

# POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea in  
Ingegneria Energetica



Analisi sperimentale e modellistica delle prestazioni e del  
trasporto di massa in una cella a combustibile polimerica ad  
alta temperatura

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

Tesi di Laurea di:  
Andrea PEREGO  
Matr. n.787731

Anno Accademico 2013/2014

---

# Indice generale

Elenco delle figure.....	7
Elenco delle tabelle.....	11
Ringraziamenti.....	13
Sommario.....	15
Abstract.....	17
Introduzione.....	19
Capitolo 1.....	21
1.1. Celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura.....	22
1.2. HT-PEMFC a base di polibenzimidazolo impregnato di acido fosforico.....	24
1.2.1. Acid Doping.....	25
1.2.2. Stabilità termica, fisica e chimica.....	26
1.2.3. Conduttività protonica.....	26
1.2.4. Proprietà di trasporto di massa della membrana.....	27
1.3. Il trasporto di reagenti in HT-PEM.....	28
1.3.1. Il Gas Diffusion Layer.....	29
1.4. Introduzione ai meccanismi di trasporto.....	31
1.4.1 Legge di Fick della diffusione binaria.....	31
1.4.2 Diffusione Stefan-Maxwell.....	32
1.4.3 Diffusione Knudsen.....	33
1.4.4 Legge di Darcy.....	33
1.5. Meccanismi di degrado.....	34
1.5.1. Perdita di acido fosforico.....	34
1.5.2. Fessurazione e assottigliamento della membrana.....	34
1.5.3. Carbon Corrosion.....	35
1.5.4. Dissoluzione e agglomerazione del platino.....	36
1.5.5. Altri meccanismi di degrado.....	37
1.6. Stato dell'arte nello studio della degradazione.....	37
1.6.1. Test stazionari.....	38
1.6.2. Test ciclici.....	39

---

1.7. Obiettivi del lavoro .....	40
Capitolo 2 .....	41
2.1. Descrizione dell'impianto sperimentale per lo studio del trasporto di massa attraverso i Gas Diffusion Layer .....	42
2.1.1. Schema d'impianto.....	42
2.1.2. Componenti e strumentazione.....	43
2.1.3. Incertezza di misura .....	45
2.2. Descrizione dei metodi di indagine utilizzati nella prima indagine sperimentale .....	46
2.2.1. Prove con azzeramento delle differenze di pressione .....	46
2.2.2. Prove con passaggio del flusso attraverso il campione.....	48
2.2.3. Prove di validazione del metodo sperimentale.....	49
2.3. Processo di elaborazione dei dati della prima indagine sperimentale .....	50
2.4. Descrizione dell'impianto sperimentale per lo studio della degradazione della cella HT-PEM.....	50
2.4.1. Schema d'impianto.....	50
2.4.2. Cella a combustibile HT-PEM .....	51
2.4.3. Strumentazione.....	54
2.4.4. Incertezza di misura .....	56
2.5. Processo di acquisizione dei dati per la seconda indagine sperimentale .....	56
2.5.1. Procedura e parametri sperimentali.....	56
2.5.2. Analisi dei dati .....	57
2.6. Metodi di indagine .....	58
2.6.1. Curva di polarizzazione.....	58
2.6.2. Spettroscopia di impedenza elettrochimica.....	58
2.6.3. Voltammetria ciclica .....	61
2.6.4. Voltammetria lineare.....	62
Capitolo 3 .....	65
3.1. Risultati della campagna sperimentale sul trasporto di massa .....	66
3.2. Modello con diffusione equimolare di tipo Fick.....	66
3.2.1. Calcolo dei coefficienti di scambio di massa convettivi.....	67
3.3. Modello di diffusione attraverso il mezzo poroso.....	68

---

3.4. Separazione del contributo della diffusione molecolare da quello della diffusione di tipo Knudsen.....	70
3.5. Risultati sperimentali .....	72
3.6. Interpretazione dei dati sperimentali .....	72
3.6.1. Validazione del modello .....	72
3.6.2. Risultati dei modelli.....	74
3.7. Incertezza di misura.....	78
3.8. Simulazione del funzionamento di una HT-PEMFC.....	79
Capitolo 4.....	81
4.1. Introduzione.....	82
4.2. Approssimazione Quasi 2D .....	83
4.3. Canale .....	84
4.4. Gas Diffusion Layer .....	86
4.5. Catalyst layers.....	87
4.4.1 Modelli della velocità di reazione per reazioni elettrochimiche.....	87
4.4.2. Correzione con il Flooded Agglomerate Model (FAM).....	88
4.4.3. Equazioni di conservazione .....	91
4.5. Membrana .....	93
4.6. Tensione erogata dalla HT-PEMFC .....	94
4.7. Simulazione degli spettri di impedenza.....	96
4.8. Effetti dell'agglomerato sulle prestazioni della cella.....	98
4.8.1. Variazione di $R_{agg}$ .....	98
4.8.2. Variazione di $\delta_L$ .....	100
4.8.3. Variazione di $\varepsilon_{agg}$ .....	101
4.9. <i>Fitting</i> del modello sui dati sperimentali .....	102
4.10. Validazione del modello .....	107
4.11. Variazione dello spettro lungo il canale .....	109
Capitolo 5.....	111
5.1. Introduzione.....	112
5.2. Tensione della HT-PEMFC nel tempo .....	112
5.3. Misure di spettroscopia di impedenza (EIS).....	115
5.4. Misure di CV .....	119

---

5.5. Misure di LSV .....	120
5.6. Interpretazione del degrado attraverso il modello.....	120
Conclusioni .....	125
Appendice .....	127
A.1. Algoritmo robusto per l'eliminazione degli <i>outliers</i> .....	127
A.2. Trasformata di Kramers-Kronig.....	127
A.3. Calcolo dell'incertezza composta .....	128
Bibliografia .....	129



---

# Elenco delle figure

<b>Figura 1:</b> rappresentazione del funzionamento di una cella a combustibile polimerica.....	22
<b>Figura 2:</b> (a) unità di benzimidazolo, (b) polibenzimidazolo.....	25
<b>Figura 3:</b> flussi di materia attraverso una PEMFC.....	29
<b>Figura 4:</b> collocazione dei GDL all'interno di una cella PEM.....	30
<b>Figura 5:</b> confronto fra carbon paper e carbon cloth.....	31
<b>Figura 6:</b> schema dell'impianto sperimentale utilizzato per la prima indagine sperimentale .....	42
<b>Figura 7:</b> schema dell'impianto utilizzato per il calcolo delle perdite di carico sui tubi.....	48
<b>Figura 8:</b> schema dell'impianto utilizzato per le prove eseguite con passaggio del flusso attraverso il campione.....	49
<b>Figura 9:</b> schema concettuale dell'impianto sperimentale.....	51
<b>Figura 10:</b> schema della struttura HT-PEMFC per l'analisi sperimentale.....	52
<b>Figura 11:</b> esempio del Diagramma di Nyquist (a), parte reale del diagramma di Bode (b) e parte immaginaria del diagramma di Bode (c).....	59
<b>Figura 12:</b> concentrazioni di ossigeno lungo il canale per GDL 2 + MPL sul lato aria (2). I valori sperimentali sono riportati a $x / L = 1$ . Condizioni operative per test di diffusione: N <sub>2</sub> flow in: 0.2 Nl min <sup>-1</sup> (A); 0.4 Nl min <sup>-1</sup> (B); 0.6 Nl min <sup>-1</sup> (C); 0.8 Nl min <sup>-1</sup> (D). Condizioni operative per test di validazione del modello: N <sub>2</sub> flow in: 0.4 Nl min <sup>-1</sup> , $\Delta p = 5$ mbar (E); 0.8 Nl min <sup>-1</sup> , $\Delta p = 7$ mbar (F). ....	73
<b>Figura 13:</b> flussi molari attraverso GDL 2 + MPL sul lato aria (2). I valori sperimentali sono riportati a $x / L = 1$ . Condizioni operative per test di diffusione: N <sub>2</sub> flow in: 0.2 Nl min <sup>-1</sup> (A); 0.4 Nl min <sup>-1</sup> (B); 0.6 Nl min <sup>-1</sup> (C); 0.8 Nl min <sup>-1</sup> (D) Condizioni operative per test di validazione del modello: N <sub>2</sub> flow in: 0.4 Nl min <sup>-1</sup> , $\Delta p = 5$ mbar (E); 0.8 Nl min <sup>-1</sup> , $\Delta p = 7$ mbar (F).....	73
<b>Figura 14:</b> concentrazione di ossigeno lungo il canale per il campione GDL + MPL sul lato aria (2). I valori sperimentali sono riportati sul grafico in corrispondenza di $x / L = 1$ . Condizioni operative per i test di diffusività: in linea tratteggiata sono riportate le prove eseguite con il campione di area pari a 2.364 cm <sup>2</sup> ; N <sub>2</sub> flow in: 0.2 Nl min <sup>-1</sup> (A); 0.4 Nl min <sup>-1</sup> (B); Nl min <sup>-1</sup> (C); 0.8 Nl min <sup>-1</sup> (D). In linea continua sono invece riportate quelle con area 4.728 cm <sup>2</sup> ; N <sub>2</sub> flow in: 0.2 Nl min <sup>-1</sup> (E); 0.4 Nl min <sup>-1</sup> (F); 0.6 Nl min <sup>-1</sup> (G); 0.8 Nl min <sup>-1</sup> (H). ....	74
<b>Figura 15:</b> flussi molari di ossigeno lungo il canale per il campione GDL + MPL sul lato aria (2). I valori sperimentali sono riportati sul grafico in corrispondenza di $x / L = 1$ . Condizioni operative per i test di diffusività: in linea tratteggiata sono riportate le prove eseguite con il campione di area pari a 2.364 cm <sup>2</sup> ; N <sub>2</sub> flow in: 0.2 Nl min <sup>-1</sup> (A); 0.4 Nl min <sup>-1</sup> (B); Nl min <sup>-1</sup> (C); 0.8 Nl min <sup>-1</sup>	

---

(D). In linea continua sono invece riportate quelle con area $4.728 \text{ cm}^2$ ; $\text{N}_2$ flow in: $0.2 \text{ Nl min}^{-1}$ (E); $0.4 \text{ Nl min}^{-1}$ (F); $0.6 \text{ Nl min}^{-1}$ (G); $0.8 \text{ Nl min}^{-1}$ (H).....	75
<b>Figura 16:</b> Concentrazione di ossigeno lungo il canale per il campione di GDE sul lato aria (2). I valori sperimentali sono riportati sul grafico in corrispondenza di $x / L = 1$ . Condizioni operative per i test di diffusività: $\text{N}_2$ flow in: $0.2 \text{ Nl min}^{-1}$ (A); $0.4 \text{ Nl min}^{-1}$ (B); $0.6 \text{ Nl min}^{-1}$ (C); $0.8 \text{ Nl min}^{-1}$ (D).....	75
<b>Figura 17:</b> flussi molari di ossigeno lungo il canale per il campione di GDE sul lato aria (2). I valori sperimentali sono riportati sul grafico in corrispondenza di $x / L = 1$ . Condizioni operative per i test di diffusività: $\text{N}_2$ flow in: $0.2 \text{ Nl min}^{-1}$ (A); $0.4 \text{ Nl min}^{-1}$ (B); $0.6 \text{ Nl min}^{-1}$ (C); $0.8 \text{ Nl min}^{-1}$ (D).....	76
<b>Figura 18:</b> andamento della pressione nei vari strati del GDE di una HT-PEMFC, condizioni operative: corrente di cella $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$ , flusso di ossigeno = $i/4F$ , flusso di acqua = $i/2F$ , flusso di azoto = 0.....	79
<b>Figura 19:</b> sottodomini in cui è suddivisa la cella ai fini del modello.....	82
<b>Figura 20:</b> approssimazione quasi-2D fra canale e GDL. ....	83
<b>Figura 21:</b> rappresentazione di un agglomerato sferico per il catodo di una della a metanolo diretto (DMFC). Il film di acqua nel caso della HT-PEM è sostituito da uno di acido fosforico [48].....	89
<b>Figura 22:</b> variazione del coefficiente correttivo $\xi_2 \cdot \xi_1$ al variare del modulo di Thiele per diversi valori dello spessore del film di liquido. ....	91
<b>Figura 23:</b> confronto fra le curve di polarizzazione al variare del raggio dell'agglomerato.....	99
<b>Figura 24:</b> confronto fra gli spettri di impedenza al variare del raggio dell'agglomerato per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$ .....	99
<b>Figura 25:</b> confronto fra le curve di polarizzazione al variare dello spessore del film di liquido .....	100
<b>Figura 26:</b> confronto fra gli spettri di impedenza al variare dello spessore del film di liquido per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$ .....	100
<b>Figura 27:</b> confronto fra le curve di polarizzazione al variare della porosità dell'agglomerato.....	101
<b>Figura 28:</b> confronto fra gli spettri di impedenza al variare del raggio dell'agglomerato per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$ .....	102
<b>Figura 29:</b> andamento della resistenza protonica della membrana con la corrente, confronto fra dato sperimentale e risultato del modello .....	102
<b>Figura 30:</b> spettro di impedenza sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.05 \text{ Acm}^{-2}$ .....	103
<b>Figura 31:</b> curva di polarizzazione in condizioni di riferimento, confronto fra dato sperimentale e curva calcolata con il modello .....	104
<b>Figura 32:</b> confronto fra gli spettri di impedenza sperimentali e quelli calcolati con il modello a diverse densità di corrente per la prova di riferimento .....	105
<b>Figura 33:</b> ingrandimento dell'immagine precedente, dove è riportata anche lo spettro a densità di corrente a $1 \text{ A cm}^{-2}$ .....	105



---

<b>Figura 34:</b> rappresentazione sul diagramma di Bode della parte reale degli spettri di impedenza della prova in condizione di riferimento. Sull'asse delle ascisse è rappresentata la frequenza in Hz e sulle ordinate la parte reale dell'impedenza in $m\Omega cm^2$ .....	106
<b>Figura 35:</b> rappresentazione sul diagramma di Bode della parte immaginaria degli spettri di impedenza della prova in condizioni di riferimento. Sull'asse delle ascisse è rappresentata la frequenza in Hz e sulle ordinate la parte immaginaria dell'impedenza in $m\Omega cm^2$ .....	106
<b>Figura 36:</b> curva di polarizzazione a stechiometria catodica $\lambda_c = 3$ , confronto fra la misura sperimentale e la curva calcolata attraverso il modello.....	107
<b>Figura 37:</b> confronto fra gli spettri di impedenza misurati durante la prova a stechiometria catodica $\lambda_c = 3$ e i corrispettivi calcolati con il modello.....	107
<b>Figura 38:</b> rappresentazione sul diagramma di Bode della parte reale degli spettri di impedenza della prova a stechiometria catodica $\lambda_c = 3$ . Sull'asse delle ascisse è rappresentata la frequenza in Hz e sulle ordinate la parte reale dell'impedenza in $m\Omega cm^2$ .....	108
<b>Figura 39:</b> rappresentazione sul diagramma di Bode della parte immaginaria degli spettri di impedenza della prova a stechiometria catodica $\lambda_c = 3$ . Sull'asse delle ascisse è rappresentata la frequenza in Hz e sulle ordinate la parte immaginaria dell'impedenza in $m\Omega cm^2$ .....	108
<b>Figura 40:</b> Andamento dello spettro di impedenza lungo il canale per densità di corrente di $0.2 A cm^{-2}$ nella prova in condizioni di riferimento.....	109
<b>Figura 41:</b> Andamento dello spettro di impedenza lungo il canale per densità di corrente di $0.2 A cm^{-2}$ nella prova a $\lambda_c = 3$ . .....	109
<b>Figura 42:</b> andamento della tensione durante tutta la durata della prova di degrado, la retta rossa rappresenta l'interpolante dei punti sperimentali a partire dall'ora 700, corrispondente alla fine del condizionamento, la cui pendenza vale $-6.24 \mu V/h$ . Le interruzioni nei punti sperimentali indicano gli spegnimenti ai fini delle diagnostiche .....	113
<b>Figura 43:</b> confronto fra le prime quattro curve di polarizzazione, la polarizzazione all'ora 530 e all'ora 690 sono sovrapposte, indice della fine del condizionamento. ....	113
<b>Figura 44:</b> confronto fra le curve di polarizzazione durante il degrado, per motivi di visibilità si sono omesse quelle eseguite a 860 e 1200 ore.....	114
<b>Figura 45:</b> confronto fra le curve di polarizzazione eseguite a $\lambda_c = 3$ a diverse ore di funzionamento.....	115
<b>Figura 46:</b> confronto fra gli spettri a $0.05 A cm^{-2}$ in condizione di riferimento durante il degrado.....	115
<b>Figura 47:</b> confronto fra gli spettri a $0.2 A cm^{-2}$ in condizione di riferimento durante il degrado.....	116
<b>Figura 48 :</b> confronto fra gli spettri a $1 A cm^{-2}$ in condizione di riferimento durante il degrado.....	116
<b>Figura 49:</b> confronto fra gli spettri a $0.05 A cm^{-2}$ a $\lambda_c = 3$ durante il degrado...	117

---

<b>Figura 50:</b> confronto fra gli spettri a $0.2 \text{ Acm}^{-2}$ a $\lambda_c = 3$ durante il degrado ....	117
<b>Figura 51:</b> confronto fra gli spettri a $0.8 \text{ Acm}^{-2}$ a $\lambda_c = 3$ durante il degrado ....	118
<b>Figura 52:</b> confronto fra gli spettri a $0.2 \text{ Acm}^{-2}$ in condizione di riferimento durante tutta la prova di degradazione .....	118
<b>Figura 53:</b> misure successive di voltammetria ciclica durante il degrado.....	119
<b>Figura 54:</b> confronto fra le misure di LSV eseguite durante il test di degradazione .....	120
<b>Figura 55:</b> confronto fra la curva di polarizzazione sperimentale e quella calcolata dal modello in condizioni di riferimento all'ora 1360, per confronto è riportato anche il <i>fitting</i> eseguito all'ora 690. ....	121
<b>Figura 56:</b> confronto fra gli spettri di impedenza sperimentali e quelli calcolati dal modello in condizioni di riferimento all'ora 1360 .....	122
<b>Figura 57:</b> ingrandimento dell'immagine precedente a cui è stato aggiunto lo spettro a $1 \text{ Acm}^{-2}$ .....	122
<b>Figura 58:</b> confronto fra la curva di polarizzazione sperimentale e quella calcolata dal modello a $\lambda_c = 3$ all'ora 1360, per confronto è riportato anche il <i>fitting</i> eseguito all'ora 690.....	123
<b>Figura 59:</b> confronto fra gli spettri di impedenza sperimentali e quelli calcolati dal modello a $\lambda_c = 3$ all'ora 1360 .....	123

---

## Elenco delle tabelle

<b>Tabella 1:</b> permeabilità all'ossigeno e all'idrogeno (espressa in mol cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ) per PBI puro e PBI impregnato con acido fosforico a 5 moli per unità di polimero. ....	28
<b>Tabella 2:</b> valori di degradazione presenti in letteratura .....	39
<b>Tabella 3:</b> modelli e spessori dei GDL studiati .....	43
<b>Tabella 4:</b> condizioni operative delle prove effettuate .....	47
<b>Tabella 5:</b> condizioni operative di riferimento .....	56
<b>Tabella 6:</b> risultati delle prove di diffusione .....	72
<b>Tabella 7:</b> contributo al trasporto di massa di GDL, MPL e elettrodo .....	76
<b>Tabella 8:</b> valori di $r_{Kn}$ e $\epsilon/\tau$ dei campioni studiati .....	77
<b>Tabella 9:</b> peso relativo dei diversi contributi della diffusione .....	77
<b>Tabella 10:</b> risultati delle prove di permeazione .....	78
<b>Tabella 11:</b> calendario delle prove eseguite durante la seconda indagine sperimentale .....	112
<b>Tabella 12:</b> valori dell'area attiva della cella per le diverse prove di CV .....	119
<b>Tabella 13:</b> risultati delle prove di LSV .....	120
<b>Tabella 14:</b> confronto fra i parametri variati nei due <i>fitting</i> successivi .....	121



---

# Ringraziamenti

Ora che vedo la luce alla fine del tunnel, guardando indietro sento di dover ringraziare alcune persone, senza le quali probabilmente non sarei qui dove sono ora.

Un grazie a mio papà, perchè ci ha sempre creduto, anche quando non ci credevo io.

Un grazie alla mia mamma, perchè anche se non capisce niente di celle a combustibile si leggerà la mia tesi piena di orgoglio per il suo figlio che si laurea.

Grazie a Ilaria, che per cinque anni ha dovuto sopportare gli alti e bassi di uno studente di ingegneria.

Grazie ad Andrea Casalegno, perchè mi ha dato la possibilità di lavorare a questa tesi.

Grazie a Andrea Baricci, sempre pronto a darmi una mano anche se da mille chilometri di distanza.

Grazie a Wolf, perchè risolve problemi.

Grazie a Matteo Zago, perchè anche se mi ha sempre minacciato di nonnismo non lo ha mai fatto.

Grazie a Claudio, Matteo, Federico, Eugenio che hanno dato colore a questi mesi passati in laboratorio.

In ordine cronologico grazie a Elena, Serena, Ste, Tommy, Simone, Eleonora, Giacomo e Marta, con i quali ho condiviso questi anni al Politecnico.

Grazie a Zippa perchè è un lestofoante, uno dei peggiori.

Grazie a Pole, Elena e Marta (anche se il giorno della mia laurea saranno a Gardaland), Tommy, Carlotta, Brambazzi, Damiano, Ricky e Alice, perchè se è vero che una persona si riconosce dagli amici che ha allora devo essere proprio un figo.



---

# Sommario

Le celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura (HT-PEMFC) negli ultimi anni hanno raccolto un discreto interesse perché presentano vantaggi quali alta densità di potenza, basso impatto ambientale e alta tolleranza ad impurità del combustibile. In letteratura diversi modelli sono stati sviluppati, e da essi si evince che uno dei maggiori problemi nella modellizzazione è la rappresentazione del trasporto di materia. Nel presente lavoro si studierà questo aspetto dal punto di vista sperimentale e modellistico con metodologie innovative, e grazie a questi studi è stato possibile produrre un modello che riproduce il funzionamento di una HT-PEMFC.

È stato inoltre condotto un test di lunga durata su una HT-PEMFC al fine di caratterizzarne il degrado. Attraverso il modello si è dimostrato che è possibile ottenere maggiori informazioni sul degrado.

Parole chiave: HT-PEMFC, Gas Diffusion Layer, mass transport, Flooded Agglomerate Model, degrado





---

# Abstract

To date, high temperature polymer electrolyte fuel cells (HT-PEMFCs) are widely investigated for their peculiarities, such as high power density, low environmental impact and high tolerance to fuel impurities (CO, H<sub>2</sub>S). In the literature, many numerical models are developed, and they show that one of the the main issues is the modeling of the mass transport phenomena. During this work this aspect will be studied in both modellistic and experimental way, and thanks to these studies a new model reproducing the HT-PEMFC operation is produced.

It will be also carried out a long term test on a HT-PEMFC in order characterize its degradation. Using the model it is shown that is possible to obtain information about HT-PEMFC degradation.

Keywords: HT-PEMFC, Gas Diffusion Layer, mass transport, Flooded Agglomerate Model, degradation.



---

# Introduzione

Le celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura HT-PEMFC sono una tecnologia negli ultimi anni ha acquistato interesse in virtù delle caratteristiche che le contraddistinguono rispetto alle celle a combustibile polimeriche tradizionali, ovvero la possibilità di recuperare calore a temperatura più alta (e quindi vantaggiose in assetto cogenerativo) una maggiore tolleranza alle impurità presenti nel combustibile (CO, H<sub>2</sub>S) e una maggiore semplicità impiantistica in quanto non necessitano di sistemi complessi per la gestione dell'acqua.

Tuttavia, le HT-PEMFC presentano alcune problematiche tecniche, in particolare elevate perdite di attivazione al catodo e una maggiore velocità di degradazione (rispetto alle PEM tradizionali), ed economiche, in particolare dovute all'utilizzo di platino come catalizzatore. Si comprende quindi che per lo sviluppo di questa tecnologia sia necessario focalizzare l'attenzione sulla comprensione dei meccanismi di funzionamento e di degradazione.

Il presente lavoro si concentra su questi aspetti e parte da un modello sviluppato in un lavoro precedente [45] nel quale, attraverso una analisi sperimentale di vita utile e una analisi modellistica preliminare, si è giunti alla conclusione che il decadimento delle prestazioni è dovuto in parte ad una riduzione della superficie attiva del catalizzatore e in parte ad un effetto ignoto che si manifesta come un incremento del trasporto di massa.

Per meglio comprendere questo effetto il presente lavoro si propone di studiare il degrado in una HT-PEMFC, avendo prima caratterizzato il trasporto di massa nei vari componenti del comparto catodico. Questa informazione permetterà quindi di validare un modello matematico che verrà quindi sviluppato a partire dal precedente lavoro, integrandolo in modo da rappresentare correttamente il trasporto di massa. Il modello così sviluppato verrà quindi applicato durante la degradazione come strumento di diagnostica

Più dettagliatamente, il presente lavoro si articola nel seguente modo:

**Capitolo 1:** Introduzione bibliografica ai fenomeni di trasporto e al degrado delle HT-PEMFC, e definizione degli obiettivi del lavoro.

**Capitolo 2:** Descrizione dei due impianti sperimentali e dei metodi di indagine utilizzati per la caratterizzazione *ex situ* del coefficiente di diffusione dei componenti del comparto catodico e per la caratterizzazione *in situ* delle prestazioni di HT-PEMFC.

---

**Capitolo 3:** Risultati della prima campagna sperimentale atta a caratterizzare *ex-situ* il trasporto di massa all'interno dei Gas Diffusion Layer e interpretazioni sulla base di diversi modelli di trasporto.

**Capitolo 4:** Presentazione dei risultati sperimentali ottenuti dalla seconda campagna. Descrizione e validazione del modello di HT-PEMFC sui dati sperimentali.

**Capitolo 5:** Indagine sperimentale di degrado di HT-PEMFC e interpretazione modellistica preliminare sui dati raccolti.

---

# Capitolo 1

## **Introduzione ai fenomeni di trasporto e al degrado in celle a combustibile ad alta temperatura ( HT- PEMFC)**

In questo capitolo si riporta un riassunto introduttivo alla letteratura scientifica riguardante gli argomenti di principale interesse per questo lavoro. Prima si descriveranno brevemente le caratteristiche delle celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura. Successivamente si discuteranno i principali meccanismi di trasporto di massa nei diffusion layer e elettrodi porosi. Infine verranno introdotti e descritti i principali fenomeni di degrado nelle celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura, arrivando a descrivere gli obiettivi del lavoro.

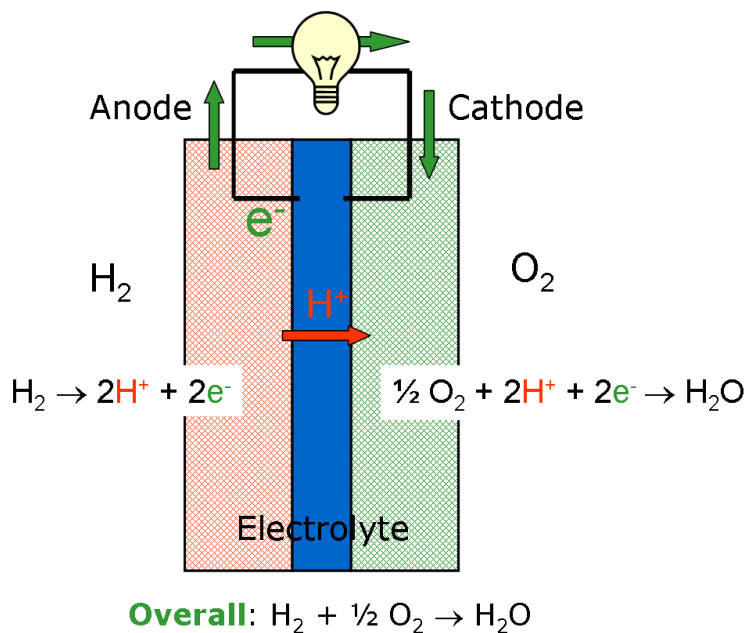
## 1.1. Celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura

Le celle a combustibile sono dispositivi che permettono di ottenere elettricità ossidando un combustibile per mezzo di reazioni elettrochimiche, senza quindi passare attraverso la combustione. Così facendo è possibile superare il limite imposto alle macchine termiche dal secondo principio della termodinamica, come noto fin dagli inizi dell'800 grazie agli studi di Carnot. Come noto, secondo Carnot il massimo rendimento ottenibile da un ciclo termodinamico è funzione della temperatura a cui viene introdotto il calore.

$$\eta_{carnot} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (1.1)$$

Non passando attraverso cicli termodinamici, la produzione di energia può raggiungere rendimenti sensibilmente più alti, motivo per cui le celle a combustibile sono molto studiate in ambito sia scientifico che industriale.

Il funzionamento di una cella a combustibile polimerica è brevemente illustrato nella Figura 1:



**Figura 1:** rappresentazione del funzionamento di una cella a combustibile polimerica

Fra le varie tecnologie esistenti di celle a combustibile, quelle polimeriche (PEMFC) si distinguono per il materiale di cui è costituito l'elettrolita, appunto un polimero. Questa tecnologia è considerata promettente per applicazioni quali la propulsione di autoveicoli, la micro generazione distribuita di energia elettrica

---

e l'alimentazione di strumentazione elettronica portatile. I principali vantaggi di questa tecnologia sono l'elevata densità di potenza, efficienza molto elevata ed emissioni inquinanti nulle o molto basse, coadiuvati da tempi di start-up e variazioni di carico molto limitati. Nonostante questi intrinseci vantaggi, alcune importanti problematiche di natura tecnica ed economica hanno limitato ad oggi l'ingresso di questa tecnologia nel mondo industriale. Le principali problematiche includono:

- Il costo della PEMFC (in particolare del platino impiegato come catalizzatore) sono ad oggi troppo elevati. L'utilizzo è quindi limitato ad applicazioni di nicchia, in quanto con costi specifici così alti non riescono a competere con le tecnologie tradizionali sul largo impiego.
- Il catalizzatore a base platino è molto sensibile all'avvelenamento: esso non tollera una quantità di monossido di carbonio presenti nel combustibile superiore ai 20 ppm.
- L'elettrolita è tipicamente un polimero, e.g. Nafion® che richiede un elevato livello di idratazione per garantire una sufficiente conducibilità protonica. Ciò costringe all'umidificazione dei reagenti al fine di mantenere la membrana in un corretto stato di idratazione, a fronte di ulteriori costi e di una maggiore complicazione dell'impianto.
- Operando a pressione ambiente è necessario mantenere la temperatura sotto alla temperatura di ebollizione dell'acqua. Questo da un lato comporta la necessità di un complesso sistema di raffreddamento, dall'altro il fatto che il calore asportato è ottenuto ad un basso livello termico e quindi è poco interessante per molte applicazioni.

Per rendere interessante il recupero termico del calore di scarto, e quindi migliorare le prestazioni in assetto cogenerativo, diverse alternative possono essere considerate. Quella che si discuterà principalmente in questo lavoro è la sostituzione del Nafion® con altri elettroliti polimerici in grado di operare a temperature più elevate.

In particolare, tra gli elettroliti polimerici più studiati in alternativa al Nafion®, vi è il polibenzimidazolo (PBI) impregnato di acido fosforico: quest'ultimo opera a temperature operative maggiori di quelle delle celle a combustibile polimeriche convenzionali, dell'ordine dei 160 – 200°C. Per questo motivo si considera appartenere alla categoria delle celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura (HT - PEMFC).

Le celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura a base di PBI impregnato di acido fosforico, presentano i seguenti vantaggi, rispetto alla tecnologia convenzionale:

- 
- Diminuzione dell' effetto di avvelenamento del catalizzatore da impurità nel combustibile: l'adsorbimento del CO, H<sub>2</sub>S (e altre impurità del combustibile) sulle nanoparticelle di platino riduce la frazione di siti disponibili del catalizzatore, riducendone l'attività. Questo fenomeno è di natura esotermica e pertanto favorito alle basse temperature. Aumentando la temperatura la reazione di adsorbimento viene sfavorita e quindi aumenta la tolleranza dell'elettrodo alla presenza del monossido di carbonio. A 200°C è tollerabile una concentrazione di CO nei reagenti di circa il 3% [1].
  - Semplificazione della gestione dell'acqua: Operando a pressione ambiente a temperature superiori a 100°C non si hanno flussi di acqua liquida. Questo permette una più semplice progettazione delle canaline di distribuzione di reagenti. Inoltre vi è anche un vantaggio riguardante la diffusività dell'ossigeno: infatti essa nel vapore è diversi ordini di grandezza maggiore che nell'acqua liquida, e inoltre essa cresce con la temperatura. Ne consegue che il trasporto di massa all'interno nel GDL è più efficiente e la concentrazione di reagenti nel luogo di reazione sarà più elevata. In ultimo l'assenza di una fase liquida rende la gestione delle fasi di accensione e spegnimento più facile
  - Utilizzo del calore di scarto: circa il 50 – 60 % dell'energia alimentata con il combustibile viene convertita in energia termica. Questo calore, reso disponibile a temperatura maggiore risulta più interessante per applicazioni cogenerative, oltre ad aumentare così il rendimento exergetico dell'intero sistema.

## **1.2. HT-PEMFC a base di polibenzimidazolo impregnato di acido fosforico**

Il “polibenzimidazolo” è una famiglia di polimeri aromatici eterociclici, costituiti da una o più unità di benzimidazolo (Fig. 2a). In senso più specifico si riferisce al poli(2,2'-m-(fenilene)-5,5'-bibenzimidazole), altrimenti noto come meta-PBI o m-PBI (Fig. 2b). D'ora in avanti verrà indicato con l'acronimo “PBI”. Questo polimero, se dopato con acido fosforico, presenta un'ottima conducibilità protonica a temperature comprese tra i 120 e i 200 °C.



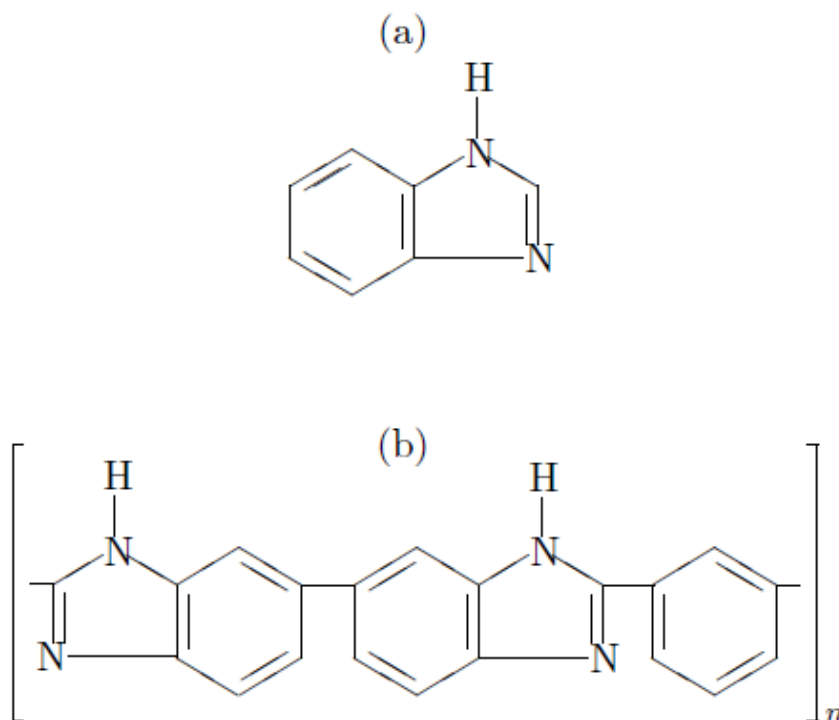
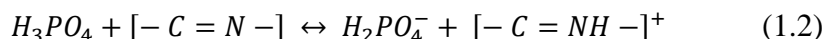


Figura 2: (a) unità di benzimidazolo, (b) polibenzimidazolo

### 1.2.1. Acid Doping

Il PBI ha un'elevata affinità con l'acqua: è capace di assorbire il 19% in peso di acqua, cioè circa 3,2 molecole di acqua per ogni molecola di PBI [2]. La ragione per la natura idrofila sta nella formazione del legame idrogeno tra l'acqua e i siti N e N-H. Il fenomeno di assorbimento dell'acqua è noto in letteratura come water uptake.

Il PBI puro non possiede una buona conduttività protonica. Per promuovere il trasporto di protoni è necessario impregnarlo con un acido anfotero, cioè capace di avere un comportamento sia da acido che da base. Questo si traduce in un doping della membrana tramite acido fosforico ( $H_3PO_4$ ). Esiste un indicatore noto come livello di acid doping che corrisponde al numero di molecole di  $H_3PO_4$  per ogni unità di PBI. L'acido si lega al polimero, legandosi con i siti N presenti nel polimero (acido legato) secondo la reazione:



Altri legami, più deboli, sono possibili e incrementano la capacità del polimero di assorbire acido fosforico (acido libero). Il livello di acid doping dipende dal metodo di produzione della membrana.

---

Il livello di acid doping influisce sulla capacità del polimero di assorbire l'acqua [3]. Infatti se i siti N del polimero vengono occupati dall'acido secondo la reazione (1.2) diminuisce il numero di siti che possono formare un legame con l'idrogeno dell'acqua.

### 1.2.2. Stabilità termica, fisica e chimica

Il polibenzimidazolo ha una discreta stabilità termica (temperatura di transizione vetrosa di circa 430°C) e una buona resistenza meccanica [4]. Il PBI dopato con acido fosforico, invece, mostra perdita di massa sopra i 200°C per deidratazione dell'acido fosforico e formazione di acido pirofosforico, la sua stabilità termica è comunque sempre elevata, anche se minore del PBI puro.

Le proprietà di resistenza meccanica dipendono anche dalla massa molecolare: infatti questa proprietà aumenta all'aumentare del peso molecolare, il quale è correlato ad un parametro misurabile, la viscosità inerente: m-PBI ha una massa molecolare di circa 23000 - 37000  $gmol^{-1}$  corrispondenti a 0.55 - 0.8  $dL g^{-1}$ . La buona resistenza meccanica tuttavia viene pagata con una certa rigidità che lo rende più difficile da lavorare. Il Carico di rottura [5] del PBI puro è di 150 MPa a 125°C e 130 MPa a 180°C, mentre la deformazione a rottura è circa del 2 - 3%, comunque molto contenuta. La buona resistenza meccanica è dovuta alla forza del legame a idrogeno tra i siti -NH- e -N= delle catene adiacenti.

Con l'aggiunta di acido fosforico tuttavia si hanno due effetti contrastanti: da una parte la coesione del polimero diminuisce, in quanto l'acido si inserisce tra le catene adiacenti; dall'altra si formano dei legami idrogeno tra i siti di catene adiacenti, formando un ponte che migliora la resistenza. A livelli di acid doping minori di 2 prevale quest'ultimo effetto, al contrario per livelli di acid doping superiori prevale la diminuzione di coesione del polimero e la resistenza meccanica peggiora.

La stabilità chimica è invece più critica: infatti nelle condizioni tipiche di funzionamento si ha la formazione di radicali OH e OOH che sono aggressivi nei confronti del polimero.

### 1.2.3. Conduttività protonica

Il PBI impregnato con acido fosforico garantisce un'ottima conduttività protonica. Essa è garantita da un meccanismo, detto di Grotthus [6], durante il quale i protoni migrano lungo catene di legami ad idrogeno con una continua formazione e rottura di legami covalenti. Ciò è parzialmente dimostrato dal fatto che, a causa della presenza di legami ad idrogeno tra acido e acido, acqua e acido, acido e polimero, gli anioni  $H_2PO_4^-$  hanno una mobilità molto bassa, tanto che nella membrana la corrente generata dai cationi è il 98% del totale, mentre solo il restante 2% è l'effetto di controcorrente degli anioni [7]. Tuttavia la

---

prova schiacciante della presenza di un meccanismo di Grotthus è nell'andamento tipo Arrhenius della conduttività con la temperatura. In letteratura [8] si può trovare che la conduttività  $\sigma$  della membrana risulta:

$$\sigma = \frac{B}{T} \exp\left(\frac{-E_M}{RT}\right) \quad (1.3)$$

In condizioni di funzionamento in una HT-PEMFC l'umidificazione dei reagenti influenza poco la conduttività protonica: la forte diffusività dell'acqua permette che quella prodotta al catodo sia sufficiente per idratare la membrana. Per questo motivo nelle celle a base di PBI impregnato di acido fosforico non è richiesta l'umidificazione dei reagenti.

Al contrario il livello di acid doping influenza in maniera sensibile la conduttività protonica, in particolare aumentando il contenuto di acido  $\sigma$  aumenta sensibilmente: infatti si è osservato che, mantenendo la temperatura costante e pari a 200°C, con un acid doping di circa 2 si ha conduttività della membrana pari a  $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ , mentre per acid doping pari a 5.6 si ha conduttività della membrana pari a  $6.8 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  [3]. Si ritiene [9] che questo effetto sia dovuto alla presenza di acido libero, perché con un largo eccesso di acido il trasporto del protone avviene lungo catene di acido e anioni ( $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) o molecole di acido e acqua ( $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}^+ - \dots - \text{H}_2\text{O}$ ). Aumentano cioè la concentrazione di molecole coinvolte nel trasporto dei protoni. Come termine di paragone si riporta il valore di conducibilità del Nafion® a 80°C pari a circa  $0.1 \text{ Scm}^{-1}$  [10]. Si nota come questo valore sia simile a quello della membrana PBI.

#### 1.2.4. Proprietà di trasporto di massa della membrana

Il trasporto di acqua all'interno della membrana è dovuto a tre diversi fenomeni:

- Diffusione: è di gran lunga la principale causa di trasporto di acqua in una PEMFC. Parte dell'acqua migra attraverso la membrana a causa di un gradiente di concentrazione. La diffusività di membrane di PBI impregnate con acido fosforico è stata misurata [11] ed è pari a circa  $1 - 3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3_{STD} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ .
- Permeazione: il trasporto avviene, in assenza di gradienti di concentrazione, a causa della differenza di pressione tra anodo e catodo. Anche questo contributo è stato misurato [12] ed è diversi ordini di grandezza inferiore a quello diffusivo: viene dunque trascurato.
- Trascinamento elettrosmotico: è definito come il numero di molecole di acqua trasportate da anodo a catodo per effetto della migrazione dei protoni. Anche questo contributo è stato misurato in letteratura [11] [13] ed è praticamente nullo per il PBI.

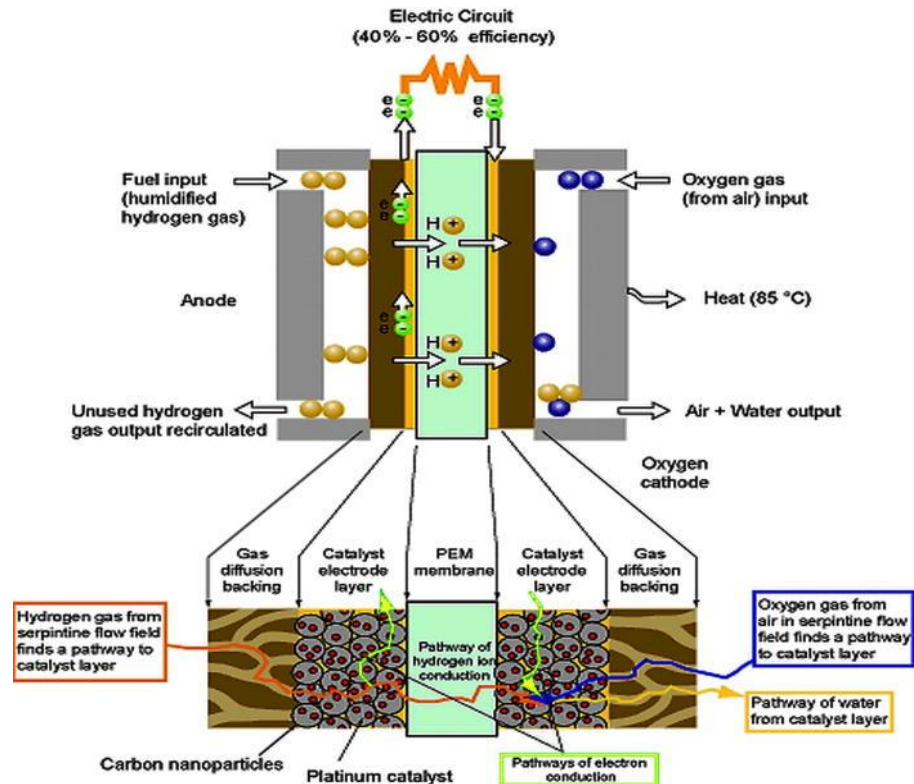
La permeabilità ai gas per il PBI impregnato di acido fosforico è molto bassa. Questa è una proprietà vincente in quanto garantisce un'ottima separazione dei reagenti. La bassa permeabilità è dovuta all'elevata compattezza del PBI. Tuttavia la presenza dell'acido fa aumentare la distanza tra le catene del polimero, incrementando la permeabilità di circa due ordini di grandezza. Nonostante questo effetto il valore della permeabilità risulta comunque limitato. Questa proprietà è particolarmente importante per le prestazioni della cella a combustibile, in quanto limita il crossover: cioè l'attraversamento della membrana da parte dell'ossigeno che migra da catodo ad anodo, oppure dell'idrogeno che compie il percorso opposto. Il crossover comporta uno spreco di combustibile che viene consumato per combustione diretta, senza la produzione di alcun effetto utile.

**Tabella 1:** permeabilità all'ossigeno e all'idrogeno (espressa in  $mol\ cm^{-1}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$ ) per PBI puro e PBI impregnato con acido fosforico a 5 moli per unità di polimero.

	80°C		120°C		180°C	
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
PBI	1.6	0.05	3	0.06	4.3	0.1
PA-PBI	120	30	250	70	380	90

### 1.3. Il trasporto di reagenti in HT-PEM

Durante il regolare funzionamento di una cella a combustibile polimerica ad alta temperatura si possono individuare diversi flussi di materia attraverso le varie parti che la compongono. In Figura 3 è riportato uno schema che riproduce i flussi di specie attraverso l'elettrodo e il gas diffusion layer nel lato catodico di una cella di tipo PEM:

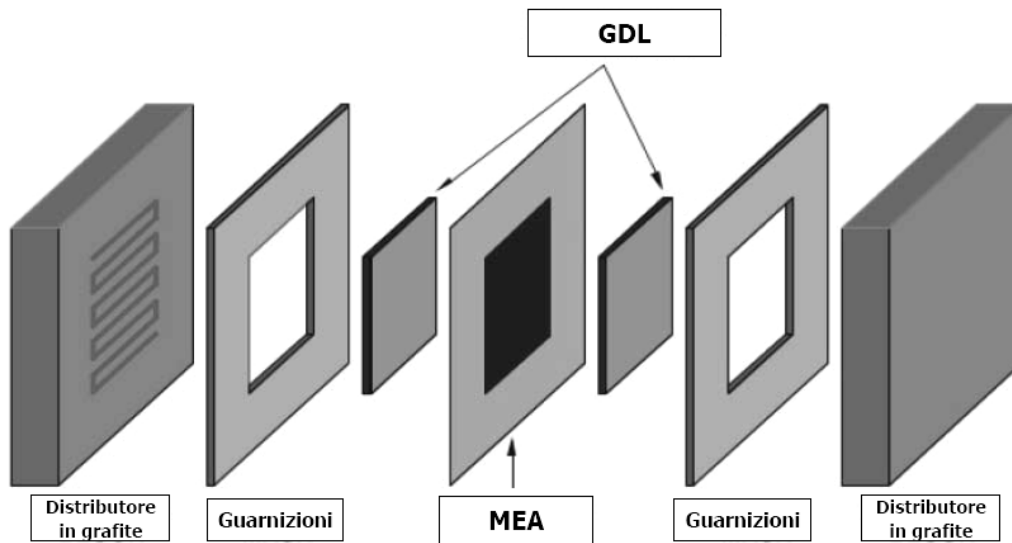


**Figura 3:** flussi di materia attraverso una PEMFC

Dall'immagine è possibile intuire come il problema del trasporto di massa non sia affatto banale. Innanzitutto esso avrà una componente diffusiva, governata da una differenza di concentrazione di una determinata specie fra zone limitrofe all'interno della cella, e una permeativa governata da differenze di pressione. Inoltre è necessario tenere in conto sia la presenza contemporanea di più specie che si muovono in direzioni opposte, sia la presenza di un mezzo poroso. È quindi necessario definire un modello ben preciso che tenga in conto tutti questi fattori e che possa riprodurre in maniera soddisfacente il fenomeno fisico. In letteratura sono presenti diversi modelli, i quali verranno discussi in seguito al Paragrafo 1.4.

### 1.3.1. Il Gas Diffusion Layer

I gas diffusion layer (GDL) sono setti porosi costituiti da uno o più strati di materiale a base di carbonio. Nelle celle a combustibile essi trovano collocazione fra la MEA (Membrane and Electrode Assembly, che comprende la membrana elettrolitica e gli elettrodi) e i distributori di reagente, come evidenziato in Fig. 4:



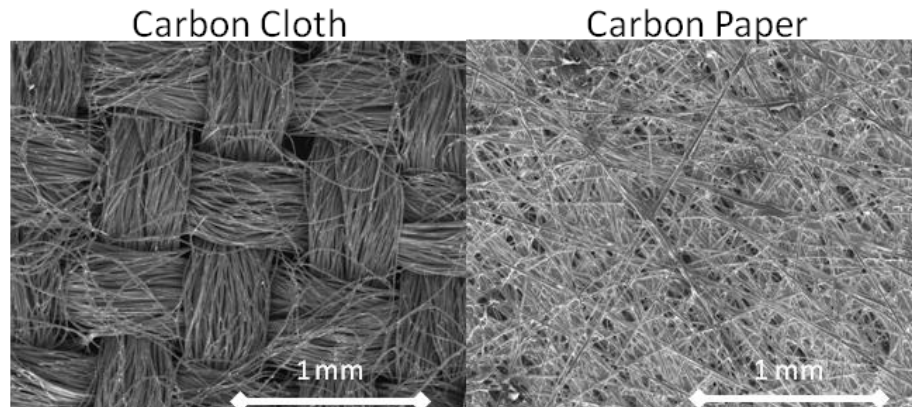
**Figura 4:** collocazione dei GDL all'interno di una cella PEM

Sono componenti fondamentali all'interno delle celle a combustibile, in quanto hanno sia il compito di permettere un apporto omogeneo di reagente verso i catalizzatori agli elettrodi della cella sia di gestire il trasporto d'acqua sia in fase vapore che liquida. Inoltre ad essi è richiesto di trasportare il flusso di elettroni generato e di condividere, assieme alle guarnizioni, il carico di compressione a cui la cella è sottoposta per fare tenuta.

Per adempiere al loro compito, allo stato dell'arte i GDL sono costituiti da una complessa struttura porosa di fibre carboniose, particelle di carbonio e, in alcuni casi anche una matrice di polimeri idrofobici.

Dal punto di vista strutturale essi sono realizzati sostanzialmente in due modi, la cui morfologia è riportata in Figura 5.

- Carbon fiber paper: è una struttura ottenuta tramite un processo di sinterizzazione ad alta temperatura, ha una grande rigidità e elevata conducibilità elettrica e termica
- Woven carbon cloth: è un tessuto in fibra di carbonio con maggiore flessibilità rispetto al carbon paper e di una migliore conducibilità elettrica, a scapito di una porosità minore.



**Figura 5:** confronto fra carbon paper e carbon cloth

Nel campo delle celle a combustibile ad alta temperatura, lo stato dell'arte prevede che i GDL abbiano una configurazione a doppio strato, sul substrato di GDL, indifferentemente costituito da carbon paper o carbon cloth, viene depositato un sottile strato di materiale microporoso, denominato Microporous Layer (MPL).

Il MPL è costituito da particelle di carbonio e contribuisce ulteriormente ad uniformare l'apporto di reagente verso l'elettrodo. Inoltre funziona da barriera fortemente idrofobica e consente di ridurre l'accumulo di acqua liquida sull'elettrodo catodico, evitando inoltre la deidratazione della membrana elettrolitica.

Al fini di interpretare il fenomeno del trasporto di massa all'interno del GDL, esso verrà trattato alla stregua di un mezzo poroso, e verrà caratterizzato all'interno di questo lavoro.

## **1.4. Introduzione ai meccanismi di trasporto**

Al fine di avere un modello che sia in grado di approssimare bene il trasporto di massa attraverso il mezzo poroso, è utile dapprima introdurre, almeno in maniera qualitativa, i vari meccanismi e i modelli che li descrivono, ai quali ci si riferirà durante la trattazione.

### **1.4.1 Legge di Fick della diffusione binaria**

Il modello di diffusione di Fick è il più semplice fra i modelli di diffusione e rappresenta il trasporto puramente diffusivo di una specie diluita in un'altra. In perfetta analogia con i fenomeni termici e di trasporto di quantità di moto, il flusso puramente diffusivo e monodimensionale  $N_A$  di una specie A in una specie B è esprimibile come:

---


$$\dot{N}_A = c_{tot} \mathfrak{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} \quad (1.4)$$

dove  $y_A$  e  $y_B$  sono le concentrazioni molari delle rispettive specie,  $c_{tot}$  è la concentrazione totale,  $z$  è la generica coordinata spaziale e  $\mathfrak{D}_{AB}$  e  $\mathfrak{D}_{BA}$  sono i coefficienti di diffusività di una specie nell'altra, per i quali è dimostrato che  $\mathfrak{D}_{AB} = \mathfrak{D}_{BA}$  [14].

La diffusione di Fick è spesso utilizzata, proprio per la sua semplicità, come modello riassuntivo per fenomeni di trasporto più ampi, condensando tutte le resistenze al trasporto in un'unica diffusività effettiva  $\mathfrak{D}$ . Questo approccio, è però valido solo per una specie diluita in miscela binaria.

### 1.4.2 Diffusione Stefan-Maxwell

Per fenomeni di diffusione dove sono coinvolte più specie diverse la legge di Fick deve essere corretta per tenere conto degli urti fra molecole appartenenti a diverse specie [15]. L'equazione che descrive la diffusione diventa dunque:

$$\frac{d}{dz} \left( \frac{p}{RT} y_i \right) = \sum_{j=1}^{N_{specie}} \frac{N_j y_i - N_i y_j}{\mathfrak{D}_{ij}} \quad (1.5)$$

dove  $\mathfrak{D}_{ij}$  è il coefficiente di diffusività binaria fra la specie  $i$  e la specie  $j$ .

Si noti che sommando per ogni specie l'Equazione 1.6 a destra e a sinistra, considerando la simmetria dei coefficienti di diffusione si ottiene:

$$\frac{d}{dz} \left( \frac{p}{RT} \right) = 0 \quad (1.6)$$

Il modello è basato sull'ipotesi che la diffusione avvenga in un mezzo continuo, dove la perdita di energia e quindi la conseguente resistenza al trasporto sia totalmente imputata all'attrito generato dalla presenza delle altre specie chimiche. Di conseguenza il modello Stefan-Maxwell (come del resto anche Fick) è limitato dal fatto che trascura le interazioni delle specie chimiche con il mezzo in cui esse diffondono, di conseguenza sarà valido nei mezzi porosi solo per raggio dei pori sufficientemente grande da permettere di trascurare l'interazione con la parete.



---

### 1.4.3 Diffusione Knudsen

Quando i fenomeni di diffusione avvengono in mezzi porosi nei quali il diametro medio dei pori è comparabile con il libero cammino medio delle particelle della singola specie che diffonde, l'attrito fra le molecole del gas e le pareti del mezzo poroso diventa sempre più importante, fino a risultare dominante nel definire il regime di moto [16]. In questo caso si parla di diffusione di tipo Knudsen, caratterizzata da un'equazione del tipo:

$$\frac{d}{dz} \left( \frac{p}{RT} y_i \right) = - \frac{N_i}{\mathcal{D}_i^{Kn}} \quad (1.7)$$

dove  $\mathcal{D}_i^{Kn}$  è il coefficiente di diffusione Knudsen e può essere espresso come funzione del raggio medio dei pori.

Questo è il caso del MPL, nel quale non si può trascurare il contributo del mezzo poroso, e dunque l'approccio Knudsen utilizzato assieme a un modello Stefan-Maxwell riesce a descrivere la diffusione multicomponente attraverso un mezzo poroso.

### 1.4.4 Legge di Darcy

Durante il funzionamento normale di una cella a combustibile si ha solitamente una differenza di pressione fra i flussi di anodo e catodo. A causa di ciò il trasporto di massa non risulta più puramente diffusivo, in quanto si aggiunge una componente permeativa del flusso attraverso la cella.

Nel caso in cui si abbia un flusso che permea attraverso un mezzo poroso nel quale il raggio medio dei pori è più grande del cammino medio delle particelle, la Legge di Darcy [17] correla il flusso convettivo al salto di pressione attraverso il mezzo, secondo l'equazione:

$$N_i = \frac{x_i B_0 p}{\mu_i RT} \nabla p \quad (1.8)$$

Dove  $B_0$  è il coefficiente di permeabilità del mezzo, che dipende dalla forma e dal diametro medio dei pori. Si avrà quindi, come si vedrà meglio nel Cap. 3, una componente convettiva che va ad aggiungersi alla diffusione nelle equazioni che descrivono il trasporto di massa.

---

## 1.5. Meccanismi di degrado

In letteratura spesso ci si riferisce alla vita utile. Con essa è indicata il periodo di tempo di funzionamento durante il quale la variazione delle prestazioni è contenuta all'interno di un certo range (di solito 10 – 20%). Contestualmente si deve definire un altro fenomeno, conosciuto con il termine di “degrado”, che indica la riduzione di prestazione in funzione del tempo. Si capisce che vita utile e degrado sono dunque strettamente correlati tra di loro: per aumentare la vita utile e rendere più competitiva la tecnologia è necessario limitare il degrado. Nello studio delle celle a combustibile polimeriche in generale è importante comprendere quali meccanismi e quali componenti causano il degrado. A seguito è riportato un breve riassunto dei principali meccanismi.

### 1.5.1. Perdita di acido fosforico

La perdita di acido fosforico è un meccanismo di degrado che interessa la membrana. Quest'ultima ha la funzione di trasportare i protoni e di mantenere i reagenti separati. La membrana presenta un'ottima stabilità termica fino a 200°C. al di sopra di questa temperatura l'acido fosforico ha una pressione di vapore abbastanza alta e tende ad evaporare. Questa perdita di acido aumenta la resistenza protonica. Per questi motivi è buona prassi limitare la temperatura di funzionamento a circa 190°C.

Questo fenomeno è praticamente trascurabile per temperature inferiori a 170°C ed è considerato il principale responsabile della perdita di acido. Tuttavia alcuni autori [20] ritengono che il fenomeno principale sia il lavaggio dell'acido da parte dell'acqua che condensa durante le fasi di accensione e spegnimento. In applicazioni stazionarie però questo si verifica raramente. Per cui si può ritenere che l'acido venga disperso principalmente per evaporazione. Per celle con membrana PBI dopata l'evaporazione dell'acido passa, in prima approssimazione linearmente, da  $1 \mu\text{gm}^{-2}\text{s}^{-1}$  a 160°C a circa  $5 \mu\text{gm}^{-2}\text{s}^{-1}$  a 190°C [18]. Tuttavia non c'è ancora accordo tra i vari autori riguardo il legame tra degrado e perdita di acido ed è tutt'ora oggetto di indagine.

### 1.5.2. Fessurazione e assottigliamento della membrana

Un altro fenomeno di degrado della membrana è la fessurazione e/o l'assottigliamento che comporta un aumento della permeazione di reagenti attraverso di essa (o crossover). Infatti i cambiamenti della struttura della membrana, dovuti all'attacco dei radicali e alla deidratazione, aumentano la permeabilità ai gas. Fisicamente si formano dunque delle microfratture nella membrana attraverso le quali i gas permeano più facilmente. L'aumento del crossover è intensificato anche dalla perdita di acido fosforico in quanto al

---

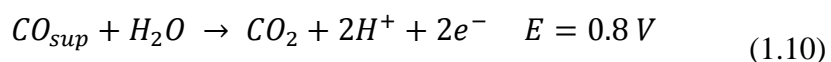
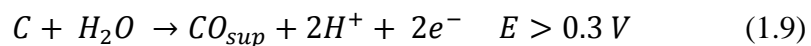
diminuire del contenuto di acido i gas diffondono più facilmente all'interno della membrana [19]. Nelle HT-PEMFC il crossover è inizialmente trascurabile ma aumenta in modo importante col passare delle ore di funzionamento. Infatti Modestov et al [21] hanno misurato in un test di 780 ore che la corrente di crossover passa da  $0.32 \text{ mAcm}^{-2}$  a  $4.5 \text{ mAcm}^{-2}$  a 1 bar.

### 1.5.3. Carbon Corrosion

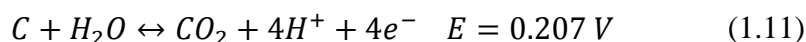
La corrosione del carbonio è un fenomeno che interessa l'elettrodo, nel quale esso ha la funzione di supporto per il catalizzatore.

Per garantire prestazioni accettabili è necessario che lo strato catalitico abbia le seguenti caratteristiche: elevata conduttività elettrica e protonica per promuovere il trasporto di elettroni e protoni, elevata superficie attiva per ottimizzare l'uso del catalizzatore limitandone i costi, e alta porosità per aumentare la diffusione dei gas reagenti sui siti attivi. Il risultato è che l'elettrodo è formato da un supporto in carbonio ad elevata porosità, garantendo così un'alta superficie per unità di volume, su cui sono disperse le nanoparticelle di platino. Per garantire la conducibilità però è necessario anche la presenza dell'acido fosforico, infatti l'area attiva, su cui effettivamente avviene la reazione, è quel luogo in cui si ha la contemporanea presenza di catalizzatore, carbonio, che trasporta gli elettroni, e acido, che permette il trasporto dei protoni.

La carbon corrosion è un fenomeno di ossidazione per via elettrochimica del supporto di carbonio di cui è composto l'elettrodo. L'ossidazione del carbonio comporta una riduzione della superficie attiva e un indebolimento strutturale dell'elettrodo. Ciò comporta che alcune zone della membrana possano collassare, rendendo irraggiungibili ai reagenti intere porzioni di area attiva. La corrosione del carbonio è una reazione elettrochimica: nonostante sia sfavorita a bassi potenziali e alle temperature operative, essa avviene comunque grazie alla presenza del platino che funge da catalizzatore [22]. Infatti è stato osservato che essa in assenza di platino avviene solo a potenziali maggiori di 1.1 V, mentre in caso contrario può avvenire anche a potenziali di 0.55 V. È possibile separare la reazione in due step: il primo (1.8) in cui il carbonio reagendo con acqua forma degli ossidi di CO superficiali, mentre nella seconda (1.9) questi ossidi vengono cataliticamente convertiti in CO<sub>2</sub>.



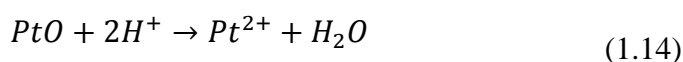
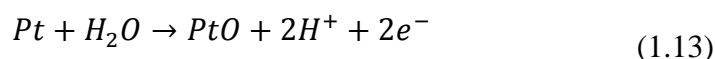
Globalmente la reazione di carbon corrosion è la seguente:



L'ossidazione del carbonio interessa soprattutto il catodo: è qui che si trovano i potenziali più elevati. In questa zona si possono raggiungere potenziali fino a 1.5 V, nel caso in cui all'anodo vi siano fronti tra idrogeno ed aria: avviene dunque un corto circuito interno all'elettrodo che a causa degli elevati potenziali accelera notevolmente la corrosione.

#### 1.5.4. Dissoluzione e agglomerazione del platino

Questo fenomeno è riconosciuto essere (assieme alla carbon corrosion) il principale meccanismo di degrado dell'elettrodo. Per aumentare la superficie attiva è necessario che il platino venga disperso sull'elettrodo sotto forma di particelle più piccole possibili, fino ad arrivare ad un ordine di grandezza pari a pochi nanometri. È stato osservato [2] che all'inizio della vita utile della cella a combustibile il diametro medio delle particelle di platino è minimo, dopo di che, al proseguire dell'utilizzo, circa per le prime migliaia di ore, esso aumenta riducendo la superficie attiva danneggiando la cinetica della reazione elettrochimica. Risulta possibile individuare due fenomeni distinti: il primo è la dissoluzione delle particelle di catalizzatore, mentre il secondo è la loro agglomerazione. La reazione di dissoluzione, su cui è ad oggi aperto un dibattito in letteratura, si divide in tre passaggi:



Questa reazione dipende dal valore di potenziale. La (1.15) raggiunge il massimo in corrispondenza di 1.15 V, questa reazione è infatti quella principale ai medi potenziali. Esiste però anche la formazione di un film di ossido di platino (1.16). Dopo di che si ha la dissoluzione dell'ossido di platino (1.17). Questa reazione è molto lenta ma è importante agli alti potenziali quando  $Pt^{2+}$  e PtO sono in equilibrio.

Il platino, dopo essersi dissolto, migra dal catodo all'anodo sia per la presenza di un campo elettrico, sia per diffusione. Durante questo trasporto può depositarsi su particelle di dimensione più elevata che sono più difficili da dissolvere. In letteratura non si è ancora trovato un accordo su quale sia il meccanismo che causa la crescita delle particella. Secondo alcuni autori [10] si ha a che fare con un processo di Ostwald, secondo il quale gli atomi migrano dai cristalli più

---

piccoli a quelli di dimensioni maggiori per minimizzare l'energia libera di Gibbs, attraverso l'elettrolita acido. Altri invece [23] ritengono prevalga il meccanismo di coalescenza dovuto alla migrazione del catalizzatore sul supporto. L'agglomerazione del platino è anche favorita dalla carbon corrosion: i due fenomeni risultano dunque strettamente correlati.

### **1.5.5. Altri meccanismi di degrado**

In aggiunta ai sopracitati meccanismi di degrado ne esistono altri, secondari:

- Degrado del GDL. Il Gas Diffusion Layer (GDL) ha la funzione di diffondere uniformemente i reagenti sulla superficie degli elettrodi. È costituito da una matrice porosa in carbonio, a cui viene aggiunto del Teflon per renderlo idrofobo. Il degrado si manifesta con un cambiamento della proprietà di idrofobicità. Non essendoci nelle HT-PEMFC acqua in fase liquida questo il degrado del GDL in queste applicazioni è trascurabile, a differenza di quello che avviene nelle PEMFC e nelle PAFC.
- Delaminazione. Durante i transitori termici e di umidificazione i materiali sono soggetti a variazioni di volume: si possono dunque creare dei vuoti all'interno della membrana. Questi vuoti tuttavia, nel caso di membrane PBI dopate, vengono riempiti dall'acido fosforico che, grazie al meccanismo di Grotthus, continua a garantire una buona conduttività protonica [24].
- Degrado dei piatti bipolari. I piatti bipolari separano le celle adiacenti, sono fondamentali nel caso si abbia uno stack di celle: conducono gli elettroni prodotti e fungono da separatori per i gas. Possono esserci problemi di corrosione dovuti alla presenza dell'acido fosforico, che aumenta le proprietà idrofile e la porosità dei piatti. Tuttavia questo fenomeno si presenta nel caso ci siano dei difetti nel piatto, in caso di assenza di difetti costruttivi la corrosione non si presenta. Per cui anche questo fenomeno può essere trascurato.

## **1.6. Stato dell'arte nello studio della degradazione**

In letteratura esistono numerose prove volte a quantificare il degrado di HT-PEMFC in varie condizioni di funzionamento. Il degrado è definito come la caduta di tensione in ogni ora, o in ogni ciclo, espresso in  $\mu\text{Vh}^{-1}$  (oppure  $\mu\text{Vciclo}^{-1}$ ). L'obiettivo è capire quale dei meccanismi citati poc'anzi interviene e quale componente risulta interessato dal degrado. Le tecniche utilizzate possono essere misure non distruttive come la misura delle curve di polarizzazione,

---

spettroscopia di impedenza (EIS), voltammetria ciclica (CV), voltammetria lineare (LSV). È possibile anche osservare la membrana a fine vita tramite un microscopio elettronico a trasmissione (TEM) oppure a scansione (SEM) [19] [23]. In questo modo è possibile valutare l'agglomerazione delle particelle di platino ed eventuali cambiamenti nella morfologia della membrana. Le prove di degradazione possono essere divise in due categorie: test stazionari e test ciclici.

### **1.6.1. Test stazionari**

I test stazionari servono per confrontare il valore di degrado in differenti condizioni di utilizzo: si può variare infatti temperatura, corrente e stechiometria. Anche se la maggior parte delle prove in letteratura si concentrano sui test a diverse temperature. Tutti gli autori ritengono che nelle prime centinaia di ore di funzionamento l'agglomerazione delle particelle di platino abbia un ruolo importante [23]. Nelle ore successive si è osservato che questo fenomeno procede più lentamente. Il degrado però continua anche nelle ore successive per cui esistono altri fenomeni che causano il degrado. Esistono dunque altri fattori, uno dei quali è la perdita di acido fosforico della membrana: questo fenomeno agisce per tutta la vita della cella a combustibile ma alcuni autori [20] ritengono che il suo contributo sia trascurabile. Un altro fenomeno di degrado, individuato in letteratura è il deterioramento della membrana dovuto all'attacco dei radicali OH e OOH [19], che agisce simultaneamente alla carbon corrosion. Quest'ultimo fenomeno è più presente nei test ad alta temperatura, in quanto la reazione è cineticamente favorita. Per questo motivo all'aumentare della temperatura si registra un aumento del valore di degrado. In molti test stazionari presenti in letteratura si registrano oscillazioni della tensione [24][25] la cui natura non è ancora chiara. I meccanismi di degrado non hanno, perciò, un andamento lineare, tuttavia la maggior parte degli autori che studiano condizioni stazionarie calcolano il valore del degrado attraverso una retta di regressione dei valori di tensione del tempo.

**Tabella 2:** valori di degradazione presenti in letteratura

T [°C]	Degradazione [ $\mu Vh^{-1}$ ]	$\lambda_{H_2}$	$\lambda_{Aria}$	I [ $A\ cm^{-2}$ ]	Autore
160	5	1.2	2	0.2	Schmidt [26]
160	25	1.3	1.8	0.2	Modestov [21]
150	3.6	3.7	3.7	0.2	Oono [19]
170	10	3.7	3.7	0.2	
80	45	1.2	2	0.2	Benicewitz [20]
120	6.3	1.2	2	0.2	
160	4.9	1.2	2	0.2	
190	60	1.2	2	0.2	

### 1.6.2. Test ciclici

Questi test hanno lo scopo di quantificare il degrado del sistema, quando esso è sottoposto alla variazione di uno o più parametri operativi. In letteratura vi è grande varietà sulle modalità di cicli da seguire: ogni autore che studia HT-PEMFC propone molto spesso cicli differenti da quelli disponibili in letteratura precedentemente. È però possibile individuare alcuni tipi di prova che risultano i più utilizzati:

- Cicli ON/OFF. Questi cicli consistono in una serie di accensioni e spegnimenti. In test di questo tipo (Schmidt et al) è stato quantificato un degrado pari a  $11\ \mu Vh^{-1}$  [26]. Lo stesso autore in condizioni di funzionamento stazionaria registrava un degrado inferiore della metà ( $5\ \mu Vh^{-1}$ ). Durante i cicli ON/OFF le principali cause del degrado sono reputate essere la carbon corrosion, causata dalle numerose volte in cui il potenziale supera  $1.3\ V$ , in corrispondenza di accensioni e spegnimenti, e le variazioni di volume della membrana.
- Cicli di carico. In questi test viene variata in maniera periodica la densità di corrente. La principale causa di degrado in questi cicli è la corrosione del supporto carbonioso durante i periodi a carichi elevati. Test di questo tipo (Benicewicz et al. [20]) che comprendevano cicli di carico alternati a periodi di OCV (circuito aperto, dove si registrano i massimi potenziali di cella) hanno registrato un degrado di  $34.1, 27.9, 41.3\ \mu Vh^{-1}$ .
- Cicli di temperatura. In questi cicli si varia la temperatura operativa. Per le HT-PEMFC la variazione è su temperature comprese tra  $120^\circ C$  e  $180^\circ C$ . In letteratura è presente un test di 100 cicli di temperatura tra  $120^\circ C$  e  $160^\circ C$  che mostra un degrado di  $121\ \mu Vh^{-1}$  [20].
- Cicli stagionali. In questi cicli l'obiettivo è riprodurre il funzionamento in condizioni di utilizzo reale per ad esempio sistemi di micro

---

cogenerazione. Questi cicli combinano tutti quanti i cicli visti precedentemente. Il degrado in questi casi è dovuto principalmente agli spegnimenti e alle successive riaccensioni [27].

Test di questo tipo non verranno effettuati nel presente lavoro, che si concentrerà su un test di degradazione stazionario.

## **1.7. Obiettivi del lavoro**

Presa visione dello stato dell'arte, in questo lavoro si intende completare un modello preliminare proposto in un precedente lavoro [45] al fine di riprodurre fedelmente il trasporto di massa di una HT-PEMFC in varie condizioni operative, e avere quindi dei primi indizi che facilitino la comprensione dei fenomeni di degrado. Per realizzare l'obiettivo si intende procedere nel seguente modo:

- Sviluppare e verificare una procedura sperimentale per la misura del coefficiente di diffusione di GDL, MPL e elettrodo.
- Eseguire una caratterizzazione completa elettrochimica di una HT-PEMFC in condizioni di inizio vita.
- Ripetere la caratterizzazione come metodo diagnostico durante un test sperimentale di degradazione della HT-PEMFC.
- Sviluppare e applicare un modello fisico per l'analisi del degrado, che sia in grado di simulare la spettroscopia di impedenza elettrochimica.



---

## Capitolo 2

### Descrizione degli impianti sperimentali e dei metodi di indagine

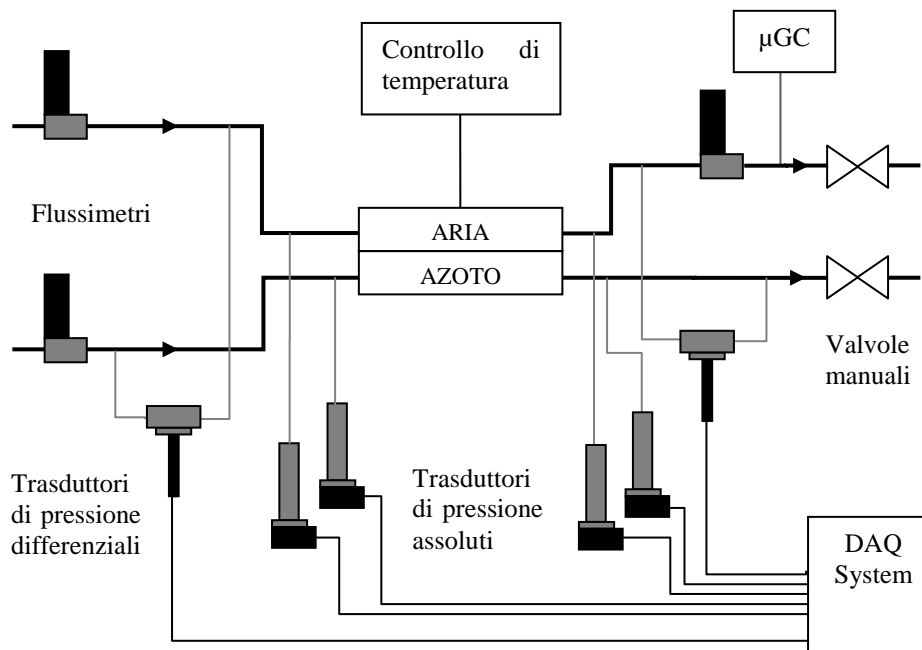
In questo capitolo sono descritti i due impianti sperimentali utilizzati durante la campagna sperimentale eseguita all'interno di questo lavoro. Entrambi sono stati messi a punto e installati presso MRT Fuel Cell Lab. del Politecnico di Milano. La prima parte del capitolo descrive la configurazione dell'impianto per lo studio del mass transport nei Gas Diffusion Layer *ex situ*, la seconda parte invece è dedicata alla discussione delle metodologie sperimentali applicate allo studio della degradazione di HT-PEM *in situ*. Il capitolo è completato dalla analisi dell'incertezza di misura.

## 2.1. Descrizione dell'impianto sperimentale per lo studio del trasporto di massa attraverso i Gas Diffusion Layer

Di seguito verrà descritta la configurazione dell'impianto utilizzata durante la prima indagine sperimentale. L'apparato sperimentale è stato appositamente progettato e assemblato al fine di caratterizzare il trasporto di massa attraverso il Gas Diffusion Layer (GDL) e il Gas Diffusion Electrode (GDE), i quali verranno poi utilizzati nella HT-PEM oggetto dello studio del degrado nella seconda indagine sperimentale.

### 2.1.1. Schema d'impianto

In Figura 6 è riportato uno schema concettuale che descrive l'impianto utilizzato:



**Figura 6:** schema dell'impianto sperimentale utilizzato per la prima indagine sperimentale

Al centro dell'impianto è posta la struttura di supporto del GDL, costituita dai distributori di grafite per l'apporto dei gas e dalle piastre riscaldanti. In essa sono introdotti i flussi di aria e di azoto ai due lati, controllati e misurati da flussimetri. La pressione all'ingresso e all'uscita dei canali viene monitorata per mezzo di trasduttori di pressione assoluti e relativi. La temperatura è controllata in continuo da un sistema PID, mentre sull'uscita del lato aria sono posti un flussimetro per la misura della portata in uscita e un gas cromatografo per misurare la concentrazione di ossigeno. In uscita da entrambi i canali sono poste

---

due valvole ad azionamento manuale per poter controllare le pressioni nella struttura da entrambi i lati.

### 2.1.2. Componenti e strumentazione

Di seguito verranno descritti nel dettaglio i componenti e la strumentazione utilizzati nell'impianto, specificando l'incertezza di misura come fornita dal produttore.

#### Struttura di supporto per il GDL

La struttura per il supporto del campione di GDL (*Fuel Cell Technologies Single Cell Hardware 25cm<sup>2</sup>*) è composta da due distributori a serpentina (con tripla serpentina da entrambi i lati) in grafite per la distribuzione dei gas, chiusi tramite viti in due piastre metalliche di serraggio mantenute in temperatura per mezzo di due resistenze elettriche inserite nelle piastre e controllate mediante sistema PID. La temperatura viene registrata attraverso termocoppie tipo K inserite in appositi alloggiamenti della struttura

#### Campioni di GDL

Per motivi confidenziali non è stato possibile rivelare il codice del produttore dei modelli dei GDL testati nel presente lavoro. I codici identificativi e gli spessori di ciascun campione sono riportati in Tabella 3:

**Tabella 3:** modelli e spessori dei GDL studiati

Nome Campione	$\delta_{TOT}$ $\mu m$	MPL -
GDL	200	✗
GDL + MPL	240	✓
GDL + MPL + elettrodo	-	✓
GDL 3	265	✓
GDL 2	200	✗
GDL 2 + MPL	240	✓

Il modello GDL + MPL + elettrodo sarà poi una delle parti costitutive della MEA nella seconda indagine sperimentale. Sarà quindi importante conoscere nel dettaglio il suo comportamento e caratterizzare in modo preciso il trasporto di massa attraverso di esso.

I campioni di GDL vengono tagliati a formare un rettangolo di area pari a un certo valore prefissato e chiusi fra guarnizioni in PTFE di spessore noto, combinate fra quelle disponibili in laboratorio (di spessore 50  $\mu m$ , 76  $\mu m$ , 127

---

$\mu m$ ) in modo da mantenere per ogni spessore del campione un fattore di compressione circa costante. Il campione così assemblato è stato poi posto all'interno della struttura, in modo da ricoprire una ben precisa porzione del *flow field* descritto dalle serpentine dei distributori, per poi essere infine chiuso fra le piastre di serraggio con momento torcente di 12 Nm.

Occorre precisare che nel caso sia presente il MPL, esso è sempre rivolto dal lato dell'aria, per cui la diffusione dell'ossigeno sarà diretta dal GDL al MPL, condizione che poi si verifica nel normale funzionamento della cella nella quale il gas diffusion layer viene utilizzato.

### **Flussimetri**

Per controllare le portate dei reagenti sono stati utilizzati tre flussimetri digitali (Brooks 5850S), tarati in una fase preliminare al loro utilizzo: uno per aria, uno per azoto e uno per misurare la portata in uscita dal lato aria. 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'azoto ha fondo scala 0.2 *Nl/min* ed è alimentato da una bombola (contenente azoto puro al 99.995) e attraverso riduttore di pressione mantenuto a 5 bar. Il flussimetro utilizzato per la misura della portata in uscita ha anch'esso fondo scala 2 *Nl/min*. ed è stato preventivamente privato della valvola di controllo. I gas sono portati alla struttura per mezzo di un sistema di condotti in Teflon da 1/8in. uniti fra loro con raccordi in acciaio (Swagelok®). Il sistema è stato assemblato in modo che fosse mantenuta totale simmetria tra flusso lato aria e lato azoto. Prima di procedere con la campagna sperimentale è stata condotta una prova di tenuta per verificare l'assenza di perdite nelle linee del gas.

Per tutti e tre i flussimetri 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**

I sensori di pressione assoluta (*Keller-Druck* PMP 4100®) sono stati posizionati su ciascun flusso in ingresso e in uscita della struttura. Il fondo scala di questi strumenti è pari a  $\pm 4bar$ . rispetto alla pressione ambiente. L'incertezza di misura relativa alle misure di pressione si compone di un unico termine fisso pari allo 0.15% del valore della lettura.

I sensori di pressione relativa (*Keller - Druck* PD-33X®) sono stati collegati in ingresso e in uscita in modo da misurare la differenza di pressione fra il lato aria e il lato azoto. Il fondo scala degli strumenti è di 500 *mbar* e l'incertezza di misura è pari allo 0.05% del fondo scala.

---

## **Sistema di acquisizione e controllo della temperatura**

La temperatura della HT-PEMFC è misurata per mezzo di una termocoppia di tipo K alloggiata nella piastra catodica e connessa ad una scheda di acquisizione delle temperature (*National Instruments 9211*<sup>®</sup>) ed è controllata tramite un algoritmo di tipo PID, sviluppato in LabVIEW<sup>®</sup>. 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.

## **Gas Cromatografo**

Per la misura della concentrazione di ossigeno in uscita dal lato aria è stato utilizzato un Gas Cromatografo  $\mu$ GC R3000 (*SRA Instruments*). Esso è alimentato con azoto ed elio (provenienti da bombole disponibili in laboratorio alla pressione di 5.6 bar e con purezza minima del 99.995% azoto e 99.999% elio) come gas di trasporto (carrier). Il  $\mu$ GC installa un sensore tipo TCD (Thermal Conductivity Detector) il quale misura la differenza di conduttività termica tra il gas campione e un gas di riferimento. L'incertezza è stata calcolata con una valutazione di categoria A basata su una serie di misure, ed è stata stimata essere sempre inferiore all' 1.5% della misura di concentrazione di ossigeno, nell'intervallo di concentrazioni di interesse in questo lavoro.

## **Sistema di acquisizione dati**

Il controllo della strumentazione avviene in continuo durante tutta la durata delle prove attraverso il PC, con un sistema National Instruments DAQmx<sup>®</sup> interfacciato con l'utente in ambiente LabVIEW<sup>®</sup>. 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.

### **2.1.3. Incertezza di misura**

La stima dell'incertezza delle variabili che risultano da una combinazione di più misure, quali ad esempio i coefficienti di diffusività e di permeabilità, si è ricorsi alla norma per il calcolo dell'incertezza di misura combinata riportata in Appendice A3.

---

## **2.2. Descrizione dei metodi di indagine utilizzati nella prima indagine sperimentale**

Di seguito verrà descritta la metodologia di indagine che si è scelta di utilizzare per indagare il trasporto di massa attraverso i campioni di GDL e GDE forniti. Per ogni campione fornito sono state eseguite due prove, una dove viene imposta una differenza di pressione nulla fra i due lati e una dove si impone il passaggio del flusso attraverso il campione, e in alcuni casi ( per GDL 1 + MPL e GDL 2 + MPL ) anche una prova dove si impone un salto di pressione finito fra i due lati.

### **2.2.1. Prove con azzeramento delle differenze di pressione**

In queste prove, che da ora in poi per semplicità verranno chiamate prove di diffusione, l'obiettivo è quello di eseguire una serie di misure al fine di ottenere un coefficiente di diffusività di tipo Fick equivalente dell'ossigeno in azoto. A tal scopo si è ritenuto necessario azzerare la differenza di pressione attraverso il campione affinché si verifichi la condizione di trasporto puramente diffusivo e il contributo permeativo venga minimizzato. Per fare ciò si è applicato il procedimento che segue.

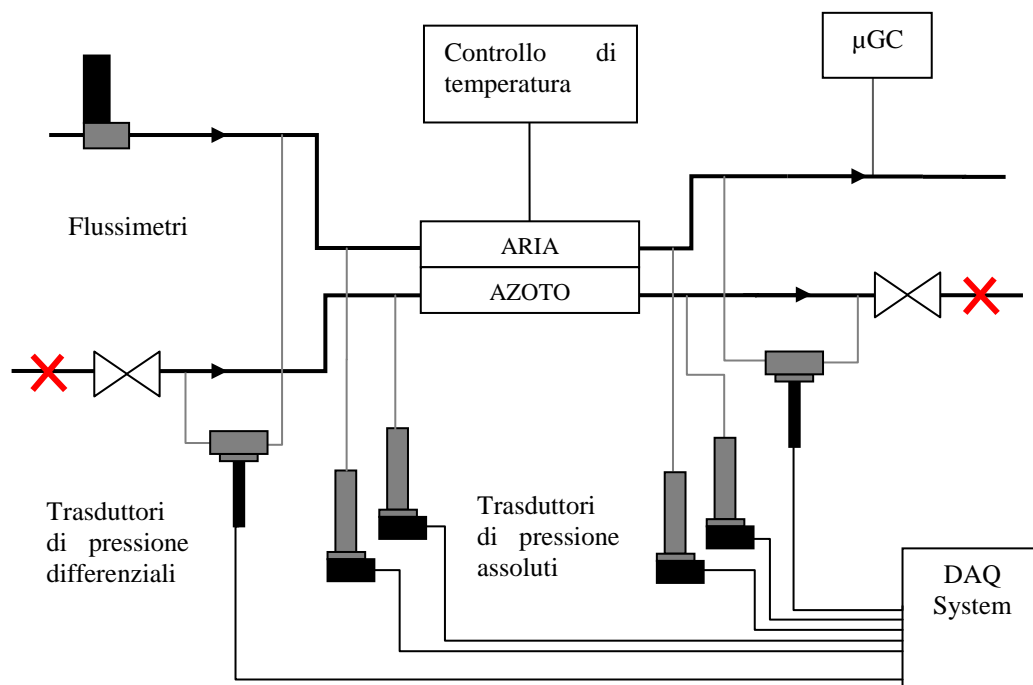
Dopo aver portato il campione alla temperatura di 160°C e dopo avere imposto il flusso di azoto è iniziata la prova, che consiste nell'azzerare la caduta di pressione misurata in ingresso e in uscita tra lato aria e lato azoto del campione. L'azzeramento è stato fatto regolando opportunamente le valvole manuali in uscita (Figura 6) e variando opportunamente la portata di aria circolante. In questo modo si elimina il contributo permeativo dal trasporto di massa. Una volta azzerate le differenze di pressione e esauriti i transitori è stata eseguita la misurazione, per la durata di 10 minuti durante i quali il  $\mu$ GC acquisisce e analizza un campione di gas ogni 2 minuti. La procedura è stata ripetuta per quattro portate di azoto per ogni campione analizzato. In Tabella 4 sono riportate le condizioni di funzionamento per ogni prova eseguita.

**Tabella 4:** condizioni operative delle prove effettuate

Sample Name	Flow N <sub>2</sub> IN <i>NI min<sup>-1</sup></i>	Flow Air IN <i>NI min<sup>-1</sup></i>	Temperature <i>K</i>	Pressure <i>mbar</i>	Area <i>cm<sup>2</sup></i>
GDL + MPL	0.200	0.240	433.15	1060	2.364
GDL + MPL	0.400	0.459	433.15	1083	2.364
GDL + MPL	0.600	0.660	433.15	1098	2.364
GDL + MPL	0.800	0.880	433.15	1135	2.364
GDL + MPL	0.200	0.200	433.15	1063	4.728
GDL + MPL	0.400	0.402	433.15	1078	4.728
GDL + MPL	0.600	0.619	433.15	1089	4.728
GDL + MPL	0.800	0.890	433.15	1115	4.728
GDL + MPL	0.200	0.260	433.15	1054	1.920
GDL + MPL	0.400	0.490	433.15	1074	1.920
GDL + MPL	0.600	0.724	433.15	1091	1.920
GDL + MPL	0.800	0.950	433.15	1120	1.920
GDL + MPL+ electrode	0.200	0.170	433.15	1048	1.892
GDL + MPL+ electrode	0.400	0.359	433.15	1077	1.892
GDL + MPL+ electrode	0.600	0.539	433.15	1079	1.892
GDL + MPL+ electrode	0.800	0.719	433.15	1104	1.892
GDL 3	0.200	0.270	433.15	1054	1.930
GDL 1	0.400	0.500	433.15	1075	1.930
GDL 1	0.600	0.740	433.15	1093	1.930
GDL 1	0.800	0.960	433.15	1120	1.930
GDL 3	0.200	0.210	433.15	1059	1.920
GDL 3	0.400	0.414	433.15	1076	1.920
GDL 3	0.600	0.628	433.15	1093	1.920
GDL 3	0.800	0.846	433.15	1113	1.920
GDL 2	0.200	0.140	433.15	1064	2.364
GDL 2	0.400	0.300	433.15	1090	2.364
GDL 2	0.600	0.509	433.15	1111	2.364
GDL 2	0.800	0.719	433.15	1128	2.364
GDL 2 + MPL	0.200	0.188	433.15	1076	4.728
GDL 2 + MPL	0.400	0.396	433.15	1091	4.728
GDL 2 + MPL	0.600	0.594	433.15	1106	4.728
GDL 2 + MPL	0.800	0.792	433.15	1123	4.728

Per stimare la pressione operativa si è provveduto poi a correggere la pressione misurata per tenere conto del salto di pressione fra il punto del tubo dove misura il trasduttore e l'ingresso del campione di GDL, utilizzando la procedura che verrà di seguito descritta.

Come in Figura 7 sono stati chiusi l'ingresso e l'uscita del lato azoto, in modo da far passare l'aria solo da un lato. Così facendo le pressioni statiche misurate in regime stazionario sui tubi del lato azoto non sono altro che le pressioni statiche in ingresso e in uscita del campione dal lato aria. Questa prova è stata ripetuta da entrambi i lati per tutte le portate operative utilizzate nella prova di diffusione, in modo da ottenere una curva, approssimabile con una parabola, che approssima la dipendenza della perdita di carico dalla portata circolante. A conti fatti le pressioni in ingresso e in uscita dal campione da entrambi i lati risultano essere poco diverse fra loro e la loro differenza è entro i 2 *mbar*, grandezza confrontabile con l'incertezza di misura. Per questo motivo ai fini della prova la pressione nel canale è considerata costante.



**Figura 7:** schema dell'impianto utilizzato per il calcolo delle perdite di carico sui tubi.

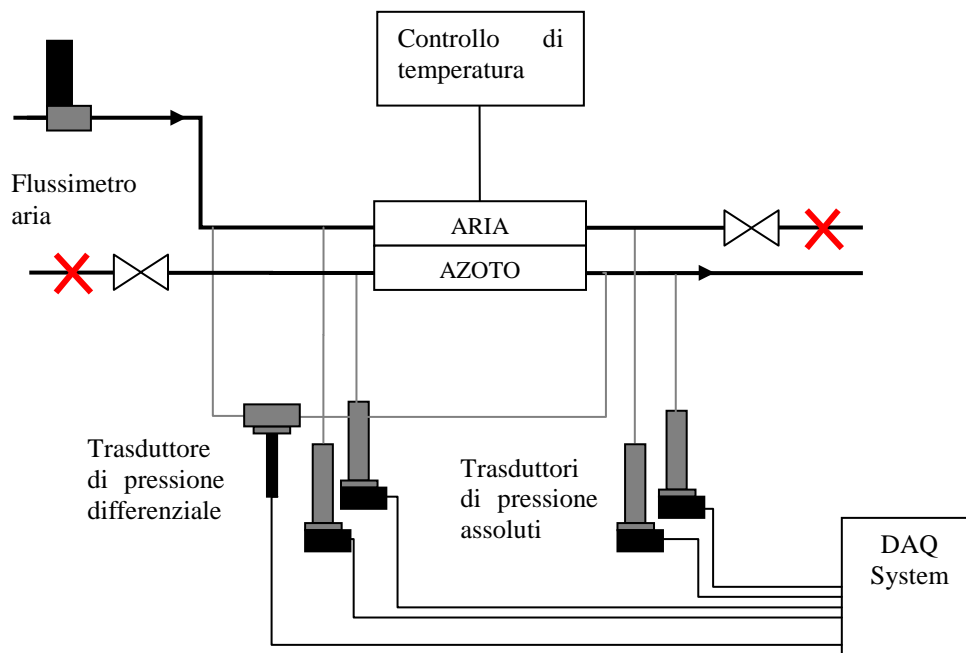
### 2.2.2. Prove con passaggio del flusso attraverso il campione

L'obiettivo di questi test (per semplicità ci si riferirà ad essi come prove di permeazione) è quello di caratterizzare la permeazione di un gas nel mezzo poroso, attraverso il coefficiente di permeabilità secondo Darcy, come già introdotto nel Capitolo 1.

La prova consiste nel costringere il passaggio di un flusso noto di aria attraverso il campione per misurare la differenza di pressione da un lato all'altro.



Per fare ciò si è modificato l'impianto come descritto in Figura 8 chiudendo l'uscita lato aria e l'ingresso lato azoto e applicando un flusso solo dal lato aria. Dopo aver imposto il flusso d'aria e una volta esauriti i transitori, il flusso e le pressioni vengono acquisiti in continuo per un periodo di 5 minuti. Le misure sono ripetute per una portata d'aria di 0.1, 0.14 e 0.2  $Nl/min$ .



**Figura 8:** schema dell'impianto utilizzato per le prove eseguite con passaggio del flusso attraverso il campione.

### 2.2.3. Prove di validazione del metodo sperimentale

In queste prove l'obiettivo è quello di indagare una condizione in cui sia la diffusione che la permeazione avvengono in contemporanea al fine di validare i modelli sperimentali e verificarne la correttezza. Per fare ciò la procedura è la stessa descritta nel Paragrafo 2.2.1, ma invece di azzerare il gradiente di pressione, esso è stato mantenuto pari a un certo valore, dell'ordine di 5-7  $mbar$ , in modo da assicurare un contributo permeativo nel trasporto di massa. Questa prova è stata effettuata per i campioni GDL 2 + MPL.

---

### **2.3. Processo di elaborazione dei dati della prima indagine sperimentale**

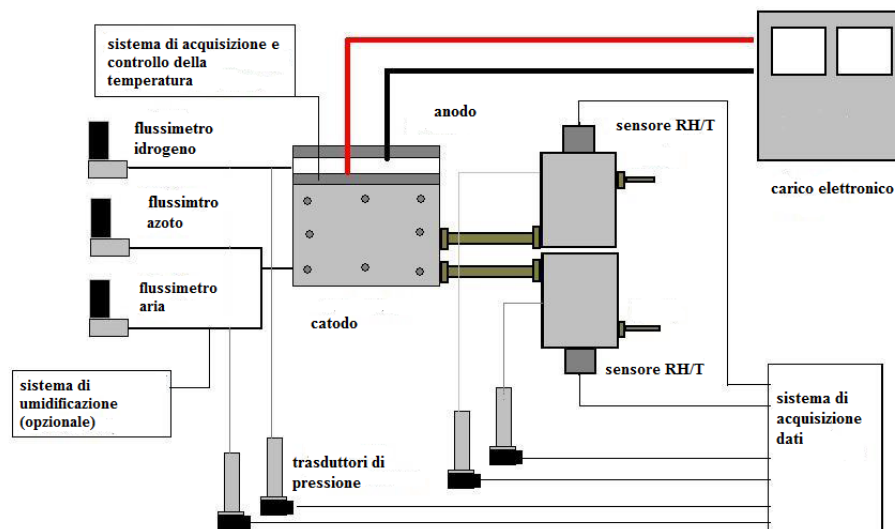
Prima dell'analisi e dell'interpretazione, i dati raccolti riguardanti pressioni temperature e flussi sono passati attraverso una procedura di analisi al fine di eliminare i transitori e gli *outliers*. Per quanto riguarda i transitori si è implementato un metodo in grado di effettuare una regressione 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. Questa procedura ha permesso di ottenere dei valori medi a cui interpretazione è stata quindi portata avanti attraverso opportuni modelli di calcolo e ampiamente descritti nel Capitolo 3.

### **2.4. Descrizione dell'impianto sperimentale per lo studio della degradazione della cella HT-PEM**

Di seguito verrà descritto l'impianto utilizzato durante la seconda indagine sperimentale, finalizzata a caratterizzare il degrado di una cella HT-PEM.

#### **2.4.1. Schema d'impianto**

Nella Figura 9 è rappresentato lo schema dell'impianto utilizzato per l'effettuazione della seconda campagna sperimentale. Al centro della struttura è posta la cella a combustibile polimerica ad alta temperatura. Essa è collegata tramite cavi elettrici al carico elettronico, che impone la corrente e assorbe la potenza prodotta. La distribuzione dei reagenti (aria, idrogeno) e del gas inerte (azoto) è eseguito per mezzo di un sistema di canali controllati a monte da flussimetri. In uscita dalla HT-PEMFC, da entrambi i lati, sono posti due sensori di temperatura e umidità. La pressione dei flussi sia in ingresso che in uscita è monitorata attraverso dei trasduttori.



**Figura 9:** schema concettuale dell'impianto sperimentale.

La temperatura della cella è controllata da un algoritmo di tipo PID sviluppato in ambiente LabVIEW®. L'intera struttura è stata posizionata sotto cappa di aspirazione in modo da poter smaltire i flussi in uscita e di garantire una maggiore stabilità al sistema.

I componenti dell'impianto sono di seguito descritti in dettaglio, ponendo l'attenzione sulla strumentazione utilizzata e eventualmente sulle incertezze di misura.

#### 2.4.2. Cella a combustibile HT-PEM

In maniera coerente con la norma internazionale [28], gli elementi che costituiscono la struttura della HT-PEMFC sono:

1. Membrane - Electrode Assembly (MEA)
2. Guarnizioni
3. Distributori dei reagenti
4. Collettori di corrente
5. Piastre di serraggio e di riscaldamento
6. Elementi per il bloccaggio della struttura

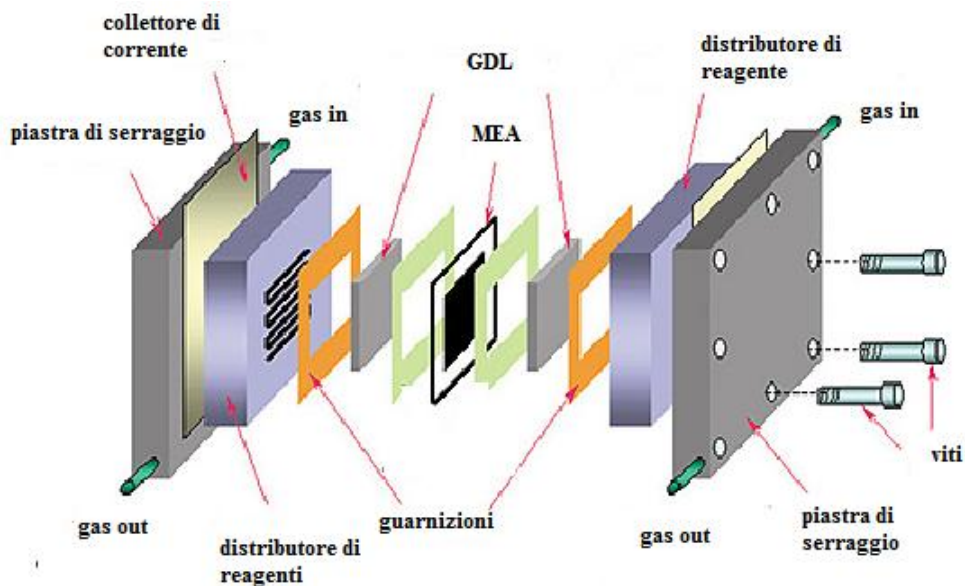


Figura 10: schema della struttura HT-PEMFC per l'analisi sperimentale

## MEA

La MEA (*Membrane Electrode Assembly*) è l'elemento chiave della cella a combustibile, comprende la membrana, gli elettrodi e i GDL. La MEA campione, oggetto della campagna sperimentale è un prodotto commerciale (Dapozol G55<sup>®</sup>), realizzata da *Danish Power System (DPS)*. Si tratta di una cella a combustibile ad elettrolita polimerico a base di polibenzimidazole dopato con acido fosforico. Ha uno spessore di  $40 \mu\text{m}$  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. Ha forma quadrata di lato  $5 \text{ cm}$  in modo da ricoprire perfettamente la superficie descritta dalla serpentina del distributore. Il costruttore ha poi fornito il valore della sua area attiva, che risulta essere di  $23.04 \text{ cm}^2$ . Essa monta i GDE già utilizzati nella prima campagna sperimentale (GDL + MPL + elettrodo), per cui è noto già il loro comportamento ai fini dell'analisi del trasporto di massa.

## Guarnizioni

Le guarnizioni utilizzate sono fornite direttamente dal produttore e sono realizzate in PTFE, materiale che garantisce resistenza alla temperatura operativa e risulta compatibile con i materiali della cella. Lo spessore misurato è di  $200 \mu\text{m}$  e ha la funzione di mantenere una distanza fissa fra la membrana e i distributori in modo da garantire la tenuta, ma proteggere la MEA da compressioni eccessive.

---

Le guarnizioni sono state ritagliate in modo da ricavare in esse una forma quadrata delle stesse dimensioni della MEA, con un gioco di 1 mm da tutti e quattro i lati.

### **Distributori dei reagenti**

I distributori dei reagenti sono costituiti da due blocchi di grafite, materiale che garantisce impermeabilità al passaggio di gas e un'elevata conduttività elettrica. In essi sono ricavate per micro fresatura le canaline di distribuzione, costituite da canali di sezione quadrata di lato 0,8 mm e lunghezza complessiva di 700 mm. Essi descrivono due serpentine che ricoprono una superficie quadrata di 25 cm<sup>2</sup>, pari a quella della MEA, speculari l'una rispetto all'altra per garantire flussi di reagenti in configurazione equicorrente. Il circuito anodico è dotato di serpentina singola, mentre quello catodico di serpentina tripla. La configurazione con tre serpentine garantisce minori perdite di carico separando la portata, ed è stata posta sul lato catodico 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 ad alta conduttività elettrica interposta fra i distributori e le piastre di serraggio, 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 sul componente è trascurabile. Su di essi sono stati ricavati dei fori in modo da facilitare l'attacco dei cavi per il passaggio della corrente. Sul dorso delle lastre, fra di esse e le piastre di serraggio, è posto uno strato di isolante in PTFE per garantire l'isolamento elettrico fra i due componenti, in modo da non avere cortocircuiti fra i due lati della cella.

### **Piastre di serraggio ed elementi per il bloccaggio della struttura**

Le piastre di serraggio costituiscono la parte più esterna della struttura e sono costituite da acciaio inossidabile. Una di esse è forata, mentre nell'altra sono ricavate le madreviti per ospitare le viti per il bloccaggio. Le piastre contengono gli alloggiamenti per le termocoppie di controllo e i resistori per il riscaldamento.

La MEA con le guarnizioni, dopo essere stata posta fra i distributori e centrata tramite apposite guide, è stata infine posta fra le piastre e bloccata fra di esse imponendo un momento torcente di 12 Nm.

---

### 2.4.3. Strumentazione

#### Carico elettronico

Il carico elettronico (Chroma 63640-80-80) è utilizzato per imporre la corrente di funzionamento alla cella e misurare la sua tensione, oltre ad assorbirne la potenza prodotta. Esso viene utilizzato anche per effettuare le misure di spettroscopia di 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 nel campo di interesse di questo lavoro: 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.

#### Flussimetri

Per la descrizione dei flussimetri si rimanda alla Sezione 2.1.2, con la differenza che sono presenti solo i flussimetri di aria e azoto, più un flussimetro per idrogeno con fondo scala di 0.2  $Nl/min$ . L'idrogeno alimentato è fornito da un elettrolizzatore (*DBS Hydrogen 250*) alla pressione di 5 bar e con purezza del 99.999% per il funzionamento normale, e da bombola alla pressione di 5 bar e con purezza del 99.999% perché densità di corrente maggiori di 0.2  $Acm^{-2}$  richiedono una portata tale che quella fornita dall'elettrolizzatore non è sufficiente per sopperire alla richiesta.

Mentre aria e idrogeno verranno alimentati in continuo per garantire il normale funzionamento della cella, l'azoto servirà durante l'accensione e lo spegnimento della cella, in corrispondenza della diagnostica oppure in caso di emergenza, in modo da utilizzare un inerte invece di aria per impedire repentini sbalzi di tensione che danneggerebbero la cella. L'azoto servirà, come descritto in seguito per le misure di voltammetria lineare e ciclica.

Per tutti e tre i flussimetri, 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**

Si rimanda anche qui alla Sezione 2.1.2 per la descrizione dei sensori di pressione assoluti, collegati in ingresso al tubo di alimentazione e in uscita nell'alloggiamento del sensore di umidità relativa.

## **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 per evitare la condensazione del refluo. 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. 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**

Come nell'impianto della prima indagine sperimentale, la temperatura della HT-PEMFC è misurata per mezzo di una termocoppia di tipo K, alloggiata nella piastra catodica, connessa ad una scheda di acquisizione delle temperature (*National Instruments 9211*) ed è controllata tramite un algoritmo PID, sviluppato in ambiente LabVIEW®. Un'altra termocoppia è posta nella piastra anodica per verificare l'uniformità della temperatura. Il controllore poi agendo sull'alimentazione delle resistenze elettriche presenti nelle piastre di serraggio fornisce potenza termica al sistema, in modo da mantenere la temperatura misurata al set point imposto. 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.

## **Potenziostato**

Il dispositivo *Metrohm Autolab PGSTAT30*®, strumento finalizzato all'indagine elettrochimica è stato utilizzato in diagnostica per effettuare le misurazioni di voltammetria ciclica, di voltammetria lineare e per le misure di spettroscopia ad impedenza elettrochimica. L'incertezza per la misura di corrente è pari allo 0.2% della lettura, con un range di  $\pm 1.2$  A; mentre per la tensione si compone di un termine fisso di 2 mV più uno 0.2% della misura, con un range di lettura di  $\pm 10$ V.

---

## Sistema di acquisizione dati

Il controllo della strumentazione avviene in continuo durante tutta la durata delle prove attraverso il PC, con un sistema National Instruments DAQmx<sup>®</sup> interfacciato con l'utente in ambiente LabVIEW<sup>®</sup>. Sull'interfaccia grafica vengono monitorate le grandezze relative ai flussi, temperature, pressioni, umidità relative, tensione e corrente. La frequenza di acquisizione è pari a 2 Hz.

### 2.4.4. Incertezza di misura

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 [29] (cfr. Appendice A.3).

## 2.5. Processo di acquisizione dei dati per la seconda indagine sperimentale

### 2.5.1. Procedura e parametri sperimentali

La seconda campagna sperimentale, finalizzata a caratterizzare il degrado della cella HT-PEM, consiste nel far funzionare in condizioni stazionarie senza interruzioni la HT-PEMFC descritta in Sezione 2.4.2 per un tempo superiore alle mille ore, tempo in cui, secondo i dati forniti dal costruttore, la cella dovrebbe manifestare un decadimento delle prestazioni a causa dell'insorgere di meccanismi di degradazione. La cella è stata dunque avviata e portata alle condizioni di riferimento, i cui parametri operativi, suggeriti anch'essi dal costruttore, sono riportati di seguito in Tabella 5:

**Tabella 5:** condizioni operative di riferimento

Parametro operativo	Valore	Unità di misura
Temperatura	160	°C
Stechiometria anodica	1.2	-
Portata di idrogeno	38.54	<i>Nml/min</i>
Stechiometria catodica	2	-
Portata di aria	153.6	<i>Nml/min</i>
Corrente imposta	0.2	<i>A cm<sup>-2</sup></i>

dove le stechiometrie anodiche e catodiche ( $\lambda_A$  e  $\lambda_C$ ) rispettivamente sono definite come:



---

$$\lambda_{A/C} = \frac{nF \cdot \dot{N}_{A/C}}{I} \quad (2.1)$$

Esse esprimono sostanzialmente il rapporto fra la specie chimica alimentata, convertita in corrente con il termine  $nF$ , dove  $n$  è il numero di moli di elettroni necessari alla reazione elettrochimica per mole di reagente convertito e  $I$ , ovvero la corrente di cella, rappresenta il flusso di protoni che attraversano la membrana.

Per caratterizzare il degrado sono state eseguite le seguenti prove di diagnostica: innanzitutto sono state condotte delle prove di spettroscopia di impedenza durante il funzionamento, con cadenza quotidiana. Con cadenza settimanale invece la cella è stata fermata ed è stata eseguita una diagnostica completa delle prestazioni che consiste in una curva di polarizzazione in condizioni di riferimento, una curva di polarizzazione eseguita con  $\lambda_C = 3$ ; 5 misure di spettroscopia di impedenza valutate a diverse correnti imposte, e una prova di voltammetria ciclica al fine di valutare la variazione di area attiva del catalizzatore catodico, e una prova di voltammetria lineare, al fine di valutare la resistenza di corto circuito della membrana e la corrente di crossover; una spettroscopia di impedenza idrogeno - azoto (tali metodi verranno poi descritti nel dettaglio in Sezione 2.6). I parametri sperimentali sono stati monitorati e acquisiti durante tutta la durata della campagna.

### 2.5.2. 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 è 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.

---

## 2.6. Metodi di indagine

### 2.6.1. Curva di polarizzazione

La curva di polarizzazione è una procedura che consiste nel misurare la tensione ai capi della HT-PEMFC per diversi valori di densità di corrente. Durante la seconda campagna sperimentale, ad ogni diagnostica sono state fatte due curve di polarizzazione. La prima, in condizioni di riferimento, è composta di 7 punti, le cui densità di corrente sono: 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1  $A\ cm^{-2}$ . Le misure effettuate a 0.05, 0.2, 0.4, 0.8, 1  $A\ cm^{-2}$  sono complete di una misura di spettroscopia di impedenza (della quale si parlerà nel paragrafo seguente). La seconda curva di polarizzazione invece è stata eseguita variando la stechiometria catodica portandola a un valore di 3. In questa condizione le densità di corrente scelte per l'analisi sono 0.05, 0.2, 0.4, 0.8  $A\ cm^{-2}$ , ed è stata eseguita la spettroscopia di impedenza per densità di corrente di 0.05, 0.2, 0.8  $A\ cm^{-2}$ . La logica di regolazione delle condizioni della cella per variare la corrente imposta prevede di mantenere i flussi di reagenti alimentati costanti e pari a quelli di riferimento quando la densità di corrente è inferiore agli 0.2  $A\ cm^{-2}$ . Al di sopra invece i flussi sono imposti secondo la stechiometria prevista, calcolando le portate come previsto dall'Equazione 2.1. Per ragioni di sicurezza 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.

### 2.6.2. Spettroscopia di impedenza elettrochimica

La spettroscopia di 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 in un vasto range di frequenze. La procedura consiste nell'imporre un piccolo segnale sinusoidale di corrente per un campo di frequenze molto ampio e successivamente misurare la 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:

$$I_{AC} = I \sin(\omega t) \quad (2.2)$$

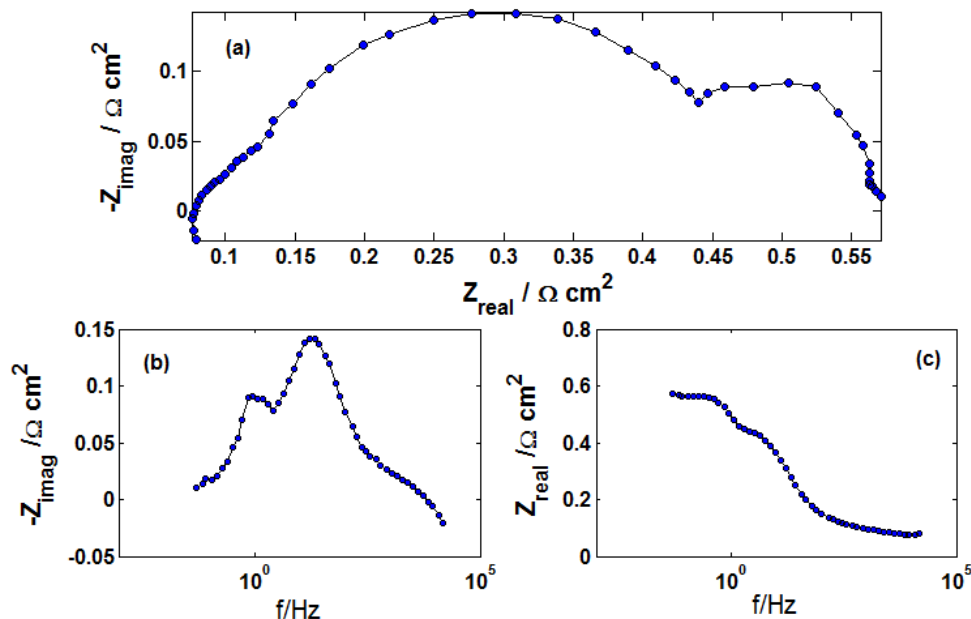
Dove  $\omega$  è la frequenza,  $I$  l'ampiezza del segnale e  $t$  il tempo. Sotto l'ipotesi di linearità e regime periodico stabilizzato, la tensione elettrica misurata è:

$$V_{AC} = V[\sin(\omega t - \theta)] \quad (2.3)$$

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

$$Z(j\omega) = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (2.4)$$

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. 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 di 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. A titolo esemplificativo, in Figura 11 sono riportati i diagrammi di Nyquist e Bode tipici di una EIS.



**Figura 11:** 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. A seguire vengono discussi isolatamente i principali

---

fenomeni osservabili negli spettri di impedenza di HT-PEMFC con le interpretazioni attribuite in letteratura.

### **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 (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 [30]. 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, 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  $45^\circ$ [31]

### **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, molto grande e riconoscibile chiaramente alle alte frequenze, rappresenta, invece, la reazione di riduzione dell'ossigeno [32]. 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 [32]. 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 il fenomeno globalmente limitante coinvolga la diffusione dell'ossigeno verso lo strato catalitico del catodo. Questo fenomeno risulta in generale difficoltoso a causa della bassa concentrazione dell'ossigeno in aria, della presenza dell'acido fosforico e della generazione di acqua sull'elettrodo.

Alcuni autori [33] hanno dimostrato che il semicerchio sia sempre causato da fenomeni di trasporto di massa, ma dovuto non tanto alla resistenza alla diffusione dell'ossigeno attraverso l'azoto e l'acqua, bensì al consumo

---

dell'ossigeno stesso lungo il canale. A basse frequenze, la concentrazione di ossigeno locale subisce oscillazioni dovute alla reazione catodica che avviene nei tratti a monte. Queste oscillazioni (osservabili fra l'altro dalle misure di umidità relativa nel refluo catodico durante la prova di EIS) si ripercuotono sul trasporto di massa locale, a causa della minore o maggiore concentrazione dell'ossigeno. Ciò produce sullo spettro in quel punto un forte aumento del semicerchio a bassa frequenza, sempre maggiore man mano che si procede verso l'uscita del canale, e di conseguenza lo spettro globale (che non è altro che il medio lungo il canale) ne risentirà. Gli stessi autori sono riusciti a misurare queste variazioni sullo spettro locale utilizzando una cella segmentata.

### 2.6.3. Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica, nota con l'acronimo CV (*cyclic voltammetry*), è un efficace metodo d'indagine *in situ* utilizzato per caratterizzare la velocità del meccanismo di reazione 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 [34]. 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<sup>-1</sup>: 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 è stata eseguita l'integrazione dei picchi del diagramma, ipotizzando che il catalizzatore sia coperto da un unico strato di idrogeno (*monolayer*) con una densità di carica pari a 210  $\mu\text{C cm}^{-2}$  [34]. 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  $H_3PO_4^-$  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<sup>®</sup> [35]. Per lo stesso motivo si è scelto di eseguire le prove di CV e LSV solo durante determinate diagnostiche, per timore che questo adsorbimento delle molecole di acido nelle particelle di platino causi distorsioni permanenti nel catalizzatore e quindi influenzi il funzionamento normale della cella.

#### 2.6.4. Voltammetria lineare

Le misure di voltammetria lineare, note con l'acronimo (LSV), sono generalmente utilizzate per indagare 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 -0.010 V a 0.5 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  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . 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* [36]. Quando la tensione è sufficientemente elevata, oltre alla *icrossover*, 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.





---

## Capitolo 3

### **Studio del trasporto di ossigeno all'interno del Gas Diffusion Layer (GDL) e del Gas Diffusion Electrode (GDE)**

In questo capitolo verranno riportati i risultati dell'analisi eseguita sulle prove di diffusività e di permeabilità fatte sui campioni di GDL e GDE forniti.

---

### 3.1. Risultati della campagna sperimentale sul trasporto di massa

I risultati sperimentali ottenuti dai test di diffusione e permeazione devono essere interpretati attraverso un opportuno modello di scambio di massa al fine di ottenere dei valori di coefficienti di diffusione e di permeabilità. L'analisi è stata condotta attraverso dei modelli scritti in ambiente Matlab<sup>TM</sup> che risolvono un opportuno set di equazioni differenziali 1D, i quali verranno descritti nei paragrafi 3.2 e 3.3.

Due diversi modelli sono stati impiegati nell'indagine. Il primo modello risolve le equazioni di conservazione della massa sotto le ipotesi di diffusione di tipo Fick, equimolarità dei flussi scambiati e di assenza di gradienti di pressione a cavallo del campione.

Il secondo modello invece considera una differenza di pressione fra i due lati e una diffusione non equimolare, e utilizza un modello di diffusione che vede l'effetto combinato di diffusione molecolare Stefan-Maxwell e di tipo Knudsen.

### 3.2. Modello con diffusione equimolare di tipo Fick

Come primo tentativo nell'approccio usato per descrivere il trasporto di ossigeno attraverso il campione è stato usato un modello 1D+1D che impone la conservazione della massa e delle singole specie. Le equazioni differenziali per la risoluzione del problema sono le seguenti: per il lato azoto (lato 1) si può scrivere

$$\frac{d\dot{N}_1 \cdot y_{O_2,1}}{d x/L} = N^{1 \rightarrow 2}_{O_2} \cdot A \quad (3.1)$$

$$\frac{d\dot{N}_1 \cdot y_{N_2,1}}{d x/L} = -N^{2 \rightarrow 1}_{N_2} \cdot A \quad (3.2)$$

E, in analogia, per il lato aria (lato 2) :

$$\frac{d\dot{N}_2 \cdot y_{O_2,2}}{d x/L} = N^{1 \rightarrow 2}_{O_2} \cdot A \quad (3.3)$$

$$\frac{d\dot{N}_2 \cdot y_{N_2,2}}{d x/L} = -N^{2 \rightarrow 1}_{N_2} \cdot A \quad (3.4)$$

dove  $A$  è l'area del campione interessata dal trasporto di massa,  $\dot{N}$  il flusso molare totale nel canale,  $y$  la frazione molare della specie e  $N^{1 \rightarrow 2}$  il flusso scambiato attraverso il campione.

Sotto l'ipotesi di equimolarità si può affermare che  $N^{2 \rightarrow 1}_{N_2} = -N^{2 \rightarrow 1}_{O_2}$ . Il flusso di ossigeno scambiato sotto l'ipotesi che segua la legge di Fick, può essere calcolato considerando la serie di resistenze convettive all'interfaccia fra canale e campione, e di una resistenza diffusiva all'interno del campione stesso, dalla quale è possibile ricavare il dato di diffusività.

$$N^{2 \rightarrow 1}_{O_2} = \frac{p/RT (y_{O_2,2} - y_{O_2,1})}{1/h_1 + \delta/\mathfrak{D}^{eff} + 1/h_2} \quad (3.5)$$

I coefficienti di trasporto di massa convettivi  $h_1$  e  $h_2$ , rispettivamente quello interno e quello esterno, sono calcolati attraverso correlazioni, mentre  $\delta$  è lo spessore delle guarnizioni che comprimono il campione.

Il modello restituisce un valore del coefficiente di diffusività  $\mathfrak{D}^{eff}$  il quale è però da considerarsi come somma di tutti i fenomeni di trasporto che avvengono, in quanto è stata fatta l'ipotesi iniziale di diffusione di tipo Fick.

### 3.2.1. Calcolo dei coefficienti di scambio di massa convettivi

Il metodo per stimare i coefficienti di trasporto convettivi è presentato in letteratura da Bresciani et al. [37] si basa sulle seguenti considerazioni:

- Si può approssimare il dominio come un tubo a sezione quadrata con un'unica superficie di scambio di massa, con funzionamento a flusso imposto.
- Si può ritenere valida l'analogia di Lewis che permette di utilizzare le correlazioni valide per lo strato limite termico.
- Si ipotizza che ad ogni curva della canalina ci sia un rimescolamento completo e di conseguenza la formazione di una nuova regione di sviluppo termofluidodinamico nella zona di nostro interesse.

Siccome in letteratura non sono presenti correlazioni per regime non sviluppato nel dominio considerato, è stato applicato il metodo seguente per stimare i coefficienti  $h$ :

- 1) Il regime di flusso e le proprietà termodinamiche sono state stimate come da in accordo con [38], e sono stati valutati i gruppi adimensionali.
- 2) Sono stati calcolati i coefficienti di scambio termico convettivo medi sulla superficie interessata con correlazioni presenti in letteratura ([39] e [40]), per profili sia completamente sviluppati che non sviluppati, con flusso imposto, in

tubo a sezione quadrata e con tutte e quattro le superfici che scambiano calore. Tali coefficienti per l'analogia di Lewis sono validi anche per lo scambio di massa, e verranno chiamati  $h_{4s}$  e  $h_{4ns}$ .

3) il valore del coefficiente di scambio termico convettivo medio per un regime di moto non sviluppato e a flusso imposto, in tubo a sezione quadrata con una sola faccia interessata dallo scambio è stato calcolato con la correlazione proposta da Shah ([41]) e verrà chiamata  $h_{1s}$

4) Infine il valore del coefficiente di scambio medio per il regime studiato, ovvero profilo non sviluppato a flusso imposto, per tubo a sezione quadrata con una sola superficie di scambio è stato calcolato come

$$h_{1ns} = h_{1s} \frac{h_{4ns}}{h_{4s}} \quad (3.6)$$

tale relazione è stata utilizzata sia per lo scambio sul lato aria sia per quello sul lato azoto.

### 3.3. Modello di diffusione attraverso il mezzo poroso

Siccome il modello di diffusione alla Fick non è esaustivo per descrivere il fenomeno, successivamente è stato applicato un secondo modello ai dati sperimentali, il quale considera il contributo combinato della diffusione molecolare Stefan-Maxwell e della diffusione di tipo Knudsen.

In accordo con il modello presentato in letteratura da Pisani [42], in presenza sia di diffusione molecolare che Knudsen, l'equazione fenomenologica per esprimere il flusso molare è la seguente :

$$\frac{p}{RT} \frac{dy_i}{dz} + \frac{y_i}{RT} \left( 1 + \frac{B_o p}{\mu \mathfrak{D}_i^{Kn}} \right) \frac{dp}{dz} = - \sum_{i \neq j} \frac{y_i N_j - y_j N_i}{\mathfrak{D}_{ij}} - \frac{N_i}{\mathfrak{D}_i^{Kn}} \quad (3.7)$$

dove  $B_o$  è il coefficiente di permeabilità secondo Darcy,  $D_i^{Kn}$  è il coefficiente di diffusione Knudsen della specie  $i$  e  $D_{ij}$  è il coefficiente di diffusività binaria delle specie  $i$  e  $j$ .

Il coefficiente  $D_i^{Kn}$  è stimabile come funzione del raggio medio dei pori del campione secondo l'equazione [51]:

$$\mathfrak{D}_i^{Kn} = \frac{2}{3} r_{Kn} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M M_i}} \cdot \frac{\epsilon}{\tau} \quad (3.8)$$

dove  $r_{Kn}$  è il raggio medio dei pori, mentre  $\frac{\epsilon}{\tau}$  è il rapporto porosità-tortuosità, che corregge il coefficiente di diffusività tenendo conto della porosità del mezzo. Il coefficiente di permeabilità secondo Darcy è calcolato in accordo con Jackson [16] :

$$B_o = \frac{r_{Kn}^2}{8} \cdot \frac{\epsilon}{\tau} \quad (3.9)$$

I coefficienti  $\mathfrak{D}_{ij}$  sono stati calcolati in accordo con Fuller [43]: dapprima è stata calcolata la diffusività binaria ( $\widetilde{\mathfrak{D}}_{ij}$ ) come segue:

$$\widetilde{\mathfrak{D}}_{ij} = \frac{0.0143T^{1.75}}{pM_{ij} \left[ (\Sigma_v)_i^{1/3} + (\Sigma_v)_j^{1/3} \right]} \quad (3.10)$$

Dove  $M_{ij}$  è il peso molecolare medio tra la specie i e la specie j.  $\Sigma_v$  è il volume diffusivo per ogni componente, ed è ottenuto sommando i volumi di diffusione atomici.

La diffusività binaria  $\widetilde{\mathfrak{D}}_{ij}$  è stata poi corretta con il coefficiente del mezzo poroso:

$$\mathfrak{D}_{ij} = \widetilde{\mathfrak{D}}_{ij} \frac{\epsilon}{\tau} \quad (3.11)$$

Sommando l'Equazione 3.7 per tutte le specie, si ottiene l'equazione seguente, che dimostra il fatto che se la diffusione di tipo Knudsen è dominante, il gradiente di pressione in generale non è nullo anche se la diffusione risulta essere globalmente equimolare.

$$\frac{dp}{dz} = - \frac{RT}{1 + \frac{B_o p}{\mu \mathfrak{D}_{AVG}^{Kn}}} \cdot \sum_i \frac{N_i}{\mathfrak{D}_i^{Kn}} \quad (3.12)$$

La diffusività Knudsen media è definita come segue:

$$\frac{1}{\mathfrak{D}_{AVG}^{Kn}} = \sum_i \frac{y_i}{\mathfrak{D}_i^{Kn}} \quad (3.13)$$

Il sistema di equazioni, insieme alle equazioni di conservazione delle specie, come presentate nel modello nella Sezione 3.1, è integrato e risolto lungo la coordinata normale al campione, con le seguenti condizioni al contorno.

$$\begin{cases} y_{O_2}(z = 0) = y_{O_2,1} \\ p(z = 0) = p_1 \\ y_{O_2}(z = \delta) = y_{O_2,2} \\ p(z = \delta) = p_2 \end{cases} \quad (3.14)$$

Tali condizioni al contorno variano a seconda della prova sperimentale da riprodurre: nel caso di prova di permeazione (descritta nel Par. 2.2.2) si avrà un gradiente di pressione a cavallo del campione ( $p_1 \neq p_2$ ) ma non di concentrazione ( $y_{O_2,1} = y_{O_2,2}$ ); mentre nella prova di validazione (Par. 2.2.3) si avrà contemporaneamente un gradiente di pressione e di concentrazione ( $p_1 \neq p_2$  e  $y_{O_2,1} \neq y_{O_2,2}$ ).

### 3.4. Separazione del contributo della diffusione molecolare da quello della diffusione di tipo Knudsen

Per poter applicare i modelli descritti nelle sezioni 3.2 e 3.3 alle prove sperimentali è necessario conoscere i valori di  $r_{Kn}$  e  $\frac{\epsilon}{\tau}$ . Si è ricorsi a una procedura iterativa originale di questo lavoro e descritta di seguito. Innanzitutto la trattazione si basa sulle seguenti ipotesi preliminari:

1. L'effetto della diffusione Knudsen nel GDL è trascurabile rispetto alla diffusione molecolare, a causa di un raggio dei pori molto ampio, almeno un ordine di grandezza maggiore rispetto a quello del MPL. Ciò è stato verificato a posteriori applicando ai dati sperimentali della medesima prova di permeazione due modelli di diffusione analoghi a quello presentato in Sez. 3.3, di cui uno considera nel GDL una diffusione di tipo molecolare senza l'effetto del raggio dei pori. Si è visto che tale modello approssima il modello completo con un errore inferiore all'1%.
2. Il valore di  $\frac{\delta_{GDL}}{D_{O_2,N_2}} \cdot \frac{\tau}{\epsilon_{GDL}}$  si mantiene costante al variare dello spessore, ipotesi giustificata dal fatto che i rapporti di compressione dei campioni sono in generale piuttosto contenuti e simili.
3. Si ipotizza che lo spessore del MPL e dell'elettrodo rimangano costanti una volta compressa la membrana fra le guarnizioni, ipotesi parzialmente giustificata dal fatto che possiedono una comprimibilità molto minore del GDL. Tutta la compressione è dunque imputata al GDL.

Grazie a questa ipotesi è possibile stimare, conoscendo  $\mathcal{D}_{eff}$  misurata dalle prove di diffusività e conoscendo  $\mathcal{D}_{O_2,N_2}$  da correlazione, il valore di  $\frac{\tau}{\epsilon}|_{GDL}$  dall'equazione seguente:

$$\frac{\delta_{GDL}}{\mathcal{D}_{eff,GDL}} = \frac{\delta_{GDL}}{\mathcal{D}_{O_2,N_2}} \cdot \frac{\tau}{\epsilon}|_{GDL} \quad (3.15)$$

Nel campione provvisto di MPL invece, in accordo con Pisani, non è possibile trascurare la diffusione Knudsen, e di conseguenza l'equazione precedente vede aggiungersi un termine:

$$\frac{\delta_{GDL+MPL}}{\mathcal{D}_{eff,GDL+MPL}} = \frac{\delta_{GDL}}{\mathcal{D}_{O_2,N_2}} \cdot \frac{\tau}{\epsilon}|_{GDL} + \left( \frac{\delta_{MPL}}{\mathcal{D}_{O_2,N_2}} + \frac{\delta_{MPL}}{\mathcal{D}_{O_2}^{Kn}} \right) \cdot \frac{\tau}{\epsilon}|_{MPL} \quad (3.16)$$

In questo caso sia  $r_{Kn,MPL}$  sia il valore di  $\frac{\tau}{\epsilon}|_{MPL}$  sono incogniti, quindi è necessario procedere iterativamente: dopo aver ipotizzato due valori di primo tentativo sono stati applicati al modello descritto nel paragrafo precedente in modo da riprodurre la prova di permeabilità. Per fare sì che il modello riproduca i dati sperimentali è stato variato solo il valore di  $r_{Kn,MPL}$ . Tale valore è poi inserito nell'Equazione 3.8 per trovare il valore di  $\mathcal{D}_{O_2}^{Kn}$ , il quale è stato poi inserito nell'Equazione 3.17 che è stata risolta nell'incognita  $\frac{\tau}{\epsilon}|_{MPL}$ . Il nuovo valore è quindi aggiornato e la procedura iterata fino a convergenza. Come per MPL si può fare lo stesso ragionamento anche per l'elettrodo, arrivando alla seguente equazione:

$$\begin{aligned} \frac{\delta_{GDL+MPL+ELE}}{\mathcal{D}_{eff,GDL+MPL+ELE}} &= \frac{\delta_{GDL}}{\mathcal{D}_{O_2,N_2}} \cdot \frac{\tau}{\epsilon}|_{GDL} + \\ &+ \left( \frac{\delta_{MPL}}{\mathcal{D}_{O_2,N_2}} + \frac{\delta_{MPL}}{\mathcal{D}_{O_2}^{Kn}} \right) \cdot \frac{\tau}{\epsilon}|_{MPL} + \left( \frac{\delta_{ELE}}{\mathcal{D}_{O_2,N_2}} + \frac{\delta_{ELE}}{\mathcal{D}_{O_2}^{Kn}} \right) \cdot \frac{\tau}{\epsilon}|_{ELE} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Anche in questo caso è stata fatta l'ipotesi che i valori di  $r_{Kn}$  e  $\frac{\tau}{\epsilon}$  rimangano costanti per GDL e MPL, e la stessa procedura iterativa sopra descritta è stata applicata per caratterizzare anche l'elettrodo.

In questo modo è stato possibile stimare i contributi dei diversi meccanismi di diffusione ed il loro peso relativo, così come i contributi di GDL, MPL e elettrodo, nonché, attraverso l'Equazione 3.9, ottenere i loro coefficienti di permeabilità.

### 3.5. Risultati sperimentali

In Tabella 6 sono riportati i valori della diffusività di Fick equivalente  $\mathcal{D}^{\text{eff}}$  ricavati utilizzando il modello descritto al Par. 3.2 servendosi dei dati della prova sperimentale sotto differenze di pressione nulle (Par. 2.2.1). Comparando i valori trovati per i campioni GDL , GDL + MPL e GDL + MPL + elettrodo (quali condividono lo stesso GDL e lo stesso MPL una volta chiarito ciò, per semplicità d'ora innanzi si utilizzerà la dicitura GDE riferendosi al campione GDL + MPL + elettrodo).

Si nota una considerevole riduzione della diffusività e della permeabilità, dovuta alla presenza di ulteriori strati di materiale poroso con pori di diametro sempre minore. Lo stesso fenomeno è osservato confrontando i campioni GDL 2 e GDL 2 + MPL (i quali condividono lo stesso GDL).

**Tabella 6:** risultati delle prove di diffusione

Sample Name	$\mathcal{D}^{\text{eff}}$ $cm^2 s^{-1}$	$\delta_{\text{TOT, COMPR}}$ $\mu m$	$\delta_{\text{TOT}}$ $\mu m$	Compr.	MPL
GDL	0.131 ± 0.084	177	200	89%	✗
GDL + MPL	0.098 ± 0.007	202	240	84%	✓
GDE	0.081 ± 0.003	228	-	-	✓
GDL 3	0.065 ± 0.005	228	265	86%	✓
GDL 2	0.151 ± 0.011	177	200	89%	✗
GDL 2 + MPL	0.083 ± 0.005	202	240	84%	✓

Il coefficiente di diffusione minore fra i campioni esaminati è risultato essere GDL 3, e ciò è attribuito al fatto che oltre a possedere un MPL esso ha subito anche un particolare trattamento che lo rende idrofobico. Questo trattamento consiste nell'aggiunta di PTFE al GDL, e questo provoca una riduzione della porosità, e ciò spiega la minore diffusività, in accordo con la letteratura [44].

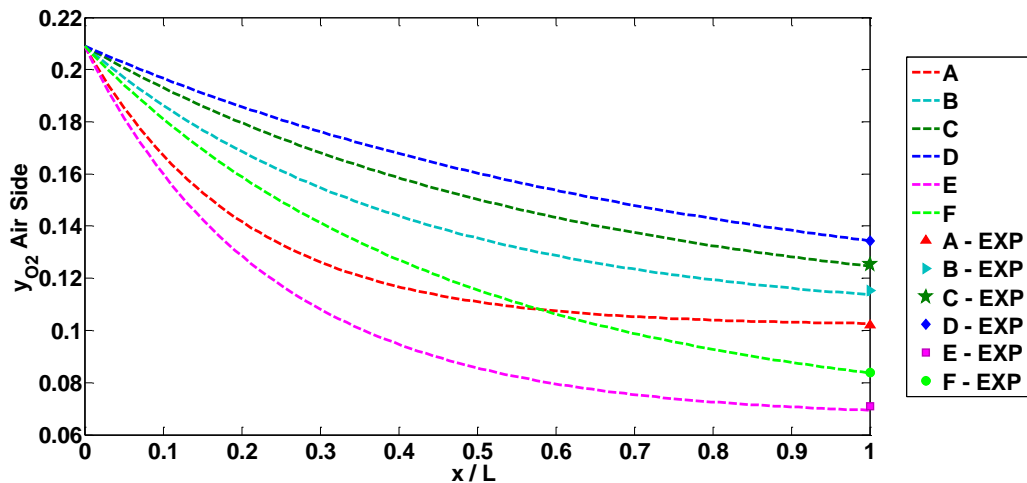
### 3.6. Interpretazione dei dati sperimentali

#### 3.6.1. Validazione del modello

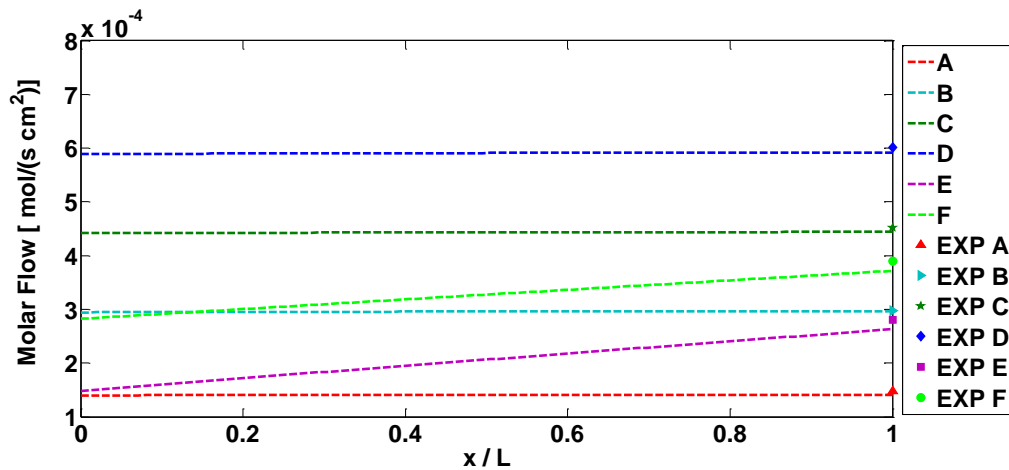
La validazione del modello presentato in Sezione 3.3 è stata portata avanti sui campioni GDL 2 e GDL 2 + MPL. Dopo avere applicato la procedura riportata in Sezione 3.4 per separare i contributi alla diffusione, i valori di  $r_{Kn}$  e  $\frac{\epsilon}{\tau}$  sono



stati ricavati. A questo punto si sono eseguite delle prove sperimentali di diffusione e permeazione combinate, dove ai lati del campione è stato applicato sia un gradiente di concentrazione sia un gradiente di pressione, come descritto nel Capitolo 2. I profili di concentrazione e i flussi molari sono riportati in Figura 12 e Figura 13:



**Figura 12:** concentrazioni di ossigeno lungo il canale per GDL 2 + MPL sul lato aria (2). I valori sperimentali sono riportati a  $x/L = 1$ . Condizioni operative per test di diffusione: N<sub>2</sub> flow in: 0.2 Nl min<sup>-1</sup> (A); 0.4 Nl min<sup>-1</sup> (B); 0.6 Nl min<sup>-1</sup> (C); 0.8 Nl min<sup>-1</sup> (D). Condizioni operative per test di validazione del modello: N<sub>2</sub> flow in: 0.4 Nl min<sup>-1</sup>,  $\Delta p = 5$  mbar (E); 0.8 Nl min<sup>-1</sup>,  $\Delta p = 7$  mbar (F).

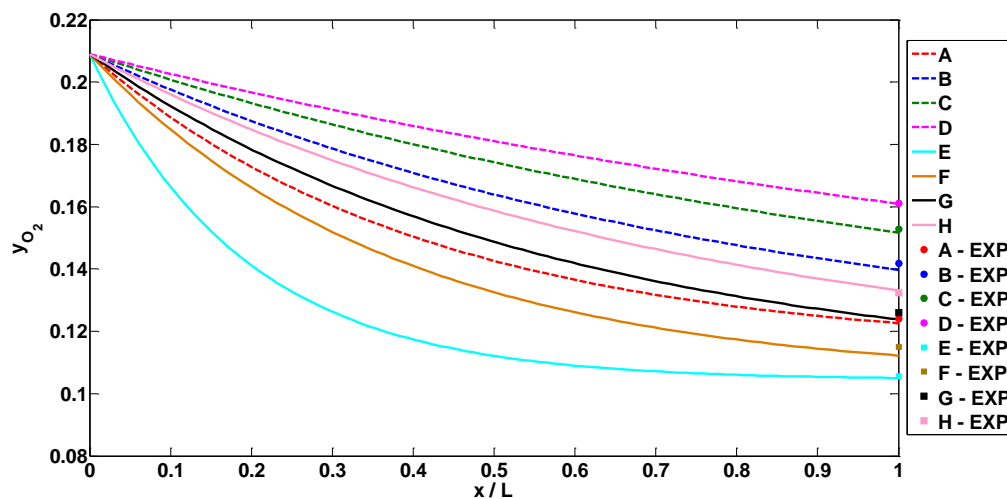


**Figura 13:** flussi molari attraverso GDL 2 + MPL. I valori sperimentali sono riportati a  $x/L = 1$ . Condizioni operative per test di diffusione: N<sub>2</sub> flow in: 0.2 Nl min<sup>-1</sup> (A); 0.4 Nl min<sup>-1</sup> (B); 0.6 Nl min<sup>-1</sup> (C); 0.8 Nl min<sup>-1</sup> (D). Condizioni operative per test di validazione del modello: N<sub>2</sub> flow in: 0.4 Nl min<sup>-1</sup>,  $\Delta p = 5$  mbar (E); 0.8 Nl min<sup>-1</sup>,  $\Delta p = 7$  mbar (F).

Dai grafici è possibile vedere come il modello riproduca bene le concentrazioni di ossigeno in uscita, nonché i flussi molari attraverso il campione, per cui ai fini dell'analisi riesce a descrivere in maniera piuttosto soddisfacente sia la diffusione equimolare che non equimolare, in particolare il contributo della diffusione di tipo Knudsen.

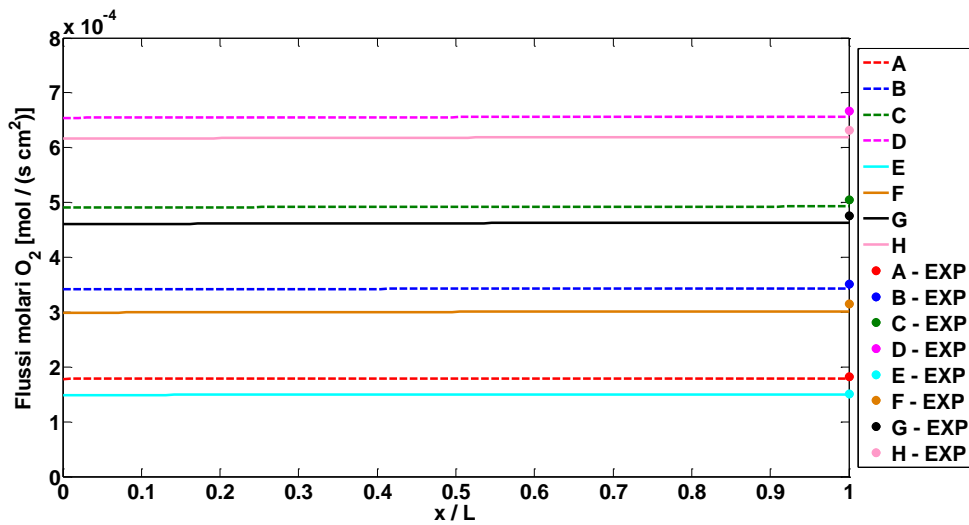
### 3.6.2. Risultati dei modelli

Una volta validato il modello sulle prove dei campioni GDL2 + MPL, esso è stato infine applicato ai dati sperimentali ottenuti dalle prove su GDL + MPL e GDE, e i risultati sono riportati di seguito: in Figura 14 è riportato il grafico che riporta l'andamento della concentrazione di ossigeno per i test di diffusione su GDL, confrontando i valori di concentrazione in uscita misurati dal gas cromatografo con quelli calcolati con il modello.



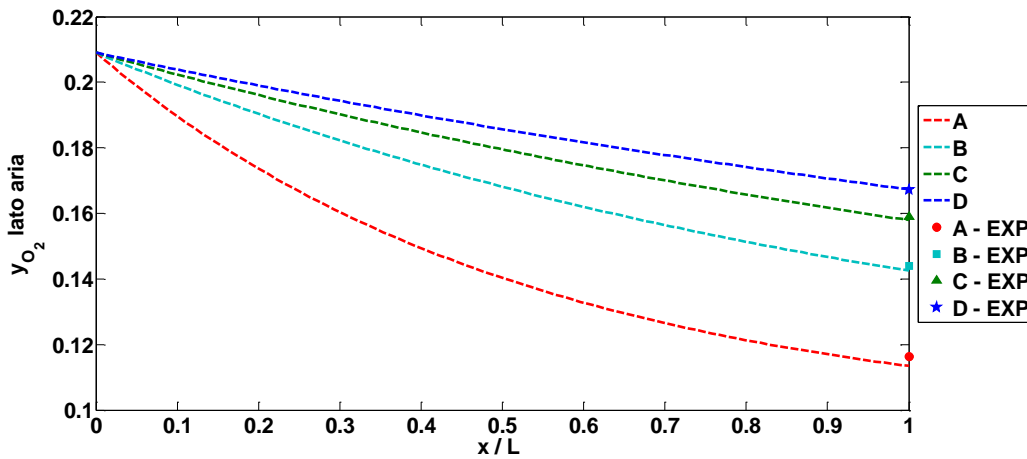
**Figura 14:** concentrazione di ossigeno lungo il canale per il campione GDL + MPL sul lato aria (2). I valori sperimentali sono riportati sul grafico in corrispondenza di  $x/L = 1$ . Condizioni operative per i test di diffusività: in linea tratteggiata sono riportate le prove eseguite con il campione di area pari a  $2.364 \text{ cm}^2$ ;  $\text{N}_2$  flow in:  $0.2 \text{ Nl min}^{-1}$  (A);  $0.4 \text{ Nl min}^{-1}$  (B);  $\text{Nl min}^{-1}$  (C);  $0.8 \text{ Nl min}^{-1}$  (D). In linea continua sono invece riportate quelle con area  $4.728 \text{ cm}^2$ ;  $\text{N}_2$  flow in:  $0.2 \text{ Nl min}^{-1}$  (E);  $0.4 \text{ Nl min}^{-1}$  (F);  $0.6 \text{ Nl min}^{-1}$  (G);  $0.8 \text{ Nl min}^{-1}$  (H).

Confrontando fra loro le curve a pari flusso di azoto si può notare che la concentrazione di ossigeno decresce in maniera maggiore per il campione con area pari  $4.728 \text{ cm}^2$ , in quanto grazie alla maggiore superficie l'ossigeno che passa dal lato aria al lato azoto è globalmente maggiore, anche se il flusso molare, come si può vedere dalla Figura 15 è minore rispetto alle prove sul campione con area pari alla metà.

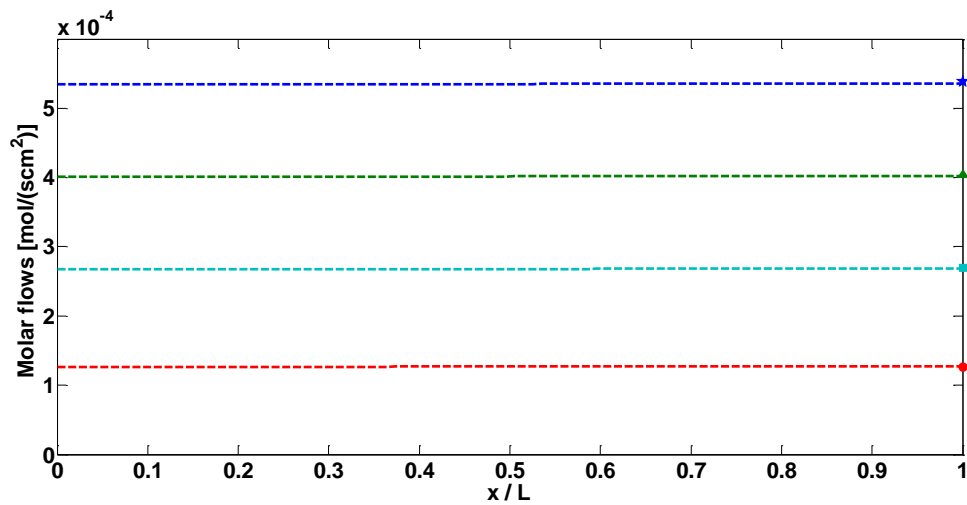


**Figura 15:** flussi molari di ossigeno attraverso GDL + MPL. I valori sperimentali sono riportati sul grafico in corrispondenza di  $x / L = 1$ . Condizioni operative per i test di diffusività: in linea tratteggiata sono riportate le prove eseguite con il campione di area pari a  $2.364 \text{ cm}^2$ ;  $\text{N}_2$  flow in:  $0.2 \text{ Nl min}^{-1}$  (A);  $0.4 \text{ Nl min}^{-1}$  (B);  $1 \text{ Nl min}^{-1}$  (C);  $0.8 \text{ Nl min}^{-1}$  (D). In linea continua sono invece riportate quelle con area  $4.728 \text{ cm}^2$ ;  $\text{N}_2$  flow in:  $0.2 \text{ Nl min}^{-1}$  (E);  $0.4 \text{ Nl min}^{-1}$  (F);  $0.6 \text{ Nl min}^{-1}$  (G);  $0.8 \text{ Nl min}^{-1}$  (H).

Di seguito sono invece riportati i profili di concentrazione e i flussi molari attraverso il campione GDE durante le prove di diffusione. Non è possibile fare confronti diretti con la prova di diffusione eseguita sul campione GDL + MPL perchè i flussi di aria introdotti sono sensibilmente diversi.



**Figura 16:** Concentrazione di ossigeno lungo il canale per il campione di GDE sul lato aria (2). I valori sperimentali sono riportati sul grafico in corrispondenza di  $x / L = 1$ . Condizioni operative per i test di diffusività:  $\text{N}_2$  flow in:  $0.2 \text{ Nl min}^{-1}$  (A);  $0.4 \text{ Nl min}^{-1}$  (B);  $0.6 \text{ Nl min}^{-1}$  (C);  $0.8 \text{ Nl min}^{-1}$  (D)



**Figura 17:** flussi molari di ossigeno attraverso GDE. I valori sperimentali sono riportati sul grafico in corrispondenza di  $x / L = 1$ . Condizioni operative per i test di diffusività: N<sub>2</sub> flow in: 0.2 Nl min<sup>-1</sup> (A); 0.4 Nl min<sup>-1</sup> (B); 0.6 Nl min<sup>-1</sup> (C); 0.8 Nl min<sup>-1</sup> (D)

Di seguito, in Tabella 7 e 8 sono riportati i risultati del procedimento descritto in Sezione 3.4. Nella prima è possibile vedere i contributi dei diversi strati alla resistenza al trasporto di massa. I loro spessori sono stati stimati dal costruttore servendosi delle scansioni al SEM e si attestano attorno ai 40  $\mu\text{m}$  per il MPL e attorno ai 15  $\mu\text{m}$  per l'elettrodo. Lo spessore del GDL è ricavato ogni volta per differenza, conoscendo la lunghezza complessiva del campione mentre gli altri due rimarranno costanti.

**Tabella 7:** contributo al trasporto di massa di GDL, MPL e elettrodo

Sample Name	$\mathcal{D}^{\text{eff}}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\mathcal{D}^{\text{GDL}}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\mathcal{D}^{\text{MPL}}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\mathcal{D}^{\text{ELE}}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\delta_{\text{GDL}}$ $\mu\text{m}$	$\delta_{\text{MPL}}$ $\mu\text{m}$	$\delta_{\text{ELE}}$ $\mu\text{m}$
GDL + MPL	0.098	0.131	0.048	-	162	40	-
GDE	0.081	0.131	0.048	0.022	173	40	15
GDL	0.131	0.131	-	-	177	-	-
GDL 3	0.065	-	-	-	-	-	-
GDL 2	0.151	0.151	-	-	177	-	-
GDL 2 + MPL	0.083	0.151	0.030	-	162	40	-

Si nota come l'aggiunta di MPL e elettrodo aumenti la resistenza al trasporto di massa in modo considerevole rispetto a GDL, come è evidente dal confronto fra le diffusività equivalenti che risultano essere circa un ordine di grandezza minori. Si può dunque ritenere che la minore diffusività del campione è imputata all'aggiunta di strati con minore porosità.

In Tabella 8 invece sono riportati i valori di  $r_{Kn}$  e  $\frac{\epsilon}{\tau}$  dei campioni:

**Tabella 8:** valori di  $r_{Kn}$  e  $\epsilon/\tau$  dei campioni studiati

Sample Name	$\epsilon/\tau_{GDL}$	$\epsilon/\tau_{MPL}$	$\epsilon/\tau_{ELE}$	$r_{MPL}^{Kn}$ $\mu m$	$r_{ELE}^{Kn}$ $\mu m$
HT2315 C2	0.331	0.178	-	0.233	-
HG2315 C2+el.	0.331	0.178	0.125	0.233	0.0967
HT2315 I1	0.331	-	-	-	-
HT2315 I2C3	-	-	-	-	-
HT2315 T10A	0.381	-	-	-	-
HT2315 I3C1	0.381	0.106	-	0.265	-

In tabella non è riportato il raggio dei pori del GDL da solo, perchè come già spiegato in Sezione 3.3 il suo contributo alla diffusione, soprattutto nella componente Knudsen, risulta trascurabile. Coerentemente con l'Equazione 3.9, avendo stimato una permeabilità per il GDL di due ordini di grandezza superiore rispetto a quella del MPL, il raggio dei pori è stimato essere di almeno un ordine di grandezza maggiore.

Proseguendo l'analisi, si può vedere che invece MPL e elettrodo possiedono un raggio dei pori molto minore, stimato attorno ai 230 nm per MPL e a circa 100 nm per l'elettrodo. Questo spiega come la loro diffusività di Fick equivalente sia minore rispetto al GDL. Tali considerazioni possono essere ripetute sul confronto fra i possessori di GDL 2.

Non è stato possibile dire nulla riguardo a GDL 3 perchè non era disponibile un campione del suo GDL isolato.

In Tabella 9 infine è possibile vedere il peso relativo dei meccanismi di diffusione Stefan-Maxwell e Knudsen alla resistenza al trasporto di massa, calcolati come frazione sul totale dello strato a partire dalle equazioni 3.15 e 3.16.

**Tabella 9:** peso relativo dei diversi contributi della diffusione

Sample Name	MPL		ELETTRODO	
	Knudsen	Stefan-Maxwell	Knudsen	Stefan-Maxwell
GDL + MPL	32%	68%	-	-
GDE	32%	68%	53%	47%
GDL	-	-	-	-
GDL 3	-	-	-	-
GDL 2	-	-	-	-
GDL 2 + MPL	30%	70%	-	-

Si può notare che nel MPL il contributo Knudsen è al 30%, mentre sale al 50% nell'elettrodo, coerentemente con un minore raggio dei pori. In entrambi i casi però, non è possibile trascurare a priori nessuno dei due contributi.

In Tabella 10 sono riportati i valori del coefficiente di permeabilità  $B_0$  calcolati come riportato in Sezione 3.4.

Facendo il confronto fra GDL + MPL e GDE risulta che la permeabilità dell'elettrodo è circa un ordine di grandezza minore di quella del MPL e ciò suggerisce che nell'elettrodo ci sia un minore raggio medio dei pori. Per questo si è stimato che la permeabilità del mezzo sia di almeno due ordini di grandezza più grande rispetto al MPL. Per questa ragione quando si considera la permeazione attraverso più strati il contributo del GDL viene trascurato.

**Tabella 10:** risultati delle prove di permeazione

Sample Name	$B_{0\text{ MPL}}$ $cm^2$	$B_{0\text{ ELE}}$ $cm^2$
GDL 1	-	-
GDL 1 + MPL	$1.2 \cdot 10^{-11}$	-
GDE	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$1.5 \cdot 10^{-12}$
GDL 3	$1.0 \cdot 10^{-11}$	-
GDL 2	-	-
GDL 2 + MPL	$9.3 \cdot 10^{-12}$	-

### 3.7. Incertezza di misura

Per stimare l'incertezza dei parametri di diffusività permeabilità e i parametri  $r_{Kn}$  e  $\frac{\epsilon}{\tau}$ , ricavati dai modelli presentati nei paragrafi 3.3 e 3.4 si è proceduto a eseguire un'analisi di sensitività durante la quale tali modelli sono stati risolti più volte inserendo in ognuna una variazione in un singolo dato, pari al valore dell'incertezza strumentale o di quella calcolata, acquisendo di conseguenza il nuovo valore del parametro. Dopo avere ripetuto la procedura per tutti i dati sperimentali significativi, attraverso la formula dell'incertezza combinata (cfr. Appendice A3) è stato possibile avere una stima dell'errore.

Per i parametri provenienti direttamente da prove sperimentali, quali i coefficienti di diffusività  $\mathcal{D}^{eff}$ , l'incertezza risulta piuttosto contenuta, attorno a un valore del 6% circa (i valori sono riportati nella rispettiva tabella)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Diverso è il discorso per  $r_{Kn}$  e  $\frac{\epsilon}{\tau}$ , (e di conseguenza anche  $B_0$ ) i quali provengono da un procedimento iterativo, per tali valori l'incertezza è stimata essere attorno al 60% per MPL e al 270% per elettrodo.

### 3.8. Simulazione del funzionamento di una HT-PEMFC

Al fine di poter applicare il modello descritto nel Paragrafo 3.3 al reale funzionamento della HT-PEMFC, esso è stato utilizzato in maniera preliminare per descrivere il profilo di pressione che si crea attraverso il GDE. È stato ipotizzato che la presenza dell'acido fosforico nell'elettrodo non cambi la diffusività dei mezzi porosi, e inoltre che i flussi di ossigeno e di acqua siano costanti attraverso tutto il dominio, cosa non vera in quanto essi vengono rispettivamente consumati e generati all'interno dell'elettrodo, ma in questo modo si ha una sovrastima del fenomeno e quindi un *worst case scenario* delle reali condizioni operative.

Si è osservato, come è possibile vedere dal grafico in Figura 18 che il salto di pressione complessivo a cavallo del GDE risulta essere attorno ai 3 mbar. Per questa ragione la pressione può essere ritenuta costante.

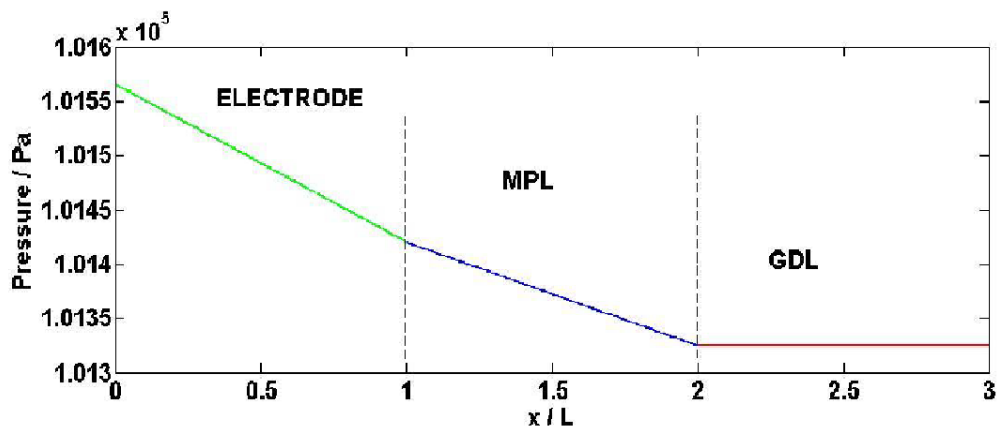


Figura 18: andamento della pressione nei vari strati del GDE di una HT-PEMFC, condizioni operative: corrente di cella  $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$ , flusso di ossigeno =  $i/4F$ , flusso di acqua =  $i/2F$ , flusso di azoto = 0

La precedente considerazione permette di fare una semplificazione all'equazione del trasporto 3.7 e trascurare il termine permeativo. Nel modello della cella HT-PEMFC si avrà quindi un trasporto prevalentemente diffusivo.





---

# Capitolo 4

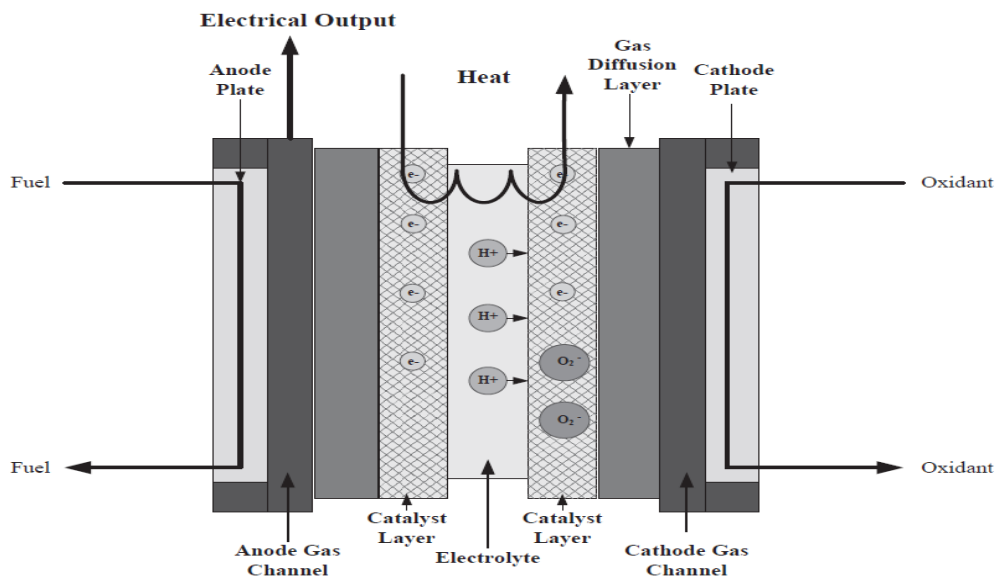
## **Presentazione di un modello che riproduca il funzionamento di una HT-PEMFC**

In questo capitolo è descritto il modello di calcolo utilizzato per interpretare il funzionamento della HT-PEMFC oggetto della seconda indagine sperimentale, e ne sono riportati i risultati ottenuti.

## 4.1. Introduzione

In questo capitolo si riportano i dettagli riguardanti lo studio modellistico sulle prestazioni di HT-PEMFC. Lo scopo è interpretare i dati di prestazione ottenuti durante la seconda campagna sperimentale. Lo strumento di analisi è un modello quasi 2D sviluppato a partire da una versione preliminare sviluppata in un lavoro precedente [45] a questo. Durante questo lavoro il modello è stato completato attraverso una più dettagliata descrizione dei fenomeni di trasporto di massa, supportata dalla prima analisi sperimentale, e a un modello più evoluto per descrivere e il trasporto di massa sul catalizzatore dell'elettrodo catodico.

Come riportato in Figura 19, la HT-PEMFC è stata suddivisa in nove sottodomini: i due canali (ipotizzando che siano ricavati direttamente nei piatti bipolari), i GDL (i quali comprendono due sottodomini, costituiti da GDL e MPL), gli elettrodi anodico e catodico e la membrana polimerica. In questo capitolo verranno riportate e discusse le ipotesi alla base del modello e le principali equazioni utilizzate per ogni regione del dominio. Il valore dei parametri utilizzati verranno riportati a fine capitolo, e validati sui dati sperimentali della HT-PEM oggetto della seconda indagine sperimentale. Il sistema è stato implementato in modo adimensionale per motivi di stabilità numerica.

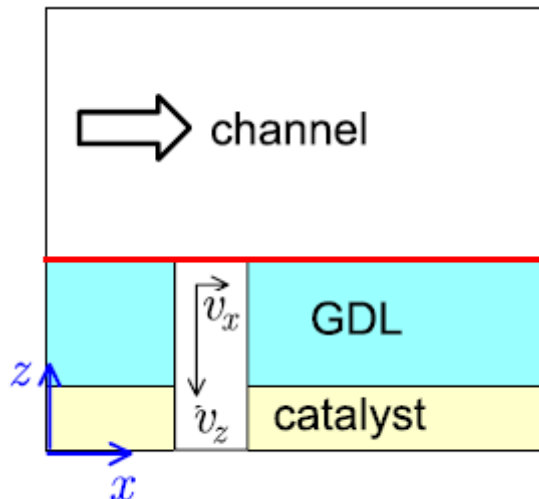


**Figura 19:** sottodomini in cui è suddivisa la cella ai fini del modello

---

## 4.2. Approssimazione Quasi 2D

Da una analisi del dominio è possibile individuare due diversi sottodomini nei quali è valida una approssimazione monodimensionale. Il primo sottodominio è il canale, in cui il flusso di reagenti si muove parallelamente alla membrana, direzione nella quale è giustificata l'approssimazione di flusso monodimensionale. Il secondo sottodominio è composto da GDL, MPL, elettrodo e membrana è stato semplificato in modo da poterlo considerare monodimensionale nella direzione del flusso di ortogonale alla membrana. Questa approssimazione quasi-2D risulta in accordo con quanto affermato in letteratura [46]. Tale approssimazione si basa sul fatto che nel mezzo poroso il gradiente delle proprietà nella direzione ortogonale alla membrana è molto superiore che non a quello nella direzione del canale.



**Figura 20:** approssimazione quasi-2D fra canale e GDL.

È quindi giustificato trascurare la componente del trasporto lungo la direzione  $x$  nel dominio GDL - MPL - elettrodo, riconducendo il problema del trasporto a un problema monodimensionale lungo la direzione  $z$ .

Viceversa nel canale la situazione risulta essere quella opposta: la direzione dominante del trasporto convettivo delle specie è quella lungo l'asse  $x$ . È quindi giustificato trascurare la componente del trasporto lungo l'asse  $z$  e quindi ricondursi a un problema monodimensionale lungo l'asse  $x$ .

Questa semplificazione permette di trasformare un problema completamente 2D nel piano  $x$ - $z$  in due problemi 1D: uno per il canale e uno per la MEA. I due problemi sono accoppiati dal trasporto di massa attraverso l'interfaccia canale/GDL. La soluzione del problema del canale restituisce la concentrazione lungo il canale stesso. Queste concentrazioni sono utilizzate per risolvere il problema alla membrana, che restituisce il profilo della corrente locale lungo  $x$ .

---

Nella modellazione numerica i due problemi vengono risolti in maniera annidata per ottenere i profili di concentrazioni e corrente locale.

### 4.3. Canale

La geometria del canale è identica sia all'anodo che al catodo. Le sue dimensioni caratteristiche sono una lunghezza  $L$ , ovvero la lunghezza totale della serpentina, e uno spessore  $h$  che rappresenta il lato del canale di sezione quadrata. Conoscendo il rapporto *rib/channel*, ovvero il rapporto fra lo spessore della grafite fra due canali adiacenti e lo spessore del canale stesso ( il quale vale  $0.08/0.1 \text{ cm/cm}$  ), che dipende dalla forma della canalina, sarà possibile definire il dominio di integrazione, il quale sarà dunque approssimabile da un rettangolo di lunghezza  $L$  e larghezza  $w = ( 1+r/c ) h$ .

All'anodo viene definito il flusso molare totale nella canalina anodica (  $\dot{N}_a$  [mol/s] ) e la frazione molare delle varie specie della specie *i-esima* (  $y_a^i$ , con  $i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$  ). Nello stesso modo è stato definito il flusso totale nella canalina catodica (  $\dot{N}_c$  [mol/s] ) e la relativa frazione molare della specie *i-esima* (  $y_c^i$ , con  $i = \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$  ).

Per l'adimensionalizzazione del problema sono state introdotte alcune grandezze caratteristiche: la densità di corrente media (  $\bar{i}$  ) e il flusso molare all'anodo e al catodo ( rispettivamente  $A \bar{i}/2F$  e  $A \bar{i}/4F$  ), e infine la lunghezza  $L$  per le dimensioni geometriche.

Le variabili adimensionali dunque sono definite come segue:

$$\xi = x/L \quad (4.1)$$

dove  $\xi$  è l'ascissa adimensionale. La densità di corrente locale adimensionale  $\chi$  invece è definita come:

$$\chi = i/\bar{i} \quad (4.2)$$

e infine i flussi molari adimensionali sono espressi in rapporto a un flusso stechiometrico di reagenti

$$\Phi_a = \frac{\dot{N}_a}{A \bar{i}/2F} \quad (4.3)$$

$$\Phi_c = \frac{\dot{N}_c}{A \bar{l}/4F} \quad (4.4)$$

A questo punto si passa ad analizzare i termini di generazione e consumo delle specie. L'acqua, prodotta sull'elettrodo catodico dalla reazione di riduzione dell'ossigeno, diffonde per la attraverso il GDL fino al catodo ( $\dot{N}_{mem-c}^{H2O}$  [ $mol/s/cm^2$ ]), ma una parte di essa diffonde attraverso la membrana fino all'anodo ( $\dot{N}_{mem-a}^{H2O}$  [ $mol/s/cm^2$ ]).

In direzione perpendicolare alla canalina si ha la conservazione della portata d'acqua ( per l'ipotesi quasi 2D descritta al par. 4.2 ) per cui si può scrivere che:

$$\dot{N}_{mem-a}^{H2O} + \dot{N}_{mem-c}^{H2O} = \frac{i + i_{xover}}{2F} \quad (4.5)$$

Se poi passo a definire dei coefficienti adimensionali  $\alpha$  e  $\beta$ , che derivano dalle seguenti equazioni:

$$\alpha = \frac{\dot{N}_{mem \rightarrow c}^{H2O}}{\chi \frac{\bar{l}}{2F}} \quad (4.6)$$

$$\beta = \frac{\dot{N}_{mem \rightarrow a}^{H2O}}{\chi \frac{\bar{l}}{2F}} \quad (4.7)$$

Per la conservazione della massa dunque si avrà

$$\alpha + \beta = 1 + \frac{\chi_{xover}}{\chi} \quad (4.8)$$

dove  $\chi_{xover}$  è la corrente adimensionale di crossover, definita come

$$\chi_{xover} = \frac{i_{xover}}{\bar{l}} \quad (4.9)$$

con  $i_{xover}$  misurata, proveniente dalla misura di LSV.

Dato che i reagenti sono secchi  $\beta$  è tipicamente molto basso, compreso tra 0.05 e 0.15 ed è funzione della densità di corrente.

Con la notazione precedentemente adottata è possibile scrivere le equazioni di conservazioni della massa, sia per il lato anodico che per quello catodico:

$$\begin{cases}
\frac{d\Phi_a y_a^{\text{H}_2}}{d\xi} = -(\chi + \chi_{xover}) & (a) \\
\frac{d\Phi_a y_a^{\text{H}_2\text{O}}}{d\xi} = \chi \beta & (b) \\
\frac{d\Phi_a}{d\xi} = (\beta - 1)\chi - \chi_{xover} & (c)
\end{cases} \quad (4.10)$$

Mentre per il catodo:

$$\begin{cases}
\frac{d\Phi_c y_c^{\text{O}_2}}{d\xi} = -(\chi + \chi_{xover}) & (a) \\
\frac{d\Phi_c y_c^{\text{H}_2\text{O}}}{d\xi} = \chi 2\alpha & (b) \\
\frac{d\Phi_c}{d\xi} = \chi(2\alpha - 1) - \chi_{xover} & (c)
\end{cases} \quad (4.11)$$

#### 4.4. Gas Diffusion Layer

Il Gas Diffusion Layer (GDL) è trattato ai fini del modello come un mezzo poroso, di cui grazie alla prima indagine sperimentale sono noti il raggio medio dei pori e il coefficiente correttivo  $\frac{\epsilon}{\tau}$  sia per GDL sia per MPL.

Nel GDL, grazie all'approssimazione quasi-2D, si considera un'unica direzione per il trasporto di massa ovvero quella perpendicolare al canale ( $z$ ).

Rispetto al modello preliminare questa parte è stata totalmente rinnovata introducendo quanto appreso e riportato nel Paragrafo 3.3 e va quindi considerata originale nel presente lavoro. L'approccio utilizzato per descrivere il trasporto di massa è dunque, a meno del termine permeativo trascurabile, quello descritto nel Paragrafo 3.3:

$$\frac{p}{RT} \frac{dy_i}{dz} = - \sum_{i \neq j} \frac{y_i N_j - y_j N_i}{\mathcal{D}_{ij}} - \frac{N_i}{\mathcal{D}_i^{Kn}} \quad (4.12)$$

dove  $D_{ij}$  deriva dalla diffusività binaria effettiva della specie (i) rispetto alla specie (j), calcolata come già visto in Sezione 3.3.

In analogia a quanto riportato al par. 4.3 si provvede ad adimensionalizzare l'equazione, definendo un coefficiente di diffusività binaria adimensionale  $\Delta_{ij}$ , in cui l'apice  $a$  o  $c$  indica rispettivamente anodo o catodo:

$$\Delta_{ij}^a = \frac{(\mathcal{D}_{ij}/\delta_{GDL/MPL}) \cdot C_{TOT}}{\bar{v}/2F} \quad (4.13)$$

$$\Delta_{ij}^c = \frac{(\mathcal{D}_{ij}/\delta_{GDL/MPL}) \cdot C_{TOT}}{\bar{v}/4F} \quad (4.14)$$

dove  $C_{TOT} = \frac{p}{RT}$  è la concentrazione totale.

L'equazione differenziale di conservazione della massa è stata scritta per tutte le specie  $i$  sia per GDL che per MPL, imponendo la conservazione dei flussi all'interfaccia. La soluzione analitica è stata impiegata per aumentare la velocità di calcolo.

Si definiscono come incognite i flussi molari anodico e catodico della specie ( $i$ -esima) ( $\dot{N}_{GDL a}^i$  e  $\dot{N}_{GDL c}^i$  in [mol/s/cm<sup>2</sup>]) e le rispettive frazioni molari ( $y_{GDL a}^i$  e  $y_{GDL c}^i$ ).

I flussi all'anodo sono  $\dot{N}_a^{H_2} = \frac{i+i_{xover}}{2F}$ ,  $\dot{N}_a^{H_2O} = -\frac{(1-\alpha)i}{2F}$ , mentre i flussi al catodo  $\dot{N}_c^{O_2} = \frac{i+i_{xover}}{4F}$ ,  $\dot{N}_c^{H_2O} = -\frac{\alpha i}{2F}$  e zero per l'azoto.

## 4.5. Catalyst layers

I due catalyst layers (CL), meglio noti come elettrodi, sono sede delle reazioni di ossidazione dell'idrogeno (HOR) e di riduzione dell'ossigeno (ORR). In essi si ha una reazione elettrochimica di catalisi eterogenea attraverso il contatto "trifase" tra i reagenti che diffondono attraverso il GDL, i protoni trasportati dalla MEA e gli elettroni trasportati dal supporto in carbonio. Per fare sì che queste reazioni avvengano è necessaria la presenza contemporanea sui siti catalitici di, elettrolita (acido fosforico/PBI) per la conduzione di protoni e grafite per la conduzione di elettroni.

Ai fini del modello anche gli elettrodi sono rappresentabili da mezzi porosi, in cui saranno presenti termini di generazione e consumo uniformi sul dominio.

### 4.4.1 Modelli della velocità di reazione per reazioni elettrochimiche

Per esprimere la velocità di reazione nei processi elettrochimici sono state utilizzate delle equazioni fenomenologiche che sono riportate in questo paragrafo.

La prima equazione presentata è l'equazione di Butler-Volmer [46], secondo cui la velocità di reazione è espressa come:

$$S = i_{0,c} \left( \frac{c}{c_{ref}} \right)^{\gamma(1-\alpha_c)} \left[ \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F \eta}{RT}\right) \right] \quad (4.15)$$

Dove  $c$  e  $c_{ref}$  sono la concentrazione di reagenti locale e di riferimento,  $i_{0,c}$  è la densità di corrente di scambio volumetrica che è funzione dell'area attiva superficiale,  $\gamma$  è l'ordine di reazione,  $\alpha$  è il coefficiente di trasferimento di carica, che descrive la posizione della barriera energetica tra i reagenti e i prodotti; e  $\eta$  è il valore di sovrapotenziale.

Il primo esponenziale dell'equazione descrive la reazione elettrochimica di ossidazione (anodica) mentre il secondo rappresenta la reazione inversa di riduzione (catodica). Nel caso della reazione catodica, il sovrapotenziale molto elevato a causa della limitata attività del catalizzatore. Di conseguenza nell'equazione 4.14 il termine anodico può essere trascurato rispetto a quello catodico, per cui la Butler-Volmer si riconduce all'equazione di Tafel:

$$S = i_{0,c} \left( \frac{c}{c_{ref}} \right)^{\gamma(1-\alpha_c)} \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \quad (4.16)$$

All'anodo, dove i sovrapotenziali sono tipicamente più bassi, la barriera energetica fra reagenti e prodotti si può approssimare, sempre in accordo con l'analisi di Kulikovsky, come simmetrica, caratterizzata  $\alpha_c = 0.5$ . Di conseguenza il doppio esponenziale si può riscrivere come un seno iperbolico, e di conseguenza l'Equazione 4.14 si può riscrivere in questo modo:

$$S = 2i_{0,c} \left( \frac{c}{c_{ref}} \right)^{\gamma(1-\alpha_c)} \sinh\left(\frac{\eta}{\frac{RT}{\alpha_c F}}\right) \quad (4.17)$$

Dove  $b = \frac{RT}{\alpha_c F}$  è la pendenza di Tafel.

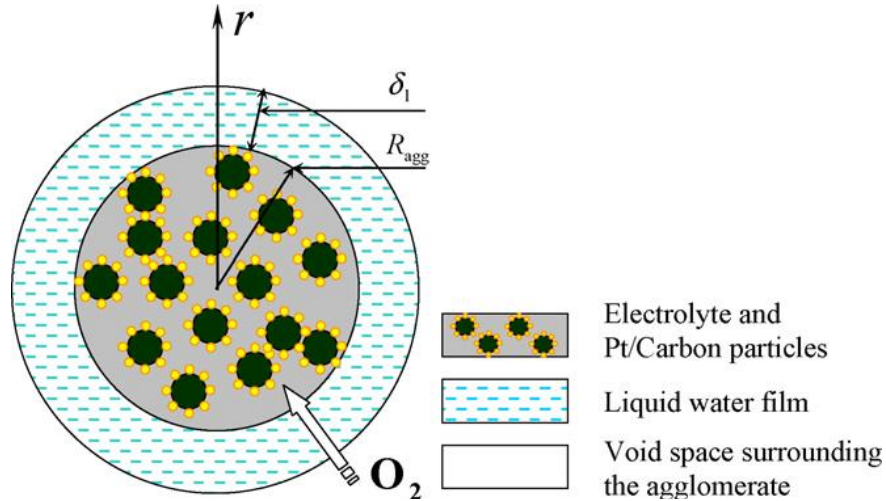
#### 4.4.2. Correzione con il Flooded Agglomerate Model (FAM)

Al fine di rappresentare più fedelmente i le reazioni in fase eterogenea e i fenomeni di trasporto di massa, nel presente lavoro si è scelto di includere un modello più dettagliato del catalizzatore, come descritto in seguito.

Il modello adottato, meglio noto in letteratura come Flooded Agglomerate Model (FAM) [47], prevede che le particelle di supporto del catalizzatore di carbonio siano indotte dal PBI presente come agente legante nell'elettrodo a formare agglomerati più grandi. L'agglomerato si considera completamente allagato di elettrolita (acido fosforico), il quale può anche circondare



l'agglomerato, formando un film di acido fosforico. Tipicamente in letteratura [48] gli agglomerati vengono considerati di forma sferica e pertanto questa scelta è stata fatta anche in questo lavoro e l'agglomerato è schematizzato in Figura 21:



**Figura 21:** rappresentazione di un agglomerato sferico per il catodo di una cella a metanolo diretto (DMFC). Il film di acqua nel caso della HT-PEM è sostituito da uno di acido fosforico [48]

In una configurazione di questo tipo, si devono considerare due resistenze al trasporto di massa aggiuntive, una dovuta al film di acido e una alla diffusione all'interno dell'agglomerato.

In accordo con Yang [48], il quale ha applicato questo modello per rappresentare il catodo di celle a combustibile polimeriche a metanolo diretto (DMFC), l'effetto di queste resistenze al trasporto sono espresse come coefficienti correttivi nell'espressione della cinetica della reazione catodica. L'Equazione 4.15 si modifica quindi come segue:

$$S = i_{0,c} \left( \frac{c_{O_2}}{c_{ref}} \right)^{\gamma(1-\alpha_c)} \exp \left( \frac{\alpha_c F \eta}{RT} \right) \xi_1 \xi_2 H \quad (4.18)$$

Dove H è un coefficiente di solubilità adimensionale dell'ossigeno, ricavata con una correlazione empirica funzione dell'umidità relativa [49], la quale dà conto della dissoluzione dell'ossigeno nell'elettrolita:

$$H = \frac{RT}{p_{atm}} \left( 0.51 + 0.5067 \frac{RH}{28} \right) \quad (4.19)$$

Dove RH è il valore di umidità relativa in percentuale calcolato localmente. I coefficienti  $\xi_1$  e  $\xi_2$  sono invece dovuti rispettivamente alla resistenza alla diffusione nel film di elettrolita esterno all'agglomerato e alla resistenza al trasporto di massa all'interno dell'agglomerato, e sono ricavati come segue:

$$\xi_1 = \frac{1}{1 + \left[ \frac{\delta_L}{\delta_L + R_{agg}} \right] \frac{\varepsilon}{\tau_{agg}} [Th \coth(Th) - 1]} \quad (4.20)$$

$$\xi_2 = \frac{3}{(Th)^2} [Th \coth(Th) - 1] \quad (4.21)$$

dove  $R_{agg}$  e  $\frac{\varepsilon}{\tau_{agg}}$  sono i parametri dell'agglomerato,  $\delta_L$  è lo spessore del film di liquido e Th è il modulo di Thiele, espresso come

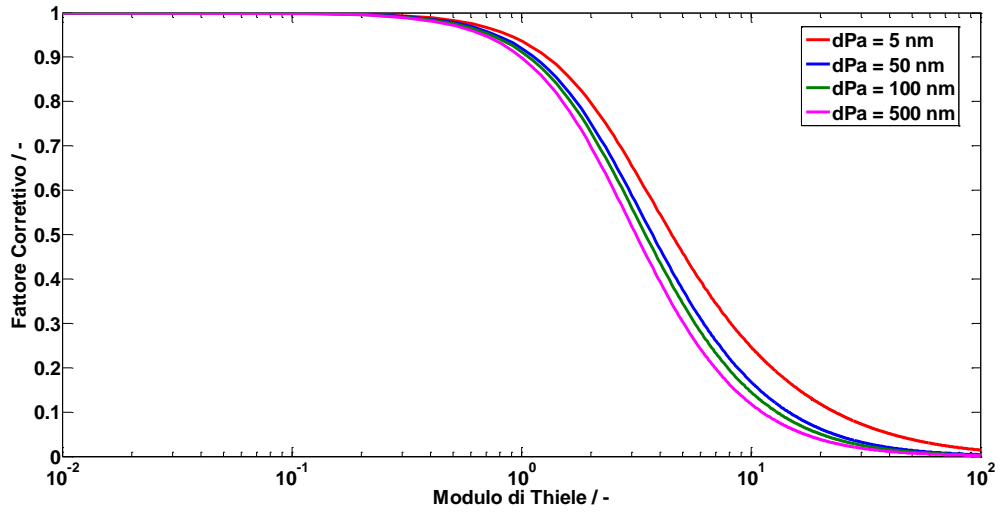
$$Th = R_{agg} \sqrt{\frac{i_{0,c}}{4F \mathcal{D}_{O_2}^{eff} \frac{\varepsilon}{\tau_{agg}} C_{tot}}} \quad (4.22)$$

Il modulo di Thiele è un gruppo adimensionale utilizzato per [50] confrontare la velocità del processo cinetico con quello diffusivo nei pellet del catalizzatore. Se il modulo di Thiele assumerà un valore elevato allora il fenomeno elettrochimico sarà controllato dai fenomeni diffusivi, e viceversa con un modulo di Thiele contenuto il fenomeno limitante sarà la cinetica della reazione. Il parametro  $\frac{\varepsilon}{\tau_{agg}}$  della 4.21 è approssimato mediante la relazione di Bruggemann secondo cui

$$\frac{\varepsilon}{\tau_{agg}} = \varepsilon_{agg}^{1.5} \quad (4.23)$$

I due coefficienti  $\xi_2$  e  $\xi_1$  sono minori o uguali a uno e questo significa che la presenza dell'agglomerato introduce un ulteriore peggioramento della reazione catodica rispetto a un modello rappresentativo di un elettrodo omogeneo

In Figura 22 viene mostrato come il coefficiente correttivo  $\xi_2 \cdot \xi_1$  varia al modificarsi del modulo di Thiele, parametrizzato rispetto al valore dello spessore del film di liquido che circonda l'agglomerato:



**Figura 22:** variazione del coefficiente correttivo  $\xi_2 \cdot \xi_1$  al variare del modulo di Thiele per diversi valori dello spessore del film di liquido.

Non si può fare lo stesso per descrivere gli effetti di  $R_{agg} e \frac{\varepsilon}{\tau_{agg}}$ , in quanto anche il modulo di Thiele dipende dagli stessi parametri. Per rendersi conto dell'effetto di tali parametri si eseguirà un'analisi di sensitività sulle curve di polarizzazione e sugli spettri di impedenza al Paragrafo 4.8.

#### 4.4.3. Equazioni di conservazione

Il Catalyst layer (CL) si considera come un mezzo poroso omogeneo governato dal seguente sistema di equazioni di conservazione:

$$\begin{cases} \frac{dj(x)}{dx} = -S & (a) \\ j = -\sigma_t \frac{d\eta(x)}{dx} & (b) \\ \mathcal{D} \frac{dc(x)}{dx} = \frac{j_0 - j}{nF} & (c) \end{cases} \quad (4.24)$$

Dove  $x$  è la coordinata lungo il CL,  $j(x)$  è la densità di corrente ionica locale,  $\sigma_t$  è la conduttività ionica dell'elettrodo,  $\mathcal{D}$  è il coefficiente di diffusione effettivo dei reagenti nell'elettrodo e  $j_0$  è la corrente della cella a combustibile. L'Equazione 4.22 (a). descrive la conservazione dei protoni in quanto reagenti della reazione elettrochimica. L'eq 4.22 (b) è la legge di Ohm la quale esprime un legame tra la densità di corrente e la variazione del sovrapotenziale. L'Eq. 4.22 (c) infine descrive la conservazione della massa sotto l'ipotesi che la diffusione segua una legge tipo Fick. Il fattore stechiometrico  $nF$  converte la

densità di corrente in un flusso molare e  $n$  è il numero di elettroni che partecipano alla semireazione (4 per il catodo, 2 per l'anodo).

Il problema viene successivamente reso adimensionale in accordo con Kulikovsky [46]:

$$\begin{aligned}\tilde{x} &= \frac{x}{l_t} \\ \tilde{\eta} &= \frac{\eta}{b} \\ \tilde{c} &= \frac{c}{c_1} \\ \tilde{j} &= \frac{j l_t}{\sigma_t b}\end{aligned}$$

Dove  $c_1$  è la concentrazione della specie chimica all'interfaccia GDL/CL. Con queste variabili il sistema di equazioni per il catodo prende la forma:

$$\begin{cases} \varepsilon^2 \frac{d\tilde{j}}{d\tilde{x}} = - \left( \frac{\tilde{c}}{\tilde{c}_{ref}} \right)^{\gamma(1-\alpha_c)} \exp(\tilde{\eta}) \xi_1 \xi_2 H & (a) \\ \tilde{j} = - \frac{d\tilde{\eta}}{d\tilde{x}} & (b) \\ \tilde{\mathfrak{D}} \frac{d\tilde{c}}{d\tilde{x}} = \tilde{j}_0 - \tilde{j} & (c) \end{cases} \quad (4.25)$$

mentre per l'anodo:

$$\begin{cases} \varepsilon^2 \frac{d\tilde{j}}{d\tilde{x}} = - \left( \frac{\tilde{c}}{\tilde{c}_{ref}} \right)^{\gamma(1-\alpha_c)} \sinh(\tilde{\eta}) & (a) \\ \tilde{j} = - \frac{d\tilde{\eta}}{d\tilde{x}} & (b) \\ \tilde{\mathfrak{D}} \frac{d\tilde{c}}{d\tilde{x}} = \tilde{j}_0 - \tilde{j} & (c) \end{cases} \quad (4.26)$$

Dove il termine  $\varepsilon$  è calcolato secondo l'equazione:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\sigma_t b}{2i_* l_t^2}} = \frac{l_N}{l_t} \quad (4.27)$$

Il coefficiente di diffusione adimensionale è:

$$\tilde{\mathfrak{D}} = \frac{nF\mathfrak{D}c_1}{\sigma_t b} \quad (4.28)$$

Le condizioni al contorno del sistema adimensionale sono le seguenti:

$$\begin{cases} \tilde{j}(0) = \tilde{j}_0 \\ \tilde{j}(1) = 0 \\ \tilde{c}(1) = 1 \end{cases} \quad (4.29)$$

(si noti che il pedice 0 indica i valori in  $\tilde{x} = 0$ , mentre il pedice 1 indica i valori in  $\tilde{x} = 1$ ).

Il sistema adimensionale è parametrizzato da  $\varepsilon$ ,  $\tilde{\mathfrak{D}}$  e  $\tilde{j}_0$ , e descrive i profili delle incognite lungo il CL. La caduta di potenziale totale nell'elettrodo  $\eta_0 = \eta(0)$  è data dal valore di sovratensione all'interfaccia tra elettrolita e catalyst layer. In generale, per questo sistema di equazioni non è nota una soluzione analitica, tranne che in alcuni casi limite quali trasporto ionico ideale e trasporto di reagenti ideale. Per questo motivo le equazioni al catalyst layer catodico sono state risolte mediante il metodo numerico `bvp5c` di Matlab®.

## 4.5. Membrana

Le perdite ohmiche della membrana sono state calcolate tramite la legge di Ohm:

$$\eta_{ohm}^{MEM} = \frac{i \delta_m}{\sigma_{PBI/H3PO4}} \quad (4.30)$$

Dove  $i$  è la densità di corrente media,  $\delta_m$  è lo spessore della membrana e  $\sigma_{PBI/H3PO4}$  è la conduttività protonica del PBI dopato con acido fosforico. Essa è funzione di temperatura e attività dell'acqua e si è pertanto scelto di calcolarla mediante una correlazione empirica qua proposta in grado di riprodurre i dati sperimentali.

$$\sigma_{PBI/H3PO4} = \sigma_\infty - \Delta\sigma \exp(\alpha_\Omega \bar{y}_{H2O}) \quad (4.31)$$

dove  $\bar{y}_{H_2O}$  è la frazione molare media di acqua tra catodo e anodo ed è ricavata come media aritmetica fra anodo e catodo. I valori di  $\sigma_\infty$ ,  $\Delta\sigma$  e  $\alpha_\Omega$  saranno variati con una procedura di *fitting* dei dati in modo da riprodurre in maniera corretta l'andamento della resistenza ad alta frequenza, dovuta in gran parte alla resistenza protonica della membrana, la quale è stata determinata sperimentalmente dalle misure di EIS.

Nelle HT-PEMFC il trasporto protonico avviene anche in condizioni di bassa idratazione, in quanto assistito dall'acido fosforico. Il meccanismo dominante è di tipo Grotthus (vedi Paragrafo 1.4.3). Di conseguenza il coefficiente di trascinamento elettromotico dell'acqua è approssimativamente nullo e il trasporto di acqua nella membrana ha carattere diffusivo [52] e può essere trattato con una legge di tipo Fick. Si è ipotizzato equilibrio tra acqua nella fase vapore e nell'acido all'interfaccia dell'elettrodo e, ipotizzando che la solubilità segua una legge di tipo Henry, si può scrivere il trasporto d'acqua attraverso un coefficiente di permeabilità ( $P_{H_2O}^m$ ) che è il prodotto di solubilità e diffusività:

$$\dot{N}_{mem \rightarrow a}^{H_2O} = \frac{P_{H_2O}^m}{\delta_m} (P_{H_2O}^c - P_{H_2O}^a) \quad (4.32)$$

e in forma adimensionale:

$$(1 - \alpha) \chi = \Delta_{H_2O}^m (\pi_c y_{H_2O}^c - \pi_a y_{H_2O}^a) \quad (4.33)$$

Dove  $\Delta_{H_2O}^m$  è il coefficiente di diffusione dell'acqua nella membrana,  $\pi$  è la pressione parziale adimensionale al catodo e all'anodo.

## 4.6. Tensione erogata dalla HT-PEMFC

In un generico sistema elettrochimico di conversione diretta dell'energia, come le HT-PEMFC, si crea una differenza di potenziale elettrica tra gli elettrodi, a causa dell'esistenza di un lavoro reversibile dovuto alla reazione elettrochimica e identificabile attraverso la variazione di energia libera di Gibbs:

$$-W_{rev} = \Delta G(T, a_i) = \Delta G^0(T, a_i^0) + \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i \quad (4.34)$$

Dove  $n$  è il numero di elettroni che partecipano alla reazione per unità di mole di combustibile consumata, e  $a_i$  è l'attività della specie  $i$ -esima. Questa legge è

però valida solo per un sistema ideale. Al contrario in un sistema reale la tensione si riduce all'aumentare della corrente: esistono infatti alcuni fenomeni elettrochimici irreversibili che generano perdite e riducono il lavoro ottenuto. È possibile definire un potenziale ideale della HT-PEMFC

$$E_{id} = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (4.35)$$

A cui vanno sottratte una serie di perdite:

$$V = E_{id} + \Delta E_{nernst} - \eta_a - \eta_c - \eta_{ohm}^{MEM} - \eta_{ohm}^{GDL/BP} \quad (4.36)$$

Dove  $\Delta E_{nernst}$  è la variazione del lavoro reversibile dovuto al fatto che l'attività dei reagenti non è unitaria,  $\eta_a$  e  $\eta_c$  sono rispettivamente le perdite dovute alla reazione anodica e catodica,  $\eta_{ohm}^{MEM}$  e  $\eta_{ohm}^{GDL/BP}$  sono le perdite dovute alla resistenza al trasporto dei protoni rispettivamente attraverso la membrana e il dominio formato da GDL più piatti bipolari.

$\Delta E_{nernst}$  è definito come:

$$\Delta E_{nernst} = \frac{R T}{n F} \ln \left( \frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (4.37)$$

Le attività sono calcolate in fase gas a 298 K e 1 Atm.

L'Equazione 4.36 è stata poi adimensionalizzata, dividendo per  $E_{id}$ . È dunque possibile scrivere:

$$\varepsilon = 1 + \Delta \varepsilon_{nernst} - \hat{\eta}_a - \hat{\eta}_c - \hat{\eta}_{ohm}^{MEM} - \hat{\eta}_{ohm}^{GDL/BP} \quad (4.38)$$

dove

$$\Delta \varepsilon_{nernst} = \frac{\Delta E_{nernst}}{E_{id}}$$

Le perdite di attivazione catodica sono state calcolate risolvendo numericamente il sistema di equazioni differenziali riportate al Par. 4.4.3 e valutando  $\hat{\eta}_c$  all'interfaccia tra il catalyst layer e la membrana. Le perdite di attivazione anodica  $\hat{\eta}_a$  sono state ricavate attraverso un sistema di equazioni differenziali di conservazione analoghe a quanto scritto per il catodo, riportato anch'esso al Par 4.4.3.

La resistenza ohmica della membrana è calcolabile dall'equazione seguente:

$$\hat{\eta}_{ohm}^{MEM} = \frac{\delta_m \bar{i}}{E_{id}} \chi \quad (4.39)$$

Dove  $\bar{i}$  è la densità di corrente media,  $\chi$  è la densità di corrente locale adimensionale ed  $E_{id}$  il potenziale ideale, e  $\sigma$  è la resistenza protonica calcolata dalla correlazione 4.30 nel paragrafo precedente.

La perdita ohmica dovuta alla presenza delle canaline e dei collettori di corrente è stata trascurata perché costituiti da materiale altamente conduttivo, mentre per i GDL il contributo è stato stimato in  $12 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  da catalogo del produttore. Dunque, anche in questo caso, adimensionalizzando, otteniamo:

$$\hat{\eta}_{ohm}^{GDL/BP} = \frac{R_{GDL} + R_{BP}}{\frac{E_{id}}{\bar{i}}} \chi \quad (4.40)$$

Conoscendo dunque la caduta di tensione per effetti irreversibili in funzione della corrente erogata è possibile tracciare i diagrammi di polarizzazione, che confrontati con i risultati sperimentali ottenuti nella seconda indagine porteranno a una validazione del modello.

## 4.7. Simulazione degli spettri di impedenza

Data l'abbondanza di misure di EIS effettuate durante la campagna sperimentale, si è deciso fare in modo che il modello riproduca una misura di spettroscopia di impedenza, e confrontare questo risultato con la misura sperimentale.

L'obiettivo è studiare sistematicamente l'impedenza della HT-PEMFC. Per fare ciò innanzitutto le equazioni del modello sono state linearizzate, per poi applicare un modello matematico in accordo con quanto affermato da Kulikovsky [46].

Il CL è governato dal seguente sistema di equazioni, scritte in forma adimensionale, utilizzando le grandezze adimensionali già introdotte nel capitolo precedente

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial \tilde{t}} + \varepsilon^2 \frac{\partial \tilde{j}}{\partial \tilde{x}} = - \left( \frac{\tilde{c}}{\tilde{c}_{ref}} \right)^\gamma \sinh \tilde{\eta} \\ \mu^2 \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{x}} + \varepsilon^2 \tilde{\mathcal{D}} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{x}} = - \left( \frac{\tilde{c}}{\tilde{c}_{ref}} \right)^\gamma \sinh \tilde{\eta} \end{cases} \quad (4.41)$$



Dove  $\mu^2$  è pari a:

$$\mu^2 = \frac{nFC_{ref}}{C_{dl}b} \quad (4.42)$$

$\tilde{t}$  è il tempo adimensionale definito come:

$$\tilde{t} = \frac{t}{t_*} \quad (4.43)$$

Dove  $t_*$  è pari a:

$$t_* = \frac{C_{dl}b}{2i_*} \quad (4.44)$$

$C_{dl}$  è la capacità volumetrica di double layer ( $F \text{ cm}^{-3}$ ).

La prima equazione del sistema descrive la conservazione di carica nel CL: mostra che la corrente decade attraverso l'elettrolita a causa sia della carica del double layer (il termine  $C_{dl}$ ), sia della conversioni di protoni nella reazione di ORR. La seconda rappresenta la conservazione di massa dell'ossigeno.

Ora considerando  $\tilde{\eta}^0$  e  $\tilde{c}^0$  sono le soluzioni in stato stazionario del CL, sostituendo si ottiene:

$$\tilde{\eta} = \tilde{\eta}^0 + \tilde{\eta}^1 \exp(i\tilde{\omega}\tilde{t}) \quad (4.45)$$

$$\tilde{c} = \tilde{c}^0 + \tilde{c}^1 \exp(i\tilde{\omega}\tilde{t}) \quad (4.46)$$

Sostituendo si ottiene dunque il seguente sistema di equazioni:

$$\begin{cases} \varepsilon^2 \frac{\partial^2 \tilde{\eta}^1}{\partial \tilde{x}^2} = \sinh(\tilde{\eta}^0) \tilde{c}^1 + (\tilde{c}^0 \cosh(\tilde{\eta}^0) + i\tilde{\omega}) \tilde{\eta}^1 \\ \varepsilon^2 \tilde{\mathcal{D}} \frac{\partial^2 \tilde{\eta}^1}{\partial \tilde{x}^2} = (\sinh(\tilde{\eta}^0) + i\tilde{\omega} \tilde{\mu}^2) \tilde{c}^1 + \tilde{c}^0 \cosh(\tilde{\eta}^0) \tilde{\eta}^1 \end{cases} \quad (4.47)$$

Dove  $\tilde{\omega} = \omega t_*$  è la frequenza del disturbo adimensionale.

Le equazioni 4.47 sono poi state poi corrette, in accordo con quanto detto nel Paragrafo 5.4.2 utilizzando il FAM, come quanto presentato in letteratura da Baricci [52]. Il sistema ha le seguenti condizioni al contorno:

- 
- $\tilde{\eta}^1(1) = \tilde{\eta}_1^1$  che impone la perturbazione del potenziale elettrico all'interfaccia tra CL e GDL.
  - $\frac{\partial \tilde{\eta}^1}{\partial \tilde{x}} = 0$  in  $\tilde{x} = 1$  impone una corrente nulla all'interfaccia tra CL e GDL.
  - $\frac{\partial \tilde{c}^1}{\partial \tilde{x}} = 0$  in  $\tilde{x} = 0$  impone un flusso di ossigeno nullo attraverso la membrana.
  - $\tilde{c}^1(1) = \tilde{c}_1^1$  l'ultima condizione impone la concentrazione locale all'interfaccia fra CL e GDL, condizione che risulta essere oscillante, a causa del consumo di ossigeno nei tratti a monte [52].

In accordo con Kulikovsky [46] si trova un'impedenza indipendente da  $\tilde{\eta}_1^1$ . Infatti l'impedenza risulta pari a:

$$\tilde{Z} = \frac{\tilde{\eta}^1(0)}{\tilde{j}^1(0)} \quad (4.48)$$

L'impedenza  $\tilde{Z}$  ottenuta risulta adimensionalizzata secondo:

$$\tilde{Z} = \frac{Z\sigma_t}{l_t} \quad (4.49)$$

L'impedenza ricavata da Eq. 4.50, rappresentata con la sua parte reale e immaginaria sul piano di Nyquist, e in funzione della frequenza con i diagrammi di Bode, è stata confrontata con i dati sperimentali, provando la validità del modello anche nel riprodurre le misure di EIS.

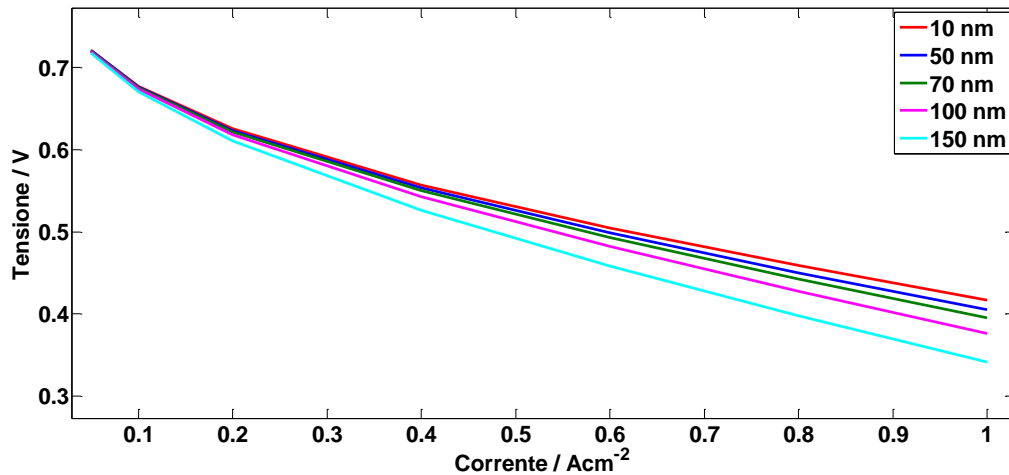
## 4.8. Effetti dell'agglomerato sulle prestazioni della cella

Per meglio capire l'effetto delle proprietà dell'agglomerato sulle prestazioni della HT-PEMFC, è stata fatta un'analisi di sensitività al fine di mostrare come si modifica la curva di polarizzazione e lo spettro di impedenza al variare dei parametri caratteristici dell'agglomerato, ovvero  $R_{agg}$ ,  $\delta_L$  e  $\varepsilon_{agg}$

### 4.8.1. Variazione di $R_{agg}$

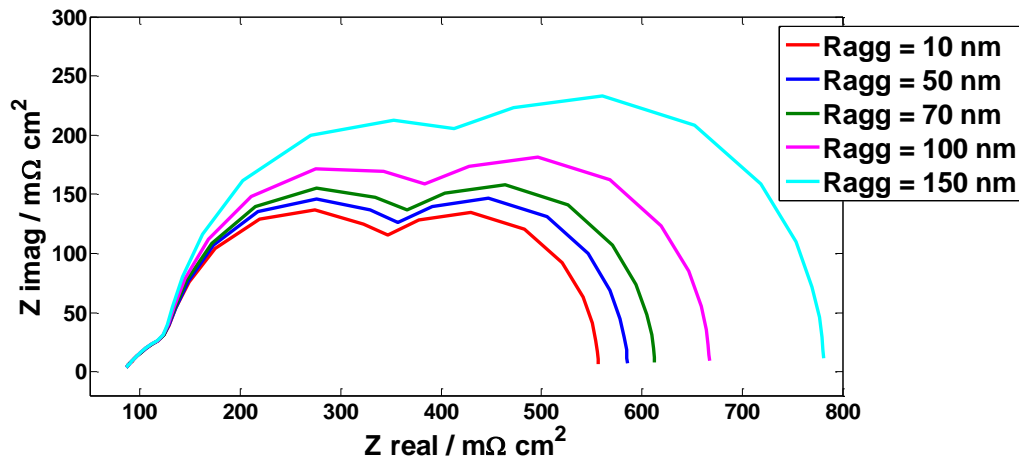
In Figura 23 è riportato l'effetto della variazione del raggio dell'agglomerato sulle prestazioni della HT-PEMFC. Dalle curve di polarizzazione si può vedere che a pari corrente la tensione erogata dalla cella è minore all'aumentare del raggio dell'agglomerato e questo effetto è sempre più importante ad alte correnti.

Ciò è dovuto all'aumento del modulo di Thiele, che porta a una diminuzione dei coefficienti  $\xi_1$  e  $\xi_2$  dell'Equazione 4.18, può essere spiegato dal fatto che con un agglomerato più grande è più difficile per l'acido raggiungere tutti i siti attivi di catalizzatore, e inoltre risulta più difficoltoso il trasporto di ossigeno attraverso di esso.



**Figura 23:** confronto fra le curve di polarizzazione al variare del raggio dell'agglomerato

Passando all'analisi degli spettri si può vedere che all'aumentare del raggio medio degli agglomerati si ha un incremento sia del primo sia del secondo cerchio, ciò è causato dal fatto che nella reazione catodica sono sempre più importanti i fenomeni di diffusione, coerentemente con l'aumento del modulo di Thiele.



**Figura 24:** confronto fra gli spettri di impedenza al variare del raggio dell'agglomerato per densità di corrente  $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$

#### 4.8.2. Variazione di $\delta_L$

Lo spessore del film di acido, come è possibile notare dalla Figura 25 produce un effetto simile al raggio dell'agglomerato sulla polarizzazione, dovuto con ogni probabilità a un aumento della resistenza al trasporto dell'ossigeno verso i siti del catalizzatore, infatti come è possibile vedere dalle equazioni il film di acido ha effetto solo su  $\xi_1$  mentre non ha effetto sul modulo di Thiele.

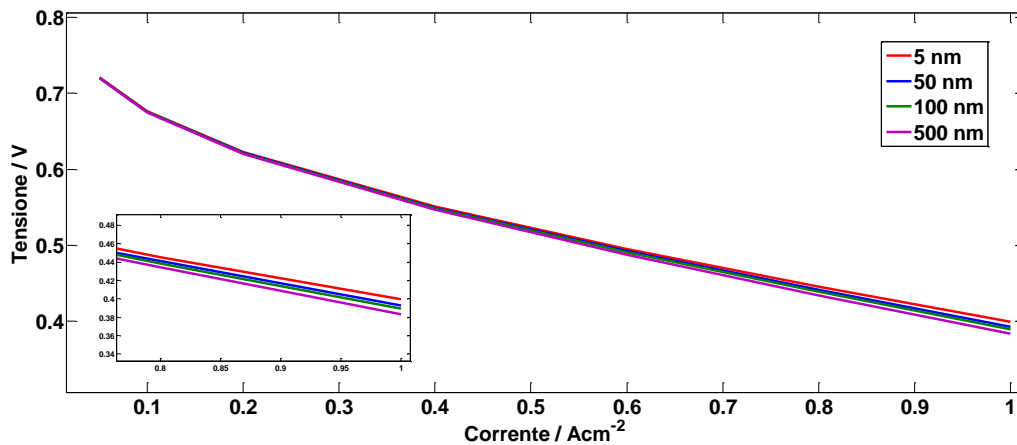


Figura 25: confronto fra le curve di polarizzazione al variare dello spessore del film di liquido

Dall'analisi degli spettri si trova conferma di quanto appena detto perchè come si può vedere la variazione dello spessore del film di acido ha effetti molto ridotti sul cerchio catodico e variazioni più consistenti anche se comunque piuttosto contenute sul secondo cerchio.

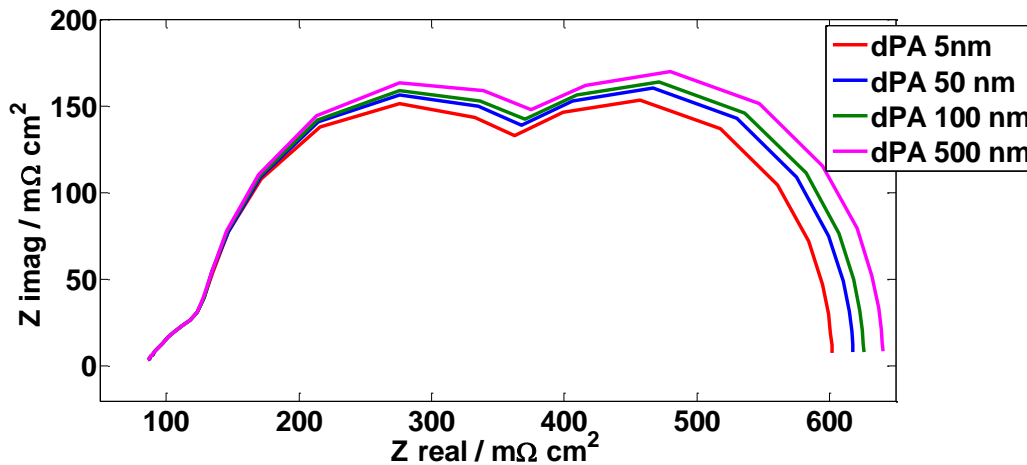


Figura 26: confronto fra gli spettri di impedenza al variare dello spessore del film di liquido per densità di corrente  $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$

### 4.8.3. Variazione di $\varepsilon_{agg}$

Diverso invece è l'effetto del parametro  $\varepsilon_{agg}$ , all'aumentare del quale il modulo di Thiele diminuisce, e di conseguenza i coefficienti correttivi dell'agglomerato hanno un effetto sempre minore sulle prestazioni della reazione catodica, come è possibile vedere in Figura 26. L'aumento delle prestazioni però è meno che proporzionale (nell'Eq.4.21 infatti il termine  $\varepsilon_{agg}$  è sotto il segno di radice). Con una porosità dell'agglomerato maggiore sia l'acido che l'ossigeno sono più facilitati nel raggiungere i siti attivi del catalizzatore, e di conseguenza ci si avvicina alla condizione dove la cinetica della reazione non è più controllata dalla diffusione dei reagenti nell'agglomerato.

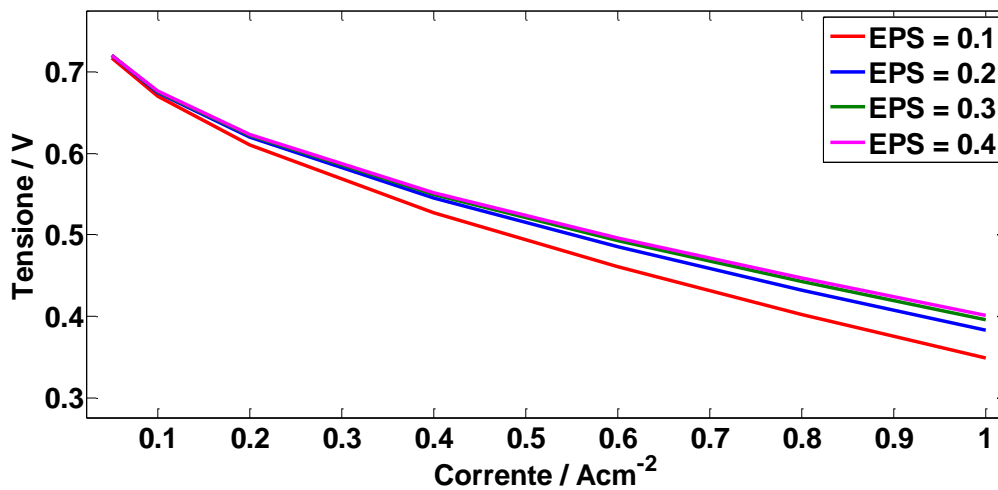


Figura 27: confronto fra le curve di polarizzazione al variare della porosità dell'agglomerato

Per quanto riguarda l'analisi degli spettri di impedenza si trova riscontro di quanto appena detto: infatti sia il cerchio catodico sia il cerchio dovuto ai fenomeni di diffusione (e quindi globalmente l'impedenza della cella) risultano diminuire sensibilmente all'aumentare della porosità.

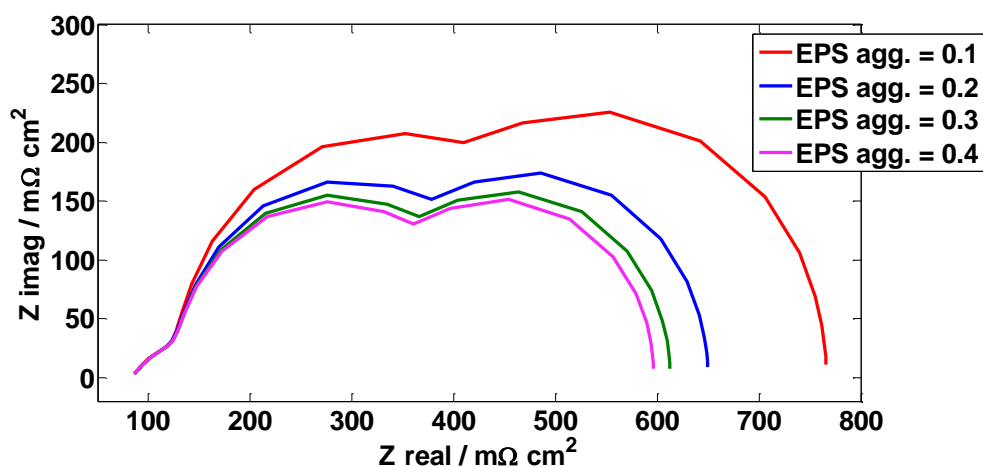


Figura 28: confronto fra gli spettri di impedenza al variare del raggio dell'agglomerato per densità di corrente  $i = 0.2 \text{ A cm}^{-2}$

#### 4.9. Fitting del modello sui dati sperimentali

L'obiettivo del modello è quello di riprodurre le curve di polarizzazione e gli spettri di impedenza effettuati durante le caratterizzazioni. Per fare ciò sono stati variati manualmente alcuni parametri attraverso un procedimento iterativo, in modo da annullare o comunque minimizzare le differenze fra le curve sperimentali e quelle riprodotte dal modello. Le curve sperimentali scelte per il *fitting* sono state scelte in corrispondenza della fine del degrado della cella oggetto della seconda indagine sperimentale (come si vedrà meglio nel Cap. 5).

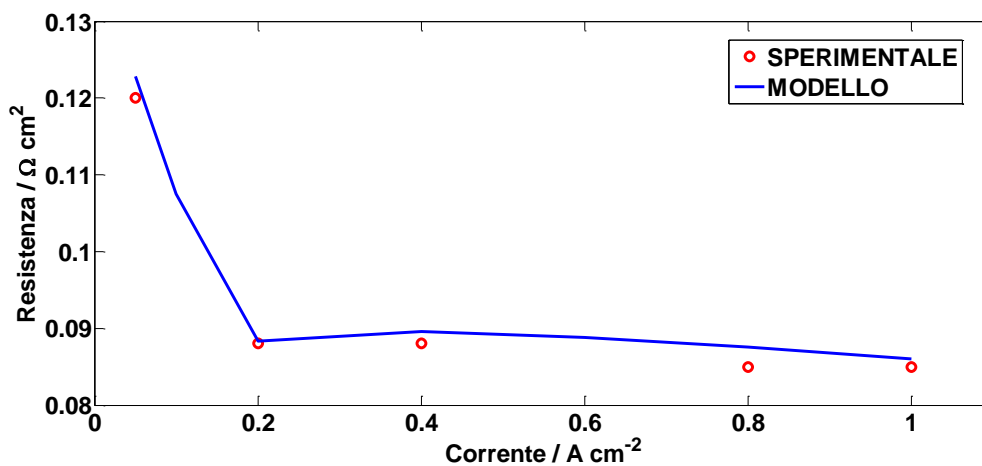


Figura 29: andamento della resistenza protonica della membrana con la corrente, confronto fra dato sperimentale e risultato del modello

La procedura di *fitting* è iniziata con il riprodurre la resistenza ohmica della HT-PEMFC, per cui una volta stimata la resistenza delle canaline e dei GDL (vedi Paragrafo 4.6), l'andamento in funzione della corrente è imputato essenzialmente alla resistenza protonica della membrana, per cui sono stati variati i tre parametri dell'Eq. 4.30 per riuscire a riprodurre la curva riportata in Figura 29. che rappresenta la resistenza ohmica della cella in funzione della corrente.

Dopo aver sistemato la resistenza protonica della membrana, il secondo passo del *fitting* è quello di riprodurre il primo degli spettri di impedenza, ovvero quello a densità di corrente  $0.05 \text{ Acm}^{-2}$ , in quanto in esso non si vedono contributi dovuti al trasporto di massa ed è quindi costituito essenzialmente dal cerchio dovuto alla reazione catodica. Si nota da subito che una volta riprodotta la resistenza ohmica il tratto ad alta frequenza dello spettro è riprodotto fedelmente, si tratta solo di variare il parametro  $\alpha_c$  dell'Equazione 4.18 il quale varia l'altezza del primo cerchio dello spettro.

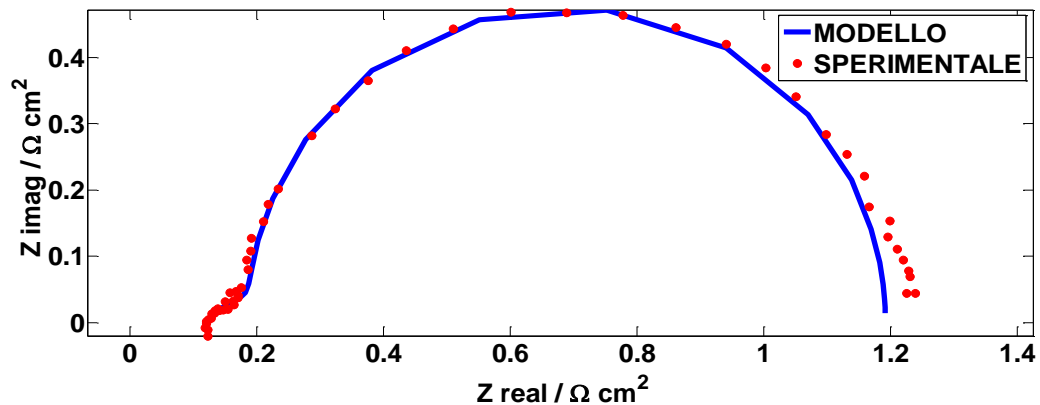
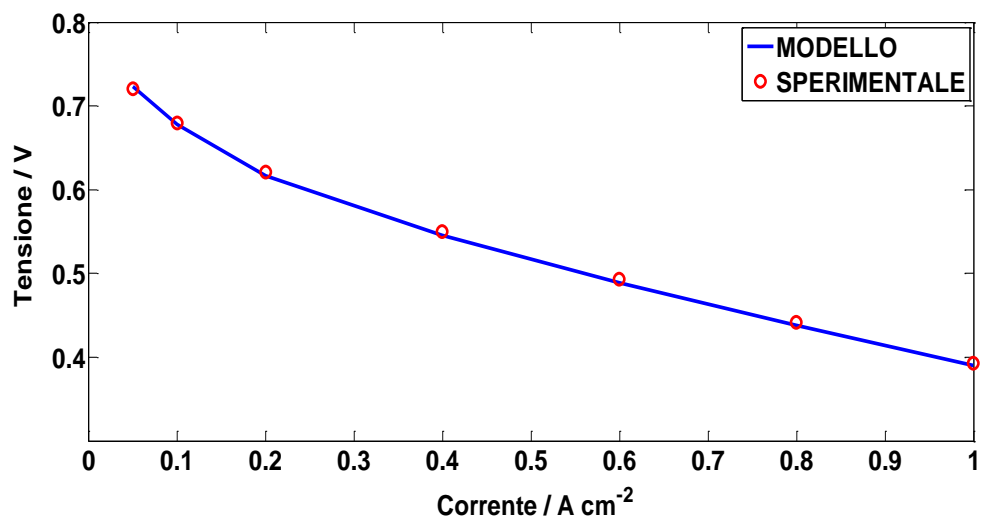


Figura 30: spettro di impedenza sul piano di Nyquist per densità di corrente  $i = 0.05 \text{ Acm}^{-2}$

Successivamente si è passati a riprodurre la curva di polarizzazione, dapprima variando il parametro  $i_{0,c}$  della 4.18, che dà conto dell'area attiva del catalizzatore e trasla la curva in verticale lungo l'asse della tensione. Dopo aver sistemato il primo punto, in modo che coincidesse perfettamente con il dato sperimentale, si è passati a riprodurre la forma della curva di polarizzazione, per la quale si sono variati i parametri dell'agglomerato. Si è scelto di fissare due dei tre parametri a valori coerenti con la letteratura e di variare il terzo fino a riprodurre i dati sperimentali: dapprima si è scelto un valore di porosità  $\epsilon_{agg}$  ragionevole da letteratura [48], in questo caso 0.3; successivamente è stato scelto un raggio medio dell'agglomerato sulla base sia di dati forniti dal costruttore circa la realizzazione dell'elettrodo sia su un'analisi preliminare del modello fatta a tale proposito su dati sperimentali provenienti da un'altra cella, dello stesso modello della presente, la quale si è guastata durante la fase di condizionamento. I valori suggeriti indicavano un raggio medio degli

agglomerati compreso fra i 60 e i 100 nm per cui è stato scelto un valore intermedio pari a 70 nm. Infine è stato variato il parametro  $\delta_L$  fino ad avere corrispondenza fra la curva di polarizzazione risultante e quella ottenuta sperimentalmente.



**Figura 31:** curva di polarizzazione in condizioni di riferimento, confronto fra dato sperimentale e curva calcolata con il modello

I valori del raggio dell'agglomerato e dello spessore del film di acido alla fine del procedimento di *fitting* si attestano rispettivamente a 70 e 30 nm, e inoltre si ottiene un valore di densità di corrente di scambio volumetrica di  $3.953 \text{ Acm}^{-2}$ . Come si può vedere dalla Figura 31 che alla fine della procedura di *fitting* il modello riproduce fedelmente la curva di polarizzazione.

Una volta concluso il *fitting* sono stati riprodotti gli altri spettri della polarizzazione e i risultati sono riportati di seguito sui diagrammi di Nyquist e di Bode. Anche gli spettri a maggiore densità di corrente riproducono piuttosto fedelmente i risultati sperimentali. Dato che il modello è in grado di riprodurre gli spettri ad alta frequenza senza alcun *fitting*, si può considerare il buon accordo con i dati sperimentali come una prima validazione.



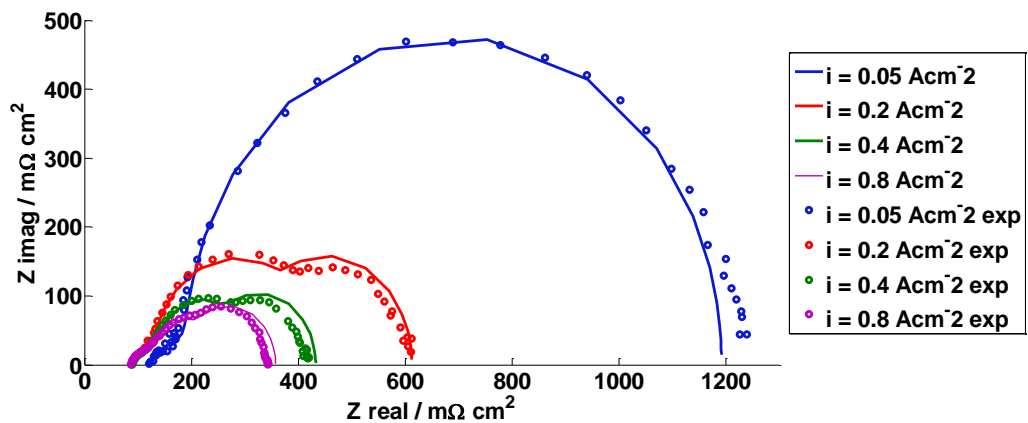


Figura 32: confronto fra gli spettri di impedenza sperimentali e quelli calcolati con il modello a diverse densità di corrente per la prova di riferimento

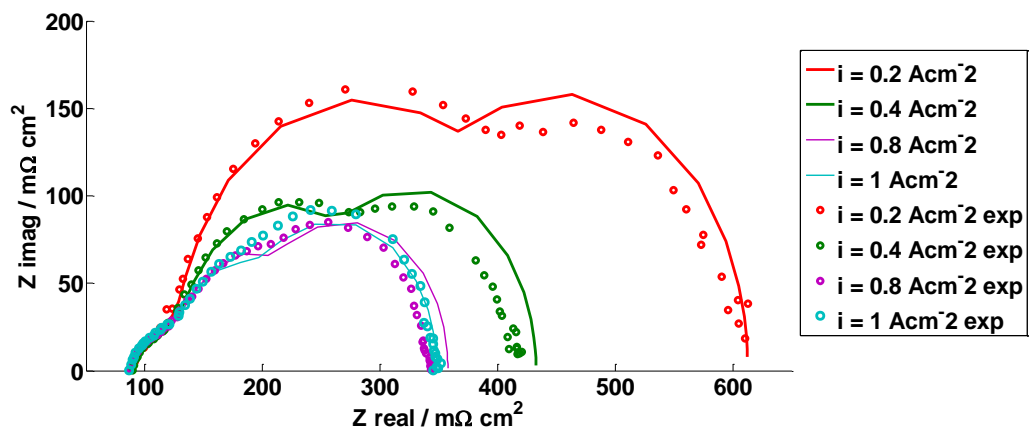
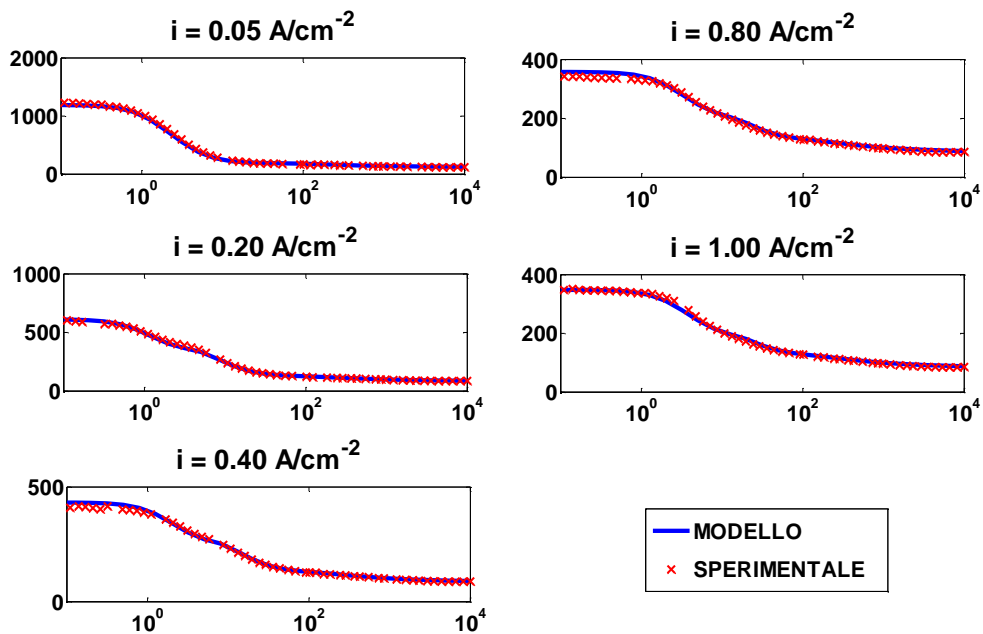
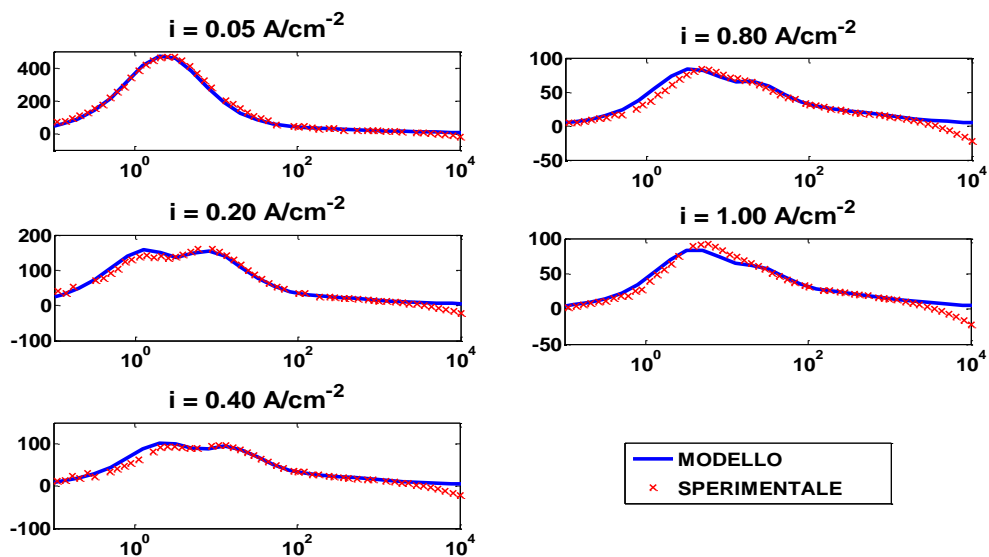


Figura 33: ingrandimento dell'immagine precedente, dove è riportata anche lo spettro a densità di corrente a  $1 \text{ Acm}^{-2}$



**Figura 34:** rappresentazione sul diagramma di Bode della parte reale degli spettri di impedenza della prova in condizione di riferimento. Sull'asse delle ascisse è rappresentata la frequenza in Hz e sulle ordinate la parte reale dell'impedenza in  $m\Omega cm^2$



**Figura 35:** rappresentazione sul diagramma di Bode della parte immaginaria degli spettri di impedenza della prova in condizioni di riferimento. Sull'asse delle ascisse è rappresentata la frequenza in Hz e sulle ordinate la parte immaginaria dell'impedenza in  $m\Omega cm^2$

## 4.10. Validazione del modello

Per la validazione del modello è stata utilizzata la seconda curva di polarizzazione eseguita durante la diagnostica, ovvero quella con stechiometria dell'aria aumentata ( $\lambda_c = 3$ ). Il modello è stato applicato a tali condizioni operative e di seguito sono riportati i grafici della curva di polarizzazione e degli spettri di impedenza e il confronto con i dati sperimentali:

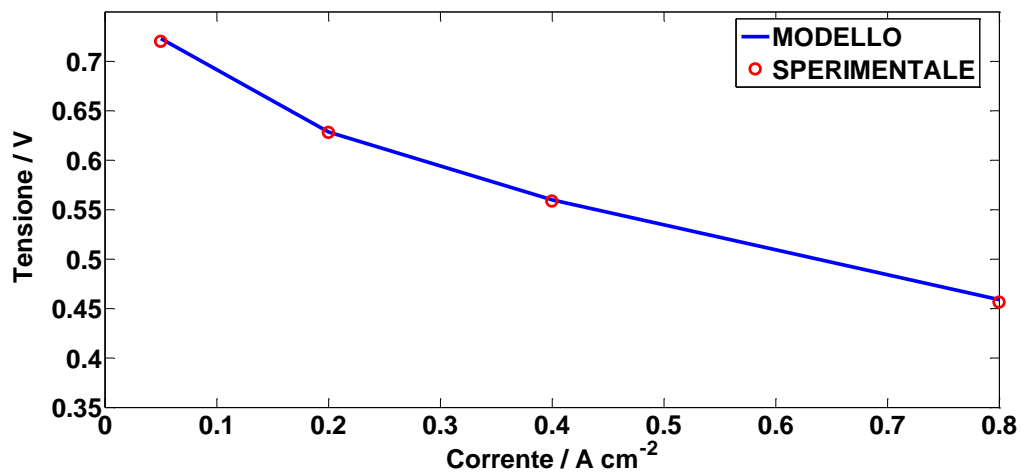


Figura 36: curva di polarizzazione a stechiometria catodica  $\lambda_c = 3$ , confronto fra la misura sperimentale e la curva calcolata attraverso il modello

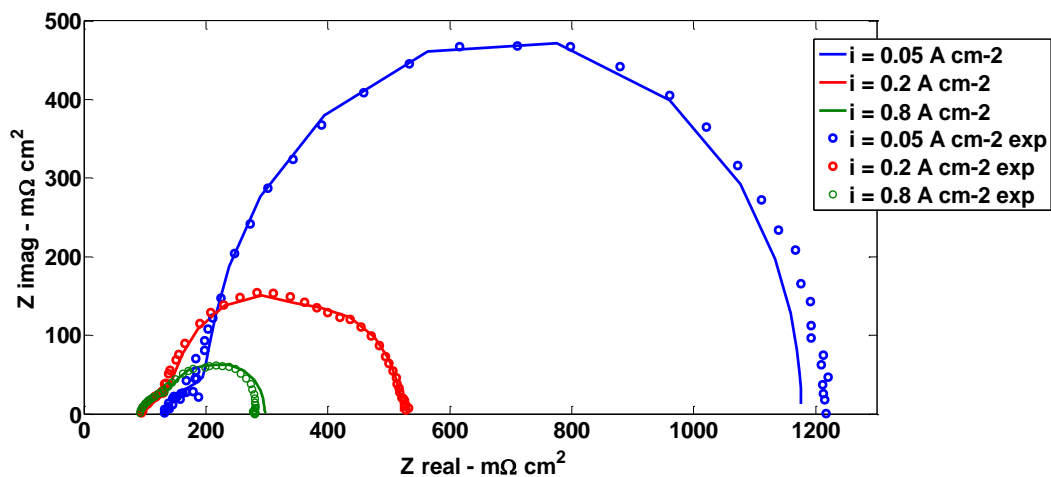
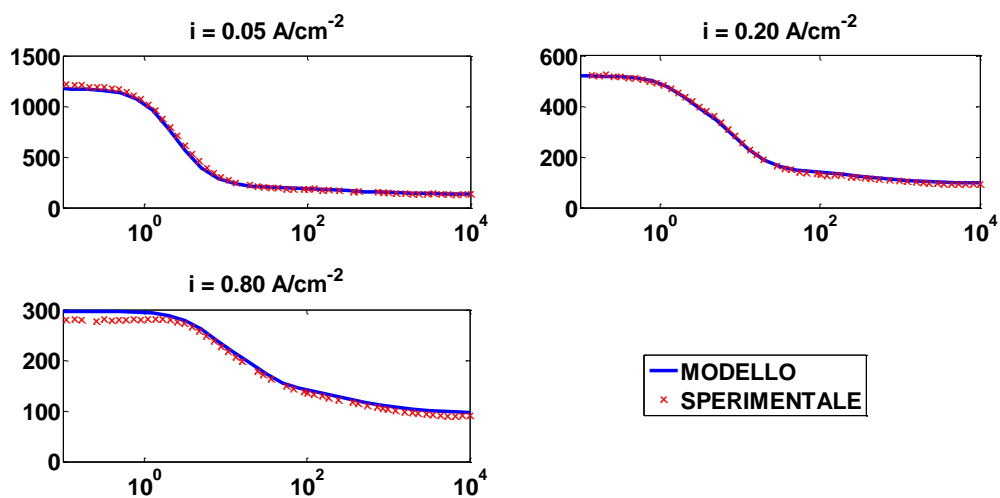
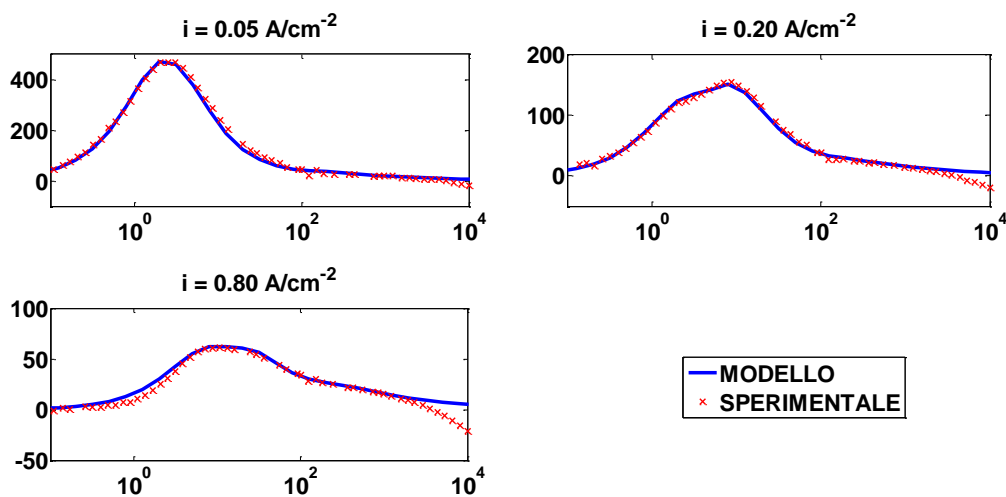


Figura 37: confronto fra gli spettri di impedenza misurati durante la prova a stechiometria catodica  $\lambda_c = 3$  e i corrispettivi calcolati con il modello



**Figura 38:** rappresentazione sul diagramma di Bode della parte reale degli spettri di impedenza della prova a stechiometria catodica  $\lambda_c = 3$ . Sull'asse delle ascisse è rappresentata la frequenza in Hz e sulle ordinate la parte reale dell'impedenza in  $m\Omega cm^2$



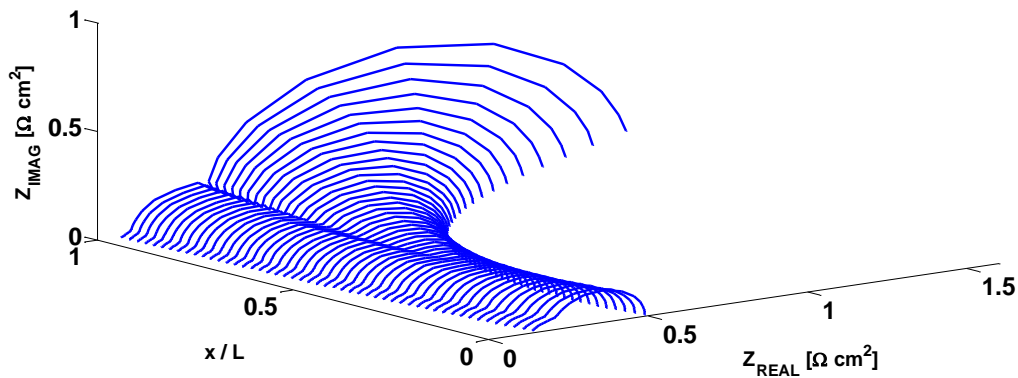
**Figura 39:** rappresentazione sul diagramma di Bode della parte immaginaria degli spettri di impedenza della prova a stechiometria catodica  $\lambda_c = 3$ . Sull'asse delle ascisse è rappresentata la frequenza in Hz e sulle ordinate la parte immaginaria dell'impedenza in  $m\Omega cm^2$

Come si può vedere dai grafici modello riproduce fedelmente anche i dati sperimentali della prova a  $\lambda_c = 3$  per cui si può affermare che la validazione ha avuto successo.

## 4.11. Variazione dello spettro lungo il canale

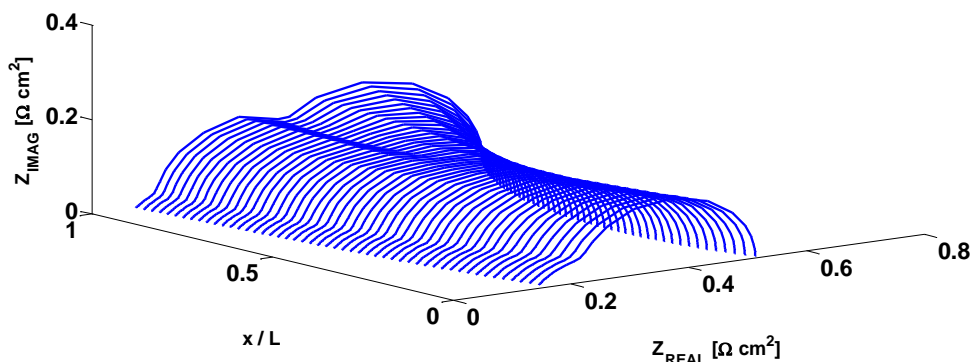
Come già anticipato nel Cap. 2 il secondo cerchio dello spettro di impedenza è dovuto all'oscillazione della concentrazione locale di ossigeno lungo il canale, a causa del consumo dello stesso nei tratti a monte. Si tratta quindi di un effetto che può essere colto soltanto da modelli che considerano quindi almeno due dimensioni. Attraverso il modello è stato calcolato lo spettro di impedenza locale per diversi valori della coordinata spaziale lungo il canale, alla corrente operativa di  $0.2 \text{ Acm}^{-2}$ .

Come si può vedere dalla Figura 40, al variare della coordinata spaziale lo spettro a bassa frequenza subisce una forte variazione, che porta a un aumento considerevole dell'impedenza locale.



**Figura 40:** Andamento dello spettro di impedenza lungo il canale per densità di corrente di  $0.2 \text{ Acm}^{-2}$  nella prova in condizioni di riferimento.

Per meglio rendersi conto della dipendenza del secondo cerchio dal fenomeno sopra citato, in Figura 41 è riportato l'andamento degli spettri locali lungo il canale sempre alla corrente di  $0.2 \text{ Acm}^{-2}$  ma per la prova a  $\lambda_c = 3$ :



**Figura 41:** Andamento dello spettro di impedenza lungo il canale per densità di corrente di  $0.2 \text{ Acm}^{-2}$  nella prova a  $\lambda_c = 3$ .

---

In questo caso grazie alla maggiore concentrazione di ossigeno disponibile per la reazione catodica, il secondo cerchio, anche per sezioni del canale vicine all'uscita rimane comunque contenuto.

Considerando il caso limite di una HT-PEMFC alimentata con ossigeno puro al catodo e stechiometria infinita [33], il secondo cerchio non compare affatto nello spettro di impedenza.

Considerando quindi che questo elemento dello spettro di impedenza dipende dalla fluidodinamica del canale, dalle caratteristiche 3D dello stesso, da imperfezioni nella geometria e eterogeneità del materiale o dei parametri controllati, si può concludere che i risultati di questa sezione sono sorprendentemente accurati nel riprodurre i dati sperimentali e che la validazione ha avuto successo.

---

# Capitolo 5

## **Risultati della seconda indagine sperimentale riguardante il degrado di HT-PEMFC**

In questo capitolo sono riportati i risultati della seconda indagine sperimentale, mirata a caratterizzare il degrado della cella HT-PEMFC. Ci si proporrà inoltre di utilizzare il modello presentato nel capitolo precedente per scoprire le cause che portano allo scadimento delle prestazioni

---

## 5.1. Introduzione

La seconda indagine sperimentale si è articolata fra la metà di Novembre 2013 e la fine di Marzo 2014 e si è concentrata su due diverse HT-PEMFC. Dapprima è stata avviata una HT-PEMFC (che verrà chiamata d'ora in avanti DPS2) la quale ha subito un guasto accidentale dopo circa 500 ore di funzionamento, senza avere potuto raccogliere dati sufficienti per caratterizzarne il degrado.

Sulla seconda HT-PEMFC utilizzata (DPS3), tuttora in funzione fin dalla metà di Gennaio, è stato possibile invece condurre un test di lunga durata che si è concluso ai fini di questo lavoro dopo 1450 ore di funzionamento.

Di seguito sono riportate le prove eseguite durante la seconda campagna sperimentale:

**Tabella 11:** calendario delle prove eseguite durante la seconda indagine sperimentale

Data delle prove	Ora di funzionamento	Curva di polarizzazione	CV	LSV
21-gen	190	✓	✓	
28-gen	360	✓		
04-feb	530	✓		
11-feb	690	✓	✓	✓
18-feb	860	✓		
25-feb	1030	✓		
04-mar	1200	✓		
11-mar	1360	✓	✓	✓

Durante tutta la prova la HT-PEMFC è rimasta in funzione alle condizioni di riferimento, fatto salvo nelle date di spegnimento programmato sopra citate in cui la cella è stata fermata per la diagnostica.

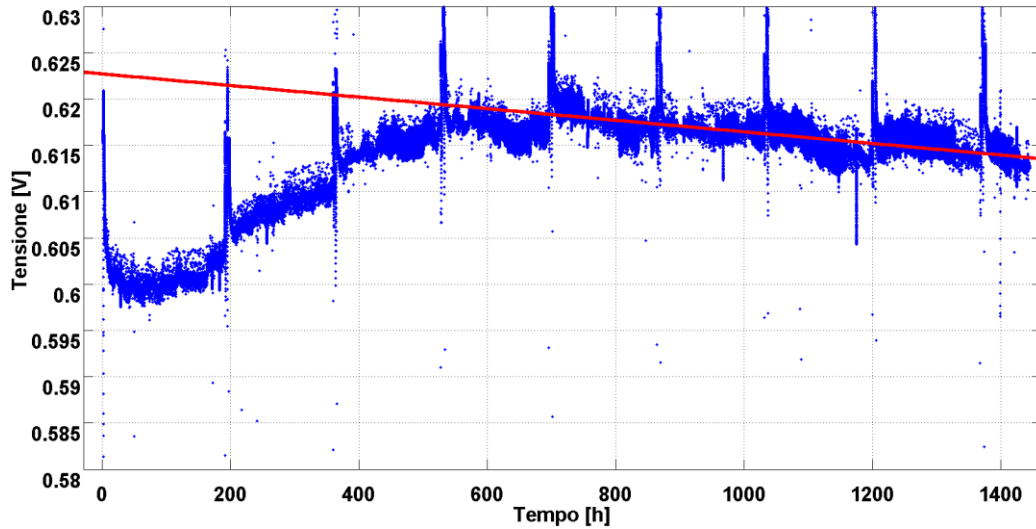
In questo capitolo vengono riportati i dati sperimentali raccolti durante la campagna con particolare riferimento alle diagnostiche eseguite. Infine i dati sperimentali della cella degradata verranno interpretati attraverso il modello presentato al Capitolo 4.

## 5.2. Tensione della HT-PEMFC nel tempo

In Figura 42 è riportato il grafico dell'andamento della tensione nel tempo. Dopo una prima fase di condizionamento durato circa 700 ore, la tensione della cella ha raggiunto un picco di 619 mV dal cui è iniziata la degradazione, che si attesta a un valore di circa 6  $\mu V/h$ , ottenuto tramite una regressione lineare dei dati



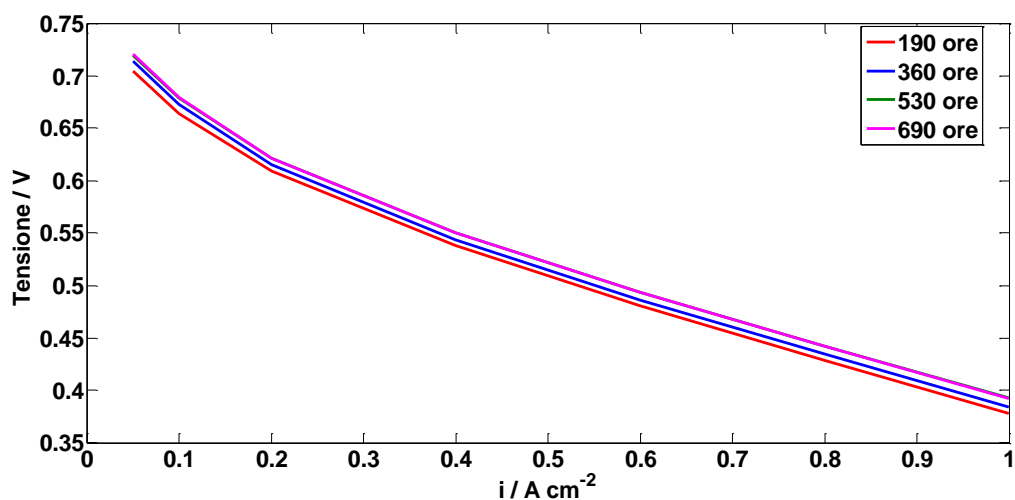
sperimentali. Questo valore si avvicina molto ai  $5 \mu V/h$ , ottenuti da Schmidt [26] in un test nelle stesse condizioni del presente lavoro.



**Figura 42:** andamento della tensione durante tutta la durata della prova di degrado, la retta rossa rappresenta l'interpolante dei punti sperimentali a partire dall'ora 700, corrispondente alla fine del condizionamento, la cui pendenza vale  $-6.24 \mu V/h$ . Le interruzioni nei punti sperimentali indicano gli spegnimenti ai fini delle diagnostiche

Di seguito si confrontano le curve di polarizzazione effettuate progressivamente durante il corso del presente lavoro.

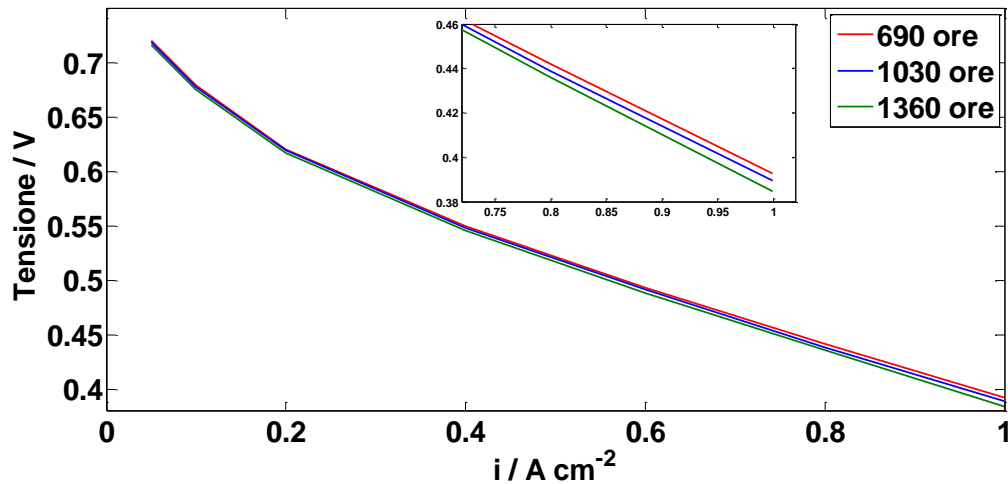
In Figura 43, dove sono riportate le curve di polarizzazione avvenute durante il condizionamento si può vedere come esse si spostino verso valori sempre maggiori, coerentemente con l'aumento di tensione registrato, per poi invertire la tendenza e abbassarsi, indice del degrado che sta avvenendo.



**Figura 43:** confronto fra le prime quattro curve di polarizzazione, la polarizzazione all'ora 530 e all'ora 690 sono sovrapposte, indice della fine del condizionamento.

Il processo di attivazione che si verifica all'inizio della vita delle HT-PEMFC è spiegato in letteratura [53] con la migrazione dell'acido fosforico dalla membrana all'elettrodo, il quale attiva nuovi siti catalitici.

Una volta concluso il condizionamento la tensione comincia a scendere, e le curve di polarizzazione si modificano come riportato in Figura 44:



**Figura 44:** confronto fra le curve di polarizzazione durante il degrado, per motivi di visibilità si sono omesse quelle eseguite a 860 e 1200 ore.

Se si calcola la variazione di tensione a bassa e ad alta densità di corrente si ricavano i valori di  $4.0\ mV$  (a  $0.05\ A\ cm^{-2}$ ) e  $7.7\ mV$  (a  $1\ A\ cm^{-2}$ ). Il maggiore scadimento delle prestazioni ad alte densità di corrente, soprattutto in corrispondenza di  $0.8$  e  $1\ A\ cm^{-2}$ , è imputabile ad un aumento della resistenza al trasporto di massa, il quale può essere dovuto a due ragioni: o a un aumento della quantità di acido nell'elettrodo catodico oppure a una minore diffusione dell'ossigeno verso il catodo a causa della maggiore produzione di acqua da parte della reazione catodica. Osservando solo le curve di polarizzazione però non è possibile stabilire quale dei due sia il fenomeno prevalente.

Nelle curve di polarizzazione eseguite a  $\lambda_c = 3$  si trova riscontro di quanto appena visto in quelle fatte in condizioni di riferimento:

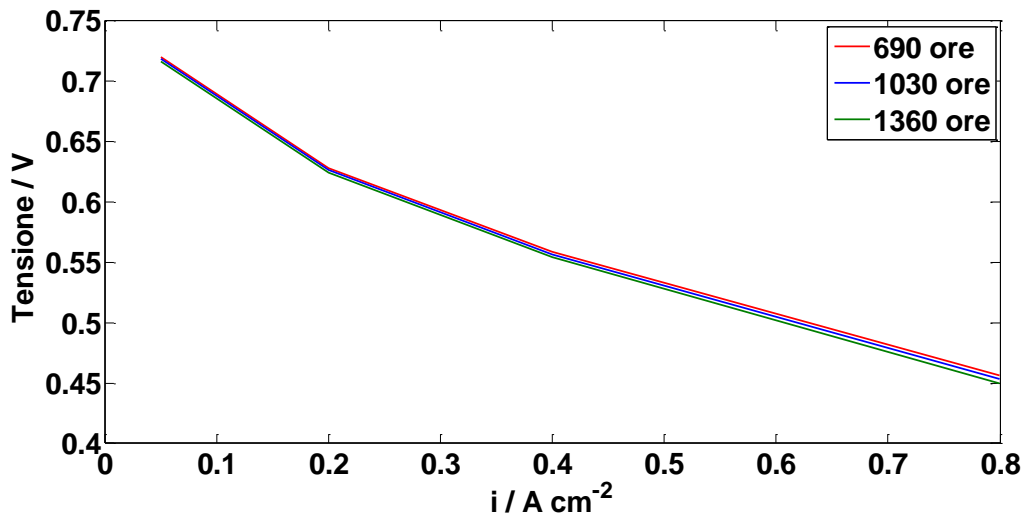


Figura 45: confronto fra le curve di polarizzazione eseguite a  $\lambda_c = 3$  a diverse ore di funzionamento

Va considerato però che le variazioni registrate nelle polarizzazioni non sono abbastanza significative da rendere forti le conclusioni fatte nel presente lavoro. Sarà dunque necessario considerare un intervallo di tempo molto più ampio per riuscire ad apprezzare un significativo scadimento delle prestazioni e dunque un'analisi che risulti molto più valida rispetto alla presente.

### 5.3. Misure di spettroscopia di impedenza (EIS)

Dopo aver analizzato le curve di polarizzazione si passa a confrontare gli spettri di impedenza misurati durante le curve di polarizzazione.

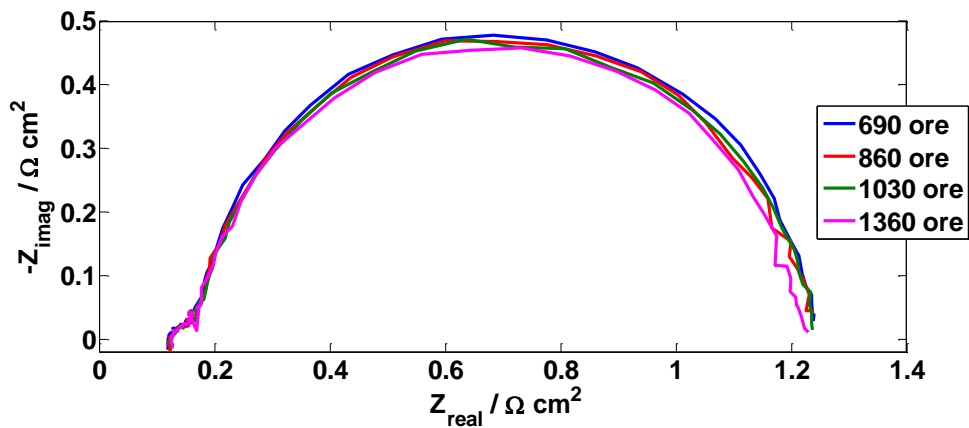


Figura 46: confronto fra gli spettri a  $0.05 \text{ A cm}^{-2}$  in condizione di riferimento durante il degrado

---

In Figura 46 è riportato il confronto fra i gli spettri misurati a densità di corrente di  $0.05 \text{ Acm}^{-2}$ , dal quale emerge che il cerchio catodico decresce leggermente. Questo potrebbe essere imputabile ad un aumento del crossover attraverso la membrana.

Di seguito invece sono riportati gli spettri a  $0.2 \text{ Acm}^{-2}$  dai quali emerge che anche il secondo cerchio si riduce leggermente, indice di un migliore trasporto di massa<sup>2</sup>.

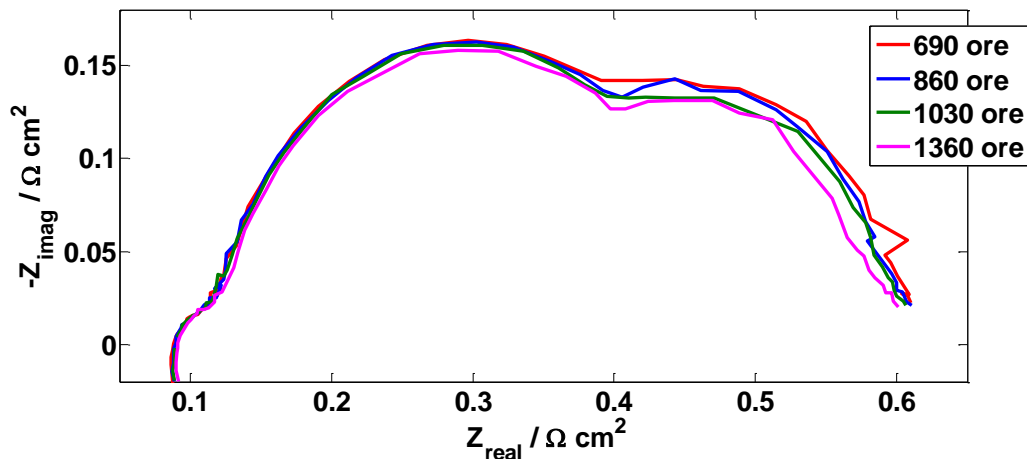


Figura 47: confronto fra gli spettri a  $0.2 \text{ Acm}^{-2}$  in condizione di riferimento durante il degrado

In Figura 48 è riportato infine il confronto fra spettri effettuati ad alta densità di corrente.

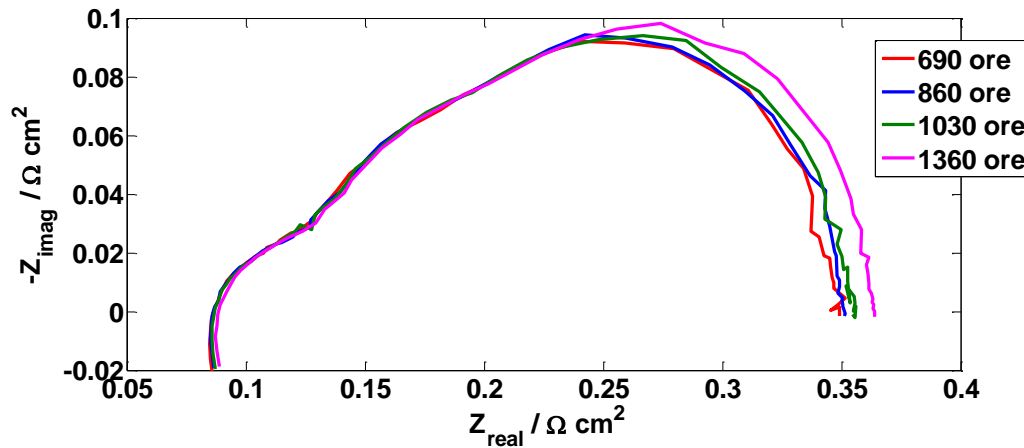


Figura 48 : confronto fra gli spettri a  $1 \text{ Acm}^{-2}$  in condizione di riferimento durante il degrado

---

<sup>2</sup> Come per le polarizzazioni anche per gli spettri di impedenza vale il discorso fatto prima: le variazioni nelle prestazioni osservate non sono sufficienti a rendere forti le conclusioni sui fenomeni di degrado.

In questo caso invece si vede un sensibile peggioramento dei fenomeni di trasporto di massa, e ciò è coerente con quello visto sulle polarizzazioni, nelle quali il maggiore scadimento delle prestazioni si registrava ad alta corrente. Inoltre si nota come ad alta frequenza lo spettro si sposti leggermente verso destra. Ciò potrebbe indicare del peggioramento del trasporto protonico della membrana ma le variazioni sono troppo contenute, confondibili con l'incertezza di misura, perciò non è possibile trarre conclusioni su questo aspetto.

Nelle figure 49, 50 e 51 si riportano gli spettri eseguiti durante le prove a  $\lambda_c = 3$  per densità di corrente 0.05, 0.2 e 0.8  $Acm^{-2}$  si trova conferma di quanto appena detto:

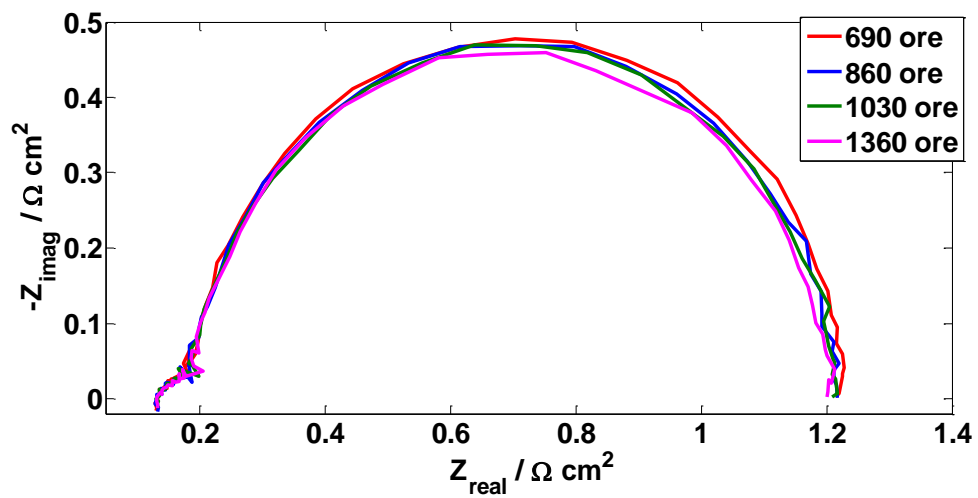


Figura 49: confronto fra gli spettri a 0.05  $Acm^{-2}$  a  $\lambda_c = 3$  durante il degrado

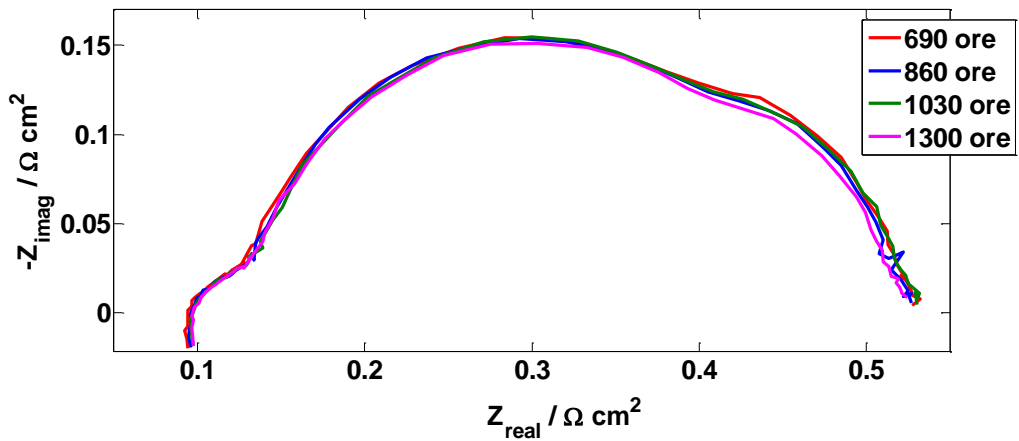


Figura 50: confronto fra gli spettri a 0.2  $Acm^{-2}$  a  $\lambda_c = 3$  durante il degrado

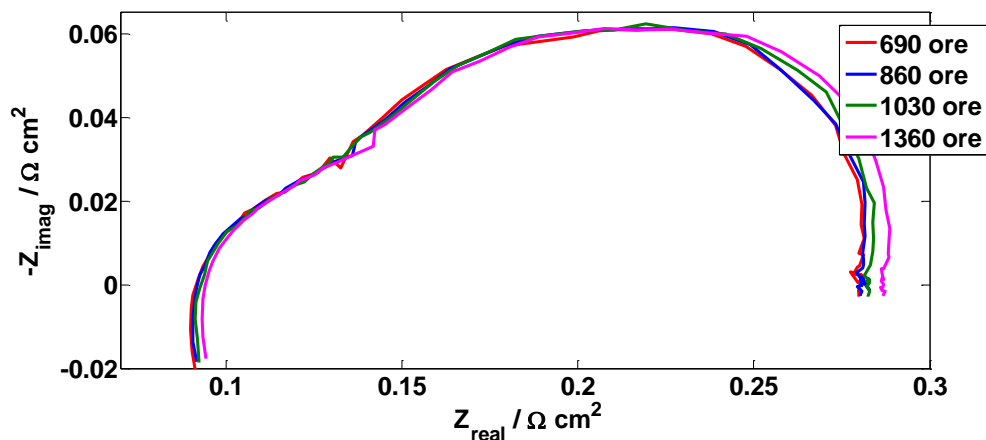


Figura 51: confronto fra gli spettri a  $0.8 \text{ A cm}^{-2}$  a  $\lambda_c = 3$  durante il degrado

A conferma di quanto detto per l'incremento del semicerchio a bassa frequenza in Figura 48, la Figura 51 mostra che anche nella prova a  $\lambda_c = 3$  ad alte correnti c'è uno scostamento fra i grafici, anche se più contenuto data la maggiore stechiometria dell'aria catodica.

Se si guarda però all'intera storia degli spettri si può osservare che le variazioni principali avvengono durante il condizionamento, come mostrato in Figura 52:

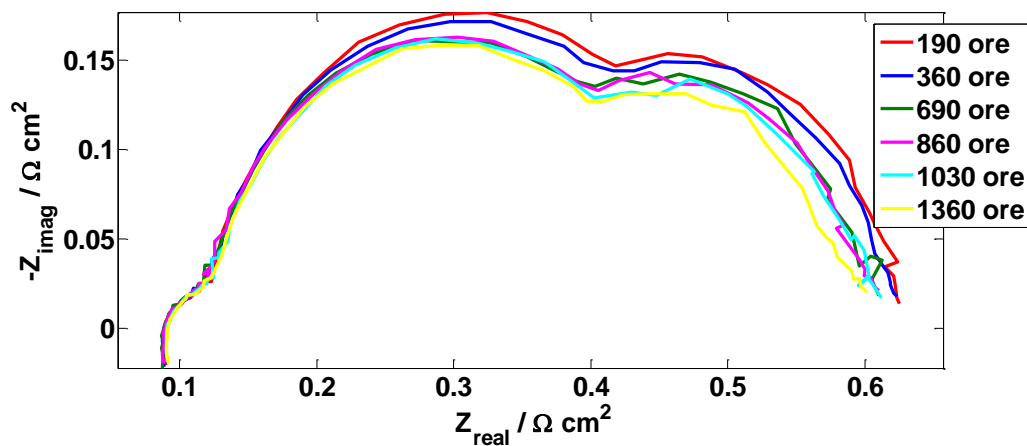


Figura 52: confronto fra gli spettri a  $0.2 \text{ A cm}^{-2}$  in condizione di riferimento durante tutta la prova di degradazione

Durante il condizionamento si nota una sensibile riduzione dell'impedenza nel tempo soprattutto nel primo semicerchio, e questo è con l'aumento di tensione dovuto all'attivazione di nuovi siti catalitici grazie alla migrazione dell'acido fosforico nell'elettrodo (ciò verrà poi confermato dalle misure di CV illustrate nel paragrafo successivo).

## 5.4. Misure di CV

Si ha invece evidenza sperimentale del degrado se si guarda alle misure di voltammetria ciclica. In Figura 53 sono riportati i picchi di assorbimento dell'idrogeno sul catalizzatore, la cui area è proporzionale al valore della sua area attiva.

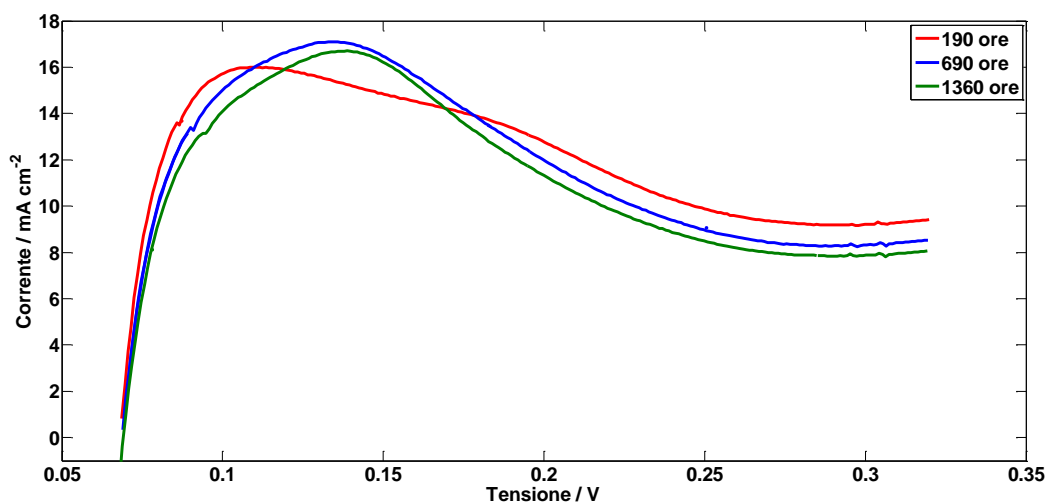


Figura 53: misure successive di voltammetria ciclica durante il degrado.

Integrando l'area sottesa dalle tre curve a partire dall'ordinata corrispondente al punto di minimo relativo (dal grafico lo si può vedere nella zona compresa fra 0.25 e 0.3V), con le opportune conversioni si ottengono i seguenti valori dell'area attiva:

Tabella 12: valori dell'area attiva della cella per le diverse prove di CV

Ora di funzionamento H	Area attiva $m^2/cm^2$	Area attiva $m^2/g$
190	52.3	5.8
690	78.9	8.6
1360	69.7	7.9

È evidente come durante la fase di condizionamento l'area attiva aumenti, indice del fatto che grazie alla migrazione dell'acido nell'elettrodo si attivino nuovi siti di catalizzatore.

La perdita di area attiva durante il degrado invece potrebbe essere imputata a una riduzione di superficie delle particelle di catalizzatore per agglomerazione del platino.

## 5.5. Misure di LSV

Durante la campagna sperimentale si sono fatte anche due misure di LSV per caratterizzare il crossover prima e dopo il degrado. Dal grafico in figura si nota come il crossover sia aumentato, anche se di poco, ciò potrebbe confermare la diminuzione del semicerchio catodico dello spettro (Fig. 46) durante il degrado.

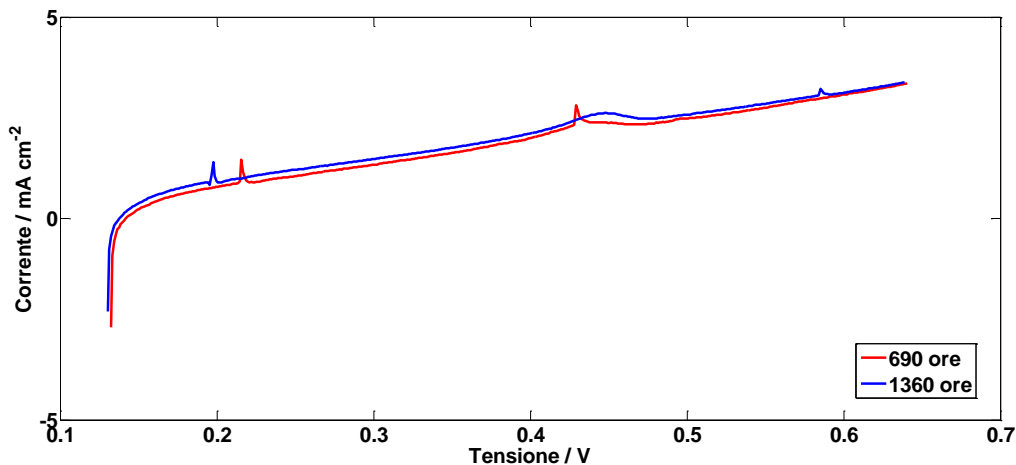


Figura 54: confronto fra le misure di LSV eseguite durante il test di degradazione

Inoltre si nota che la resistenza di corto circuito (data dall'inverso della pendenza della curva) rimane circa invariata su un valore molto alto, indice del fatto che non si sono create fessurazioni, per cui si può affermare che la membrana è ancora integra. In Tabella 13 sono riportati i valori di  $i_{xover}$  e  $R_{SC}$  ottenuti dal grafico. Anche per le misura di LSV si assiste a variazioni troppo contenute, per cui ancora una volta è difficile arrivare a conclusioni forti.

Tabella 13: risultati delle prove di LSV

Valore	ora 690	ora 1360
$i_{xover} [Acm^{-2}]$	0.396	0.437
$R_{SC} [\Omega cm^2]$	169.49	172.41

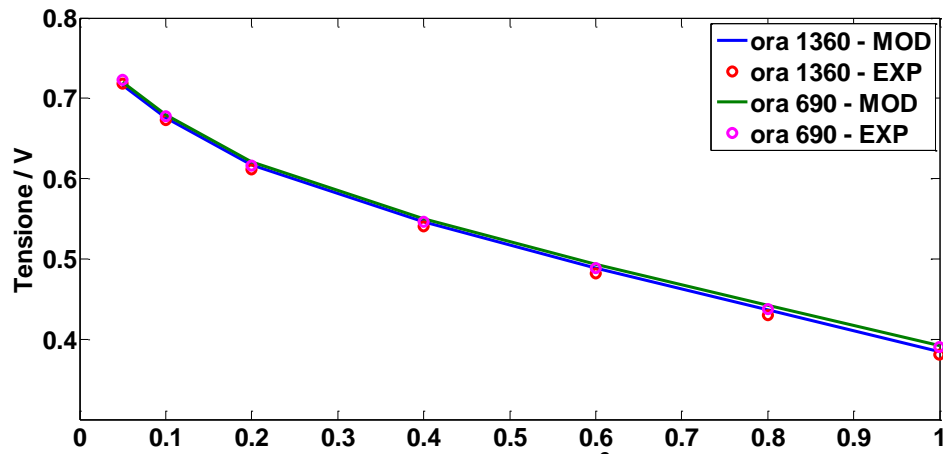
## 5.6. Interpretazione del degrado attraverso il modello

Dopo aver analizzato i risultati sperimentali raccolti durante la prova si è tentato di dare un'interpretazione al degrado attraverso il modello presentato al Capitolo 4. Per fare ciò, con la stessa metodologia descritta nel Paragrafo 4.9, si è eseguito il *fitting* dei dati sperimentali sulla polarizzazione e sugli spettri di



impedenza eseguiti all'ora 1360, ovvero gli ultimi dati disponibili del test di degrado.

Rispetto al caso base (ora 690) si è scelto di variare la corrente di scambio volumetrica (proporzionale all'area attiva del catalizzatore catodico), coerentemente con i risultati della voltammetria ciclica. Per quanto riguarda i parametri dell'agglomerato si è scelto di variare solo lo spessore del film di acido, in quanto è improbabile che ci siano grosse variazioni negli altri due dopo il breve tempo trascorso.



**Figura 55:** confronto fra la curva di polarizzazione sperimentale e quella calcolata dal modello in condizioni di riferimento all'ora 1360, per confronto è riportato anche il *fitting* eseguito all'ora 690.

In Tabella 13 sono riportati i valori della  $i_{0,c}$  e dello spessore del film di liquido, oltre a quelli della corrente di crossover dalle misure di LSV.

**Tabella 14:** confronto fra i parametri variati nei due *fitting* successivi

Parametro	ora 690	ora 1360
$i_{0,c}$ [ $Acm^3$ ]	3.953	3.475
$\delta_l$ [ $nm$ ]	30	50
$i_{xover}$ [ $mAcm^2$ ]	0.396	0.437

Si può notare che il *fitting* del modello sui dati raccolti all'ora 1360 ha portato ad avere un maggiore spessore del film di acido rispetto al caso precedente. Questo potrebbe spiegare almeno in parte il maggiore scadimento delle prestazioni nella polarizzazione ad alte correnti, come visto al Par.5.2.

Di seguito in Figura 56 e 57 sono riportati gli spettri di impedenza in condizioni di riferimento ottenuti:

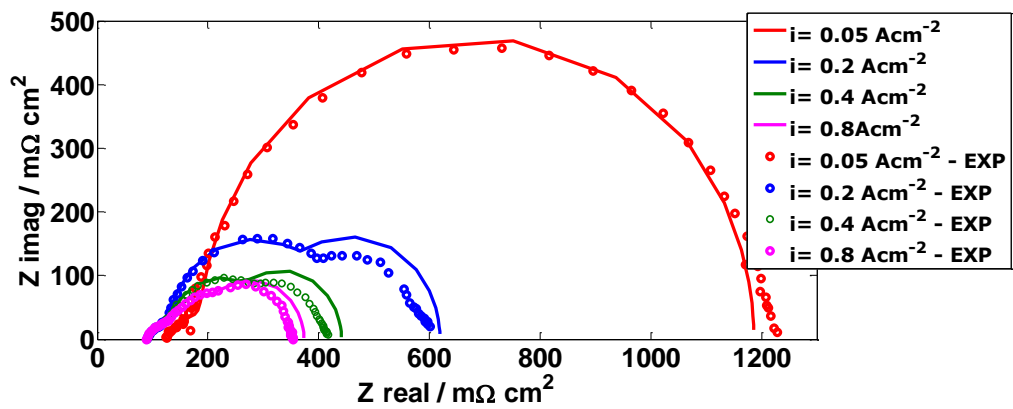


Figura 56: confronto fra gli spettri di impedenza sperimentali e quelli calcolati dal modello in condizioni di riferimento all'ora 1360

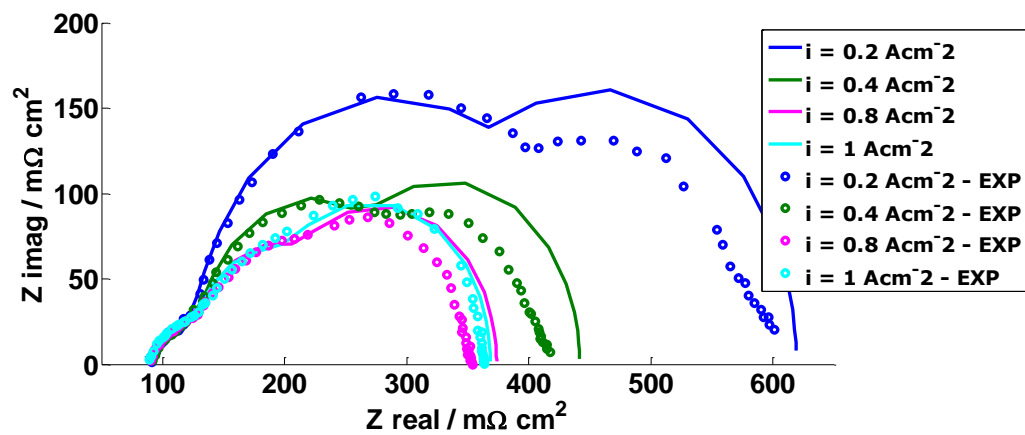


Figura 57: ingrandimento dell'immagine precedente a cui è stato aggiunto lo spettro a  $1 \text{ A cm}^{-2}$

Come per il caso precedente il modello è stato applicato anche alla prova a  $\lambda_c = 3$ , e di seguito sono riportati i risultati ottenuti:

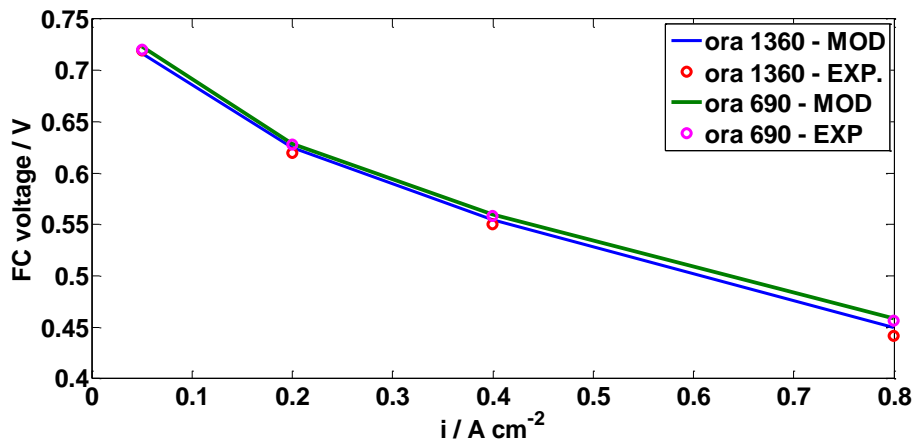


Figura 58: confronto fra la curva di polarizzazione sperimentale e quella calcolata dal modello a  $\lambda_c = 3$  all'ora 1360, per confronto è riportato anche il *fitting* eseguito all'ora 690.

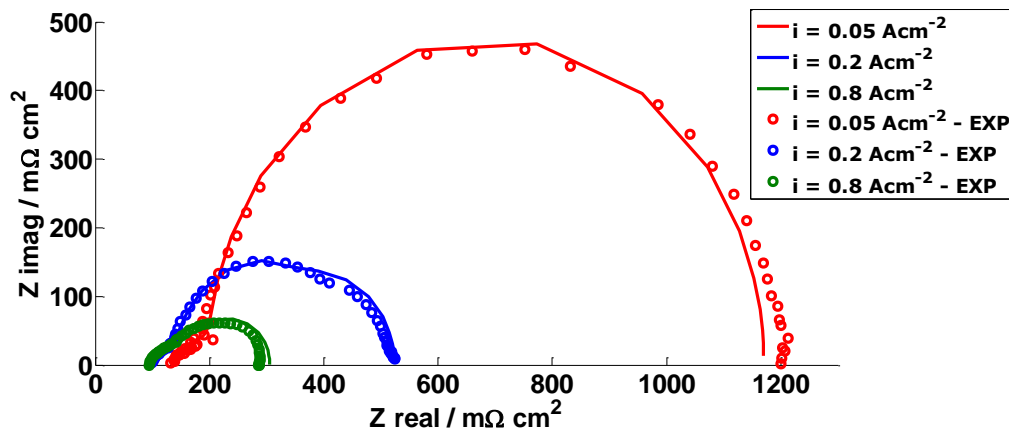


Figura 59: confronto fra gli spettri di impedenza sperimentali e quelli calcolati dal modello a  $\lambda_c = 3$  all'ora 1360

Dai grafici mostrati si evince che anche nel caso in cui sia avvenuto il degrado, il modello è in grado di riprodurre i dati sperimentali. bisogna aggiungere però che visto il ridotto scadimento delle prestazioni registrato durante il test di degradazione, non è possibile arrivare a delle conclusioni forti, e quindi il presente tentativo di interpretare il degrado è da considerarsi come un'analisi preliminare.

Si può invece concludere che il modello presentato è uno strumento che può risultare molto utile per interpretare i dati sperimentali, anche in presenza di degrado.



---

# Conclusioni

In questo lavoro è stata presentata un'analisi completa sperimentale e modellistica del funzionamento e della degradazione di una HT-PEMFC. Per fare ciò si è utilizzato un modello proveniente da un precedente lavoro [49], il quale è stato completato con un modello più dettagliato del trasporto di massa che includesse gli effetti Knudsen e Stefan-Maxwell nella fase gas, la dissoluzione dell'ossigeno nell'elettrolita e la diffusione dei pori secondari.

L'analisi modellistica è stata supportata da due attività sperimentali: la prima ha permesso di separare e quantificare le resistenze al trasporto di massa nel GDL, MPL e elettrodo catodico. Il risultato ottenuto mostra che nel GDL il contributo principale al trasporto di massa risulta quello dovuto alla diffusione Stefan Maxwell, mentre l'effetto della diffusione Knudsen è trascurabile. Nel MPL e nell'elettrodo i due effetti invece sono perfettamente confrontabili e non è possibile a priori scartarne nessuna.

Si è quindi stimato che nel MPL si abbia un raggio medio dei pori di  $233 \text{ nm}$  e un coefficiente  $\frac{\epsilon}{\tau}$  di 0.178, mentre nell'elettrodo il raggio medio dei pori si attesta a circa  $97 \text{ nm}$  con un  $\frac{\epsilon}{\tau}$  di 0.125.

Applicando il modello di trasporto al funzionamento di una cella a combustibile si è visto inoltre che il contributo permeativo risulta trascurabile.

Un successivo test sperimentale di lunga durata ha permesso invece di ottenere delle informazioni circa il degrado di HT-PEMFC, e ha reso disponibili i dati per la validazione del modello.

La variazione di tensione nel tempo è stata quantificata essere di circa  $6 \mu\text{V}/\text{h}$ , ed è stata attribuita a una diminuzione dell'area attiva di circa l'8%. Inoltre è stato osservato un peggioramento del trasporto di massa per alte densità di corrente dalle misure di EIS, confermato da uno scadimento maggiore della tensione misurata a tali correnti nella curva di polarizzazione. Infine è stato osservato anche un incremento del crossover, che passa da  $0.39$  a  $0.43 \text{ mAcm}^{-2}$ .

Si è infine tentato di riprodurre il degrado attraverso il modello. I risultati preliminari indicano coerenza con quanto detto osservando i dati sperimentali, imputando le cause del degrado alla diminuzione dell'area attiva e dall'aumento dello spessore dell'acido nell'elettrodo. Tuttavia non è possibile giungere ad una conclusione certa perchè lo scadimento delle prestazioni risulta essere troppo contenuto e quindi il modello, anche se in grado di riprodurre bene i risultati sperimentali non possiede abbastanza sensibilità per cogliere tali variazioni. Servirà dunque una finestra temporale molto più ampia per osservare i fenomeni di degrado.

I risultati del presente lavoro si possono enucleare nel seguente modo:

- 
- È stato progettato e realizzato un metodo sperimentale innovativo per caratterizzare il trasporto di massa all'interno dei Gas Diffusion Layer nonché le caratteristiche del mezzo poroso.
  - Grazie a questa analisi è stato inoltre possibile mettere a punto un modello avanzato che descrive i fenomeni della diffusione molecolare e della diffusione di tipo Knudsen, effetti che si è scoperto contribuire entrambi durante il funzionamento della HT-PEMFC.
  - È stato preso un modello di funzionamento della HT-PEMFC proveniente da un precedente lavoro ed è stato completato con una descrizione più accurata del trasporto di massa, utilizzando le proprietà dei setti porosi ottenute durante il presente lavoro. Inoltre è stato utilizzato un modello di tipo FAM per la descrizione dell'elettrodo catodico. Il modello è stato validato con successo sui dati sperimentali, e riproduce fedelmente le curve di polarizzazione e gli spettri di impedenza sia medi sia locali lungo il canale.
  - Si è indagato in maniera sperimentale il degrado della cella a combustibile attraverso un test di lunga durata. Durante la finestra temporale analizzata dal presente lavoro il degrado risulta pari a circa  $6 \mu V/h$  e confrontabile con i valori di letteratura. Si è potuto osservare che i principali fenomeni sono da ricercare nella diminuzione dell'area attiva e nel peggioramento del trasporto di massa, soprattutto per alte densità di corrente. Inoltre si è registrato anche un leggero aumento del crossover.
  - Si è cercato di interpretare il degrado attraverso il modello sviluppato durante il presente lavoro il quale anche se potenzialmente molto utile per rappresentare il degrado, non ha portato a conclusioni forti poiché il degrado risulta troppo contenuto.

---

# Appendice

## 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  $1.4826 \cdot \text{MAD}$  (*Mean Absolute Deviation*).

MAD è definito come:

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

Un valore è stato ritenuto *outlier* se:

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

## 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 [54]. 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:

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

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

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 composta

Il calcolo dell'incertezza di misura composta è stato effettuato secondo le direttive della norma UNI CEI ENV 13005 [29]. 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  $\Delta x_i$  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.



---

# Bibliografia

- [1] Q. Li, R. He, J. A. Gao, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, *The CO poisoning effect in PEMFC's operational at temperatures up to 200°C.*, J. Electrochem. Soc., 150(12), November 2003.
- [2] Xingwen Yu, Siyu Ye, *Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst*, Journal of Power Sources 172 (2007) 145–154, august 2007
- [3] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *PBI – Based Polymer Membranes for High Temperature Fuel Cells – Preparation, Characterisation and Fuel Cell Demonstration*, Fuel Cells 2004, 4, No. 3
- [4] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C*, Chem. Mater. 2003, 15, 486 – 4915
- [5] R. He, Q. Li, A. Bach, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum. *Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells*, J. Mem. Sci., 277(1-2):38–45, June 2006
- [6] R. Bouchet and E. Siebert. *Proton conduction in acid doped polybenzimidazole*, Solid States Ionics, 118(3-4):287–299, March 1999
- [7] Q. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell, and N. J. Bjerrum. *High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazole for fuel cells*. Prog. Polym. Sci., 34(5):449–477, February 2009. DOI: 10.
- [8] Q. Li, R. He, R. W. Berg, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, *Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells*, Solid State Ionics, 168 (1 - 2): 177 185, 2004
- [9] R. He, Q. Che, and B. Sun. *The acid doping behavior of polybenzimidazole membranes in phosphoric acid for proton exchange membrane fuel cells*, Fibers and Poly,mers, 9(6):679–684, September 2009.
- [10] F. A. De Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen, *Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components*, FUEL CELLS 08, 2008 No. 1, 3 – 22

- 
- [11] D. Weng, J. S. Wainright, U. Landau, and R. F. Savinell. *Electro-osmotic drag coefficient of water and methanol in polymer electrolytes at elevated temperatures*, J. Electrochem. Soc., 143(4):1260–1263, April 1996.
- [12] J. Zhang, Z. Xie, Y. Yang, et al., *High temperature fuel cells*, Journal of Power Sources, 160(2): 872 - 891, October 2006.
- [13] Q. Li, H. A. Hjuler, and N. J. Bjerrum. *Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: physiochemical characterization and fuel cell applications*, J. Appl. Electrochem., 31(7):773–779, July 2001.
- [14] Incropera, DeWitt, Bergman, Lavine. *Fundamentals of Heat and mass Transfer*, Sixth Edition, John Wiley & Sons, 2008
- [15] Bird, Stewart, Lightfoot. *Transport Phenomena*, Second Edition, Wiley, 2002
- [16] Jackson, *Transport in Porous Catalysts*, Elsevier Science Publishers Co., NY 1977
- [17] H.P.G. D'Arcy, *Les fontanes publiques de la ville de Dijon*, Victor Dalmont, Paris 1856
- [18] C. Hartnig, T. J. Schmidt, *On a new degradation mode for high temperature polymer electrolyte fuel cells: How bipolar plate degradation affects cell performance*, Electrochimica Acta 56 (2011) 4237 – 4242
- [19] Y. Oono, T. Fukuda, A. Sounai, M. Hori, *Influence of operative temperature on cell performance and endurance of high temperature proton exchange membrane fuel cells*, Journal of power sources 195 (2010) 1007 – 1014
- [20] S. Yu, L. Xiao, B. C. Benicewicz, *Durability Studies of PBI – based High Temperature PEMFCs*, FUEL CELLS 08, 2008, No. 3 – 4, 165 – 174
- [21] A. D. Modestov, M. R. Tarasevich, V. Ya. Filimonov, N. M. Zagudaeva, *Degradation of high temperature MEA with PBI – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> membrane in a life test*, Electrochimica Acta 54 (2009) 7121 – 7127
- [22] F. A. De Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen, *Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components*, FUEL CELLS 08, 2008 No. 1, 3 – 22

- 
- [23] Y. Zhai, H. Zhang, D. Xing, Z. G. Shao, *The stability of Pt/C catalyst in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/PBI PEMFC during high temperature life test*, Journal of Power Sources 164 (2007) 126 – 133
- [24] J. Hu, H. Zhang, Y. Zhai, G. Liu, J. Hu, B. Yi, *Performance degradation studies on PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> high temperature PEMFC and one – dimensional numerical analysis*, Electrochimica Acta 52 (2006) 394 – 401
- [25] C. Hartnig, T. J. Schmidt, *On a new degradation mode for high temperature polymer electrolyte fuel cells: How bipolar plate degradation affects cell performance*, Electrochimica Acta 56 (2011) 4237 – 4242
- [26] T. J. Schmidt, J. Bauermeister, *Properties of high – temperature PEFC Celtec® - P 1000 MEAs in start/stop operation mode*, Journal of Power Sources 176 (2008) 428 – 434
- [27] P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, Y. Nedellec, D. J. Jones, J. Rozière, *Long – Term Testing in Dynamic Mode of HT – PEMFC H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/PBI Celtec – P Based Membrane Electrode Assemblies for Micro – CHP Applications*, FUEL CELLS 10, 2010, No. 2, 299 – 311
- [28] IEC/TS Fuel cell technologies-Part 7-1: Single cell test methods for polymer electrolyte fuel cell PEFC.
- [29] I. o. f. standardization, 19 ISO Guide to expression of uncertainty in measurement, Env. 13005:1999, corrected and reprinted 1995, 1993.
- [30] X. D.Zhang, «Polarization Curve,» in *PEM Fuel Cell Diagnostic Tool*, CRC Press, p. Cap.2.
- [31] 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.
- [32] Z. e. a. J.Zhang, High temperature PEM fuel cells, ScienceDirect, 2006.
- [33] A.Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Unraveling Characteristics of the Low Frequency Loop in Air-Fed PEFC Impedance Spectra*, J. of the Electrochem. Society 154(2007) B770-B782
- [34] X. J.Wu, PEM Fuel Cell Diagnostic Tools, Capitolo 4, CRC Press, 2012.

- 
- [35] A. S.Galbiati, «Degradation in phosphoric acid doped polymer fuel cells: a 6000 h parametric investigation,» *ScienceDirect*, n. 38, pp. 6469-6480, 2013.
- [36] X. S.Zhang, *Fuel Cell Diagnostic Tool*, Capitolo5, CRC Press, 2012.
- [37] A.Casalegno, F. Bresciani, G. Groppi, R. Marchesi, *Watertransport into gas diffusion layer: experimental characterization of diffusion and permeation* *J. Power Sources* 2011, 196, 10636.
- [38] R.H.Perry, D.W. Green, *Perry's Chemical Engineering Handbook*, McGraw-Hill, 1999.
- [39] W.M. Kays, *Convective Heat and Mass Transfer*, McGraw-Hill, 1993.
- [40] S.Kakac, R.K. Shah, W. Aung, *Hanbook of Single-phase Convective Heat Transfer*, Wiley, 1987
- [41] R.K.Shah, A.L.London, *Adv. Heat Transfer* (Suppl I) (1978).
- [42] L. Pisani, *Multi-component gas mixture diffusion through porous media: A 1D analytical solution*. *J. Heat Mass Trans* 2008, 51, 650.
- [43] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, 2001, pp.11.10.
- [44] N. Zamel, N. G. C.Astrath, X. Li, J. Shen, J. Zhou, F. B. G.Astrath, H. Wang, Z.-S. Liu, *Chem Eng Sci* 2010, 65, 931.
- [45] G.Vendrami, *Studio sperimentale del degrado di una cella a combustibile polimerica ad alta temperatura e interpretazione tramite un modello dinamico quasi 2D*, Tesi di Laurea, Politecnico di Milano 2012.
- [46] A.A. Kulikovsky, *Analytical modeling of Fuel Cells*, Elsevier, 2010.
- [47] D.Gerteisen, A.Hakenjos, J.O.Schumacher, *AC impedance modelling study on porous electrodes of proton exchange membrane fuel cells using an agglomerate mode*, *J. of Power Sources*, 173 (2007) 346-356Sources, 173 (2007) 346-356.
- [48] W.W. Yang, T.S.Zhao, *A two dimensional, two phase mass transport model for liquid-feed DMFCs*. *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 6125-6140.

- 
- [49] Z.Liu, J.S. Wainright, M.H.Litt, R.F. Savinell, *Electrochimica Acta* 51(2006) 3194-3923.
- [50] Q.Guo, R.E.White, *A Steady-State impedance model for a PEMFC Cathode*, *J. of the Electrochemical Society*, 151 (2004) E133-E149
- [51] C.Chan, N. Zamel, X.Li, J.Shen, *Experimental measurements of effective diffusion coefficient of gas diffusion layer/ microporous layer in PEM fuel cells*, *Electrochimica Acta* 65 (2012) 13-21
- [52] A. Baricci, A. Casalegno, M. Zago, *A quasi-2D model of a High Temperature Fuel Cell for the Interpretation of Impedance Spectra*, *Fuel cells*, under review
- [53] S. Galbiati, A. Baricci, G. Carcassola, A. Casalegno, R. Marchesi. *On the activation of polybenzimidazole-based membrane electrode assemblies doped with phosphoric acid*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (19) 14475 - 14481, 2012.
- [54] 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.