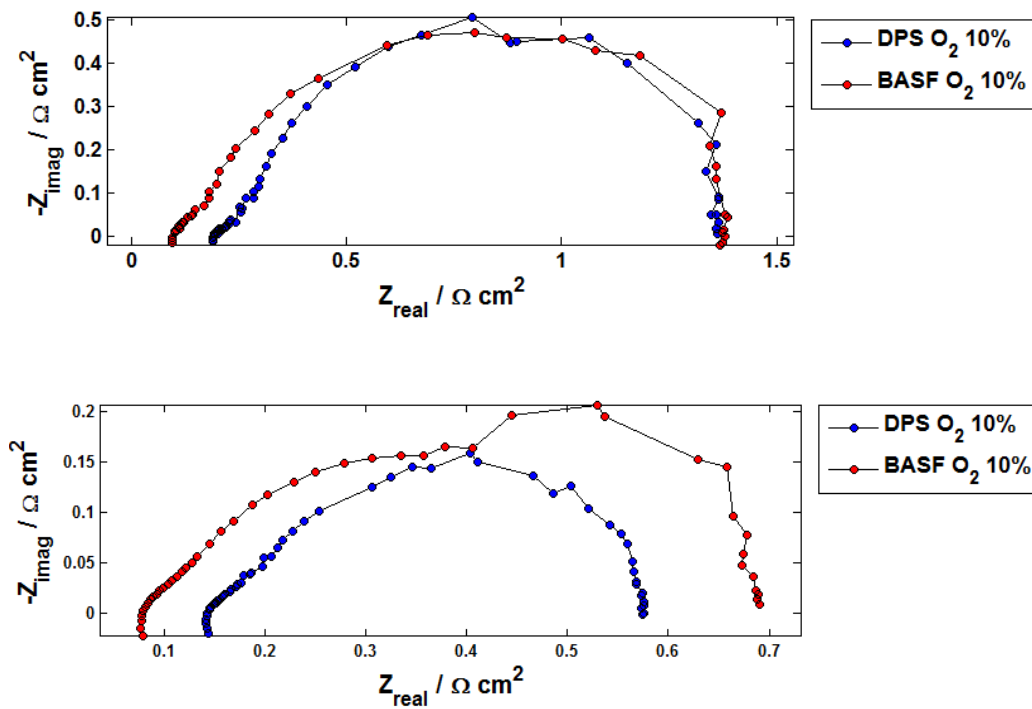


Figura 6.7: confronto tra spettro d'impedenza BASF (rosso) e DPS (blu) per densità di corrente 0.05 A cm^{-2} (superiore) 0.4 A cm^{-2} (inferiore), percentuale di ossigeno al catodo 10.5%, $T=160^\circ\text{C}$, $\lambda_A=1.2$, $\lambda_C=2$, $\text{RH}=0$.

Risulta, infine, interessante riportare le prove effettuate per Celtec[®] in tre diverse condizioni di contenuto di ossigeno, riportate in Figura 6.8. Come accadeva per Dapozol[®], anche in questo caso il minore contenuto di ossigeno provoca un generale peggioramento nelle prestazioni che si aggrava per concentrazioni di ossigeno pari al 5%.

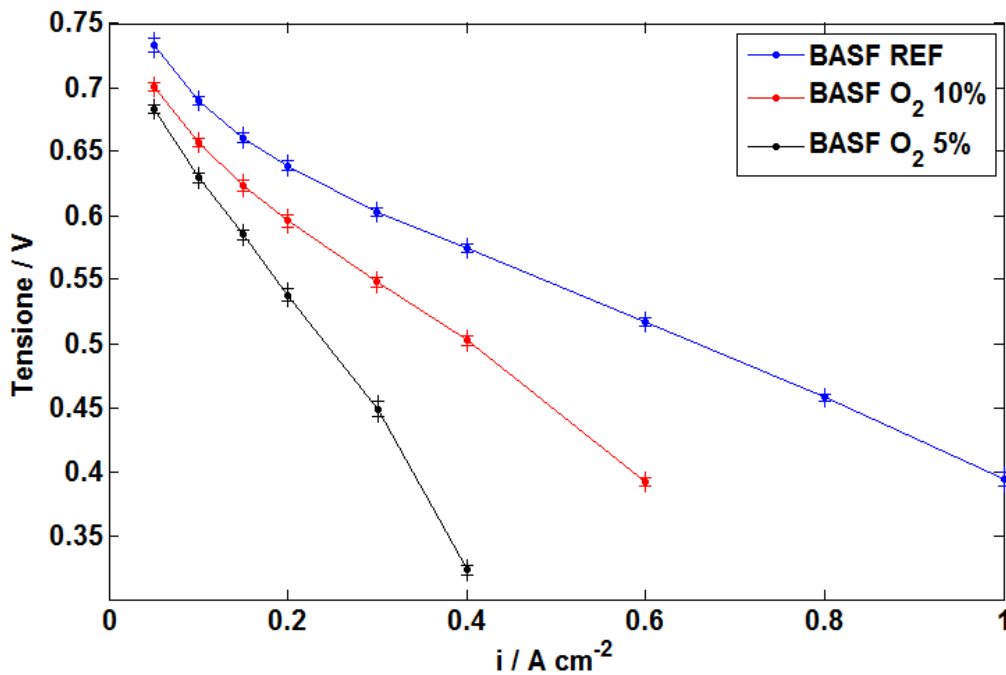


Figura 6.8: confronto tra curva di polarizzazione effettuate per tre diverse condizioni di contenuto di ossigeno nel flusso catodico BASF. In blu 20.5%, in rosso 10,2% e in nero 5% .Condizioni: $T=160^{\circ}C$, $\lambda_C = 2$, $\lambda_A=1.2$, $RH=0$.

6.2 Conclusioni dell'indagine sperimentale

Al termine dell'analisi congiunta del comportamento anodico, possiamo trarre le seguenti conclusioni:

- La resistenza ad alta frequenza relativa alla membrana di Dapozol[®] risulta maggiore di quella Celtec[®] P2100, il tratto lineare, invece, è maggiore per Celtec[®] P2100. Questo comportamento potrebbe indicare la presenza di un elettrodo più sottile o più idrofobico o una piccola penetrazione di acido fosforico nell'elettrodo per Dapozol[®].
- La resistenza relativa alla cinetica catodica è leggermente superiore per Dapozol[®], fatto che potrebbe indicare un coefficiente di Tafel maggiore per Dapozol[®].
- Il fenomeno a basse frequenze è significativamente più alto per Celtec[®] P2100 per elevate densità di corrente, cioè laddove il fenomeno del trasporto di massa è più incidente. Questo comportamento è più evidente per condizioni di alimentazione catodica inferiore a 2 e per condizioni di idrogeno diluito. Questo andamento indica la presenza di una maggiore resistenza al trasporto di massa per Celtec[®], ad esempio un MPL (*micro-*

porous layer) che provoca maggiore ostruzione alla diffusione dei reagenti.

Conclusioni

L'indagine sperimentale descritta in questo lavoro ha permesso di confrontare le prestazioni di due celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura (HT-PEMFC) di tipo commerciale, basate su polibenzimidazole dopato con acido fosforico. L'attività sperimentale è stata condotta in modo da ottenere un'accurata stima dell'incertezza di misura su tutte le grandezze misurate.

Nella prima fase si è provveduto a caratterizzare il comportamento della HT-PEMFC Dapozol[®] in diverse condizioni operative. In particolare si sono fatti variare: temperatura, stechiometria anodica e catodica, pressione parziale di ossigeno e umidificazione nel flusso catodico. L'analisi è stata effettuata utilizzando il metodo di spettroscopia d'impedenza e utilizzando un circuito equivalente per quantificare le perdite relative alle diverse resistenze. Sono stati monitorati, infine, i flussi d'acqua in uscita da entrambi i comparti, sperimentando un fenomeno di trasporto interno dal catodo verso l'anodo di natura diffusiva. I risultati ottenuti sono coerenti con quanto riportato in letteratura.

Nella seconda fase si è studiato il comportamento anodico della tecnologia HT-PEMFC, utilizzando sia la tecnologia Dapozol[®] (prodotta da *Daposy - Danish Power System*) sia quella Celtec[®] (prodotta da *BASF Fuel Cell*) e già oggetto di precedenti studi nel laboratorio *M.R.T. Fuel Cell LAB*. L'impianto è stato fatto funzionare in un particolare assetto chiamato '*hydrogen pumping*'. Il confronto è stato effettuato mediante la curva di polarizzazione anodica e l'analisi di spettroscopia di impedenza. Anche in questo caso lo studio ha previsto la variazione delle condizioni operative: temperatura, diluizione del flusso anodico e del flusso catodico. I risultati hanno permesso di affermare che il comportamento anodico è caratterizzato principalmente dall'apporto delle resistenze relative alla membrana e alla cinetica degli elettrodi, che determinano l'andamento lineare della curva di polarizzazione anodica di entrambe le HT-PEMFC.

Nella terza e ultima fase si è provveduto a caratterizzare il comportamento di Celtec[®] al variare della stechiometria catodica e della concentrazione di ossigeno in aria, al fine di confrontarne le prestazioni con quelle di Dapozol[®], raccolte nella prima fase. A fronte di questo confronto è stato possibile, non solo una comparazione qualitativa delle prestazioni, ma è stato anche possibile ricondurre i diversi comportamenti ai differenti metodi utilizzati per la costruzione di entrambe le tecnologie. Per densità di corrente medio - basse Celtec[®] presenta

prestazioni sempre superiori, probabilmente dovute al maggiore livello di *acid doping* e all'utilizzo di un materiale catalitico più efficace, che si traducono in un minore coefficiente di Tafel. Per quanto riguarda, invece, la resistenza della membrana Dapozol[®] mostra valori sempre superiori a quelli di Celtec[®], probabilmente per la presenza di un elettrodo più sottile o più idrofobico o una piccola penetrazione di acido fosforico nell'elettrodo. Nella zona a densità di corrente medio – alte il comportamento s'inverte: Dapozol[®] risulta avere una resistenza relativa al trasporto di massa decisamente inferiore. È presumibile che Celtec[®] utilizzi un MPL (*micro-porous layer*) che ostruisce parzialmente la diffusione dei reagenti.

Allegati

In questa sezione sono stati trattati gli argomenti che non si è ritenuto opportuno approfondire nella trattazione precedente, ma che sono comunque importanti ai fini della completezza della trattazione.

A 1. Algoritmo robusto per l'eliminazione degli outliers

Per individuare ed eliminare i valori anomali presenti nella popolazione di dati acquisiti si è ricorsi all'applicazione di un algoritmo che utilizza la mediana per la costruzione di intervalli di confidenza, all'esterno dei quali i valori vengono considerati *outliers*. Si supponga di disporre di n misure di tipo x_i , dotate di distribuzione normale, di un dato misurando. La mediana è definita come il valore che ha frequenza cumulata pari a 0.5. Uno stimatore della deviazione standard della distribuzione normale è $1.4826 \cdot MAD$ (*Mean Absolute Deviation*). MAD è definito come:

$$MAD(x_i) = \text{mediana}|x_i - \text{mediana}(x_i)| \text{ con } i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{A.1.1})$$

Un valore è stato ritenuto *outlier* se:

$$|x_i - \text{mediana}(x_i)| > 3 \cdot 1.4826 \cdot MAD \quad (\text{A.1.2})$$

A 2. Trasformata di Kramers-Kronig

Il metodo della trasformata di *Kramers-Kronig* (K-K) sta diventando ampiamente utilizzato per l'analisi delle misure di impedenza, in particolar modo per le misure di EIS [21]. Data infatti la sempre maggior diffusione dell'utilizzo di circuiti equivalenti per la modellizzazione dell'impedenza delle celle a combustibile, risulta di grande importanza un'adeguata analisi dei dati raccolti. Valori corretti d'impedenza obbediscono alle relazioni della trasformata K-K, che mette in relazione la parte immaginaria con quella reale nello spettro dell'impedenza.

In breve, il valore immaginario di ciascun dato può essere ottenuto attraverso una trasformazione della parte reale dell'impedenza. In egual modo, il valore reale di ciascun punto può essere ottenuto da una differente trasformazione della parte immaginaria dell'impedenza. Le relazioni di trasformazione utilizzate sono:

$$Z_{re}(\omega) = Z_{re}(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x Z_{im}(x) - \omega Z_{im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (\text{A.2.1})$$

$$Z_{im}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x Z_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (\text{A.2.2})$$

Dunque i comparando la trasformata della parte reale, usando l'equazione (A.2.2), con la parte immaginaria dell'impedenza e vice versa con per la

trasformata da immaginaria a reale dell'equazione (A.2.1), la validità dell'impedenza può essere testata.

A 3. Calcolo dell'incertezza di misura composta

Il calcolo dell'incertezza di misura composta è stato effettuato secondo le direttive della norma UNI CEI ENV 13005 [9]. Per una grandezza y , dipendente da un certo numero N di parametri, x_i , con $i = 1, 2, \dots, N$, che si legano ad essa attraverso una generica funzione $y = f(x_i)$, si definisce incertezza di misura:

$$\hat{u}_y = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \cdot \hat{u}_x \right]^2} \quad (\text{A.4.1})$$

In cui \hat{u}_y è lo scarto tipo stimato, che descrive la dispersione dei valori attribuiti a y . L'equazione A.4 è la legge di propagazione dell'incertezza. Le derivate parziali $\partial f / \partial x_i$ sono chiamati coefficienti di sensibilità: descrivono come la stima di y varia al variare delle stime dei valori di x_1, x_2, \dots, x_N . Si può osservare come una piccola variazione nella stima di x_i del tipo Δx_i dà una variazione sulla stima di y pari a $\Delta y = (\partial f / \partial x_i) \cdot \Delta x_i$, con $\Delta x_i \rightarrow 0$.

Quindi immaginando \hat{u}_x come una piccola variazione nella stima del parametro x_i , si calcola la varianza composta \hat{u}_y^2 come somma dei singoli apporti dei parametri da cui la grandezza y dipende. Questo metodo è stato utilizzato per il calcolo della tensione, delle portate in uscita all'anodo e al catodo e per il bilancio di acqua. Le derivate sono state calcolate in maniera analitica dove possibile, altrimenti in maniera numerica.

A 4. NLFRA

Come abbiamo già discusso, per verificare una risposta in frequenza di tipo lineare durante le misure di EIS, è necessario che l'ampiezza delle oscillazioni del valore di corrente (o tensione) sia contenuta. Durante la campagna di acquisizioni, tuttavia, si è avuto modo di sperimentare risposte non lineari alla analisi EIS, note con l'acronimo NLFRA (*non linear frequency response analysis*). Questo è stato possibile imponendo una corrente, la cui oscillazione aveva valori elevati e via via crescenti. Di seguito verrà riportato l'elenco delle prove effettuate con i relativi grafici della trasformata di Fourier della risposta in frequenza.

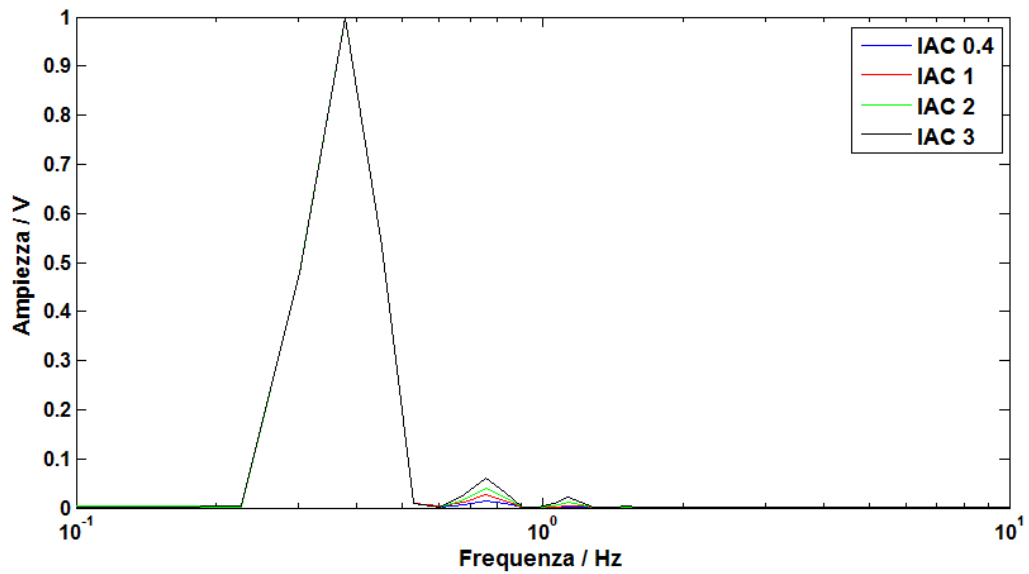


Figura A.1: NLFRA; IAC = 0; per differenti IAC; densità di corrente 0.1 A/cm^2 ; frequenza 0.05; condizioni di riferimento.

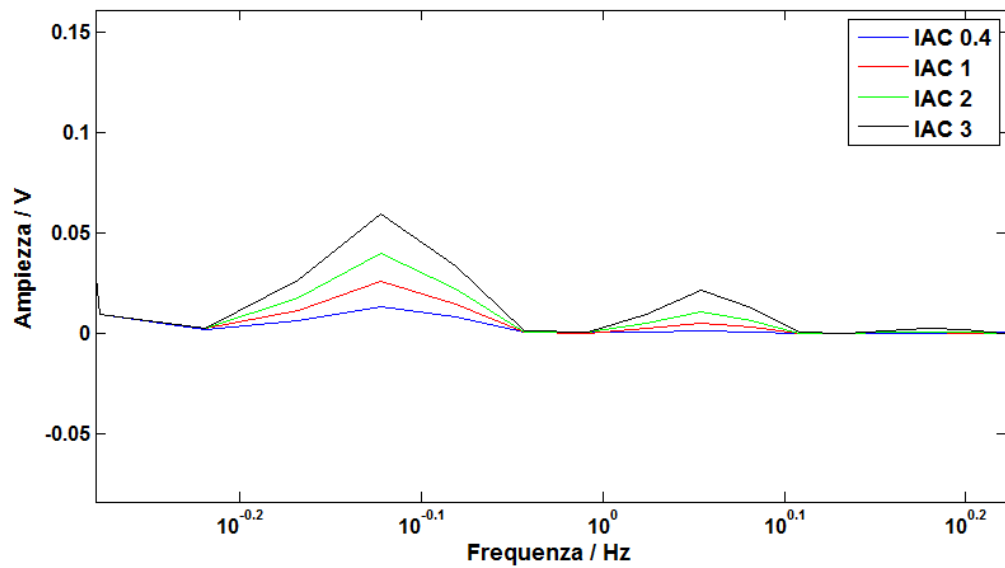


Figura A.2 :particolare della figura A.1 per valori di ampiezza inferiori a 0.07.

Man mano l'ampiezza aumenta compare un nuovo picco di frequenza, mentre quelli comparsi in precedenza aumentano la loro ampiezza. I picchi compaiono a distanza di 0.05 Hz l'uno dall'altro.

A 5. Analisi del degrado improvviso

Il degrado improvviso che si è verificato al termine della prima fase dell'indagine sperimentale, è evidente in figura A.6.

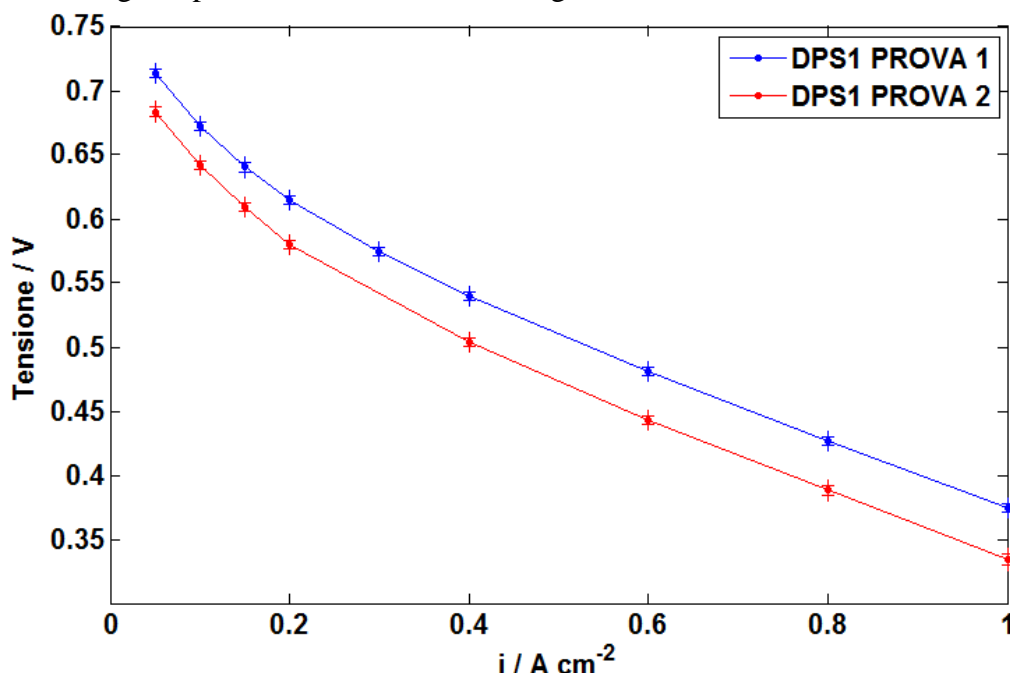


Figura A.3: curva di polarizzazione in condizioni di riferimento ($T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_A=1.2$, $\lambda_C=2$) prima (PROVA 1) e dopo (PROVA 2) il fenomeno di degrado improvviso.

Al fine di indagare le cause che hanno portato a questo fenomeno si sono ripetute le prove di CV, LSV ed EIS. Per quanto riguarda la stima dell'area attiva, si è verificata una diminuzione per ciascuna delle tre condizioni precedentemente indagate (per RH pari 0.7% l'area attiva passa da 12.2 a 11.7 $\text{m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}$, per RH pari al 5% da 10.7 a 9 $\text{m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}$). Per quanto concerne invece la misura LSV, essa non mostra sostanziali differenze tra la prova effettuata prima del degrado e quella successiva (figura A.7). Possiamo quindi affermare che la corrente di *crossover* e quella di corto circuito rimangono inalterate.

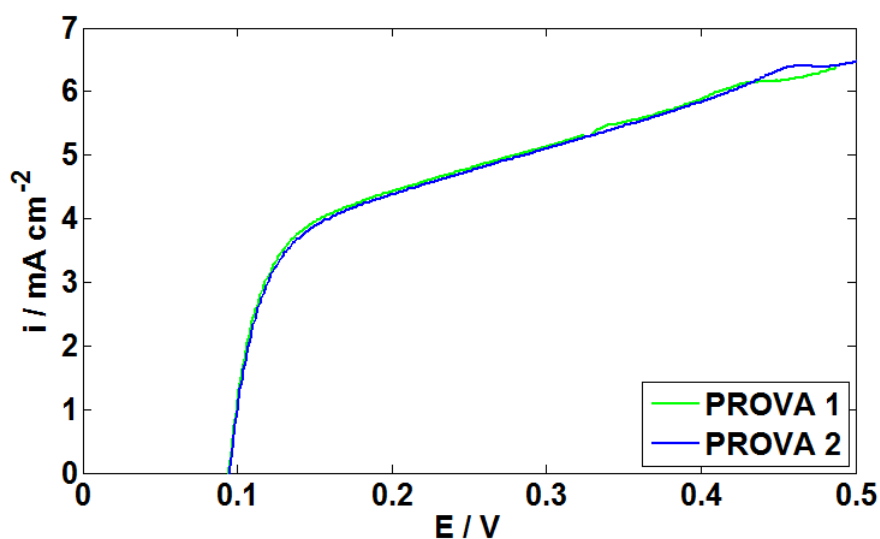


Figura A.4: risultato della misura di voltammetria lineare effettuata prima e dopo la manifestazione di degrado improvvisa.

Infine è di sicuro aiuto confrontare gli spettri d'impedenza delle prove EIS, effettuate in condizioni di riferimento, e la rispettiva analisi con il circuito equivalente.

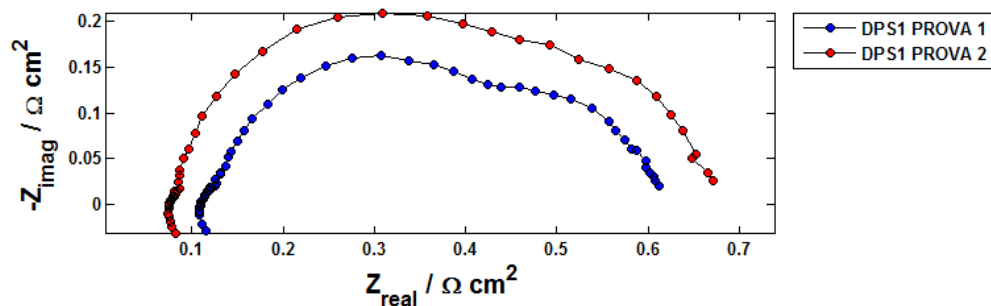


Figura A.5: risultato della misura di EIS effettuata prima e dopo la manifestazione di degrado improvvisa, in condizioni di riferimento ($T=160^{\circ}\text{C}$, $\lambda_A=1.2$, $\lambda_C=2$); densità di corrente 0.2 A/cm^2 .

	$R_{\text{mem}} [\Omega \text{ cm}^2]$	$R_{\text{ct,c}} [\Omega \text{ cm}^2]$	$R_{\text{ct,a}} [\Omega \text{ cm}^2]$	$R_{\text{mt}} [\Omega \text{ cm}^2]$
Prova 1	0.109	0.2783	0.0261	0.1780
Prova 2	0.0715	0.3892	0.0248	0.1789

Tabella A. 1: andamento delle resistenze per le prove EIS effettuate prima (Prova 1) e dopo (Prova 2) la manifestazione di degrado improvvisa.

E' evidente che i due parametri che hanno subito le maggiori variazioni sono la resistenza relativa alla membrana e quella relativa alla cinetica catodica. Quest'ultimo dato è in accordo con il risultato della prova CV, che parlava di una diminuzione dell'area attiva del catalizzatore catodico, il cui risultato diretto

è il rallentamento della cinetica e quindi un aumento della $R_{ct,c}$. Per quanto riguarda invece la resistenza della membrana, essa risulta molto ridotta. Questo valore ha in sé un effetto positivo, più simile, tuttavia, ai valori raccolti per le prove con temperatura di saturazione pari a 70°C. Alla luce di questi risultati, è possibile che la causa del degrado sia stata causata dal trascinamento di parte dell'acido fosforico presente nella membrana, a causa delle condizioni di elevata temperatura di saturazione con cui si sono effettuate alcune delle prove riportate nel capitolo precedente. Questa ipotesi è avvalorata dai risultati reperiti in letteratura [1] che affermano che riduzioni nel livello di *acid-doping* si traducono in un incremento della resistenza interna e in una diminuzione dell'area attiva catalitica. In queste condizioni, infatti, non c'è acido fosforico sufficiente a collegare il film di PBI e il *catalyst layer*. Gli effetti di questa carenza sono, appunto, la diminuzione dell'area attiva e il rallentamento della cinetica catodica, come riscontrato in questa fase sperimentale.

Bibliografia

- [1] A. S. M. H. Y. Ono, Influence of the phosphoric acid-doping level in a polybenzimidazole membrane on the cell performance of high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2008.
- [2] R. J. Q. Li, «PBI-Based Polymer Membranes for High Temperature Fuel Cells-Preparation, Characterization and Fuel Cell Demonstration,» n. 3, pp. 147-159, 2004.
- [3] Z. e. a. J. Zhang, High temperature PEM fuel cells, ScienceDirect, 2006.
- [4] Y. J. Zhang, «Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120-200°C,» *Journal of Power Sources*, n. 172, pp. 163-171, 2007.
- [5] Q. a. N. R. He, Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells, *J. Mem. Sci.*, 277(1-2):38-45, June 2006.
- [6] R. Q. Li, Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells, *Solid State Ionics*, 168(1-2):177-185, 2004.
- [7] Properties of high-temperature PEFC Celtec-P 1000 MEAs in start/stop operation mode, *Journal of Power Sources* 176, 2008.
- [8] IEC/TS Fuel cell technologies-Part 7-1: Single cell test methods for polymer electrolyte fuel cell PEFC.
- [9] I. o. f. standardization, 19 ISO Guide to expression of uncertainty in measurement, *Env. 13005:1999*, corrected and reprinted 1995, 1993.
- [10] K. M. Mamlouk, «Analysis of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes using electrochemical impedance spectroscopy,» *Electrochimica Acta*, n. 56, pp. 5493-5521, 2011.
- [11] J. S. J. Andreasen, «Characterisation and Modelling of a High Temperature PEM Fuel Cell Stack using Electrochemical Impedance Spectroscopy,» *Fuel Cell*, n. 4, pp. 463-473, 2009.
- [12] X. D. Zhang, «Polarization Curve,» in *PEM Fuel Cell Diagnostic Tool*, CRC Press, p. Cap.2.
- [13] B. A. Huth, «A "proton pump" concept for the investigation of proton transport and anode kinetics in proton exchange membrane fuel cells,» *Electrochimica Acta*, n. 54, pp. 2774-2780, 2009.
- [14] T. Y. Ono, «Influence of operating temperature on cell performance and

endurance of high temperature proton exchange membrane fuel cells,» *Journal of Power Sources*, n. 195, pp. 1007-1014, 2010.

- [15] P. a. F. J.Lobato, «Study of the catalytic layer in polybenzimidazole based high temperature PEMFC: effect of platinum content pn the carbon support,» *Fuell Cells*, n. 10(2), April 2010.
- [16] M. e. a. N.H.Jalani, «Performance analysis and impedance spectral signatures of high temperature PBI-phosphoric acid gel membrane fuel cell,» *ScienceDirect*, n. 160, pp. 1096-1103, 2006.
- [17] X. J.Wu, *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools*, Capitolo 4, CRC Press, 2012.
- [18] A. S.Galbiati, «Degradation in phosphoric acid doped polymer fuel cells: a 6000 h parametric investigation,» *ScienceDirect*, n. 38, pp. 6469-6480, 2013.
- [19] X. S.Zhang, *Fuel Cell Diagnostic Tool*, Capitolo5, CRC Press, 2012.
- [20] S. M. b. S. K. M. Ciureanu a, «PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis,» *Catalysis Today*, n. 85, pp. 195-206, 2003.
- [21] B.A.Boukamp, «Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry,» *Solid State Ionic*, n. 62, pp. 131-141, March 1999.
- [22] Z. J.Zhang, *High temperature PEM fuel cells*, ScienceDirect, 2006.
- [23] J. W. U. a. R. D.Weng, Electro-osmotic drag coefficient of water and methanol in polymer electrolytes at elevated temperaures, *J. Electrochmemical Society*, 143(4):1260-1263, April 1996.
- [24] H. T.Suzuki, «Analysis of the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells,» *Review of Toyota CRDL*, vol. 39, n. 3.
- [25] M. D. S. N. A. Orfanidi, «Preparation and characterization of Pt on modified multi-wall carbon nanotubes to be used as electrocatalysts for high temperature fuel cell applications,» *Catalysis*, 2011.
- [26] Y. O. M. C. W. R. M. K. I. N. H. H. T. M. H. A. M. Ai Suzuki, «Evaluation for sintering of electrocatalysts and its effect on voltage drops in high-temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFC),» *Hydrogen Energy*, 2012.
- [27] K. S. M. Mamlouk, «The effect of electrode parameters on performance of a phosphoric acid-doped PBI membrane fuel cell,» *Hydrogen Energy*, 2009.
- [28] F. I. P. V. A. P. J. P. E. A. Patricia Gon Corradini, «Effect of the relationship between particle size, inter-particle distance, and metal loading of carbon supported fuel cell catalysts on their catalytic activity,» *Nanopart Res*, 2012.
- [29] S. MUKERJEE, «Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis,» *JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY*, 1989.

- [30] P. C. i. M. A. R. J. J. L. F. J. P. Justo Lobato, "Study of the influence of the amount of PBI-H₃PO₄ in the catalytic layer of a high temperature PEMFC," *Hydrogen Energy*, 2009.
- [31] E. R. E. F. C. E. C. a. M. L. G. Doubek, "Application of CFD Techniques in the Modelling and Simulation of PBI PEMFC," *Fuel Cells*, 2011.
- [32] A. S. R. S. Galbiati, «Experimental study of water transport in a polybenzimidazole-based high temperature PEMFC,» *ScienceDirect*, n. 37, pp. 2462-2469, 2011.
- [33] M. R. Makharia, «Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy,» *Journal of The Electrochemical Society*, n. 152, pp. A970-A977, 2005.