

# POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in  
Ingegneria Energetica



## Indagine dell'impedenza anodica di DMFC tramite lo sviluppo di modelli fisici

Relatore: Dott. Matteo ZAGO

Co-relatore: Prof. Andrea CASALEGNO

Tesi di Laurea Magistrale di:

Federico ROSATO Matr. 787354

Anno Accademico 2012-2013

*“Quotation is a serviceable substitute for wit.”*

Oscar Wilde

## Sommario

Le DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) costituiscono una tecnologia promettente nel campo della conversione energetica, con caratteristiche vantaggiose per quanto riguarda, per esempio, semplicità di costruzione e gestione del combustibile. Tuttavia, esse sono affette da alcune problematiche che ne rallentano lo sviluppo commerciale. Una delle più importanti è una cinetica della reazione anodica di ossidazione del metanolo piuttosto lenta, che compromette la possibilità di ottenere prestazioni elevate e costringe all'impiego di alti carichi di catalizzatore. La EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) è una tecnica di misura in grado di fornire informazioni ed indicazioni importanti sul funzionamento della DMFC; tuttavia, l'estrema complessità di funzionamento non consente una interpretazione chiara e immediata, per cui un'attività rivolta allo studio di modelli matematici che le descrivano è un componente chiave per ambire ad una comprensione adeguata. Modelli che riescano a riprodurre le misure e le caratteristiche sperimentali, offrono una controprova della bontà delle ipotesi teoriche su cui si basano, nonché l'opportunità di produrre stime riguardanti quantità la cui misura sarebbe difficoltosa, come i parametri cinetici. In questa tesi si implementeranno nuove soluzioni rispetto ai lavori precedenti sull'argomento, per arrivare a modelli EIS che dimostrino una descrittività inedita nei riguardi di determinate caratteristiche degli spettri anodici.

**Parole Chiave:** DMFC, EIS, anodo, cinetica, modelli, loop induttivo

## Abstract

DMFCs (Direct Methanol Fuel Cells) are a promising energy conversion technology, with favorable characteristics regarding, for example, simplicity of building and fuel management. Nonetheless, they are affected by several problems that hinder their rise as a commercial reality. One of the most important ones is a sluggish methanol oxidation reaction kinetic at the anode, which inhibits the achievement of high performances and forces to employ high catalyst loads. The EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) is a measurement technique capable of giving precious information on DMFC operating mechanisms; sadly, the extreme complexity of this systems doesn't allow a clear and quick interpretation of the results, so the mathematical modeling activity is a key activity to provide a solid and consolidate understanding of the measured data. A model capable of reproducing experimental spectra measures and features, validates the hypotheses on which it is built and offers the opportunity to indicatively evaluate quantities whose measurement would be otherwise highly impractical, i.e. the kinetic parameters. In this thesis, new methods will be developed with respect to the previous works on the topic, aiming to the implementation of EIS models showing a novel, high descriptivity of certain features of the experimental anodic spectra.

**Keywords:** DMFC, EIS, anode, kinetics, models, inductive loop

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione alle DMFC</b>	<b>1</b>
1.1	Panoramica . . . . .	1
1.1.1	La DMFC nel panorama energetico . . . . .	1
1.1.2	Fondamenti teorici . . . . .	4
1.1.3	I modelli matematici . . . . .	8
1.2	Polarizzazione ed EIS . . . . .	10
1.2.1	La curva di polarizzazione . . . . .	10
1.2.2	La curva di polarizzazione anodica . . . . .	12
1.2.3	La spettroscopia d'impedenza elettrochimica . . . . .	14
1.3	Aspetti costruttivi . . . . .	17
1.3.1	La membrana elettrolitica . . . . .	17
1.3.2	I catalyst layers . . . . .	18
1.3.3	I Diffusion layers . . . . .	19
1.3.4	I Distributori . . . . .	20
1.4	Problematiche . . . . .	20
1.5	Scopo del lavoro di tesi . . . . .	22
<b>2</b>	<b>Validazione sperimentale di un modello stazionario esistente</b>	<b>25</b>
2.1	I modelli stazionari . . . . .	25
2.2	Il modello con integrazione dell'MPL . . . . .	31
2.2.1	Anodo - canalina . . . . .	31
2.2.2	Catodo - canalina . . . . .	34
2.2.3	MEA . . . . .	36
2.3	Versione anodica . . . . .	41
2.4	Validazione sperimentale . . . . .	43

2.4.1	Fitting Anodico . . . . .	44
2.4.2	Fitting Completo . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Sviluppo del modello stazionario anodico</b>	<b>51</b>
3.1	Cinetiche . . . . .	51
3.2	Espansione monodimensionale dei componenti . . . . .	55
3.2.1	GDL . . . . .	56
3.2.2	MPL . . . . .	57
3.2.3	Anodo . . . . .	58
3.2.4	Riepilogo delle modifiche . . . . .	60
3.3	Prestazioni del modello modificato . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Sviluppo di un modello fisico di impedenza anodica</b>	<b>65</b>
4.1	I modelli EIS . . . . .	65
4.2	Equazioni complete . . . . .	67
4.3	Linearizzazione e trasformazione . . . . .	70
4.4	Calcolo dell'impedenza complessiva . . . . .	73
4.5	Condizioni al contorno . . . . .	74
4.6	Metodo di soluzione numerica . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Applicazione del modello EIS</b>	<b>79</b>
5.1	Problematiche da affrontare . . . . .	79
5.2	Cinetica 2-step . . . . .	81
5.3	Cinetica 3-step . . . . .	82
5.3.1	Ricerca di una configurazione ottimale . . . . .	82
5.3.2	Risultati ottenuti . . . . .	84
5.4	Ulteriori considerazioni sulla cinetica 3-step . . . . .	90
5.4.1	Effetto della concentrazione . . . . .	90
5.4.2	Effetto della corrente . . . . .	94
5.5	Cinetica 4-step . . . . .	97
<b>6</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>101</b>
<b>A</b>	<b>Parametri</b>	<b>105</b>

# Elenco delle figure

1.1	<i>Aggregazione delle irreversibilità in una DMFC</i> . . . . .	12
1.2	<i>Spettri d'impedenza di esempio, tratti dall'attività sperimentale del Politecnico di Milano</i> . . . . .	16
1.3	<i>Componenti della DMFC</i> . . . . .	18
2.1	<i>Bilancio dei flussi d'acqua all'interno della DMFC</i> . . . . .	36
2.2	<i>Risultati della validazione sperimentale, 1M</i> . . . . .	45
2.3	<i>Risultati della validazione sperimentale, 2M</i> . . . . .	45
2.4	<i>Risultati del fitting anodico singolo</i> . . . . .	46
2.5	<i>Risultati del fitting completo su 16 curve - condizioni variate</i> . .	49
3.1	<i>Fitting del modello DC anodico elaborato - 1M</i> . . . . .	62
3.2	<i>Fitting del modello DC anodico elaborato - 2M</i> . . . . .	62
3.3	<i>Profili di concentrazione ottenuti - 1M, 0.25 A/cm<sup>2</sup></i> . . . . .	63
4.1	<i>Schema riassuntivo della struttura matematica delle equazioni del modello EIS</i> . . . . .	77
5.1	<i>Spettri d'impedenza 1M e 2M, 0.25 A/cm<sup>2</sup></i> . . . . .	80
5.2	<i>Spettri d'impedenza 1M, 0.20-0.30 A/cm<sup>2</sup></i> . . . . .	80
5.3	<i>Polarizzazione anodica 1M - cinetica 2-step</i> . . . . .	81
5.4	<i>Esplorazione di varie configurazioni - riproduzione del loop induttivo</i> . . . . .	83
5.5	<i>Esplorazione di varie configurazioni - riproduzione dell'effetto di aumento delle dimensioni con il crescere della concentrazione</i> . .	84

5.6	<i>Polarizzazione anodica</i>	85
5.7	<i>Diagramma di Nyquist</i>	85
5.8	<i>Diagramma di Bode - parte reale</i>	86
5.9	<i>Diagramma di Bode - parte immaginaria</i>	86
5.10	<i>Evoluzione dell'impedenza lungo <math>z</math></i>	88
5.11	<i>Spettro d'impedenza con modello "slegato" dal fitting DC</i>	90
5.12	<i>Nyquist plot - effetto sul loop induttivo, <math>0.25 \text{ A/cm}^2</math></i>	91
5.13	<i>Polarizzazione anodica 1M - massimizzazione effetto concentrazione sul loop</i>	93
5.14	<i>Polarizzazione anodica 2M - massimizzazione effetto concentrazione sul loop</i>	93
5.15	<i>Effetto della corrente sul loop - 1M</i>	94
5.16	<i>Effetto della corrente sul loop - 1M - visualizzazione lungo <math>z</math></i>	95
5.17	<i>Coverage di CO - 1M</i>	96
5.18	<i>Spettri EIS modello 4-step semplificato - <math>0.15 \text{ A/cm}^2</math></i>	98
5.19	<i>Nuovi dati di polarizzazione con e senza MPL anodico</i>	100
5.20	<i>Nuovi dati EIS con e senza MPL anodico</i>	100



# Elenco delle tabelle

2.1	<i>Fitting anodico - Parametri di calibrazione . . . . .</i>	47
2.2	<i>Fitting completo - Parametri di calibrazione - Polarizzazione . .</i>	50
2.3	<i>Fitting completo - Parametri di calibrazione - Crossover di me- tanolo . . . . .</i>	50
2.4	<i>Fitting completo - Parametri di calibrazione - Crossover di acqua</i>	50
5.1	<i>Parametri di calibrazione per la soluzione principale 3-step . . .</i>	89
5.2	<i>Parametri di calibrazione per la soluzione di massimizzazione effetto C sul loop, 3-step . . . . .</i>	91
5.3	<i>Parametri di calibrazione per la soluzione 4-step . . . . .</i>	98



# Capitolo 1

## Introduzione alle DMFC

### 1.1 Panoramica

#### 1.1.1 La DMFC nel panorama energetico

Come è noto dalla termodinamica e dallo studio delle tecnologie di conversione dell'energia, la produzione di energia per mezzo dell'ossidazione di combustibile e successiva trasformazione del calore in lavoro, attraverso un ciclo termodinamico, è contrastata, parlando con la massima generalità, da due circostanze avverse, che insieme ne decretano una limitazione operativa. Il primo è un problema termodinamico intrinseco, legato al secondo principio, che pone un limite all'efficienza di trasformazione dell'energia termica a temperatura finita in forme più pregiate. A livello teorico, si potrebbe pensare di aggirare il problema innalzando arbitrariamente le temperature di cessione del calore, aumentandone, sempre in ossequio al secondo principio, l'exergia, ovvero la capacità di tradursi in lavoro utile. Purtroppo subentra a questo punto il secondo problema, di natura più tecnologica; al momento della creazione fisica del sistema di conversione dell'energia, non si può contare, per ragioni tecniche ed economiche, su materiali che consentano temperature operative arbitrariamente elevate. Questa situazione decreta un limite superiore al rendimento di conversione dell'energia del combustibile.

La tecnologia delle fuel cell, ossia celle elettrochimiche per la conversione diretta dell'energia del combustibile in elettrica, ha storicamente costituito un'alternativa per tentare di “aggirare” il problema descritto. Optando per tale soluzione, i cui fondamenti teorici verranno delineati alla sezione successiva, è possibile infatti evitare lo stadio intermedio di conversione dell'energia chimica del combustibile in termica, che è il solo responsabile della ricaduta nei severi vincoli del secondo principio della termodinamica.

Negli ultimi decenni, poi, è stato rivolto un crescente interesse verso le fuel cell a membrana polimerica, che garantiscono una facilità di costruzione e gestione molto superiore rispetto a tecnologie costruttive anteriori. Questi vantaggi sono così ingenti che tali celle costituiscono ottimi candidati per l'introduzione come unità di produzione elettrica all'interno dei settori automotive e mobilità, dove la presenza di elementi leggeri, compatti, semplici e robusti è determinante. La più nota versione di tali celle è alimentata ad idrogeno, tanto che, in generale, l'acronimo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) viene utilizzato per indicare, piuttosto che l'insieme delle celle che impiegano la membrana, la specifica variante ad idrogeno. La membrana di riferimento - costituita di Nafion<sup>®</sup>, un materiale brevettato dalla DuPont proprio per questa applicazione - è inoltre ottimizzata per garantire le massime prestazioni proprio con l'idrogeno, combustibile che presenta anche caratteristiche chimiche molto favorevoli ad un'agevole conversione elettrochimica.

Le DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*), oggetto della presente tesi, rappresentano un'alternativa alle celle ad idrogeno, ed esibiscono un vantaggio molto evidente sullo stoccaggio del combustibile. La miscela di metanolo e acqua che va alimentata, infatti, è liquida; questo consente stoccaggi di quantità accettabili di energia chimica con facilità, soprattutto in paragone alla difficoltà di immagazzinare l'idrogeno. Quest'ultimo, infatti, presentandosi allo stato gassoso alle temperature di esercizio tipiche, va stoccato in bombole in pressione, con un significativo impatto sui criteri di sicurezza da adottare, sui pesi e sugli ingombri dei contenitori. Ricordando che le temperature operative sono poi estremamente basse, non superiori agli 80°C, si capisce come le DMFC sia-

no state proposte come piccole unità di produzione di potenza trasportabili, e addirittura per l'integrazione con l'elettronica [11, 2], esempio forse unico di utilizzo di power unit elettriche alimentate direttamente a combustibile in tecnologie portatili, andando a competere con le classiche batterie.

Per contro, la tecnologia delle DMFC è soggetta a molteplici debolezze, se considerata in un contesto di competizione con le altre tecnologie energetiche:

- il Nafion<sup>®</sup>, pur avendo consentito, dalla sua introduzione, un salto di qualità alle prestazioni della DMFC rispetto agli elettroliti liquidi tradizionali, non è completamente impermeabile al metanolo. Questo provoca il trafilamento di combustibile al catodo (fenomeno detto *cross-over*), che altera le caratteristiche della conversione elettrochimica. Se la membrana consente un eccessivo passaggio di acqua, inoltre, essa è in grado di ostruire i pori dell'elettrodo catodico (è il cosiddetto *flooding*) diminuendone la capacità di far interfacciare i reagenti, in particolare l'ossigeno. Il fenomeno di *cross-over* è così grave, inoltre, che il metanolo va necessariamente alimentato in miscela con acqua a concentrazioni molto basse, limitate a molarità nell'ordine di poche unità. Si noti, tuttavia, che con un elettrolita liquido invece di tale membrana, si avrebbe un *cross-over* pressochè ingestibile, data l'assenza di superfici di delimitazione solide;
- rispetto alle PEMFC a idrogeno, la densità di potenza nominale ottenibile in rapporto a pesi e ingombri è inferiore di 4-6 volte, limite che ne ostacola notevolmente la diffusione nel mondo dell'autotrazione;
- la reazione tra metanolo e acqua è meno facile da ottenere rispetto a quella dell'idrogeno [30], per cui è necessario un carico di catalizzatore superiore. I catalizzatori sono tipicamente molto costosi e il caso delle DMFC non fa eccezione, per cui tale problematica provoca accresciuti costi degli elettrodi impiegati;

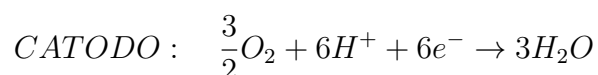
- la bassa temperatura operativa, se da un lato è un vantaggio per la portabilità e l'esercizio della cella, dall'altro provoca ulteriori difficoltà alle reazioni chimiche, la cui velocità beneficerebbe di un ambiente a temperatura più alta.

## 1.1.2 Fondamenti teorici

### L'effetto fuel cell

Le fuel cell trovano la base fisica del loro funzionamento nell'effetto fuel cell, a cui danno il nome. Storicamente, l'effetto fuel cell è stato concepito per la prima volta nel 1838 dallo svizzero Schönbein, mentre la prima realizzazione concreta di una cella a combustibile si deve ad un noto esperimento effettuato da Sir William Grove l'anno successivo. L'idea è quella di avere due elementi, detti elettrodi, dove avvengano reazioni elettrochimiche; in uno, l'anodo, vengono prodotti elettroni e ioni positivi; nel caso più semplice, come quello che riguarda le PEMFC e le DMFC, le cariche positive sono protoni. All'altro elettrodo, il catodo, avviene una reazione che consuma gli elettroni e i protoni prodotti all'anodo. Si ipotizzi ora di disporre di una porzione di materiale isolante, che sia in grado di provvedere alla cattura e al trasporto di ioni positivi; la si chiami elettrolita, e si immagini che essa separi fisicamente i due elettrodi. Infine, si immagini di collegare agli elettrodi un carico elettrico in grado di assorbire lavoro.

L'apparecchiatura astratta appena delineata costituisce l'idea di fuel cell; elettroni e protoni prodotti all'anodo si riuniscono al catodo, gli uni passando dal carico elettrico e compiendo lavoro, gli altri transitando nell'elettrolita. Nel caso della DMFC, le reazioni complessive sono le seguenti:



**Considerazioni termodinamiche ed elettrochimiche**

Si delinea molto brevemente la teoria termodinamica essenziale associata alle fuel cell, il che sarà di indubbio aiuto per inquadrare correttamente e dare concretezza ad opportunità e limiti di questa tecnologia.

Per il sistema termodinamico semplice e semplificato, è possibile definire l'energia libera di Gibbs come

$$G = H - TS$$

dove  $H$  è l'entalpia,  $S$  l'entropia e  $T$  la temperatura. Differenziando e sostituendo la definizione di entalpia  $H = U + PV$ , si ha

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Si sostituisce ora la prima legge della termodinamica, formulata per la trasformazione infinitesima, con la convenzione “positivo se entrante”. Si noti che il lavoro ( $W$ ) e il calore ( $Q$ ) infinitesimi non sono contrassegnati col segno di differenziale esatto, perché sono funzioni del percorso, quindi non integrabili direttamente conoscendo soltanto condizioni iniziali e finali della trasformazione.

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Si ottiene dunque un'espressione generale per la variazione dell'energia di Gibbs, per un sistema stazionario:

$$dG = \delta Q - \delta W + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Si procede a specificare la precedente equazione nel caso della fuel cell ideale. Immaginando che il processo termodinamico sia reversibile, si ha, per il secondo principio,  $\delta Q = TdS$ . Si introduce l'ulteriore ipotesi che il processo

sia isoterobarico, per cui  $dP = 0$  e  $dV = 0$ . Si ottiene dunque che

$$dG = \delta W + PdV$$

In una fuel cell, si può ipotizzare che non ci sia lavoro compiuto per espansione, ma si ha invece lavoro di tipo elettrico, lo si chiami per fissare le idee  $W_e$ . Ma è anche noto che  $W_e$  è dato da  $n_eFE$ , dove  $n_e$  sono le cariche elettriche coinvolte,  $E$  la differenza di potenziale e  $F$  la costante di Faraday.

Avendo calcolato la precedente espressione per la variazione del potenziale di Gibbs, in condizioni di reversibilità, e quindi di massimo lavoro, possiamo finalmente sostituire, integrare (giacché è rimasto un unico differenziale non esatto) e trovare un'espressione per la tensione reversibile di cella, vale a dire la tensione che si avrebbe, in condizioni ideali, per una fuel cell coinvolgente una reazione complessiva caratterizzata da un certo  $\Delta G$ :

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{n_e F}$$

Si coglie l'occasione per far notare che:

- il fatto che la massima energia ottenibile è quella direttamente collegata alla variazione di potenziale di Gibbs, mostra chiaramente la potenzialità delle celle elettrochimiche rispetto ai motori endotermici. Come si è già accennato, scegliere di sfruttare i reagenti per produrre calore, da trasformare successivamente in un ciclo termodinamico, limita le prestazioni del sistema al rendimento di Carnot, legato alle temperature in gioco. Convertire direttamente l'energia chimica dei reagenti, a temperatura e pressione costanti, producendo energia elettrica piuttosto che tradurla in un aumento di temperatura dei prodotti, aggira completamente tale problema, uscendo dalla definizione di motore termico e quindi dalla giurisdizione delle leggi che ne limitano le prestazioni;
- una reazione a favore dei prodotti è tanto più in grado di offrire una



tensione elevata, quanto più elevato è il suo  $\Delta G$ , quindi quanto più alta è la diminuzione di energia libera tra i reagenti e i prodotti. Tanto basti a confermare, come peraltro è molto intuitivo, che la reazione complessiva di una fuel cell porterà da reagenti ad elevato contenuto energetico a prodotti a contenuto energetico più basso, e tanto più è alto il dislivello, tanto più elevata sarà l'energia erogabile per ogni mole di reagenti consumata.

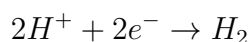
La tensione reversibile è un parametro che caratterizza la cella elettrochimica nel suo insieme, la quale può essere vista come la combinazione di due semicelle in cui avvengono le semireazioni. Essa può essere inoltre misurata con un voltmetro inserito al posto del carico, poiché si può mostrare come essa coincida con la tensione a circuito aperto, considerando che in condizioni di reversibilità gli elettrodi sono all'equilibrio, e pertanto non può esserci corrente netta.  $E_{rev}$  dipende, oltre che dalle reazioni che avvengono nella cella, anche dalla temperatura e dalla concentrazione di reagenti e prodotti; con riferimento a delle condizioni standard convenzionali (reagenti e prodotti allo stato standard, pressione di 1 bar, soluti alla concentrazione di 1M) si individua, com'è noto dalla chimica, un  $\Delta G^0$ , e di conseguenza un  $E_{rev}^0$ . È poi possibile esplicitare come  $E_{rev}^0$  sia "alterata" da temperatura e concentrazioni di reagenti e prodotti (più in generale, la loro attività chimica), divenendo  $E_{rev}$ , attraverso l'equazione di Nernst:

$$E_{rev} = \frac{\Delta G^0}{n_e F} + \frac{RT}{n_e F} \ln Q_r$$

dove  $Q_r$  è il quoziente di reazione, determinato dalle attività delle varie specie chimiche coinvolte nelle condizioni effettive.

Si vuole ora far notare come sia possibile, utilizzando un elettrodo di riferimento, caratterizzare la singola semicella, prescindendo quindi dal particolare accoppiamento. In particolare, la metodica più utilizzata è stata quella di creare delle celle, allo stato standard, in cui una semicella è costituita da un elettrodo a idrogeno standard (detto SHE; si veda [36] per una descrizione).

In questo tipo di elettrodo, la reazione che avviene è



Assegnando per convenzione a tale elettrodo un potenziale nominale nullo, le varie semicelle provate avranno un loro potenziale reversibile, coincidente col valore misurato dal voltmetro. Questo fornisce una scala quantitativa di quanto le semireazioni abbiano un elevato potere ossidante o, viceversa, un elevato potere riducente. Allo stato standard, si può quindi scrivere, per composizione:

$$E_{rev,cella}^0 = E_{rev,catodo}^0 - E_{rev,anodo}^0$$

Per ottenere una cella in grado di produrre corrente elettrica, compiendo una reazione complessiva a favore dei prodotti, si dovrà quindi verificare, all'anodo, una reazione in cui gli elettroni vengono portati ad un'energia potenziale superiore rispetto a quella associata alla reazione catodica. Questo avviene quando la reazione catodica dimostra di avere un potenziale ossidante maggiore di quella anodica. La tensione effettiva sarà minore della tensione reversibile; si studieranno nel seguito del capitolo le varie perdite più nel dettaglio.

Si noti, infine, che in queste condizioni ideali, è possibile invertire il funzionamento della cella elettrochimica e la reazione complessiva, a patto di invertire il segno della tensione e quindi anche del flusso di energia. Il potenziale di una semicella “inversa” è pari al potenziale della semicella “diretta”, ma cambiato di segno.

### 1.1.3 I modelli matematici

Lo studio di modelli matematici per la descrizione del comportamento delle DMFC è un settore che si è visto attribuire negli ultimi anni un'importanza crescente. La disponibilità a prezzi molto accessibili di calcolatori dalle prestazioni sempre maggiori non ne è la causa meno rilevante; tuttavia, non bisogna

trascurare i significativi vantaggi offerti dal disporre di risultati solidi nel campo della modellazione matematica. Si citano quelli che paiono di maggiore impatto:

- un modello matematico consente di esplorare agevolmente svariati aspetti molto intimi del funzionamento della fuel cell, inaccessibili per motivi pratici nell'attività sperimentale. Spontaneo citare la cinetica di reazione anodica, argomento centrale della presente tesi;
- un modello matematico è in grado, entro i limiti di validità entro cui possa essere ritenuto affidabile, di costituire un succedaneo dell'attività sperimentale, associando una riproduzione attendibile di molti comportamenti della fuel cell ad una riduzione sostanziale dei costi e dei tempi;
- utilizzando un modello, è molto semplice sottoporre a indagini preliminari l'effetto provocato da nuove ipotesi di funzionamento e/o dalla variazione quantitativa dei parametri che caratterizzano la fuel cell, garantendo utili informazioni indicative che evidenzino aree promettenti per lo studio teorico e la sperimentazione.

L'attività del Laboratorio MRT Fuel Cell ha potuto contare, in anni recenti, su una componente di ricerca riguardante la realizzazione e messa a punto di modelli analitici di DMFC. All'inizio del presente lavoro erano quindi già a disposizione alcune implementazioni algoritmiche, frutto di studi svolti in precedenza. Una non piccola parte del lavoro associato a questa tesi è consistita nella comprensione, riorganizzazione e reimplementazione di dettaglio di tali soluzioni, utilizzando, in linea con queste ultime, l'ambiente per il calcolo numerico MATLAB<sup>®</sup>. Questo ha consentito di avere a disposizione un framework completo e aggiornato, pronto ad accogliere le varie modifiche concettuali che sono state di volta in volta poste al vaglio nel prosieguo dell'indagine modellistica.

## 1.2 Polarizzazione ed EIS

### 1.2.1 La curva di polarizzazione

Uno dei rilievi più caratterizzanti e significativi che si possono effettuare su una fuel cell è senza dubbio la misura della curva di polarizzazione, o curva tensione-corrente. Una fuel cell posta in funzionamento stazionario in determinate condizioni operative, risponderà al carico elettrico che le viene applicato erogando una determinata corrente e stabilendo una certa differenza di potenziale tra i due elettrodi. Si può facilmente immaginare di riportare il punto di funzionamento su di un grafico cartesiano i cui assi rappresentino uno la tensione, l'altro la corrente. Al variare del carico elettrico, per esempio passando da una configurazione a circuito aperto via via a resistenze più basse, il punto di funzionamento cambierà; il luogo geometrico dei punti di funzionamento è la curva di polarizzazione.

L'analisi della curva di polarizzazione consente di ben evidenziare in che modo la fuel cell si discosti dal comportamento ideale, vale a dire da una sorgente a tensione costante. Sotto ipotesi di reversibilità termodinamica, infatti, tra gli elettrodi sussisterebbe una tensione pari alla differenza tra i potenziali reversibili delle reazioni anodica e catodica: in un contesto ideale ed astratto, ad un aumento della corrente di funzionamento corrisponderebbe solo un numero più elevato di reazioni elettrochimiche nell'unità di tempo, senza alcuna influenza sulla qualità della trasformazione. Nella realtà, invece, la fuel cell è uno strumento in grado di fornire un contesto non ideale per la promozione delle reazioni elettrochimiche, e pertanto esibisce una serie di comportamenti irreversibili. Si avranno:

- perdite per attivazione: per far avvenire le reazioni con una velocità finita, è necessario garantire una opportuna sovratensione (overpotential) agli elettrodi, a scapito della differenza di tensione ideale. Tale sovratensione è necessaria per sovrastare la “barriera energetica” che ostacola la reazione chimica. Avversario molto noto degli studiosi di

cinetica chimica, l'energia di attivazione della reazione costituisce un intrinseco rallentamento verso il rapido raggiungimento dell'equilibrio termodinamico, ad energia libera più bassa, da parte dei reagenti. A parità di energia di attivazione, per promuovere una reazione rapida quanto si desidera, al fine di produrre un certo livello di corrente, è quindi necessario fornire l'appena citata sovratensione all'elettrodo. È essenziale in questo senso un catalizzatore ben ottimizzato, per minimizzare tale energia di attivazione, in particolare per la reazione anodica di una DMFC, che risulta molto penalizzata. Eventualmente, l'utilizzo di un catalizzatore di qualità imperfetta, o microstrutture dell'elettrodo che non ottimizzano l'attività dei siti di reazione, peggiorano la situazione elevando le perdite per attivazione. Questo problema è particolarmente sentito alle basse correnti; partendo dal circuito aperto, la curva di polarizzazione cala molto rapidamente, sintomo del fatto che, per poter produrre corrente, sta venendo fornito il sovrapotenziale necessario a sbloccare energeticamente un numero sufficiente di siti attivi;

- perdite ohmiche: sono le perdite legate alla resistenza elettrica nella membrana elettrolitica al flusso di ioni, e negli elettrodi al flusso di elettroni. La classica legge di Ohm a cui ubbidiscono tali perdite ne ha comportato il nome. Sono essenzialmente proporzionali alla corrente di cella, fatto ben visibile al centro della curva di polarizzazione, ove tali perdite sono le uniche ad aumentare in modo significativo;
- perdite per concentrazione: alle alte correnti si instaurano delle difficoltà di trasporto fisico di materia da e verso gli elettrodi. Rimanendo costante la concentrazione di alimentazione delle miscele reagenti, ai più alti flussi, che corrispondono alle alte correnti, fanno da controparte basse concentrazioni agli elettrodi, per poter garantire un'efficace diffusione che li sostenga. Sopra una certa soglia, il meccanismo si satura, risultando impossibile aumentare ancora il flusso di materia

necessario a sostenere una così elevata produzione di corrente. In corrispondenza di questo livello critico, le prestazioni della cella calano vistosamente.

Non va poi dimenticato che le DMFC sono affette dal cosiddetto fuel crossover, fenomeno per cui parte della miscela di combustibile alimentata all'anodo passa attraverso la membrana, che non è perfettamente impermeabile, raggiungendo il catodo. Qui il metanolo viene ossidato, per giunta con una cinetica molto favorita rispetto a quella della reazione nominale di ossidazione degli ioni idrogeno trasportati attraverso la membrana. Questo genera un'alterazione del potenziale catodico che va sotto il nome di *mixed-potential*. Inoltre, intrinsecamente, il fenomeno di crossover costituisce una perdita di combustibile.

Si conclude con la figura 1.1, che riassume gli effetti di tali irreversibilità sul potenziale della tipica fuel cell a metanolo diretto.

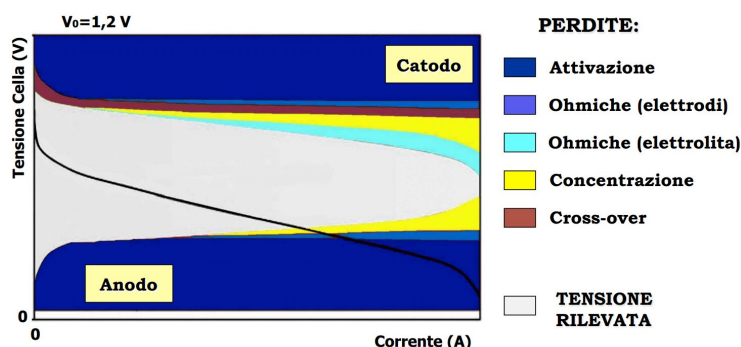


Figura 1.1: *Aggregazione delle irreversibilità in una DMFC*

## 1.2.2 La curva di polarizzazione anodica

La curva di polarizzazione descrive la cella nella sua interezza. In precedenza si è anche accennato alla metodica, utilizzata nello studio delle celle voltaiche, per caratterizzare la sola semicella, vale a dire interfacciandola ad un elettrodo di riferimento ad idrogeno. In una DMFC, la semicella più interessante

da studiare, come verrà ancora sottolineato parecchie volte, è quella anodica, perché la cinetica di ossidazione del metanolo è notevolmente lenta e necessita di alti carichi di catalizzatore, per cui vi è una forte spinta a studiarla approfonditamente.

Nella pratica sperimentale si nota che è possibile operare la cella, senza modifiche assemblative, in maniera da simulare in maniera affidabile il comportamento di una semicella anodica interfacciata con un elettrodo ad idrogeno. L'idea è la seguente: se si interrompe il flusso di ossigeno al catodo, che ha una forte tendenza a reagire con protoni ed elettroni a formare acqua, la reazione che avviene al catodo è  $2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H$ , la quale è proprio la reazione che avviene nell'elettrodo di riferimento. Un elettrodo catodico operato in questo modo, comunemente chiamato DHE (*Dynamic Hydrogen Electrode*), può quindi essere usato come elettrodo di riferimento per misurare l'overpotential dell'anodo e della membrana [6]. Nelle campagne sperimentali eseguite presso il Laboratorio MRT Fuel Cell è presente una linea di fornitura di idrogeno, che può essere utilizzata per alimentare il catodo riproducendo le condizioni ottimali.

Naturalmente il  $\Delta G_{rxn}$  rimane molto influenzato dall'assenza di ossidante; può essere calcolato consultando le tabelle dei valori termodinamici di formazione, verificando che in condizioni standard esso è estremamente piccolo in valore assoluto rispetto a quello della cella operata normalmente. La tensione erogata a circuito aperto sarà, pertanto, trascurabile e la cella andrà alimentata esternamente per far procedere la reazione. Si sceglie di non tener conto di un termine di circuito aperto, e di considerare la tensione trovata sperimentalmente come la somma degli overpotential anodico e di membrana, come peraltro verrà ricordato anche nella descrizione del modello anodico, nel seguito.

Analogamente alla curva di polarizzazione, è possibile tracciare i punti di funzionamento tensione-corrente su un grafico, che convenzionalmente rappresenta la somma in valore assoluto degli overpotential. Le prove anodiche condotte in questo modo hanno l'evidente vantaggio di isolare i fenomeni chia-

ve anodici, a meno dell'overpotential di membrana, che però è modellabile facilmente con una ridotta incertezza. Queste prove sono quindi molto utili per tarare isolatamente i parametri di funzionamento riguardanti l'anodo, escludendo l'influenza degli altri, come si vedrà più avanti.

### 1.2.3 La spettroscopia d'impedenza elettrochimica

Per quanto riguarda un elemento elettrico, l'impedenza è un parametro che, in qualche misura, estende il noto concetto di resistenza utilizzato nell'analisi dei circuiti in corrente continua. Dallo studio del comportamento dei circuiti percorsi da correnti variabili, e in particolare oscillanti sinusoidali, emerge infatti che gli elementi che consentono l'accumulo di energia (i cui archetipi sono il condensatore e l'induttore ideali) rispondono ad una corrente oscillante con un comportamento dinamico dipendente dalla frequenza di sollecitazione. In tale ottica condensatori e induttori possono essere visti come “resistori che dipendono dalla frequenza”, e possono essere completamente descritti da un parametro, l'impedenza, spesso denotata con  $Z$ , e definita in analogia ed estensione della ben nota legge di Ohm stazionaria:

$$Z = \tilde{V}/\tilde{I}$$

$\tilde{V}$  e  $\tilde{I}$  sono ora quantità fasoriali, dal che discende che l'impedenza sarà in generale un numero complesso. Si noti che  $Z$  sarà un numero reale, e descriverà quindi un puro resistore, solo quando  $\tilde{V}$  e  $\tilde{I}$  sono in fase. Viceversa, un elemento dotato di impedenza a parte immaginaria non nulla introduce uno sfasamento tra il segnale di corrente e il segnale di tensione.

La spettroscopia d'impedenza elettrochimica, comunemente abbreviata con l'acronimo inglese EIS, è una tecnica di misura che consiste nel valutare l'impedenza di un generico elemento elettrico imponendogli una piccola sollecitazione sinusoidale nota, in corrente o in tensione, e misurando l'altra quantità, per poter risalire ad una misura dell'impedenza attraverso la sua definizione [19].



Come si è già detto, l'impedenza è un parametro che dipende in generale dalla frequenza di sollecitazione, per cui eseguendo una campagna di misure a varie frequenze si otterrà il cosiddetto *spettro d'impedenza*. È molto comune raffigurare lo spettro d'impedenza su un *diagramma di Nyquist*, grafico cartesiano su cui vengono riportati la parte reale e la parte immaginaria (o il suo inverso) dei vari punti misurati.

Qualitativamente è noto [20] che in una fuel cell a varie frequenze vengono eccitati fenomeni diversi, a seconda del loro tempo caratteristico. C'è abbastanza accordo sulla seguente interpretazione qualitativa:

- alle alte frequenze, l'impedenza è determinata principalmente dai fenomeni di trasporto protonico nella membrana;
- alle medie frequenze, subentrano effetti legati al comportamento di tipo capacitivo associato alla stratificazione assemblativa dei vari componenti, planari, della MEA (Double layer capacitance);
- alle basse frequenze, vengono eccitati fenomeni legati al trasporto di materia, di tempi caratteristici più elevati;
- eventualmente, alle basse frequenze, può essere esibito un comportamento "induttivo" cioè a parte immaginaria dell'impedenza positiva, comunemente costituito da un *loop*, come si suole chiamarlo, cioè da un tratto di forma approssimativamente semicircolare che precede il ritorno dell'impedenza sull'asse reale, per frequenza nulla (e quindi per funzionamento DC stazionario).

Nonostante queste indicazioni di massima, non va dimenticato che le fuel cell sono elementi elettrici di notevolissima complessità, in cui coesistono e si intrecciano numerosi fenomeni, che concorrono a determinare l'impedenza esibita ai morsetti. L'interpretazione dello spettro d'impedenza di una fuel cell è un compito tutt'altro che banale, che si sposa necessariamente con una approfondita attività modellistica, filone nel quale si inserisce questa tesi. Un primo

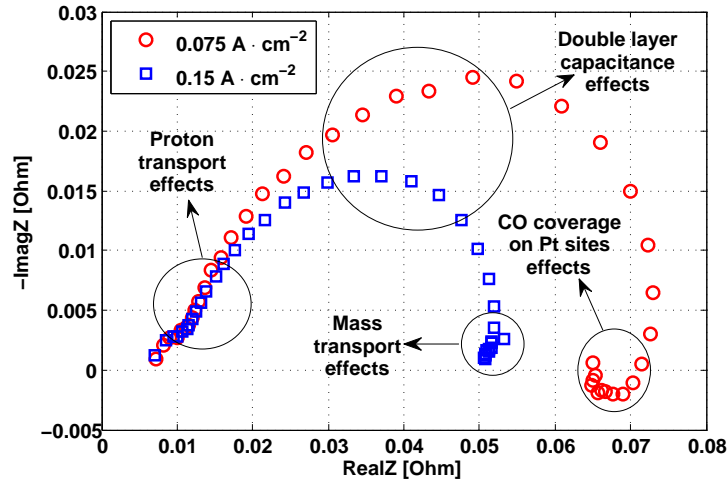


Figura 1.2: Spettri d'impedenza di esempio, tratti dall'attività sperimentale del Politecnico di Milano

possibile approccio, consiste nel definire un circuito equivalente che possa riprodurre determinate caratteristiche morfologiche dello spettro d'impedenza [29, 33], per poi tararne i parametri di definizione, tentando di ricavare una maggiore comprensione sui meccanismi di funzionamento della fuel cell, associando ai vari elementi un significato fisico. Un secondo approccio, meno arbitrario, che è poi quello seguito più avanti in questa tesi, è quello di istituire un modello fisico del comportamento dei vari componenti della fuel cell (uno dei primissimi esempi è firmato dal già citato Kulikovsky [15]). In seguito si prosegue l'indagine agendo direttamente sui vari parametri - di significato fisico-chimico intrinseco - che si hanno a disposizione, per tentare di scoprire:

- se il modello è abbastanza sofisticato, e ben descrittivo dei fenomeni più influenti, da riuscire riprodurre i comportamenti esibiti sperimentalmente;
- in caso affermativo, per quali valori dei vari parametri coinvolti ciò avviene. In particolare, i parametri che stabiliscono la cinetica chimica associata alle reazioni sono quelli che potenzialmente sono in grado di

gettare più luce sul comportamento della cella, ancora misterioso e dibattuto dalla comunità scientifica.

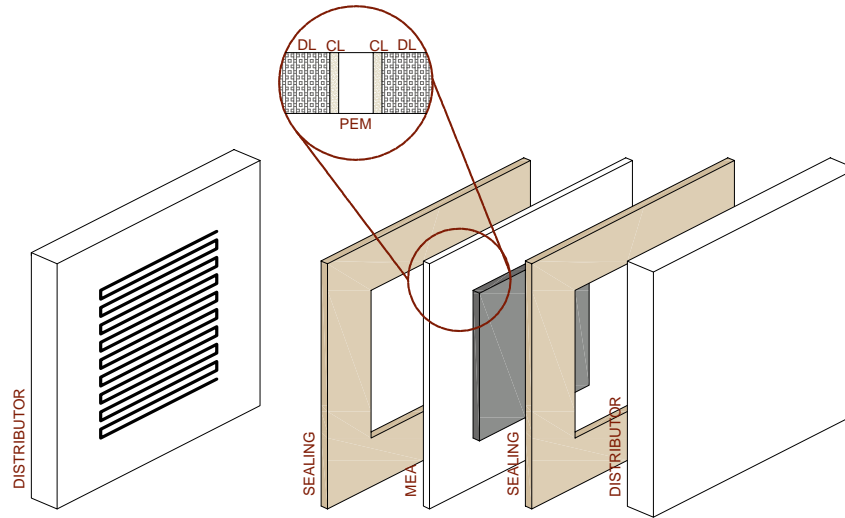
Si conclude ricordando che anche il test EIS può essere effettuato in modalità “anodica”, secondo le modalità discusse al paragrafo precedente. In questo caso gli spettri ottenuti escludono il contributo all’impedenza complessiva del catodo, dando la possibilità di scrivere modelli che descrivano soltanto il comportamento dell’altra semicella, con evidenti effetti di semplificazione e isolamento del problema, e un’aumentata possibilità di poter assegnare la responsabilità di determinate proprietà dello spettro d’impedenza alle caratteristiche anodiche descritte. Il modello EIS sviluppato nel presente lavoro di tesi, focalizzato sulla comprensione della cinetica anodica della DMFC, prevede proprio la simulazione del comportamento dinamico della sola semicella anodica.

## **1.3 Aspetti costruttivi**

Si vogliono ora esaminare gli aspetti più propriamente tecnologici e costruttivi delle DMFC. La realizzazione fisica di una fuel cell vuole avvicinarsi quanto più possibile alle condizioni ideali descritte dalla teoria, ma deve scontrarsi con difficoltà di tipo tecnico-economico che pongono un limite a questa ambizione. La descrizione dei componenti dà concretezza a questo tipo di aspetti pratici, dando l’opportunità di comprendere non solo il loro impatto sulle prestazioni delle DMFC “reali”, ma anche le possibilità della ricerca di affrontarli e circoscriverli.

### **1.3.1 La membrana elettrolitica**

La membrana elettrolitica è un componente chiave della DMFC. Il suo compito è quello di permettere il passaggio di protoni dall’anodo al catodo, una volta avvenuta la reazione anodica, bloccando al contempo il passaggio degli elettroni, forzati quindi ad attraversare il carico compiendo lavoro utile. Essa

Figura 1.3: *Componenti della DMFC*

deve quindi essere un buon conduttore protonico e un ottimo isolante elettrico. Altri requisiti molto importanti per questo componente sono una buona resistenza meccanica, una elevata impermeabilità al metanolo e al passaggio di particelle di Rutenio, la stabilità chimica nel tempo [21]. Il materiale di riferimento è il Nafion<sup>®</sup>, polimero studiato dalla DuPont e caratterizzato dalla presenza di gruppi ionici che consentono il passaggio di protoni. La membrana, per manifestare le proprietà di conduzione ionica, deve essere ben idratata, il che è favorito, nel caso delle DMFC, dall'alimentazione di combustibile in miscela d'acqua all'anodo.

### 1.3.2 I catalyst layers

Il compito dei catalyst layers è di promuovere le reazioni anodica e catodica, rispettivamente di ossidazione del metanolo e di riduzione dell'ossigeno. Essi devono presentare una buona conduttività sia ionica che elettrica, in modo che ambedue i tipi di carica abbiano l'opportunità di muoversi, consentendo il funzionamento della cella. La soluzione più adottata è quella di costruire questi ultimi in carbonio, buon conduttore elettronico, nel quale vengono finemente

diffusi il catalizzatore e particelle di ionomero. La polverizzazione del catalizzatore in nanoparticelle di dimensioni estremamente ridotte è benefica per l'attività dello stesso [24] e consente una fine amalgamazione con il substrato dell'elettrodo. Questo consente la creazione di un contatto trifase, necessario perché le cariche prodotte dalla reazione, che localmente avviene in prossimità del catalizzatore, possano trovare nelle sue immediate adiacenze i rispettivi conduttori dove riversarsi.

I catalizzatori più utilizzati sono:

- per l'anodo, una miscela di platino e rutenio in proporzioni che variano da 1:1 a 2:1. La reazione anodica è particolarmente lenta, per cui richiede un'abbondante carico di catalizzatore che fornisca sedi per la cattura e parziale ossidazione del metanolo a  $CO$  e per l'adsorbimento di  $OH$ . Si ritiene che l'aggiunta di rutenio favorisca il meccanismo di adsorbimento di  $OH$ , facilitando la completa ossidazione del  $CO$ ;
- per il catodo, si utilizza platino; la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) è la stessa che avviene al catodo delle celle a idrogeno, per cui anche il catalizzatore è lo stesso e la semicella risulta molto simile.

### 1.3.3 I Diffusion layers

I diffusion layers servono a distribuire uniformemente i reagenti, trasportati dai distributori a serpentina, sulla superficie attiva dell'elettrodo. Una prima parte, il GDL (*Gas Diffusion Layer*) è costituito di un mezzo poroso, tipicamente *Carbon Fiber Paper* o *Woven Carbon Cloth*, materiali carboniosi prodotti l'uno per sinterizzazione, l'altro per tessitura di fibra. È pratica comune rivestire questi materiali con Teflon in modo da abbassarne la bagnabilità e ostacolare la saturazione dei pori con acqua. Può poi essere inserita una seconda parte, l'MPL (*Micro Porous Layer*), in uno o ambedue gli elettrodi, caratterizzato da spiccate proprietà idrofobe, che può giocare un ruolo importante nell'evitare fenomeni legati all'eccessivo trasporto d'acqua al catodo, come il *flooding*, di cui si riparerà in seguito, e un crossover troppo ingente [17]. I diffusion layers

devono anche essere buoni conduttori elettrici, perché sono percorsi dagli elettroni provenienti dall'elettrodo che viaggiano verso i distributori e i collettori e quindi andranno a percorrere il carico.

### 1.3.4 I Distributori

Il compito dei distributori è quello di addurre i reagenti all'interno della cella. Sono costituiti da sistemi di canali di varie possibili configurazioni; una delle più utilizzate è quella a serpentina. Essi devono essere studiati in modo da garantire una bassa resistenza fluidodinamica, richiedendo meno potenza alle pompe di circolazione. Tipicamente i canali sono di sezione quadrata, di lato nell'ordine del *mm*, scolpiti in piastre di metallo o carbonio che assicurano anche una buona conducibilità elettrica, consentendo alle cariche di viaggiare verso i collettori con i quali la cella si interfaccia al carico.

## 1.4 Problematiche

Le DMFC sono affette da alcuni problemi, legati in parte al loro funzionamento, in parte alla indisponibilità di materiali perfettamente ottimizzati, che ne rallentano il pieno sviluppo commerciale. Alla luce della descrizione dei componenti effettuata alla precedente sezione, è ora possibile riassumere i principali: una lenta e complessa cinetica anodica, il crossover di metanolo, una significativa degradazione della cella con il suo utilizzo, e un complesso water management. Più in dettaglio:

- i problemi di cinetica anodica sono legati al fatto che il combustibile è liquido, pertanto meno propenso ad uno scambio di materia ottimale e ad una cinetica rapida, e al fatto che la complessa reazione di ossidazione del metanolo coinvolge il rilascio di ben 6 elettroni ed è pertanto prevedibile che avvenga in vari stadi, con vari intermedi di reazione. C'è generale accordo in letteratura [26] sul fatto che l'intermedio di reazione più importante sia il monossido di carbonio, e che la reazione

di ossidazione di quest'ultimo possa essere ritenuta responsabile della lentezza che caratterizza la cinetica anodica. L'aggiunta di rutenio nel catalizzatore è ad oggi la miglior soluzione per facilitarne l'ossidazione, ma è estremamente importante aumentare la comprensione della cinetica anodica per poter studiare catalizzatori ancora più adeguati e performanti;

- il crossover di metanolo consiste, essenzialmente, nel trasporto di metanolo al catodo, con conseguenze dannose sul funzionamento della cella, ed è un effetto collaterale del funzionamento della DMFC che ha ricevuto molta attenzione [25, 10, 9]. Esso avviene a causa di tre meccanismi: il drag elettro-osmotico, cioè il trasporto di molecole di metanolo, polari, perché attratte dai protoni che attraversano la membrana, la diffusione per gradiente di concentrazione (meccanismo dominante nelle tipiche condizioni operative) e la permeazione per gradiente di pressione idraulica;
- la degradazione delle prestazioni della DMFC è uno dei motivi più critici che arresta la loro introduzione commerciale. Vi sono una componente di degradazione recuperabile con l'interruzione del funzionamento della cella a combustibile, ed una irrecuperabile, dovuta per esempio all'agglomerazione, dissoluzione e perdita del catalizzatore, fenomeni di assottigliamento della membrana, cambiamento delle proprietà di bagnabilità del diffusion layer [5]. L'evoluzione di tali fenomeni dipende in maniera complessa dalle condizioni operative ed è stata oggetto di studi approfonditi [18]. L'attività di modellazione è molto importante anche per la comprensione di questi fenomeni;
- all'interno della DMFC l'acqua può dare luogo a fenomeni di flooding del catodo, vale a dire l'ostruzione dei pori del catalizzatore a causa della presenza di liquido, e water consumption anodico [31]. Se, da una parte, l'abbondante presenza di acqua all'anodo facilita l'idratazione

della membrana, dall'altro facilita il trasporto di una quantità possibilmente eccessiva al catodo, secondo gli stessi meccanismi descritti per il crossover di metanolo.

## 1.5 Scopo del lavoro di tesi

Come si è potuto apprezzare, le DMFC costituiscono sistemi estremamente complessi, il cui comportamento è ben difficile da imitare con approssimazioni sintetiche e facili da calcolare, in particolare se si tratta di *stack* assemblati con componenti pensati non per garantire l'idealità delle condizioni da laboratorio, ma per tentare di facilitare, per quanto possibile, la produzione e ridurre i costi. In questo senso, la modellazione matematica delle fuel cell, necessariamente caratterizzata da un approccio particolarmente dettagliato e complesso, è vista da alcuni autori [16] come il ponte tra la teoria dell'elettrochimica e un'attività progettuale che possa prescindere, almeno nelle sue prime fasi, dall'esperimento.

La EIS promette di essere un potente strumento per isolare ed esplorare i vari fenomeni che avvengono in seno alla DMFC. Modellizzare la cella a combustibile con equazioni dal chiaro contenuto fisico, per verificare se il sistema studiato è in grado di descrivere uno o più effetti riscontrati nella pratica sperimentale, pare uno degli approcci chiave per arrivare ad una chiara interpretazione degli spettri EIS ricavati in laboratorio. Una migliore comprensione di questi ultimi sarebbe di grandissimo aiuto nella risoluzione dei problemi che affliggono le DMFC, descritti poco sopra, in particolare per quanto riguarda il chiarimento dei meccanismi fisico-chimici alla base della cinetica di reazione anodica. Tuttavia, tale genere di ricerche è alle sue fasi iniziali, privo di una letteratura abbondante e di prassi consolidate. I tentativi svolti in precedenza sono ancora affetti da carenze, non essendo in grado, come si vedrà, di riprodurre, e quindi dare una spiegazione ad alcune caratteristiche degli spettri stessi.



Il presente lavoro di tesi si iscrive nell'ambito dei primi tentativi volti alla modellazione del comportamento della DMFC sottoposta a EIS anodica, prendendo le mosse dai lavori già molto innovativi svolti al Politecnico di Milano, con l'ambizioso obiettivo di introdurre e testare nuove ipotesi riguardanti il problema della cinetica anodica, ponendo al vaglio la loro capacità di simulare spettri più aderenti alle caratteristiche esibite sperimentalmente.

In particolare ci si concentrerà sullo sviluppo di un modello di impedenza anodica, il quale potrà essere utilizzato, con varie ipotesi, sul meccanismo di ossidazione del metanolo: a 2, 3 e 4 step di reazione. Si perseguirà quindi l'obiettivo, privo di precedenti nella letteratura, se non per l'innovativo lavoro di M. Zago [35], di indagare la cinetica anodica attraverso il tentativo di simulare varie caratteristiche presentate dagli spettri EIS ricavati sperimentalmente presso il Laboratorio MRT Fuel Cell. Risultati positivi in tal senso permetteranno di accrescere la conoscenza di tali fenomeni, suggerendo quali siano le vie più promettenti per ambire ad una descrizione solida ed affidabile delle DMFC.



## Capitolo 2

# Validazione sperimentale di un modello stazionario esistente

### 2.1 I modelli stazionari

Parlando in modo molto generale, un modello matematico stazionario è costituito da un insieme di equazioni, derivanti da ipotesi di funzionamento formulate a proposito dei vari fenomeni fisico-chimici che avvengono in seno alla cella. Tali equazioni dipenderanno da diversi parametri, che possono essere di tipo geometrico, derivanti da proprietà termofisiche o chimiche, ed altro ancora. Se, come nel nostro caso, l'attività modellistica è vincolata alla validazione dei modelli stessi su dati sperimentali, molti di questi parametri saranno pari al corrispondente valore fisico misurato durante l'attività sperimentale; esempi molto chiari si hanno sulle dimensioni geometriche della cella, o sulle condizioni di funzionamento che le vengono imposte. Altri parametri possono essere ipotizzati a partire da dati disponibili in letteratura, come le costanti termofisiche; o, ancora, ci possono essere parametri decisi in fase di calibrazione del modello, ed in questo caso, il valore - non determinabile, se non in via molto indicativa - sarà scelto in modo da garantire la miglior riproduzione dei dati sperimentali, attraverso un "fitting" sulle curve. Il dato più significativo che

viene restituito dal modello stazionario è la curva di polarizzazione. Indice del successo di un modello stazionario è la sua capacità di riprodurre le curve di polarizzazione sperimentali, quando gli siano imposte le corrispondenti condizioni di funzionamento.

### Modelli 1D

A priori, considerando le proprietà costruttive di una cella a combustibile, sembrerebbe che per ambire ad una descrizione compiuta sia necessario un approccio tridimensionale. Non c'è infatti ragione immediata per ritenere che le derivate di tutte le quantità si annullino in qualche direzione spaziale, per cui un approccio *naïve* al problema dei modelli di DMFC non parrebbe poter prescindere dall'istituzione di un adeguato sistema di equazioni su un dominio tridimensionale.

Come si può immaginare, la scrittura di un simile modello è compito tutt'altro che banale, soprattutto per la complessa configurazione di condizioni al contorno da prendere in considerazione. La risoluzione numerica, poi, sarebbe sicuramente onerosa, poiché richiederebbe una fine discretizzazione del dominio su cui risolvere il sistema.

Storicamente, d'altra parte, si è visto che i primi modelli analitici completi ad emergere [13, 12] sono del tipo cosiddetto 1D, vale a dire che si è riusciti a formulare il problema in modo da avere un dominio monodimensionale, o in altre parole una sola dimensione lungo la quale sono presenti derivate non nulle delle varie quantità coinvolte.

Tali primi passi nel mondo della modellazione delle DMFC (risalenti a non prima del 2002, con le opere pionieristiche di A.A. Kulikovsky) prevedevano infatti di considerare la sola dimensione individuata da un asse che passa attraverso la DMFC - la si battezzò, per fissare le idee,  $x$ . Si è trovato che tale approccio, sebbene costituisca una visibile approssimazione della realtà fisica, è già in grado di catturare alcuni aspetti chiave del comportamento della DMFC; è stato infatti possibile riprodurre in maniera soddisfacente le curve di polarizzazione già con questo tipo di modello semplificato. Per spiegare la

bontà di tale approssimazione, vale la pena di notare che, se da una parte è vero che nella realtà fisica non possono essere esclusi effetti 2D/3D che vengono in tal modo trascurati, l'asse  $x$  è quello lungo il quale, senza dubbio, vengono colti tutti i fenomeni principali. Infatti, tutti i processi fondamentali di trasporto di massa e di corrente protonica sono caratterizzati da campi vettoriali che, mediamente, “attraversano” la cella; in altre parole, è naturale immaginare di schematizzare l'intera cella con un problema monodimensionale lungo la direzione che attraversa i componenti che la costituiscono, tralasciando in prima approssimazione i fenomeni nelle altre due direzioni. Tale intuizione è confermata dal fatto che la DMFC è costituita da componenti essenzialmente planari, che, in un certo senso, “separano” le correnti di reagenti, e attraverso i quali si hanno gradienti molto elevati; lo sviluppo laterale nelle altre due dimensioni può essere visto, sempre in prima approssimazione, come la “ripetizione” planare del singolo elementino monodimensionale che contiene tutti gli elementi chiave. In queste elaborazioni si possono quindi già incontrare equazioni che descrivono:

- il trasporto diffusivo dei reagenti dai canali di alimentazione verso i siti attivi, attraverso il GDL e poi attraverso l'elettrodo poroso;
- il trasporto diffusivo dei prodotti dagli elettrodi verso i canali di alimentazione, all'uscita dei quali vengono espulsi dalla cella;
- le reazioni elettrochimiche, in base alla loro cinetica;
- la conduzione ionica attraverso la membrana polimerica.

In funzione di ciò che segue, vale la pena di notare che, nella loro forma più semplice, come quella esposta in [12], questi modelli non contengono equazioni differenziali non trattabili analiticamente. Per fare un esempio, la diffusione nel GDL è gestita attraverso una formulazione della legge di Fick ( $\mathbf{N}_A = D_{AB}\nabla C_A$ ) risolta analiticamente nel caso monodimensionale, il che fornisce un profilo lineare di concentrazione descritto da una equazione algebrica.

### Modelli 1D+1D

Per aumentare la precisione e la veridicità dei risultati modellistici, la comunità scientifica ha poi intrapreso la strada dei modelli cosiddetti 1D+1D. Anche in questo caso, il già citato ricercatore A.A. Kulikovsky ha mosso i primi passi in questo senso [14]. In un approccio 1D+1D si prende in considerazione non solo la dimensione trasversale alla DMFC, ma anche quella individuata dal percorso della canalina di alimentazione a serpentina - chiamiamo tale coordinata  $z$ . Tale scelta appare molto avveduta, in quanto senza dubbio, lungo il canale, si avrà un progressivo modificarsi della composizione della miscela alimentata all'anodo e dell'aria al catodo, anche solo grazie al procedere delle reazioni, che sottraggono reagenti per poi restituire prodotti. Questo effetto, intrinsecamente provocato dal funzionamento della cella, non può essere catturato da un modello 1D. Incidentalmente si coglie l'occasione per rimarcare che tale approccio va distinto da uno definibile come propriamente 2D, perché si affida ad una modellazione in cui le due coordinate vengono trattate in maniera indipendente, vale a dire che, nel complesso delle equazioni di un modello 1D+1D, non compaiono termini che dipendono da entrambe le coordinate spaziali. Com'è facile intuire, ad un'alterazione della composizione delle miscele reagenti corrisponderà, sempre lungo la nuova coordinata spaziale istituita, un progressivo modificarsi della soluzione matematica al problema 1D "locale". In un modello 1D+1D si avranno quindi, come elementi più caratteristici, dei bilanci di massa differenziali su  $z$ , che vanno ad aggiungersi alle equazioni tipiche del modello 1D; in queste ultime però vengono corrette le concentrazioni in base alla stima più precisa fornita proprio da tali bilanci.

I modelli 1D+1D possono poi avere una varietà di livelli di sofisticazione. Un primo possibile passo avanti, studiato per la prima volta proprio al Politecnico di Milano [4], è di studiare un modello bifase, in cui si avrà la modellizzazione di un plug flow con bolle di  $CO_2$ , prodotta dall'ossidazione del metanolo, a cui andranno ad aggiungersi le altre componenti di miscela, ipotizzate all'equilibrio. Si definirà quindi un "grado di vuoto" e si ristudieranno i meccanismi diffusivi, in maniera tale da avere due distinti percorsi: uno in

fase liquida, uno in fase gassosa.

Un secondo livello di complicazione, ampiamente sfruttato in questa tesi perché funzionale al modello EIS, è poi quello di “estendere” nello spazio determinati componenti nella direzione  $x$ . In questo caso, il modello 1D locale viene arricchito in modo tale che le equazioni che lo caratterizzano non siano più puramente algebriche, e per ogni step del problema discretizzato andranno risolti degli opportuni sistemi di equazioni differenziali che descrivono il componente nella sua estensione. Per un componente passivo come il GDL vi saranno equazioni che descrivono la diffusione e la variazione nel grado di vuoto, per l’elettrodo si avrà un sistema che contiene, oltre allo scambio di massa, anche equazioni che descrivono le reazioni elettrochimiche e lo scambio di cariche elettriche. La risoluzione di questi eventuali sistemi di equazioni differenziali può essere vista, al momento dell’implementazione, come annidata nel principale, che, come si è detto poco sopra, coinvolge l’asse  $z$ . A ben guardare, questo chiarisce l’indipendenza tra le due coordinate del problema, propria dell’1D+1D rispetto al 2D: i due assi vengono trattati in sequenza, l’ $x$  essendo sottostante allo  $z$ , piuttosto che essere protagonisti di un unico problema da risolvere in maniera unitaria. Nel seguito della presente sezione tuttavia, si farà riferimento ad un modello 1D+1D senza estensione dei componenti, per fissare le idee senza appesantire eccessivamente la trattazione.

In definitiva, un modello 1D+1D correttamente formulato e completo di un appropriato set di parametri sarà un sistema di equazioni di numero pari al numero delle incognite da trovare. In generale potranno essere presenti sia equazioni algebriche, sia equazioni differenziali. Per quanto riguarda le equazioni differenziali andranno specificate delle adeguate condizioni al contorno; anche queste condizioni al contorno sono spesso frutto di ipotesi fisiche di funzionamento e la loro determinazione fa parte dell’insieme di decisioni affidato a chi scrive un modello.

In fase di implementazione si avrà senza dubbio una prima fase di dichiarazione dei vari parametri. In linea teorica sarebbe poi possibile avere un sistema di equazioni minimo, dipendente esclusivamente dalle incognite proprie del mo-

dello formulato e dai parametri dichiarati. Tuttavia si preferisce tipicamente un'implementazione in cui, concettualmente, a questo sistema minimo vengono aggiunte, per varie volte, una coppia incognita-equazione, in modo che a determinate quantità possa essere assegnato un nome. È facile rendersi conto che, algebricamente, tale operazione è ininfluenza, ma presenta il vantaggio di assicurare un'implementazione leggibile, nonché una più agevole visualizzazione e memorizzazione di quantità di interesse e significato fisico chiari.

Per mettere ulteriormente a fuoco in cosa si traduce la stesura di un modello, si accenna a come viene gestita la risoluzione di un simile sistema in ambiente MATLAB<sup>®</sup>. Si tratta di scrivere una funzione  $d\mathbf{y}/dz = f(\mathbf{y}, z)$ , che, come si vede, una volta forniti il punto del dominio lineare in cui ci si trova, e un vettore  $\mathbf{y}$  di valori ipotizzati delle incognite, restituisce il vettore delle derivate delle varie incognite rispetto alla dimensione del dominio. Schematicamente tale funzione conterrà, in una prima parte, il calcolo delle varie quantità “rinominate” secondo il procedimento concettuale illustrato poco sopra. Poi, sfruttando queste ultime, ed avendo avuto la cura di esprimere il sistema di equazioni algebrico-differenziali nella forma  $\sum a_{ji} dy_i/dz = f(\mathbf{y}, z)$ , si può giungere a calcolare il vettore delle derivate restituito, per definizione, dalla funzione. Si noti che, per le equazioni algebriche,  $dy_i/dz = 0$ .

Nella sezione successiva, in ogni caso, verrà data una descrizione più formale del modello 1D+1D effettivamente utilizzato nella prima fase del presente lavoro di tesi, con la speranza di chiarirne in modo definitivo il funzionamento.

### Modelli Anodici

Si è già parlato delle curve di polarizzazione anodiche e delle modalità di esecuzione dei test. Senza perdersi in ulteriori dettagli, si vuole qui soltanto rimarcare, per completare la sezione, che è possibile formulare modelli che descrivano anche questa modalità di funzionamento della cella, e che tale operazione è eseguibile in generale utilizzando come base un modello completo, per poi ritoccarne le equazioni che differiscono.



## 2.2 Il modello con integrazione dell'MPL

Si passa ora a descrivere con maggiore rigore e dettaglio il modello 1D+1D stazionario utilizzato come base per il presente lavoro. Tale stesura ha visto l'aggiunta dell'MPL, modellato come componente poroso puramente passivo, che va ad influenzare i meccanismi di diffusione delle varie specie dalla canalina verso gli elettrodi. In questa prima fase, non si utilizzeranno le versioni “estese” dei componenti, data la finalità di controllo di funzionamento generale e convalida del modello su un campione di risultati sperimentali considerevolmente ampio in termini di combinazioni di condizioni di funzionamento. All'atto pratico, le varie quantità d'interesse sono rappresentate da un singolo scalare, e non da un profilo, che andrebbe calcolato risolvendo un sistema di equazioni differenziali. Questo consente di avere tempi di calcolo relativamente rapidi, che si sono rivelati essenziali per poter condurre questo primo fitting, prima anodico e poi completo, rispettivamente su 8 e 16 curve in tempistiche ragionevoli, che non sottraessero eccessive risorse alle fasi successive. Segue ora una rassegna delle equazioni coinvolte nel modello, nel quale viene aggiunto il contributo dell'MPL (in particolare nell'equazione 2.34).

### 2.2.1 Anodo - canalina

Si scrivono innanzitutto i bilanci di massa sulle concentrazioni medie di specie chimiche che caratterizzano la reazione complessiva anodica: metanolo, anidride carbonica e acqua.

$$\frac{\partial(v^a \bar{C}_{met}^a)}{\partial z} = \frac{q}{h_a} \left( -\frac{i}{6F} - N_{met}^{cross} \right) \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial(v^a \bar{C}_{CO_2}^a)}{\partial z} = \frac{q}{h_a} \frac{i}{6F} \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial(v^a \bar{C}_{H_2O}^a)}{\partial z} = \frac{q}{h_a} \left( -\frac{i}{6F} - N_{H_2O}^{cross} \right) \quad (2.3)$$

Localmente, si ha che il gradiente del flusso di ciascuna specie, nella direzione  $z$  della canalina, è dato dalla somma dei flussi da essa uscenti nella direzione  $x$ . È presente un coefficiente di area  $q$ , che collega l'altezza del canale  $h_a$  all'area effettiva della MEA che il canale alimenta. Ciò significa che l'area attiva della MEA è  $2h_aL$ , dove  $L$  è la lunghezza della canalina. Come si può notare, è presente per tutti un termine legato alle reazioni elettrochimiche; una mole di reagenti viene consumata per ogni 6 moli di elettroni prodotti, per cui le moli complessivamente consumate localmente sono pari alla corrente  $i$  divisa per  $6F$ . Tale termine è di consumo per metanolo e acqua, di produzione per l'anidride. Per il metanolo e per l'acqua è inoltre presente un termine legato al crossover, cioè al passaggio di queste due specie chimiche attraverso la membrana verso il catodo.

Si procede ora a trovare le espressioni di tali concentrazioni medie. Innanzitutto si collegano le concentrazioni in fase liquido e gas, ipotizzando, ora come nel seguito, che le varie specie chimiche siano singolarmente in equilibrio liquido-gas. Si noti che la concentrazione di anidride è trovata per differenza, invece che direttamente:

$$C_{met}^{gas} = \frac{C_{met}^{liq}}{K_{H,met}RT} \quad (2.4)$$

$$C_{CO_2}^{gas} = \frac{P^a - P_{H_2O}^{sat}}{RT} - \frac{C_{met}^{liq}}{K_{H,met}RT} \quad (2.5)$$

$$C_{H_2O}^{gas} = \frac{P_{H_2O}^{sat}}{RT} \quad (2.6)$$

L'interpretazione dell'equazione 2.5 è che si sottraggono alla concentrazione totale in fase gas, le concentrazioni di acqua e metanolo, calcolate rispettivamente ipotizzando che il gas sia saturo d'acqua, e che la concentrazione gas di metanolo sia calcolabile con la legge di Henry.

Chiamando  $\varepsilon_{an}$  la frazione volumetrica di vuoto (si ricordi che il flusso è supposto bifase a plug flow), si può ora scrivere:

$$\bar{C}_{met}^{an} = (1 - \varepsilon_{an})C_{met}^{liq} - \varepsilon_{an}C_{met}^{gas} \quad (2.7)$$

$$\bar{C}_{CO_2}^{an} = (1 - \varepsilon_{an})C_{H_2O}^{liq}H_{CO_2} - \varepsilon_{an}C_{CO_2}^{gas} \quad (2.8)$$

$$\bar{C}_{H_2O}^{an} = (1 - \varepsilon_{an})C_{H_2O}^{liq} - \varepsilon_{an}C_{H_2O}^{gas} \quad (2.9)$$

Si noti che per la concentrazione di  $CO_2$  in fase liquida si è fatto ricorso ad un  $H_{CO_2}$ , cioè un rapporto tra la concentrazioni nel liquido di  $CO_2$  e quelle delle altre specie (approssimate con quella della sola acqua), rapporto quest'ultimo calcolato con una correlazione dipendente dalla temperatura.

Vi sono poi le equazioni di chiusura dei bilanci di concentrazione complessiva, dal significato molto intuitivo:

$$C_{met}^{gas} + C_{CO_2}^{gas} + C_{H_2O}^{gas} = \frac{P^a}{RT} \quad (2.10)$$

$$C_{met}^{liq} \frac{MM_{met}}{\rho^{liq}} + C_{H_2O}^{liq} H_{CO_2} \frac{MM_{CO_2}}{\rho^{liq}} + C_{H_2O}^{liq} \frac{MM_{H_2O}}{\rho^{liq}} = 1 \quad (2.11)$$

La saturazione nel GDL, seguendo quanto fatto in [35], viene calcolata con una correlazione dipendente dal grado di vuoto nella canalina, la seguente:

$$s_{gdl\alpha} = A(1 - \varepsilon_{an}) + B \quad (2.12)$$

con

$$A = 0.85, \quad B = 0.15$$

Infine, si suppone che la pressione abbia un andamento lineare lungo la canalina. Le pressioni d'ingresso e di uscita sono misurate.

$$P^{an} = P_{in}^{an} - (P_{in}^{an} - P_{out}^{an}) \frac{x}{L} \quad (2.13)$$

### 2.2.2 Catodo - canalina

Per quanto riguarda il catodo, si avranno innanzitutto dei bilanci di massa molto simili a quelli visti per l'anodo.

$$\frac{\partial(v^c \bar{C}_{O_2}^c)}{\partial z} = \frac{q}{h_c} \left( -\frac{3}{2} N_{met}^{cross} - \frac{i}{4F} \right) \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial(v^c \bar{C}_{CO_2}^c)}{\partial z} = \frac{q}{h_c} N_{met}^{cross} \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial(v^c \bar{C}_{N_2}^c)}{\partial z} = 0 \quad (2.16)$$

L'ossigeno viene consumato dalla reazione catodica (una molecola di  $O_2$  consumata ogni 4 protoni), ed anche a causa del crossover di metanolo, che viene ossidato. Vengono consumate 3 molecole di ossigeno ogni 2 molecole di metanolo. Si noti che la concentrazione di  $CO_2$  aumenta soltanto a causa del metanolo passato al catodo per crossover, che viene rapidamente ossidato.

L'ultima specie chimica presente al catodo, per la quale va istituito un opportuno bilancio, è l'acqua. In [4], originalmente, era presente un bilancio scritto con la stessa filosofia dei precedenti; tuttavia è stato recentemente effettuato uno studio modellistico da M. Zago [34] per quanto riguarda il trasporto d'acqua, che ha portato ad una soluzione più sofisticata, in grado di gestire anche fenomeni cosiddetti di flooding.

In sostanza si tratta di affermare che, considerando il GDL catodico, si avranno due flussi d'acqua che lo attraversano: uno diffusivo in fase gas e uno di permeazione liquido, dovuto alla differenza di pressione idraulica. La permeazione in fase gas è trascurabile, perché si fa l'ipotesi che la pressione in fase gas sia costante. Si ha dunque

$$\frac{\partial(v^c \bar{C}_{H_2O}^c)}{\partial z} = \frac{q}{h_c} \left( N_{H_2O}^{gdlc,perm} + N_{H_2O}^{gdlc,diff} \right) \quad (2.17)$$

Tale modello per il trasporto dell'acqua prevede, come si è già detto, la modellazione di flussi permeativi liquidi. Ciò significa che, potenzialmente, al catodo, può verificarsi la presenza di acqua liquida; è quindi possibile definire anche per il catodo un grado di vuoto volumetrico  $\varepsilon_{ca}$ , sempre schematizzando il flusso come plug flow. La concentrazione media di acqua al catodo è dunque definita, considerando come al solito la fase vapore satura, nel seguente modo:

$$\bar{C}_{H_2O}^c = \varepsilon_{ca} C_{H_2O}^{sat} + (1 - \varepsilon_{ca}) \frac{\rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} \quad (2.18)$$

Per la determinazione di  $N_{H_2O}^{gdlc,diff}$  si ricorre ad un approccio legato ad un coefficiente di scambio di massa complessivo,  $R$ .

$$R_{H_2O} = \frac{1}{h_{conv}^{ca}} + \frac{l_{gdlc}}{D_{mplc}} + \frac{l_{mplc}}{D_{mplc}} \quad (2.19)$$

$$N_{H_2O}^{gdlc,diff} = \frac{C_{H_2O}^{gas,catodo} - C_{H_2O}^{gas,canalina}}{R_{H_2O}} \quad (2.20)$$

La concentrazione in fase gas di acqua nell'elettrodo catodico è una funzione dalla concentrazione di acqua in fase liquida all'interfaccia catodo-membrana. Tale concentrazione d'acqua, così come quella all'interfaccia anodo-membrana, è a sua volta determinata con l'approccio descritto in [32]. Per quanto riguarda la permeazione nel GDL catodico, si ipotizza che essa avvenga soltanto se la pressione di acqua liquida in corrispondenza dell'elettrodo oltrepassa un certo valore critico di sfondamento. Il modello è quindi condizionato: se tale pressione è sotto il valore critico, il flusso permeativo è nullo; in caso contrario, è calcolabile come differenza di tutti gli altri flussi di acqua, attraverso un bilancio di massa, con riferimento alla figura 2.1. Si noti che, per avere un'espressione dei vari flussi nella membrana, occorrono le espressioni che verranno trovate più avanti.

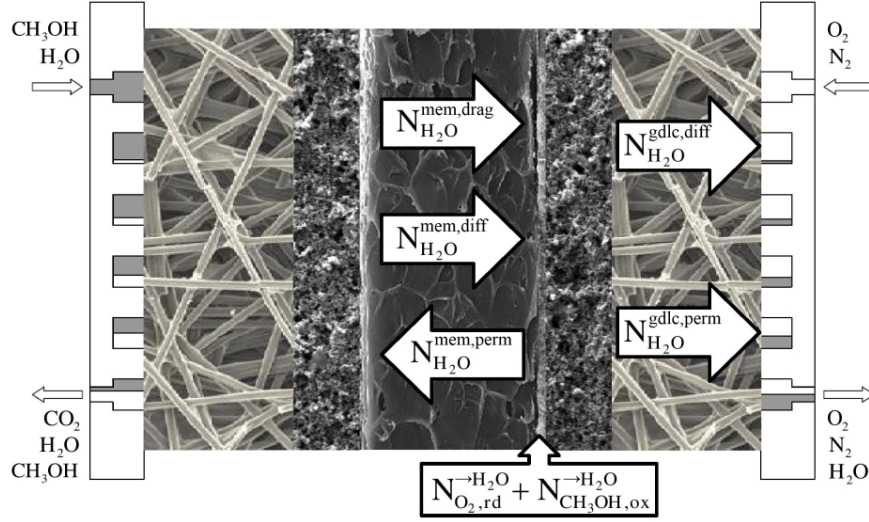


Figura 2.1: Bilancio dei flussi d'acqua all'interno della DMFC

Si avrà infine, come per l'anodo, il calcolo della pressione attraverso l'ipotesi di profilo lineare.

$$P^{ca} = P_{in}^{ca} - (P_{in}^{ca} - P_{out}^{ca}) \frac{x}{L} \quad (2.21)$$

### 2.2.3 MEA

#### Membrana

Per quanto riguarda la membrana, complessivamente il flusso d'acqua di crossover sarà ottenibile come somma di una componente di drag, una di diffusione e una di permeazione.

$$N_{H_2O}^{cross} = N_{H_2O}^{mem,diff} + N_{H_2O}^{mem,drag} + N_{H_2O}^{mem,perm} \quad (2.22)$$

La componente di drag è legata fisicamente alla cattura elettrostatica di molecole polari da parte degli ioni positivi; gli ioni recano con sè al cato-

do un certo numero medio di molecole d'acqua. Tale componente è quindi proporzionale alla corrente, attraverso un semplice coefficiente:

$$N_{H_2O}^{mem,drag} = \eta_{drag,H_2O} \frac{i}{F} \quad (2.23)$$

Come si è già detto, nel modello considerato si ha una condizione sulla pressione di acqua liquida in corrispondenza dell'elettrodo catodico. Se tale pressione supera un valore limite, si verifica una discontinuità nel funzionamento e cambia il modo di calcolare alcuni flussi. Un primo fenomeno è quello legato alla permeazione nel GDL catodico, come scritto in precedenza; anche i flussi d'acqua nella membrana sono influenzati da tale effetto, il valore critico di pressione ponendo una sorta di limite superiore all'entità della permeazione e della diffusione in tale componente. Più esplicitamente, la regola è la seguente ( $W_2$  è un'opportuna costante, come in [35]):

$$P_{H_2O}^{el-ca,liq} \leq P_{lim} \begin{cases} N_{H_2O}^{mem,perm} = \frac{\kappa_m \rho_{H_2O}}{\mu_{H_2O} M_{H_2O} l_m} \left( P_{H_2O}^{el-ca,liq} - P_{H_2O}^{el-an,liq} \right) \\ N_{H_2O}^{mem,diff} = \frac{D_{m,H_2O}}{l_m} \left( C_{H_2O}^{el-an,liq} - C_{H_2O}^{el-ca,liq} \right) \end{cases} \quad (2.24)$$

$$P_{H_2O}^{el-ca,liq} > P_{lim} \begin{cases} N_{H_2O}^{mem,perm} = \frac{\kappa_m \rho_{H_2O}}{\mu_{H_2O} M_{H_2O} l_m} \left( P_{lim} - P_{H_2O}^{el-an,liq} \right) \\ N_{H_2O}^{mem,diff} = \frac{D_{m,H_2O}}{l_m} \left( C_{H_2O}^{el-an,liq} - W_2 P_{lim} \right) \end{cases} \quad (2.25)$$

Il flusso di metanolo non risente dei problemi di “sfondamento” dovuto alla differenza di pressione, ed è calcolabile come somma di una componente di diffusione e una di drag. La componente di diffusione è proporzionale alla differenza di concentrazione liquida a cavallo della membrana. Essa si riduce alla sola concentrazione liquida anodica, perché quella catodica è trascurabile [3]. La componente di drag contiene un termine proporzionale alla concentrazione di metanolo liquido adimensionalizzato rispetto ad una concentrazione

di riferimento, che tiene conto dell'aumento di entità del drag a fronte di una maggiore disponibilità di metanolo [4].

$$N_{met}^{cross} = N_{met}^{mem,diff} + N_{met}^{mem,drag} \quad (2.26)$$

$$N_{met}^{mem,diff} = \frac{D_{m,met}}{l_m} \left( C_{H_2O}^{el-an,liq} - C_{H_2O}^{el-ca,liq} \right) \quad (2.27)$$

$$N_{met}^{mem,drag} = \eta_{drag} \frac{i}{F} \frac{C_{met}^{el-an,liq}}{C_{H_2O}^{el-an,liq}} \quad (2.28)$$

La tensione ai morsetti viene calcolata a partire dalla tensione di funzionamento ideale e scalando i vari contributi dovuti alle non idealità di funzionamento, schematizzati nei tre termini di overpotential anodico, catodico e di membrana. Questa formulazione è in grado di evidenziare bene quali sono le sorgenti responsabili delle maggiori irreversibilità.

$$V_{cella} = V_{oc} - \Delta V^{an} - \Delta V^{ca} - \Delta V^{ohm-contatto} \quad (2.29)$$

L'overpotential dovuto alla membrana è schematizzabile a partire dalla differenza di potenziale dovuta ad un resistore descritto dalla legge di Ohm, avendo cura di aggiungere un opportuno termine dovuto alla resistenza di contatto. L'espressione, dipendente da un parametro di calibrazione che assumerà vari valori, verrà riportata di volta in volta in seguito.

## Catodo

Per quanto riguarda gli overpotential degli elettrodi, si tratta della fase di modellazione più delicata, sulla quale incombono le incertezze maggiori, ma nelle quali d'altro canto sono insite le maggiori opportunità di ottenere, se vengono riprodotti gli effetti riscontrati nella realtà, delle indicazioni in grado di suggerire quale via interpretativa sia la più affidabile. Per quanto riguarda la validazione del modello con MPL sui dati, la finalità di controllo generale



del modello ha suggerito l'utilizzo di una descrizione scalare degli elettrodi, che non vengono descritti attraverso il loro spessore da sistemi di equazioni differenziali. L'interezza del componente è rappresentata da un singolo valore per ciascuna grandezza d'interesse.

Innanzitutto è necessario formulare delle ipotesi sulle reazioni che avvengono, da porre come base per il calcolo degli overpotential attraverso i loro parametri cinetici. Si assume per le reazioni una cinetica di tipo Tafel [16]. Per quanto riguarda il catodo, si avrà la sola reazione tra l'ossigeno, gli elettroni e i protoni a formare acqua.

$$\Delta V^{ca} = b_c \ln \frac{i + \chi_{mix}}{k_c} \quad (2.30)$$

Come si può notare, in tale formulazione si affronta anche il fenomeno del crossover di metanolo, la cui ossidazione avviene al catodo, assegnandogli un'influenza sul potenziale dell'elettrodo, che sarà modulata da un'apposita variabile di calibrazione - una delle molte che vengono impiegate, nella cinetica, per rifinire adeguatamente il risultato numerico sui dati sperimentali.

Come si potrà vedere consultando la tabella dei parametri fittati, 2.2,  $k_c$  dipende dalla concentrazione di ossigeno nell'elettrodo catodico. Per calcolarla si ricorre, similmente a quanto fatto in precedenza per trattare la diffusione di acqua nel GDL, ad un approccio basato sulla definizione di un coefficiente di scambio di massa complessivo,  $R_{O_2}$ , che regola il trasferimento di materia dalla canalina, ove la concentrazione di ossigeno è nota, all'elettrodo stesso. Si sa che il flusso di  $O_2$  che arriva al catodo è pari a quello necessario per l'avvenimento della reazione catodica nominale e per l'ossidazione del metanolo da crossover:  $N_{O_2} = \frac{i}{4F} + \frac{3}{2}N_{met}^{cross}$ . Si aggiunge dunque la seguente nuova equazione al sistema:

$$C_{O_2}^{el-ca} = C_{O_2}^{ca} - \frac{N_{O_2}}{R_{O_2}} \quad (2.31)$$

Nella precedente,  $R_{O_2}$  è calcolato con la seguente relazione, inclusiva di una dipendenza dalla presenza di acqua:

$$R_{O_2} = \frac{1}{h_{conv}^{ca}} + \frac{l_{gdlc}}{D_{O_2}^{gdlc} + 36.8 (C_{H_2O}^{sat} - C_{H_2O}^{ca})^{0.581}} + \frac{l_{mplc}^{ca}}{D_{O_2}^{mplc}} \quad (2.32)$$

### Anodo

Resta soltanto da descrivere la cinetica anodica. Per quel che concerne la prima validazione del modello, oggetto della presente sezione, è stata utilizzata una cinetica ad uno step. Ciò vale a dire che, a differenza di quanto verrà fatto in seguito, non si immagina che la reazione complessiva sia composta da più fasi, con la presenza di intermedi di reazione; ma è stato piuttosto considerato un meccanismo in cui si simula che il metanolo si scomponga direttamente nei prodotti finali,  $CO_2$  e 6 coppie protone-elettrone. Analogamente a quanto fatto per la cinetica catodica, si assume un comportamento descritto dalla legge di Tafel, per cui si avrà:

$$\Delta V^{an} = b_a \ln \frac{i}{k_a} \quad (2.33)$$

Occorre poi un'equazione di trasporto all'anodo, per legare la concentrazione di metanolo tra la canalina e l'interno dell'elettrodo. Questo calcolo richiede attenzione aggiuntiva, dato che, all'anodo, regna un regime di flusso bifase. Si assume allora che la frazione di vuoto possa essere ritenuta costante lungo l'asse  $x$ , e che il flusso diffusivo possa essere espresso come somma di un flusso in fase gas e uno in fase liquida. Si assume, ancora una volta, che all'elettrodo le concentrazioni di metanolo in fase liquida e gas siano all'equilibrio, secondo la legge di Henry. Si completa quindi il sistema con le seguenti tre equazioni, in grado di fornire il valore della concentrazione di metanolo liquido all'elettrodo.

$$\begin{aligned} \frac{i}{6F} + N_{met}^{cross} &= \frac{D_{dl}^{liq}}{l_{dl}} \left( C_{met}^{el-an,liq} - C_{met}^{liq} \right) (1 - s_{el-an}) \\ &+ \frac{D_{dl}^{gas}}{l_{dl}} \left( C_{gas}^{el-an,gas} - C_{met}^{gas} \right) s_{el-an} \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$\bar{C}_{met}^{el-an} = (1 - \varepsilon_{an}) C_{met}^{el-an,liq} + \varepsilon_{an} C_{met}^{el-an,gas} \quad (2.35)$$

$$C_{met}^{el-an,gas} = \frac{C_{met}^{el-an,liq}}{K_{H,met} RT} \quad (2.36)$$

Si noti che la diffusività del diffusion layer include il contributo dell'MPL, che risulta pertanto ora descritto dal modello. Nel calcolo della concentrazione di metanolo all'elettrodo compare la saturazione  $s_{el-an}$ . Nella versione del modello senza componenti estesi, essa viene considerata uguale alla saturazione trovata alla canalina allo stesso punto della coordinata  $z$ , con l'equazione 2.12.

## 2.3 Versione anodica

Si sono descritte, nell'introduzione, le modalità per effettuare una prova sperimentale in laboratorio che renda il catodo un elettrodo di riferimento DHE, rendendone di fatto trascurabile l'impedenza e consentendo di ottenere dati che caratterizzino soltanto la semicella anodica. Questa pratica è particolarmente interessante per indagare più isolatamente la cinetica anodica, alla quale competono le meccaniche più misteriose e più interessanti da analizzare in cerca di nuova comprensione. Si rivela possibile rimaneggiare il modello di cella completa descritto alla sezione precedente, e apportargli delle modifiche in modo che riesca a riprodurre il comportamento della cella nelle nuove condizioni. Si ripercorrono i punti salienti:

- il funzionamento dell'anodo non viene modificato: le equazioni di bilancio, di chiusura e di equilibrio anodiche rimangono invariate;

- le equazioni di profilo di pressione non cambiano;
- i vari flussi attraverso la membrana non cambiano.

Si ricorda ora che, in sostanza, la prova anodica prevede l'immissione al catodo di gas inerte, che funge più che altro da gas per il lavaggio dei prodotti catodici. Nel caso delle prove condotte sulla IRD presso il Laboratorio MRT Fuel Cell, si è utilizzato idrogeno puro, proveniente da una stazione di idrolisi dell'acqua; tuttavia, concettualmente, qualsiasi miscela, purchè non contenga elementi in grado di provocare una reazione catodica, è in grado di svolgere tale compito, come peraltro esposto in [6] nella descrizione di un apparato sperimentale di polarizzazione anodica. Si finge allora di alimentare al catodo una miscela di composizione proporzionalmente pari a quella dell'aria, ma in cui all'ossigeno viene sostituito idrogeno, mentre l'azoto, gas inerte, non cambia. Tutti i termini in cui compare l'ossigeno rappresentano ora idrogeno. Pertanto si apportano le seguenti modifiche:

- l'equazione di tensione di cella viene privata del termine di overpotential catodico, reso prossimo a zero. La tensione a circuito aperto è anch'essa prossima a zero, perché l'anodo ha un potenziale di ossidazione standard estremamente vicino a zero, mentre quello catodico è nullo per definizione. Si preferisce anche, per rendere più intuitiva la misura, cambiare di segno i due termini anodico e di membrana che vanno a comporre la tensione misurata agli elettrodi;

$$V_{cella} = \Delta V^{an} + \Delta V^{ohm-contatto}$$

- il bilancio di ossigeno catodico è ora un bilancio di idrogeno. Non c'è più il consumo dovuto alla reazione nominale e al crossover, bensì la produzione di idrogeno biatomico, in ragione di una molecola per ogni due protoni ed elettroni ricongiunti al catodo;

$$\frac{\partial(v^c \bar{C}_{H_2}^c)}{\partial z} = \frac{q}{h_c} \left( \frac{i}{2F} \right)$$

- nel bilancio di acqua alla membrana, utilizzato per trovare la componente diffusiva nel GDL catodico, scompaiono i termini legati alla reazione nominale e all'ossidazione del metanolo;
- la concentrazione di ossigeno all'elettrodo catodico, utilizzata per il calcolo del trasporto di ossigeno, non è più definita; è sostituita da una concentrazione di idrogeno, che, contrariamente a quanto avveniva per l'ossigeno consumato, sarà più alta di quella nella canalina, per consentire un flusso di smaltimento. L'equazione di trasporto non cambia; ma il flusso prodotto è ora di segno positivo, e pari a

$$\frac{i}{2F}$$

Si noti, peraltro, che questo meccanismo non corrisponde numericamente a quello sperimentale, in cui non viene alimentato azoto; tuttavia, questi flussi e queste concentrazioni non influenzano il risultato di polarizzazione ottenuto;

- il metanolo trasportato al catodo per crossover non viene più ossidato. Analogamente a quanto fatto tra ossigeno e idrogeno, esso viene rappresentato dai termini che nel modello completo descrivevano la  $CO_2$ ; a ben guardare, infatti, l'ossidazione di una molecola di metanolo produceva istantaneamente una molecola di anidride, e non c'era anidride all'ingresso dell'aria al catodo. Si può anche supporre che il metanolo evapori completamente, per cui la continuità nella canalina, ipotizzando ancora valida la legge dei gas perfetti, è sempre soddisfatta.

## 2.4 Validazione sperimentale

Il modello appena descritto è frutto della modifica di un modello esistente con gli opportuni adeguamenti per tenere conto della presenza dell'MPL, com-

ponente poroso passivo in grado di influenzare significativamente, nella realtà così come nel modello, il trasporto di materia in seno alla cella, e in particolare d'acqua, trattandosi di un componente idrofobico. Come si è detto fin dall'inizio, si è ritenuta una buona pratica testare la versione modificata del modello, descritta in questa sezione, su una serie di dati sperimentali ricavati durante l'attività del Laboratorio MRT Fuel Cell, su una cella dotata di MPL catodico e anodico, la IRD (si veda [23] per maggiori dettagli sulle caratteristiche delle componenti di tali DMFC).

### 2.4.1 Fitting Anodico

In primo luogo si è scelto di tarare i parametri anodici, utilizzando l'appena descritta versione anodica del modello. Questo ha consentito di escludere l'effetto di molti parametri di funzionamento della cella completa, semplificando e isolando il problema di ricerca dei parametri che caratterizzano il comportamento anodico; problema il quale è già non semplice, in quanto si tratta di un'ottimizzazione su 7 parametri, interagenti fra loro, che influenzano in maniera tutt'altro che ovvia e prevedibile il complesso modello descritto.

Per quanto riguarda la polarizzazione anodica, si sono avute a disposizione 8 curve frutto di test a diverse condizioni di funzionamento della cella IRD. I risultati vengono riprodotti in maniera abbastanza soddisfacente, tenendo conto del fatto che si vogliono riprodurre 8 curve di polarizzazione con un unico set di parametri. Si tratta di un fitting considerevolmente ambizioso, per cui l'ottenimento di risultati anche non perfettamente aderenti per alcune curve, ma che comunque riproducano le caratteristiche principali del fenomeno, può essere considerato accettabile. Si presentano in figura (2.2) i risultati riguardanti l'alimentazione a concentrazione 1M al variare di temperatura e portata anodica, mentre in figura (2.3) ci sono i risultati riguardanti il 2M.

Ad ulteriore prova della capacità descrittiva del modello, si vuole inoltre valutarne la prestazione se gli si richiede di adattarsi ad una sola curva, in modo da dare la possibilità di dimostrare di poter riprodurre il singolo risultato

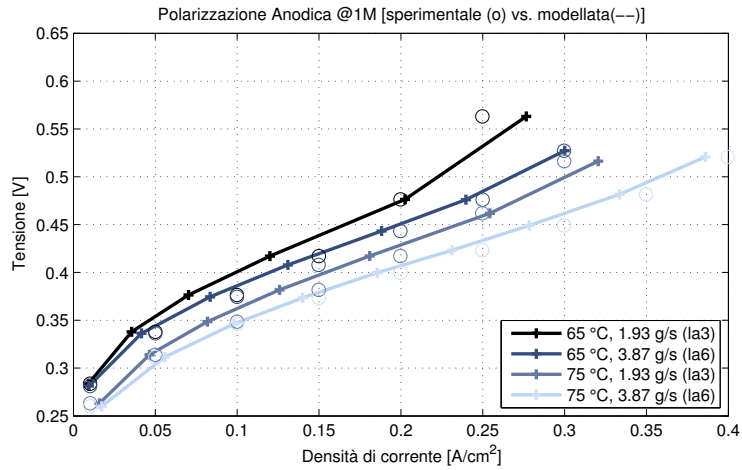


Figura 2.2: Risultati della validazione sperimentale, 1M

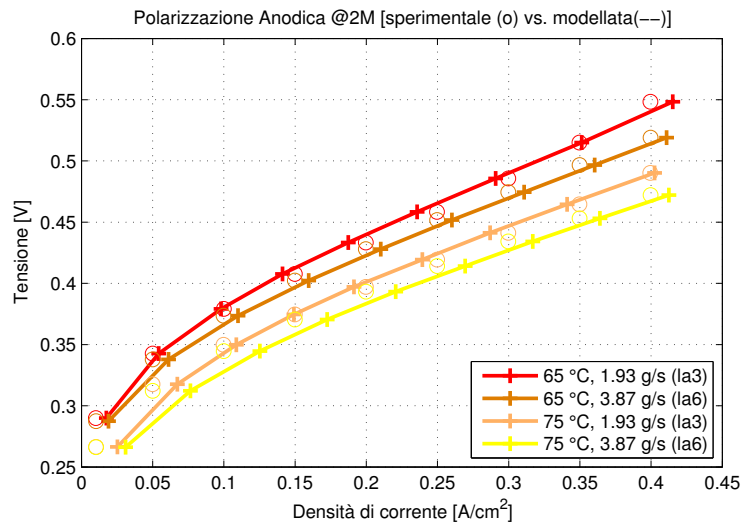


Figura 2.3: Risultati della validazione sperimentale, 2M

con un'elevata aderenza, dopo aver mostrato di poter gestire uno spettro di condizioni di funzionamento ampio. Si sceglie, a titolo di esempio, la curva che costituirà la situazione di riferimento nell'ambito dei test riguardanti la spettroscopia, vale a dire  $75^\circ$ ,  $1M$ , portata anodica  $1.93\text{ g/s}$ . Il risultato può essere visualizzato in figura (2.4).

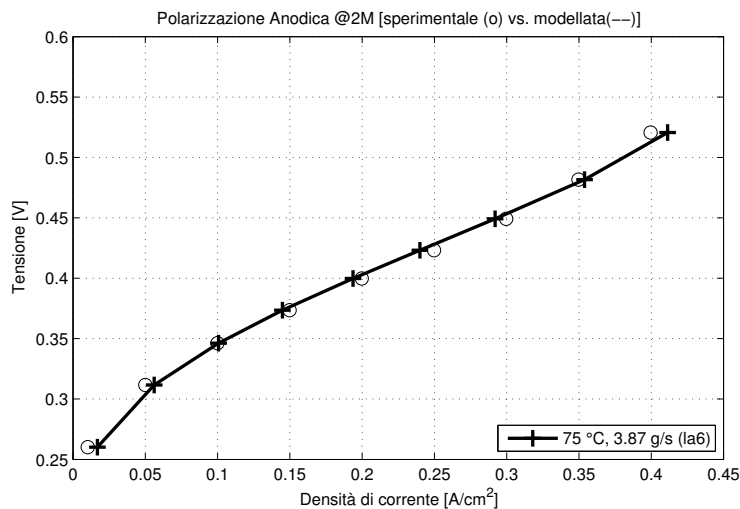


Figura 2.4: Risultati del fitting anodico singolo

Si ottengono risultati soddisfacenti; alle basse correnti, inoltre, dove ci sono scostamenti leggermente maggiori, l'effetto è comprensibile ed aspettato perché divengono via via più grossolane le approssimazioni dovute all'ipotesi di cinetica puramente di tipo Tafel.

## 2.4.2 Fitting Completo

Una volta consolidati i valori dei parametri anodici, si è andati avanti con l'analisi dei dati sperimentali a disposizione. Per quanto riguarda il funzionamento completo della DMFC, l'attività sperimentale del Laboratorio MRT Fuel Cell ha fornito 16 curve di polarizzazione a diverse condizioni operative. Rispetto alle condizioni operative che caratterizzano la prova anodica, se ne aggiunge un'altra, cioè la portata catodica, che viene fatta variare tra due valori; le 16



Parametro	U.M.	Calibrati
$D_{dl}^{liq} = K_1$	$cm^2/s$	$K_1 = 1.162 \cdot 10^{-2}$
$D_{dl}^{liq} = 10^{K_2(-5.41-999.78/T)} \cdot 10^{-4}$	$cm^2/s$	$K_2 = 0.99$
$b_a = \frac{RT}{K_4 \alpha_{an} F}$	V	$K_4 = 2.55$
$k_a = K_5 \cdot 2.69 \cdot 10^{K_7 \frac{66712}{R} (\frac{1}{353} - \frac{1}{T})} \left( \frac{\overline{C}_{met}^{an-el}}{C_{ref}^{an-el}} \right)^{\gamma_a}$	$A/cm^2$	$K_5 = 1.503 \cdot 10^{-2}$ $K_7 = 2.848$ $\gamma_a = 0.952$
$\Delta V^{ohm-contatto} = K_6 i \left( \frac{l_m}{\sigma_m} + R_c \right)$	V	$K_6 = 1.17$

Tabella 2.1: *Fitting anodico - Parametri di calibrazione*

curve sono pertanto l'insieme di due gruppi di 8 curve, di condizioni analoghe a quelle anodiche, ma distinti dalla portata catodica.

A differenza delle prove anodiche, si hanno a disposizione tre tipi di misure: il rilevamento della curva di polarizzazione, il crossover di metanolo e il trasporto d'acqua misurati al catodo. Sarà quindi possibile eseguire il fitting su parecchi parametri fisici, ciascuno dei quali interverrà più o meno marcatamente sulla simulazione di una di queste quantità. Se un parametro ha un'influenza apprezzabile principalmente su uno dei tre effetti citati, il fitting ne beneficia, perché è più mirato e meno affetto da fenomeni di interazione difficilmente districabili; tuttavia, ci sono alcuni parametri che ne influenzano più di uno, ed in ogni caso il sistema è così complesso che il cambiamento di una grandezza influenza in qualche misura il funzionamento nella sua interezza.

Bisogna aggiungere che le misure di acqua e metanolo presentano delle criticità intrinseche che ne rendono molto difficile l'esecuzione, non ultimo il ridotto valore assoluto dei flussi da misurare. Il fitting su queste due quantità ha pertanto valore indicativo, come ausilio per tarare i parametri più influenti su queste due grandezze.

Si riportano ora due curve di esempio, per mostrare gli esiti positivi del

fitting completo. Essendo stato eseguito su ben 16 curve a condizioni operative differenti, l'accordo di massima che si può riscontrare in figura 2.5, relativa a condizioni differenti su tutte le voci, indica che il modello può considerarsi convalidato sul funzionamento della cella IRD, e ci sono le basi per proseguire il lavoro con lo sviluppo del modello utilizzando i parametri ottenuti. Per quanto riguarda il fitting sul crossover di metanolo, ma soprattutto sul flusso di  $H_2O$  in uscita al catodo, le incertezze di sperimentazione sono significative, anche perché i valori da misurare sono estremamente esigui, per cui tali misure costituiscono dei target indicativi di calibrazione e una perfetta aderenza, oltre che irraggiungibile, non sarebbe completamente significativa. La formulazione del modello, inoltre, ha rivelato di non essere intrinsecamente in grado di riprodurre un andamento del crossover d'acqua in dipendenza della corrente circa rettilineo, come quello sperimentale; pertanto una sommaria aderenza "media" dei profili può essere considerata soddisfacente.

Si riportano inoltre tre specchi riassuntivi, nei quali si riportano i parametri di calibrazione ottenuti, divisi per quantità influenzata più direttamente. Per quanto riguarda i parametri costanti, invece, si rimanda all'appendice A.

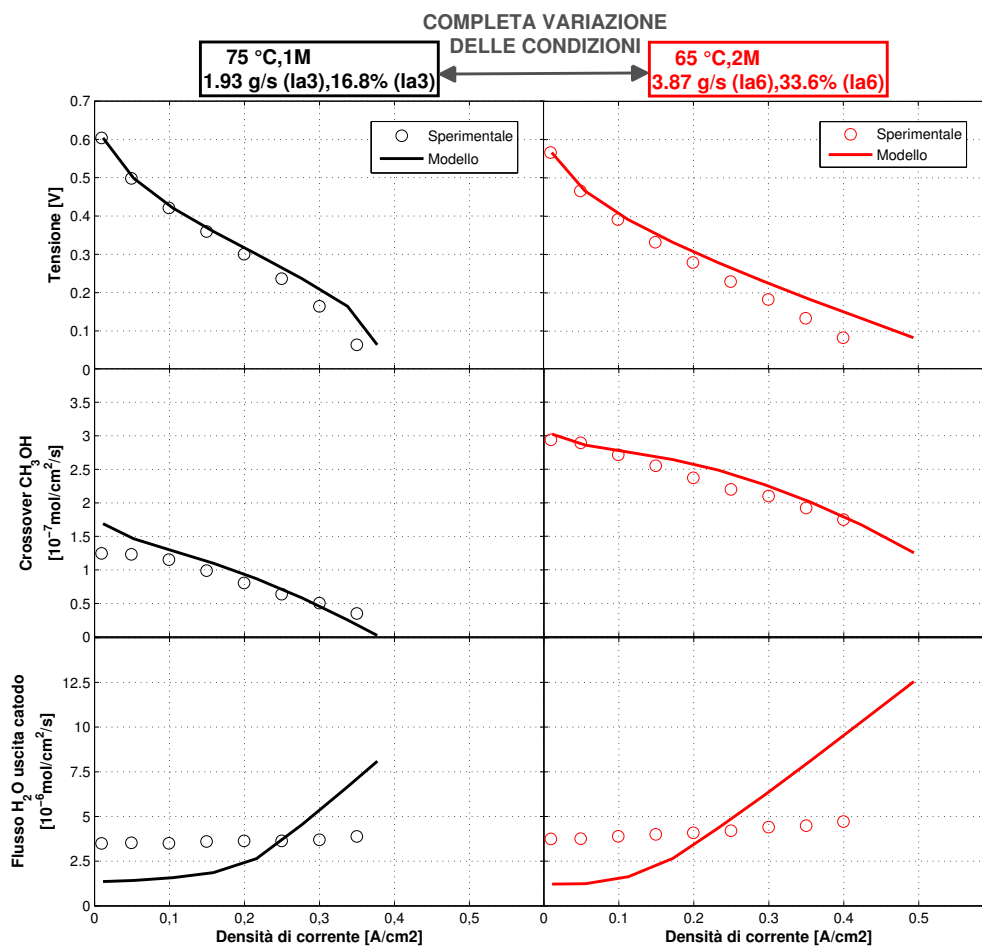


Figura 2.5: Risultati del fitting completo su 16 curve - condizioni variate

Parametro	U.M.	Calibrati
$b_c = K_{12} \cdot \frac{RT}{\alpha_{ca} F}$	V	$K_{12} = 1.338$
$k_c = K_{13} \cdot 10^{-4} \left( e^{K_{14} \frac{50748}{R} \left( \frac{1}{353} - \frac{1}{T} \right)} \right) \left( \frac{C_{O_2}^{ca-el}}{C_{rif}^{ca-el}} \right)^{\gamma_{ca}}$	$A/cm^2$	$K_{13} = 2.622$ $K_{14} = 0.453$ $\gamma_{ca} = 1$
$\chi_{mix} = K_{15} i_{cross} e^{4000 \left( \frac{1}{353} - \frac{1}{T} \right)}$	$A/cm^2$	$K_{15} = 0.396$
$D_{O_2}^{mpl} = K_{38} (T/333)^{1.75}$	$cm^2/s$	$K_{16} = 3.54$

Tabella 2.2: *Fitting completo - Parametri di calibrazione - Polarizzazione*

Parametro	U.M.	Calibrati
$D_{H_2O}^m = K_{21} \cdot 10^{-4} \lambda_{eq}^\dagger (161 \cdot e^{-\lambda_{eq}} + 1) e^{K_{22} \left( -\frac{2436}{T} \right)}$	$cm^2/s$	$K_{21} = 1.902$ $K_{22} = 0.9915$
$\eta_{drag}^{met} = K_{23} \cdot e^{410 \cdot K_{24} \left( \frac{1}{333} - \frac{1}{T} \right)}$	-	$K_{23} = 1.187$ $K_{24} = 1.32$

$\dagger$ Vedi[32]

Tabella 2.3: *Fitting completo - Parametri di calibrazione - Crossover di metanolo*

Parametro	U.M.	Calibrati
$\eta_{drag}^{met} = K_{31} \cdot e^{410 \cdot K_{32} \left( \frac{1}{333} - \frac{1}{T} \right)}$	-	$K_{31} = 2.77$ $K_{32} = 1$
$P_{lim} = K_{33} \cdot 6700$	Pa	$K_{33} = 0.553$
$\kappa_m = K_{34} \cdot 2 \cdot 10^{-18}$	$cm^2$	$K_{34} = 2.135$
$D_{met}^m = K_{35} \cdot 10^{-4} \lambda_{eq}^\dagger (161 e^{-\lambda_{eq}} + 1) e^{K_{36} \left( -\frac{2436}{T} \right)}$	$cm^2/s$	$K_{35} = 0.512$ $K_{36} = 0.622$

$\dagger$ Vedi[32]

Tabella 2.4: *Fitting completo - Parametri di calibrazione - Crossover di acqua*

## Capitolo 3

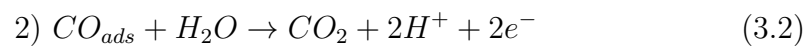
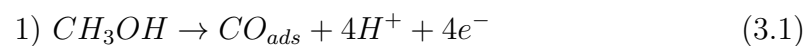
# Sviluppo del modello stazionario anodico

### 3.1 Cinetiche

Essendo l'argomento principale della tesi l'analisi di diverse cinetiche, si è scelto di prenderne in considerazione varie versioni, per poterne vagliare l'effetto sugli spettri EIS simulati e confrontarle.

#### 2-step

La prima che viene considerata è la cinetica già presente in [35], a 2 step con intermedio di reazione  $CO$ , fondata sullo stesso meccanismo di reazione visto nel modello 1D+1D descritto al capitolo precedente:



Essa è caratterizzata dalle seguenti velocità di reazione:

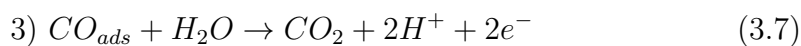
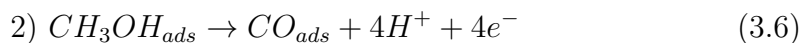
$$r_1 = \frac{k_1}{l_{el-an}} \left( \frac{C_M}{C_M^{ref}} \right)^{\gamma_a} \quad (3.3)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{l_{el-an}} C_{H_2O} \quad (3.4)$$

Per semplicità, non si è qui esplicitata la dipendenza dei coefficienti dalla temperatura, anche perché nelle analisi successive si lavorerà alla temperatura costante di  $75^\circ C$ .

### 3-step

Ispirandosi a lavori come quello di Shivhare et al. [28], che descrivono una cinetica più completa, si è scelto quindi di elaborarne una versione di complessità aumentata. Il meccanismo di reazione prescelto costituisce una versione modificata di quello descritto nel citato articolo, ed è quello sul quale si sono concentrati i maggiori sforzi. È il seguente:



Si può notare che è presente una fase di adsorbimento del metanolo sulla superficie del catalizzatore, considerato in questa versione come costituito da un'unica specie chimica: il platino. Vi è poi la sua parziale ossidazione a  $CO$ , specie anch'essa considerata adsorbita; dopodiché, il  $CO$  viene ossidato elettrochimicamente reagendo con l'acqua, a dare anidride carbonica e due coppie protone-elettrone. Una prima conseguenza è che sarà definito, sia per il metanolo che per il  $CO$ , un *coverage*, vale a dire una percentuale occupata della superficie di catalizzatore disponibile, di entità variabile a seconda del pro-

porzionamento tra le velocità di queste reazioni. L'ordine di reazione, inoltre, sempre in ossequio a [28], viene considerato pari ad 1.

Si vuole ora procedere con una disamina analitica della cinetica descritta, al fine di trovare delle espressioni matematiche per il calcolo delle grandezze ad essa correlata, da utilizzarsi in fase di implementazione. Si sceglie di sviluppare in dettaglio questa cinetica, poiché è quella maggiormente utilizzata nel capitolo relativo alla EIS. Le velocità di reazione sono date dalle seguenti (il pedice M indica il metanolo, per brevità):

$$r_1 = \frac{k_1}{l_{el-an}} C_M (1 - \theta_{CO} - \theta_M) \quad (3.8)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{l_{el-an}} \theta_M e^{\frac{V}{b_2}} \quad (3.9)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{l_{el-an}} \theta_{CO} e^{\frac{V}{b_3}} \quad (3.10)$$

È possibile scrivere dei bilanci di massa in cui figurano i coverage, dato che il coverage di metanolo è alimentato dalla prima reazione e consumato dalla seconda, mentre quello di  $CO$  è alimentato dalla seconda e consumato dalla terza. Le leggi che regolano, in generale la variazione nel tempo dei coverage saranno quindi le seguenti:

$$\Gamma \frac{\partial \theta_M}{\partial t} = r_1 - r_2 \quad (3.11)$$

$$\Gamma \frac{\partial \theta_{CO}}{\partial t} = r_2 - r_3 \quad (3.12)$$

In stato stazionario, le derivate nel tempo sono per definizione nulle. Si possono quindi sostituire le 3.9 e 3.10 nella 3.12, dalla quale è possibile esplicitare un'espressione per il coverage di metanolo:

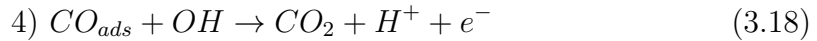
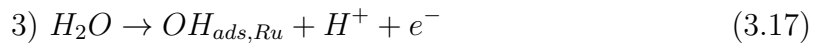
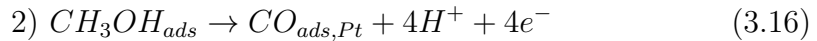
$$\theta_{CO} = \frac{k_2 \theta_M e^{\frac{V}{b_2}}}{k_3 e^{\frac{V}{b_3}}} \quad (3.13)$$

Sostituendo ora il termine  $\theta_{CO}$  nella 3.8, attraverso l'espressione appena trovata, è altresì possibile ricavare un'espressione per il coverage di  $CO$ :

$$\theta_M = \frac{k_1 C_M}{k_1 C_M \left( 1 + \frac{k_2 e^{\frac{V}{b_2}}}{k_3 e^{\frac{V}{b_3}}} \right) - k_2 e^{\frac{V}{b_2}}} \quad (3.14)$$

#### 4-step

Si è infine considerata la possibilità di utilizzare una versione ancora più simile a quella introdotta nel già citato [28], che include l'aggiunta di un altro componente del catalizzatore, il rutenio, sul quale avviene l'adsorbimento di  $OH$  a seguito di elettrolisi parziale dell'acqua. L' $OH$  reagisce quindi con il  $CO$  a dare il prodotto finale  $CO_2$ . Il rutenio, nella pratica, è peraltro aggiunto quasi sempre alla miscela di catalizzatore delle DMFC, dato che se ne sono constatate le capacità di ridurre la presenza di intermedio di reazione  $CO$ ; considerare questo meccanismo equivale ad includere la descrizione del funzionamento congiunto dei catalizzatori  $Pt$  e  $Ru$ .



Le velocità di reazione risultano essere le seguenti:

$$r_1 = \frac{k_1}{l_{el-an}} C_M (1 - \theta_{CO,Pt} - \theta_{M,Pt}) \quad (3.19)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{l_{el-an}} \theta_M e^{\frac{V}{b_2}} \quad (3.20)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{l_{el-an}} a_{H_2O} (1 - \theta_{OH,Ru}) e^{\frac{V}{b_3}} \quad (3.21)$$



$$r_4 = \frac{k_4}{l_{el-an}} \theta_{OH,Ru} \theta_{CO,Pt} e^{\frac{V}{b_4}} \quad (3.22)$$

L'attività dell'acqua  $a_{H_2O}$ , data l'abbondanza di quest'ultima specie, viene considerata unitaria. Purtroppo non è possibile, come nel caso precedente, ricavare delle espressioni esplicite per i coverage, tra i quali figura ora anche quello di  $OH$ . È possibile scrivere dei bilanci analoghi a 3.11 e 3.12, a cui si aggiungerà il bilancio di coverage di  $OH$ ; tuttavia, il sistema di equazioni derivante andrà risolto per via numerica. Questa caratteristica rende la risoluzione numerica del modello con cinetica 4-step ancora più laboriosa e onerosa da un punto di vista computazionale, rispetto a quella 3-step.

## 3.2 Espansione monodimensionale dei componenti

Come si è già ricordato, il modello EIS risolve, per ogni sezione di cella lungo  $z$ , dei sistemi di equazioni differenziali che regolano le perturbazioni lungo  $x$ , in un dominio monodimensionale attraverso ciascuno dei componenti: GDL, MPL, elettrodo. Esso inoltre richiede, per poter essere linearizzato, il valore numerico puntuale di alcune quantità, conosciuto per ogni particolare  $\bar{x}$ . Ciò impone che il modello stazionario sia strutturato in modo da fornire, come output, anche i profili delle quantità d'interesse lungo  $x$ . Una descrizione monodimensionale dei componenti, peraltro, aggiunge capacità descrittiva della fisica della cella e veridicità dei risultati.

Una simile implementazione era già presente in [35]. Durante questo lavoro di tesi, quindi, si è ripreso il lavoro citato, lo si è modificato e lo si è ampliato per includere l'MPL. In questa sezione si vuole dare una descrizione matematica del risultato finale, vale a dire dei nuovi sistemi di equazioni differenziali e del loro inserimento all'interno del modello 1D+1D di cui si è parlato nel secondo capitolo. Nel seguito della presente sezione, per evitare di appesantire eccessivamente la trattazione, si farà riferimento esplicito alla sola cinetica 3-

step, riportata come esempio perché è quella su cui si sono indirizzati gli sforzi maggiori. Analoghe implementazioni sono possibili per le altre cinetiche, avendo la cura di derivare le opportune equazioni per l'anodo, secondo il medesimo procedimento concettuale.

### 3.2.1 GDL

In stato stazionario, non sono presenti derivate temporali, al contrario di quanto succederà con il modello EIS. I componenti GDL ed MPL sono visti soltanto come componenti diffusivi, che hanno influenza sulla concentrazione di metanolo presentata all'interfaccia MPL-elettrodo. Occorre pertanto una sola legge che descriva il trasporto di metanolo liquido, e che, quando risolta, ne dia il profilo di concentrazione. Si scrive quindi la seguente coppia di equazioni, descrittiva del meccanismo di trasporto bifase, definita sul dominio monodimensionale lungo  $x$  costituito dalla sezione di cella discretizzata ad una certa locazione  $\bar{z}$ :

$$N_{met}^{tot} = -D_{gdl}^{liq} s_{gdl} \frac{\partial C_{met}^{liq}}{\partial x} - D_{gdl}^{gas} (1 - s_{gdl}) \frac{\partial C_{met}^{gas}}{\partial x} \quad (3.23)$$

$$N_{met}^{tot} = \frac{i}{6F} + N_{met}^{cross} \quad (3.24)$$

Si vede che il trasporto diffusivo bifase deve provvedere alla movimentazione di tutto il flusso di metanolo che si allontana dalla canalina, costituito dalla somma del metanolo che permea al catodo per crossover e di quello destinato alla reazione elettrochimica, calcolabile a partire dalla densità di corrente. Si sostituisce quindi l'equazione 3.24 nella 3.23. Ricordando ancora una volta che si ipotizza che le fasi liquido e gas siano in equilibrio secondo la legge di Henry:

$$C_{met}^{liq} = C_{met}^{gas} K_{H,met} RT \quad (3.25)$$

Si può, finalmente, arrivare a scrivere un'equazione che restituisca il profilo di metanolo liquido nel GDL. La condizione al contorno opportuna, per questa

equazione differenziale, è che la concentrazione di metanolo liquido all'interfaccia tra la canalina e il GDL sia pari alla concentrazione di metanolo liquido trovata nella soluzione del sistema di equazioni principale, descritto al capitolo 2, definito lungo  $z$  e relativo proprio alla canalina.

$$\frac{\partial C_{met}^{liq}}{\partial x} = - \frac{\left( \frac{i}{6F} + N_{met}^{cross} \right)}{D_{gdla}^{liq} s_{gdla} + \frac{D_{gdla}^{gas}}{K_{H,met} RT} (1 - s_{gdla})} \quad (3.26)$$

$$C_{met}^{liq}|_{x_{gdla}=0} = C_{met}^{liq}|_{\bar{z}} \quad (3.27)$$

Si nota tuttavia che compare, nelle equazioni, il valore puntuale di  $s_{gdla}$ , a priori non noto. Esso, con una semplificazione rispetto al modello originale, viene considerato costante lungo l'estensione del GDL, e pari al valore calcolato secondo l'equazione 2.12.

### 3.2.2 MPL

Da un punto di vista matematico, l'MPL viene trattato come un componente poroso passivo, ed è regolato dalla stessa legge che descrive il GDL. Si avrà pertanto, senza ripetere il procedimento:

$$\frac{\partial C_{met}^{liq}}{\partial x} = - \frac{\left( \frac{i}{6F} + N_{met}^{cross} \right)}{D_{mpla}^{liq} s_{gdla} + \frac{D_{mpla}^{gas}}{K_{H,met} RT} (1 - s_{gdla})} \quad (3.28)$$

Per quanto riguarda la condizione al contorno, la concentrazione sarà pari a quella all'interfaccia GDL-MPL. Essa, per continuità, è uguale a quella trovata al termine del GDL con la soluzione dell'equazione differenziale precedente.

$$C_{met}^{liq}|_{x_{mpla}=0} = C_{met}^{liq}|_{x_{gdla}=l_{gdla}} \quad (3.29)$$

Il profilo di saturazione viene ritenuto costante anche nell'MPL. Tuttavia, la condizione di interfaccia tra varie porzioni di materiale poroso è quella di continuità della pressione capillare, come descritta in [27];

$$\sigma \cos(\vartheta_{c,mpla}) \left( \frac{\epsilon_{mpla}}{K_{mpla}} \right)^{1/2} J(s_{mpla}) = \sigma \cos(\vartheta_{c,gdla}) \left( \frac{\epsilon_{gdla}}{K_{gdla}} \right)^{1/2} J(s_{gdla}) \quad (3.30)$$

La precedente è un'equazione implicita, la cui soluzione va trovata con un metodo iterativo, compito realizzabile facilmente in MATLAB<sup>®</sup>. In essa compaiono:

- $\sigma$ : la tensione superficiale, approssimata a quella dell'acqua  $\sigma_{H_2O}$ ;
- $\vartheta$ : l'angolo di contatto tra una goccia di liquido e il materiale, indice della bagnabilità;
- $\epsilon$ : la porosità del componente;
- $K$ : la permeabilità del componente;
- $J$ : la funzione J di Leverett.

### 3.2.3 Anodo

Per quanto riguarda l'anodo, ci sarà un'equazione che descrive il profilo di concentrazione, necessario perché influenza, come visto alla sezione precedente, la rapidità della reazione di adsorbimento. Inoltre, sfruttando le equazioni che descrivono la cinetica anodica, come descritte alla sezione precedente, potranno essere calcolate la corrente ed il potenziale. Nella versione 2-step, poi, poiché la reazione 3.4 dipende dalla concentrazione d'acqua, ci saranno equazioni per il flusso e per la concentrazione di tale specie. Come si è detto, per non appesantire la trattazione si presenta soltanto il caso della versione a 3-step della cinetica; tuttavia, siccome le equazioni del caso stazionario possono essere viste come un caso particolare delle equazioni generali tempo-varianti,

si rimanda alle equazioni 4.5-4.24 che vengono riportate per tutti e tre i casi; la trattazione seguente è poi concettualmente analoga.

$$\frac{\partial i}{\partial x} = 4F \frac{r_2}{l_{el-an}} + 2F \frac{r_3}{l_{el-an}} \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{i}{\sigma_t} \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial C_{met}}{\partial x} = -\frac{N_{met}}{D} \quad (3.33)$$

Per quanto riguarda la diffusività media dell'elettrodo,  $D$ , si è scelto di ricavarla applicando un coefficiente moltiplicativo, pari a  $1/6$ , ad una diffusività media calcolata sul diffusion layer, concettualmente invertendo l'equazione 2.34, in cui si sostituisce una sola diffusività media al posto di quelle liquida e gas. L'equazione 3.32 è l'espressione della legge di Ohm. La 3.31 e la 3.33 possono invece essere ulteriormente elaborate. Per quanto riguarda la prima, si sostituisce la 3.12 valutata nel caso stazionario, arrivando ad eliminare il termine che coinvolge  $r_3$ , e si esprime  $r_2$  con la 3.9. Per la seconda, invece, si esprime il flusso di metanolo locale come somma del termine di flusso di crossover, e quello di flusso legato al consumo complessivo nella reazione elettrochimica, scalato della parte che è già stata consumata alle  $x$  precedenti:

$$N_{met} = N_{met}^{cross} + \left( \frac{i|_z}{6F} - \frac{i}{6F} \right) \quad (3.34)$$

Riscrivendo, si ottiene infine il seguente sistema:

$$\frac{\partial i}{\partial x} = \frac{6F}{l_{el-an}} k_2 \theta_M e^{\frac{V}{b_2}} \quad (3.35)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{i}{\sigma_t} \quad (3.36)$$

$$\frac{\partial C_{met}}{\partial x} = -\frac{1}{D} \left( \frac{i|_z}{6F} - \frac{i}{6F} \right) \quad (3.37)$$

I termini legati ai coverage locali sono calcolabili con le già ricavate espressioni 3.13 e 3.14, sostituendo in esse le quantità locali, che compaiono come soluzione del sistema. Per essere risolto, il sistema precedente viene poi dotato delle adeguate condizioni al contorno, le seguenti:

$$i|_{x_{an}=l_{an}} = i|_{\bar{z}} \quad (3.38)$$

$$i|_{x_{an}=0} = 0 \quad (3.39)$$

$$C_{met}|_{x_{an}=0} = C_{met}|_{x_{mpla}=l_{mpla}} \quad (3.40)$$

Le prime due equazioni significano, rispettivamente, che la corrente all'interfaccia tra l'elettrodo e la membrana deve essere pari a quella della sezione di cella considerata, e che, all'interfaccia tra l'MPL e l'elettrodo, la corrente è nulla, poiché non vi è alcun volume di catalyst layer precedente in cui possa essere stata prodotta. A differenza di quanto fatto per il GDL e l'MPL, nell'elettrodo la concentrazione è risolta come concentrazione media. Essa viene ricavata nelle equazioni del modello principale, perché, come si vedrà tra poco, la risoluzione dei componenti estesi sostituisce l'equazione 2.34, e quindi la concentrazione di liquido al termine dell'MPL entra poi nell'equazione 2.35. La saturazione nell'elettrodo, il cui valore servirà poi nel modello EIS, viene ancora calcolata con la continuità della pressione capillare descritta dall'equazione 3.30, opportunamente riscritta per essere riferita all'interfaccia MPL-catalyst layer. Se ne considera ancora una volta il valore costante lungo l'estensione dell'elettrodo.

### 3.2.4 Riepilogo delle modifiche

La risoluzione dei sistemi precedenti, migliorando la descrittività fisica del modello, va a sostituire alcune delle equazioni scalari utilizzate nel modello analitico descritto al capitolo 2. In particolare:

- l'overpotential anodico viene ricavato con la soluzione delle equazioni anodiche, e risulterà pari al valore assunto da  $V$  alla fine dell'elettrodo,

all'interfaccia con la membrana. Viene sostituita la 2.33;

- la concentrazione all'interfaccia tra il diffusion layer e l'anodo non è più calcolata con un'equazione di diffusione, ma viene anch'essa ricavata sfruttando il valore trovato come soluzione al sistema relativo all'MPL. Viene sostituita la 2.34;
- la saturazione all'elettrodo non viene più considerata pari a quella del GDL, ma viene calcolata con l'applicazione della legge 3.30;
- sono ora disponibili i profili di concentrazione di metanolo nei tre componenti, e per quanto riguarda l'elettrodo anche il profilo di tensione, consentendo di ricavare per tale componente il coverage e la corrente locale. Questo era uno degli obiettivi principali, perché funzionale al modello EIS che verrà descritto al capitolo successivo.

### 3.3 Prestazioni del modello modificato

L'elaborazione del modello descritta in questo capitolo rende molto più onerosa l'esecuzione materiale dei calcoli, poiché il solutore numerico, ogni volta che valuta il *core* del modello, non si limita al computo di una serie di espressioni scalari, ma deve richiamare la soluzione delle equazioni differenziali appena descritte. Le più importanti, quelle dell'anodo, sono riunite in un problema al contorno che allunga considerevolmente le tempistiche di calcolo, considerato che la funzione principale deve essere eseguita centinaia di volte durante la ricerca della soluzione globale. Chi scrive ha dovuto affrontare le conseguenze di un modello lento nel trovare una soluzione, avendolo dovuto usare e ritrarre molte volte, per proseguire coi diversi tentativi fatti col modello EIS, variando i parametri pur volendo mantenere un'aderenza ai dati stazionari accettabile. Ad ogni modo, il modello ha provato di poter dare eccellenti risultati, arrivando a fitting anodici anche migliori di quelli trovati al capitolo precedente. Si riporta un esempio di curve anodiche, trovate per la cinetica 3-step, alle

### 3 — Sviluppo del modello stazionario anodico

---

condizioni operative di riferimento sulle quali si è lavorato per quanto riguarda il modello EIS. La soluzione, che viene qui presentata a chiosa della descrizione dell'elaborazione del modello portata a termine, verrà poi utilizzata anche nel capitolo 5, dove si fornirà anche un quadro riassuntivo dei parametri. La presentazione del modello viene completata riportando, in figura 3.3, il profilo di concentrazione media nei tre componenti lungo tutta la canalina.

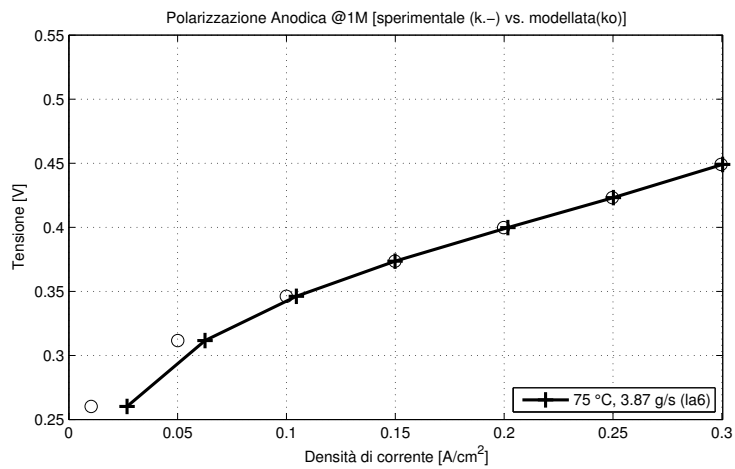


Figura 3.1: *Fitting del modello DC anodico elaborato - 1M*

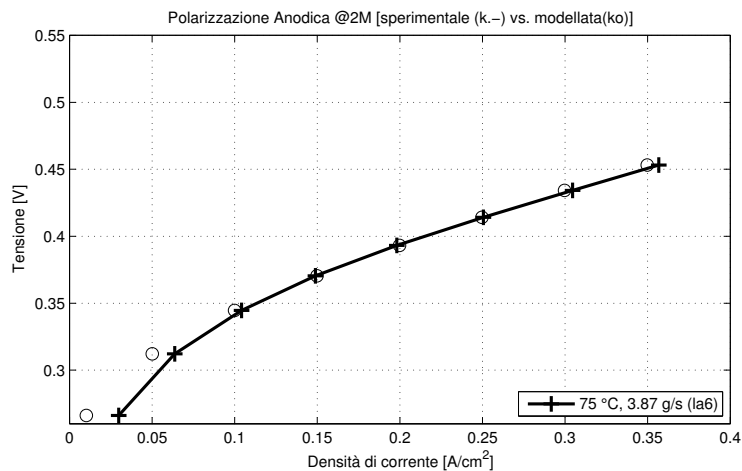


Figura 3.2: *Fitting del modello DC anodico elaborato - 2M*



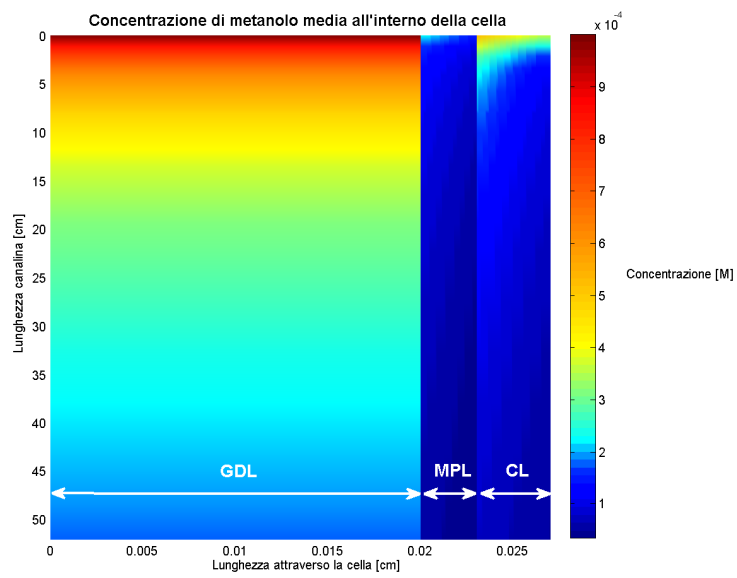


Figura 3.3: *Profili di concentrazione ottenuti - 1M, 0.25 A/cm<sup>2</sup>*



## Capitolo 4

# Sviluppo di un modello fisico di impedenza anodica

In questo capitolo si fornirà la descrizione matematica del modello EIS utilizzato. Si tratterà innanzitutto di riscrivere le equazioni descrittive dei componenti GDL, MPL ed elettrodo, stavolta tenendo conto del caso non stazionario, e quindi introducendo sistemi di equazioni in cui compaiono derivate nel tempo. Una volta portato a termine tale compito, si esprimeranno le varie quantità d'interesse con delle funzioni sinusoidali del tempo, riproducendo ciò che succede in un test EIS. Fatto questo, si linearizzeranno i sistemi stessi e si sottrarranno le equazioni stazionarie, in modo da ottenere delle equazioni che, una volta risolte, forniscano i fasori che definiscono le sole perturbazioni delle varie quantità; infine, avendo a disposizione, tra le altre, le perturbazioni di tensione e corrente, si calcherà l'impedenza.

### 4.1 I modelli EIS

L'obiettivo di un modello EIS per una DMFC è, sostanzialmente, quello di simulare una piccola perturbazione delle condizioni di funzionamento attorno ad un ben preciso punto stazionario, come nella spettroscopia sperimentale, per poi risalire, attraverso la risoluzione di opportune equazioni, ad un calco-

lo dell'impedenza esibita dalla cella. Tipicamente la perturbazione riguarda, sempre in somiglianza agli esperimenti, la tensione di funzionamento che viene imposta alla cella a combustibile. Viene pertanto, in linea di principio, imposta una perturbazione oscillante di tensione, nota e di determinata frequenza, definita da un certo fasore. Si arriverà, con la risoluzione matematica dell'intero modello, ad ottenere il fasore che descrive la corrispondente oscillazione di corrente erogata, consentendo il calcolo della  $Z$ . Ripetendo questo processo per varie frequenze, sarà possibile ottenere un grafico di Nyquist (vedi 1.3.2) simulato, che può essere studiato e comparato ad eventuali misure sperimentali della stessa grandezza.

Come si è già ricordato, una metodica molto diffusa per la modellizzazione del comportamento dinamico delle DMFC, è quella di mettere a punto un circuito elettrico equivalente teorico, che approssimi il comportamento della cella a combustibile, sul quale effettuare degli studi. Questo approccio si deve però scontrare con molte difficoltà concettuali, riguardanti l'indeterminazione di tale circuito equivalente, nella cui definizione persistono molte arbitrarietà, e la conseguente presenza di parametri elettrici simulati di significato fisico non sempre chiaro.

Nel lavoro di M. Zago [35], al Politecnico di Milano, da cui questa tesi ha preso le mosse, si è seguito un approccio più vicino alla realtà fisica del problema, basato sulla manipolazione delle equazioni che caratterizzano il modello stazionario, attraverso opportune trasformazioni nel dominio della frequenza, che verranno discusse in maggior dettaglio nel capitolo dedicato. Il sistema, che presenta dei comportamenti non lineari, viene - secondo una pratica classica nello studio dei sistemi dinamici - linearizzato all'occorrenza attorno al punto di funzionamento prescelto. Si può quindi intuire come sarà necessario prerequisito, per avviare la simulazione EIS, risolvere il modello stazionario visto al capitolo precedente, il quale è in grado di fornire, come parte soluzione, i profili stazionari delle varie quantità.

Seguendo tale filosofia di indagine, si arriva a istituire sistemi di equazioni, trasformate nel dominio della frequenza, che riguardano l'elementino di cella,

esteso lungo  $x$ , locato ad una certa posizione  $\bar{z}$  lungo l'asse  $z$ . Concettualmente, la DMFC è vista - da un punto di vista elettrico - come il parallelo di tanti elementini; nella pratica, tali elementini sono approssimati da vere e proprie sezioni di cella, derivanti dalla soluzione del problema stazionario discretizzato. Si tratta di sistemi di equazioni differenziali nel campo complesso, appropriatamente definiti per ogni componente della MEA, che vengono risolte nel dominio spaziale corrispondente all'estensione del componente. Si procede ora alla descrizione di dettaglio di tali sistemi di equazioni.

## 4.2 Equazioni complete

Per quanto riguarda GDL ed MPL, ancora una volta i due componenti potranno essere descritti da equazioni analoghe tra loro. Il sistema che si sceglie di utilizzare è il seguente, composto dall'equazione già vista per il modello stazionario, che non cambia, e un'equazione in grado di descrivere il flusso di metanolo che, in generale, non può essere assunto costante nel tempo e pari ad un univoco valore del flusso totale di metanolo entrante nell'elettrodo. Compare quindi una ulteriore equazione per la derivata del flusso lungo  $x$ , in cui a membro destro tutti i termini contengono derivate nel tempo che, nel caso stazionario, sono nulle.

$$N_{met}^{tot} = -D_{gdla}^{liq} s_{gdla} \frac{\partial C_{met}^{liq}}{\partial x} - D_{gdla}^{gas} (1 - s_{gdla}) \frac{\partial C_{met}^{gas}}{\partial x} \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial N_{met}^{tot}}{\partial x} = -\epsilon_{gdla} s_{gdla} \frac{\partial C_{met}^{liq}}{\partial t} - \epsilon_{gdla} (1 - s_{gdla}) \frac{\partial C_{met}^{gas}}{\partial t} \quad (4.2)$$

Per quanto riguarda il modello a 3-step, in cui le velocità di reazione non sono dipendenti dalla concentrazione di acqua e dove la saturazione è stata ritenuta costante, non è necessario scrivere altre equazioni. Se invece si vuole risolvere anche il profilo di saturazione e d'acqua, come è necessario fare per la cinetica

2-step, vanno scritte le due seguenti ulteriori equazioni:

$$\frac{\partial N_{H_2O}^{tot}}{\partial x} = -\epsilon_{gdla} s_{gdla} \frac{\partial C_{H_2O}^{liq}}{\partial t} - \epsilon_{gdla} (1 - s_{gdla}) \frac{\partial C_{H_2O}^{gas}}{\partial t} \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial s_{gdla}}{\partial x} = \frac{1}{s_{gdla}^3 (1.417 - 4.24s_{gdla} + 3.789s_{gdla}^2)} \cdot \frac{M_{H_2O} \mu_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \sigma_{H_2O} \cos \vartheta_c (\epsilon_{gdla} K_{gdla})^{0.5}} N_{H_2O}^{tot} \quad (4.4)$$

All'equazione 4.1 può inoltre essere aggiunto un termine per tenere conto della convezione di metanolo liquido; se posto a membro sinistro, sarà pari a  $-N_{H_2O}^{tot} \frac{C_{met}^{liq}}{C_{H_2O}^{liq}}$ . Valgono considerazioni analoghe per l'MPL, per cui non si ripetono le equazioni, che risultano identiche.

L'elettrodo è invece descritto, a seconda della cinetica scelta, dai seguenti sistemi di equazioni. Ricordando le espressioni delle velocità di reazione trovate al capitolo 3 (equazioni 3.3-3.4, 3.8-3.10, 3.19-3.22), i termini  $i_i$  che compaiono al loro interno sono pari a  $nFr_i$ , dove  $n$  è il numero di elettroni coinvolti nella specifica reazione elettrochimica.

### 2-step

$$\frac{\partial i}{\partial x} = i_1 + i_2 + C_{dl} \frac{\partial V}{\partial t} \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{i}{\sigma_{el}} \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial N_{met}}{\partial x} = -r_1 - \epsilon_{el} \frac{\partial \bar{C}_{met}}{\partial t} \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial N_{H_2O}}{\partial x} = -r_2 - \epsilon_{el} \frac{\partial \bar{C}_{H_2O}}{\partial t} \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_{met}}{\partial x} = \frac{N_{met}}{D} \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_{H_2O}}{\partial x} = \frac{N_{H_2O}}{D} \quad (4.10)$$

$$\Gamma_{Pt} \frac{\partial \theta_{CO}}{\partial t} = r_1 - r_2 \quad (4.11)$$

**3-step**

$$\frac{\partial i}{\partial x} = i_2 + i_3 + C_{dl} \frac{\partial V}{\partial t} \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{i}{\sigma_{el}} \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial N_{met}}{\partial x} = -r_1 - \epsilon_{el} \frac{\partial \bar{C}_{met}}{\partial t} \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_{met}}{\partial x} = \frac{N_{met}}{D} \quad (4.15)$$

$$\Gamma_{Pt} \frac{\partial \theta_M}{\partial t} = r_1 - r_2 \quad (4.16)$$

$$\Gamma_{Pt} \frac{\partial \theta_{CO}}{\partial t} = r_2 - r_3 \quad (4.17)$$

**4-step**

$$\frac{\partial i}{\partial x} = i_2 + i_3 + i_4 + C_{dl} \frac{\partial V}{\partial t} \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{i}{\sigma_{el}} \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial N_{met}}{\partial x} = -r_1 - \epsilon_{el} \frac{\partial \bar{C}_{met}}{\partial t} \quad (4.20)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_{met}}{\partial x} = \frac{N_{met}}{D} \quad (4.21)$$

$$\Gamma_{Pt} \frac{\partial \theta_{CO}}{\partial t} = r_1 - r_2 \quad (4.22)$$

$$\Gamma_{Pt} \frac{\partial \theta_M}{\partial t} = r_2 - r_4 \quad (4.23)$$

$$\Gamma_{Pt} \frac{\partial \theta_{CO}}{\partial t} = r_3 - r_4 \quad (4.24)$$

Prendendo come esempio la cinetica 3-step con le 4.12-4.17, si vuole dare un breve commento per comprendere le equazioni, adattabile facilmente anche agli altri due sistemi. La prima equazione è formulabile a partire da un bilancio di corrente sull'elemento di cella infinitesimo in direzione  $x$ ; la variazione di corrente infinitesima sarà pari alla produzione di corrente all'interno dell'elementino, calcolata per le due reazioni elettrochimiche moltiplicando la velocità di reazione per la costante di Faraday ed un opportuno coefficiente. La seconda equazione è, come al solito, espressione differenziale della legge di Ohm. L'equazione che riguarda il flusso è espressione di una legge di diffusione monodimensionale di tipo Fick. Nell'equazione che governa la variazione di concentrazione, compare un termine legato al consumo di metanolo nella prima reazione, calcolato in maniera molto simile ai termini di produzione nella prima equazione, a meno della costante di Faraday opportunamente moltiplicata; inoltre, vi è un termine instazionario, legato all'accumulo dei tale

specie chimica e moltiplicato per la porosità del materiale, perché è solo nei pori che il metanolo si può accumulare. Infine, le equazioni che governano la variazione dei coverage altro non sono che riscritture della 3.11 e 3.12, con il mantenimento dei termini instazionari, dato che ci si sta occupando del caso EIS.

### 4.3 Linearizzazione e trasformazione

Si vuole ora, partendo dalle equazioni descrittive dell'anodo illustrate alla sezione precedente, trovare un sistema le cui incognite siano costituite dai soli termini perturbativi oscillanti. Si procede nel seguente modo, seguendo il procedimento in [35]: si linearizzano le equazioni, si esprimono le incognite come funzioni sinusoidali del tempo, si trascurano i termini che contengono prodotti di due o più disturbi (poiché i disturbi sono, per progetto, molto piccoli) e si sottraggono le equazioni di stato stazionario. Essendo molto piccola l'oscillazione di tensione imposta, gli effetti di non linearità sono trascurabili, come si può verificare anche nella pratica sperimentale. Linearizzare le equazioni, pertanto, non desta problemi. Ancora una volta, per brevità, si analizzerà il processo soltanto per quanto riguarda la cinetica **3-step**, evitando di sovraccaricare la trattazione di equazioni analoghe e ricavate nello stesso modo. Le incognite, valutate ad una certa  $x$ , sono espresse nel seguente modo:

$$i(t) = i^\circ + \Re(\Delta i \cdot e^{j\omega t}) \quad (4.25)$$

$$V(t) = V^\circ + \Re(\Delta V \cdot e^{j\omega t}) \quad (4.26)$$

$$C_{met}(t) = C_{met}^\circ + \Re(\Delta C_{met} \cdot e^{j\omega t}) \quad (4.27)$$

$$N_{met}(t) = N_{met}^\circ + \Re(\Delta N_{met} \cdot e^{j\omega t}) \quad (4.28)$$

$$\gamma_M(t) = \gamma_M^\circ + \Re(\Delta \gamma_M \cdot e^{j\omega t}) \quad (4.29)$$

$$\gamma_{CO}(t) = \gamma_{CO}^\circ + \Re(\Delta \gamma_{CO} \cdot e^{j\omega t}) \quad (4.30)$$



Si noti che ha senso rappresentare tutte le varie incognite con la precedente forma perturbativa sinusoidale, in virtù del fatto che le equazioni vengono linearizzate, e pertanto si può contare sul fatto che la propagazione del disturbo nel sistema di equazioni non introdurrà distorsioni nella forma. La prima operazione da compiere è linearizzare le equazioni 3.8-3.10, ottenendo le seguenti espressioni:

$$\Delta r_1 = \frac{1}{l_{el-an}} \left( \left. \frac{\partial i_1}{\partial \bar{C}_{met}} \right|^\circ \Delta \bar{C}_{met} + \left. \frac{\partial i_1}{\partial \gamma_M} \right|^\circ \Delta \gamma_M + \left. \frac{\partial i_1}{\partial \gamma_{CO}} \right|^\circ \Delta \gamma_{CO} \right) \quad (4.31)$$

$$\Delta r_2 = \frac{1}{l_{el-an}} \left( \left. \frac{\partial i_2}{\partial \gamma_M} \right|^\circ \Delta \gamma_M + \left. \frac{\partial i_2}{\partial V} \right|^\circ \Delta V \right) \quad (4.32)$$

$$\Delta r_3 = \frac{1}{l_{el-an}} \left( \left. \frac{\partial i_3}{\partial \gamma_{CO}} \right|^\circ \Delta \gamma_{CO} + \left. \frac{\partial i_3}{\partial V} \right|^\circ \Delta V \right) \quad (4.33)$$

$$(4.34)$$

Le derivate contrassegnate con l'apice  $\circ$  sono valutate nel particolare punto di funzionamento attorno al quale la cella è sollecitata. Per semplicità, non sono state esplicitamente espresse, ma è possibile calcolarle facilmente eseguendo le derivate parziali delle 3.8-3.10. Esse vanno calcolate puntualmente lungo l'estensione dell'elettrodo, e per poterlo fare è necessario disporre dei profili di concentrazione di metanolo media e di coverage: risulta finalmente esplicitata l'esigenza di partire da una soluzione coerente del modello stazionario. È ora possibile scrivere la versione perturbativa del sistema di equazioni dell'elettrodo:

$$\frac{\partial \Delta i}{\partial x} = \Delta i_2 + \Delta i_3 + j\omega C_{dl} \Delta V \quad (4.35)$$

$$\frac{\partial \Delta V}{\partial x} = \frac{\Delta i}{\sigma_{el}} \quad (4.36)$$

$$\frac{\partial \Delta N_{met}}{\partial x} = -\Delta r_1 - j\omega \epsilon_{el} \Delta \bar{C}_{met} \quad (4.37)$$

$$\frac{\partial \Delta \bar{C}_{met}}{\partial x} = -\frac{\Delta N_{met}}{D} \quad (4.38)$$

$$j\omega \Delta \gamma_M \Gamma_{Pt} = \Delta r_1 - \Delta r_2 \quad (4.39)$$

$$j\omega \Delta \gamma_{CO} \Gamma_{Pt} = \Delta r_2 - \Delta r_3 \quad (4.40)$$

Va sottolineato che i vari termini perturbativi in  $\Delta$  sono fasori, cioè numeri complessi che descrivono sia il modulo della perturbazione, sia la fase. Ciò che conta è in realtà lo sfasamento tra le varie grandezze, per cui il preciso valore assunto dalle varie fasi è frutto di una scelta convenzionale su una di esse; in particolare, essendo l'esperimento guidato sulla tensione all'interfaccia MPL-elettrodo [3], si sceglie di assegnare ad essa fase nulla, come verrà visto in seguito per quanto riguarda le condizioni al contorno. Una volta risolto questo sistema, è possibile calcolare l'impedenza dividendo il valore assegnato al  $\Delta V$  per quello trovato all'interfaccia elettrodo-membrana di  $\Delta i$ . Si conclude notando che l'impedenza trovata per il sistema linearizzato non dipende dall'entità della perturbazione di tensione, purchè essa sia sufficientemente piccola da rimanere nel campo di validità della linearizzazione stessa.

Purtroppo, non è possibile a priori istituire una adeguata condizione al contorno per quanto riguarda la perturbazione di concentrazione all'elettrodo. È possibile farlo invece tra la canalina e il diffusion layer; è quindi necessario ricavare e risolvere, con le stesse operazioni, le equazioni descrittive di GDL ed MPL in modo da poterne trasportare l'effetto all'elettrodo. I sistemi di equazioni che ne discendono, ancora una volta analoghi tra loro, sono i seguenti:

$$\frac{\partial \Delta C_{met}^{liq}}{\partial x} = -\Delta N_{met} \cdot \left( D_{gdla}^{liq} s_{gdla} |^\circ + \frac{D_{gdla}^{gas}}{K_{H,met} RT} (1 - s_{gdla} |^\circ) \right)^{-1} \quad (4.41)$$

$$\frac{\partial \Delta N_{met}}{\partial x} = -j\omega \epsilon_{gdla} \left( (1 - s_{gdla} |^\circ) \Delta C_{met}^{liq} + \Psi \Delta C_{met}^{liq} s_{gdla} |^\circ \right) \quad (4.42)$$

Il coefficiente  $\Psi$  rende conto della presenza o meno di effetti di accumulo per quanto riguarda la fase liquida. Durante il funzionamento della DMFC, si verifica nel GDL la progressiva crescita di canali di liquido all'interno dei

pori, per accumulo di pressione capillare; quando queste ultime raggiungono il catalyst layer, si ha una congiunzione continua in fase liquida tra anodo e canalina. Tuttavia, la presenza di questi canali di acqua ha una durata molto bassa ( $\sim 10\text{ ms}$ ), perché il catalyst layer idrofilico promuove un rapido svuotamento del GDL, e il fenomeno ricomincia, cambiando eventualmente posizione [35]. Se la frequenza di sollecitazione non è sufficientemente elevata, non si riesce ad apprezzare il ruolo di accumulo instazionario giocato dai canali di liquido nei brevi istanti in cui sono presenti; si prende come soglia un valore di  $75\text{ Hz}$ . Matematicamente, si ha che:

$$\begin{cases} \Psi = 0 & \text{se } f \leq 75\text{ Hz} \\ \Psi = 1 & \text{se } f > 75\text{ Hz} \end{cases}$$

Nel caso in cui si vogliono modellizzare anche le oscillazioni di flusso d'acqua e di saturazione, come occorre fare utilizzando la cinetica 2-step, le equazioni si complicano. Senza appesantire ulteriormente la trattazione, si rimanda a [35] per una descrizione completa delle relative equazioni, nonché delle condizioni al contorno.

## 4.4 Calcolo dell'impedenza complessiva

L'obiettivo della risoluzione dei sistemi di equazioni linearizzati descritto è il calcolo dell'impedenza complessiva di cella. Come si è detto, il problema discretizzato sarà costituito dalla soluzione attraverso la cella di  $n$  elementi finiti di dimensione  $\delta z_n$ , posti in parallelo. Per ciascuno di essi, sarà possibile ricavare dalla soluzione ottenuta i valori di tensione e corrente oscillante all'interfaccia CL-membrana; calcolandone il rapporto e dividendo per la frazione di area appartenente all'elemento, si avrà l'impedenza di quest'ultimo.

$$\delta Z_n = \left( A_c \frac{\delta z_n}{L} \right)^{-1} \frac{\Delta V_n}{\Delta i_n} \Big|_{l_{el}-a_n} \quad (4.43)$$

L'impedenza complessiva della cella sarà calcolabile come il parallelo delle impedenze di tutti gli elementi, a cui va sommata la resistenza elettrica della membrana.

$$Z = \left( \sum_n \frac{1}{\delta Z_n} \right)^{-1} + R_m \quad (4.44)$$

## 4.5 Condizioni al contorno

L'unica cosa che resta da fare è inquadrare i sistemi di equazioni precedenti in un problema dotato di opportune condizioni al contorno, strutturato compatibilmente con una soluzione numerica. Possiamo fare le seguenti considerazioni:

- all'interfaccia MPL-elettrodo, la corrente protonica sta appena cominciando a svilupparsi, per cui, come si è già detto, la corrente locale è nulla perché non vi è spessore di elettrodo precedente in cui essa possa essere stata prodotta. Questo significa che anche la perturbazione di corrente è pari a 0, perché, qualunque sia la situazione dinamica in cui ci si trova, non cambia il fatto che la corrente all'inizio dell'elettrodo è vincolata al valore nullo;
- all'interfaccia MPL-elettrodo, la tensione è pari a quella imposta dall'attrezzatura sperimentale per l'esecuzione dell'EIS, che è, come è naturale immaginare, nota;
- la canalina, essendo percorsa da una miscela liquida, costituisce un serbatoio di materia di capacità estremamente elevata rispetto a quella relativa alla massa circolante nelle altre componenti della cella. Si suppone quindi che, per fenomeni di trasporto di materia di entità simile a quelli che si verificano durante la EIS, la concentrazione nella canalina risulti influenzata in maniera trascurabile dalle oscillazioni di funzionamento. Si conclude che si può imporre una condizione di nullità dell'oscillazione di concentrazione all'interfaccia tra canalina e

GDL. È da notare che tale considerazione, necessaria per avere un set completo di condizioni al contorno, non potrebbe essere fatta per la semicella catodica, o per una PEM, data l'assenza di un mezzo liquido, che, pur occupando un volume molto simile, sia abbastanza denso da poter essere approssimato ad una capacità infinita di materia;

- le equazioni in cui figurano i coverage sono algebriche, per cui è ridondante imporre una condizione al contorno;
- per quanto riguarda il flusso, è possibile formulare diverse ipotesi di funzionamento. È stata valutata come la più affidabile quella di legare l'oscillazione di flusso di metanolo all'interfaccia elettrodo-membrana al solo fenomeno di drag elettro-osmotico, la cui entità è considerata proporzionale alla concentrazione di metanolo stazionaria.

Le precedenti considerazioni si traducono nel seguente sistema di condizioni al contorno complessive, che vengono imposte nella risoluzione delle equazioni descrittive delle oscillazioni delle varie quantità:

$$\Delta i|_{x_{an}=0} = 0 \quad (4.45)$$

$$\Delta V|_{x_{an}=0} = V_{EIS}e^{j\theta} \quad (4.46)$$

$$\Delta C_{met}|_{x_{gdl}=0} = 0 \quad (4.47)$$

$$\Delta N_{met}|_{x_{an}=l_{an}} = \eta_{drag} \frac{\Delta i|_{x_{an}=l_{an}}}{F} \frac{1}{C_{H_2O}^{el-an}|^\circ} \frac{C_{met}^{liq}|^\circ}{\left( s^{el-an}|^\circ + \frac{(1 - s^{el-an}|^\circ)}{K_{H,met}RT} \right)} \quad (4.48)$$

Non va inoltre dimenticato che il problema, per come è stato formulato, richiede la soluzione di tre diversi sistemi di equazioni in tre diverse regioni, rappresentanti il GDL, l'MPL e l'elettrodo. Quelle descritte sono condizioni al contorno definite agli estremi del sistema complessivo. Tuttavia, per collegare le diverse quantità coinvolte nelle varie regioni, sono anche necessarie delle

adeguate condizioni di “interfaccia”:

$$N_{met}|_{x_{gdl_a}=l_{gdl_a}} = N_{met}|_{x_{mpl_a}=0} \quad (4.49)$$

$$N_{met}|_{x_{mpl_a}=l_{mpl_a}} = N_{met}|_{x_{an}=0} \quad (4.50)$$

$$C_{met}|_{x_{gdl_a}=l_{gdl_a}} = C_{met}|_{x_{mpl_a}=0} \quad (4.51)$$

$$C_{met}|_{x_{mpl_a}=l_{mpl_a}} = C_{met}|_{x_{an}=0} \quad (4.52)$$

## 4.6 Metodo di soluzione numerica

Per poter risolvere in maniera stabile il problema matematico complessivo, illustrato alle sezioni precedenti, utilizzando la suite di funzioni offerte da MATLAB<sup>®</sup>, è stato necessario mettere a punto una opportuna strategia di soluzione. Prendendo come riferimento la figura 4.1, in cui è schematizzata la struttura del problema, si prende atto delle seguenti circostanze:

- i tre sistemi di equazioni non sono tutti analoghi tra loro, per cui non è possibile impostare un problema unico caratterizzato dalle medesime equazioni;
- nessuno dei tre sistemi di equazioni ha un set completo di condizioni al contorno che ne consenta una diretta risoluzione nel rispetto dei vincoli. Sono invece legati tra loro da condizioni di interfaccia, per cui andranno sempre risolti tutti, per poter verificare la convergenza complessiva.

Da queste considerazioni discende che è necessaria una soluzione iterativa, in cui le condizioni al contorno “mancanti” vengono dapprima ipotizzate per poter risolvere il problema, per poi verificarne a posteriori la correttezza e, se necessario, si procede con le iterazioni fino ad azzerare tutte le discrepanze. È stato necessario vagliare più possibilità per giungere ad una metodica stabile. Il primo tentativo prevedeva di ipotizzare il valore di  $\Delta N$  all’interfaccia canalina-GDL, per poi risolvere in cascata i tre problemi, del tipo ai valori iniziali

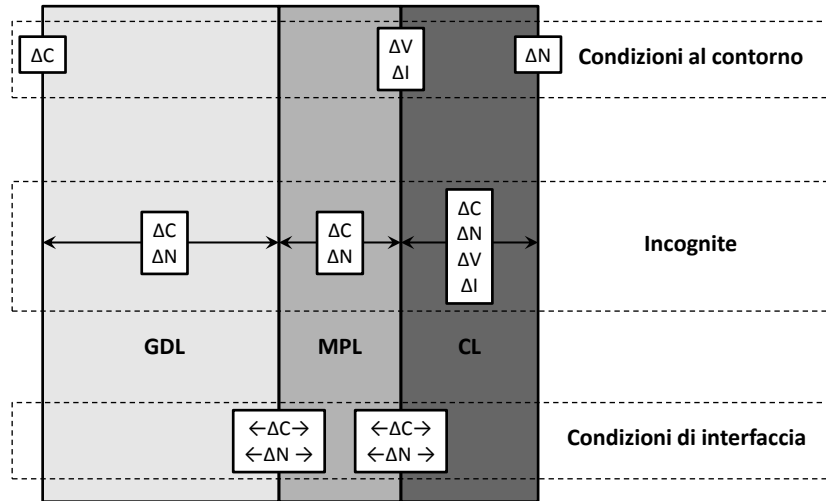


Figura 4.1: Schema riassuntivo della struttura matematica delle equazioni del modello EIS

(ODE), sfruttando di volta in volta il valore ottenuto all'interfaccia con il componente precedente; infine, si verificava la congruenza con la condizione sul  $\Delta N$  all'interfaccia con la membrana. Tale metodica ha rivelato di essere numericamente instabile, causando sistematicamente errori.

La seconda soluzione tentata è stata quella di impostare un problema ai valori al contorno sul solo GDL, ipotizzando  $\Delta N$  all'interfaccia con l'MPL, per poi risolvere MPL e CL con problemi ai valori iniziali, del tutto analoghi a quelli del caso precedente. Questa soluzione si è rivelata piuttosto lenta a convergere, e non ha completamente risolto i problemi di stabilità.

La terza soluzione trovata ha richiesto un accurato studio ed impiego delle possibilità offerte dal pacchetto MATLAB<sup>®</sup> per la risoluzione di problemi al contorno. Traendo vantaggio dal fatto che GDL ed MPL sono descritti da sistemi di equazioni analoghi, si è impostato un problema cosiddetto Multipoint BVP, per il quale la gestione di condizioni di interfaccia in un unico sistema di equazioni è supportata direttamente. Usando la perizia di condizionare il sistema di equazioni, in modo che utilizzasse i parametri relativi al GDL o all'MPL a seconda del caso, è stato possibile definire un unico problema MBVP su GDL

ed MPL, risolto ipotizzando il  $\Delta N$ , ora, all'interfaccia MPL-CL. Le equazioni del catalyst layer sono invece ancora risolte come problema ai valori iniziali, e il controllo di convergenza lo si ha sempre sul flusso di metanolo uscente dal CL. In questa maniera, si è riusciti ad ottenere una risoluzione iterativa del problema affidabile, attraverso la quale è stato possibile una manipolazione sufficientemente agevole del modello EIS.



# Capitolo 5

## Applicazione del modello EIS

### 5.1 Problematiche da affrontare

Nei precedenti tentativi di elaborazione di modelli fisici per l'EIS anodica applicata alle DMFC, il modello fisico esistente di impedenza anodica ha mostrato dei limiti nel riprodurre alcune caratteristiche degli spettri. Ciò non sorprende, data l'elevatissima complessità dei modelli fisici in gioco, le necessarie semplificazioni da adottare e l'alto numero di ipotesi che vengono formulate per avere la possibilità di sviluppare un formalismo matematico concretamente manipolabile.

Come si è già ricordato, negli spettri d'impedenza anodici ricavati sperimentalmente, una delle caratteristiche più significative che possono verificarsi è la comparsa di un tratto all'incirca semicircolare rilevato alle basse frequenze di sollecitazione, terminante nel punto ad impedenza puramente reale per frequenza nulla, presente nel semipiano a parte immaginaria positiva (si ricordi che nei diagrammi Nyquist l'ordinata ne rappresenta l'opposto). A questa caratteristica morfologica ci si riferisce come *loop induttivo* o, più brevemente, *loop*.

Sperimentalmente, si constata che il loop induttivo è di maggiore entità per concentrazioni più elevate di metanolo, come si può vedere in figura 5.1. Un'altra importante caratteristica degli spettri ricavati sperimentalmente, è

che, all'aumentare della corrente, il loop induttivo tende a diminuire (vedi figura 5.2).

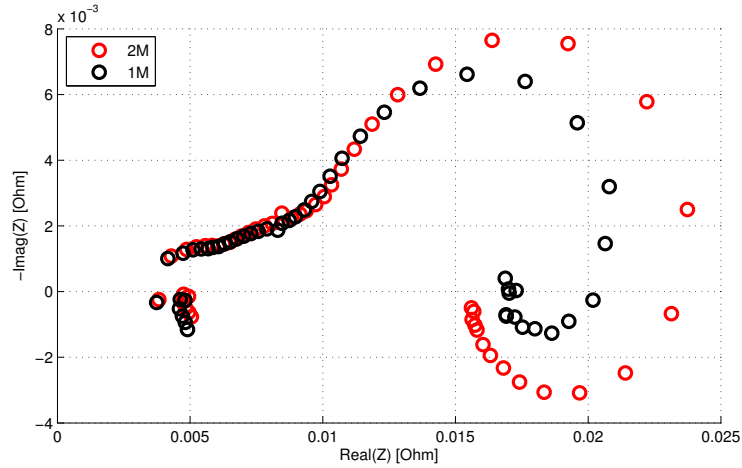


Figura 5.1: Spettri d'impedenza 1M e 2M,  $0.25 \text{ A/cm}^2$

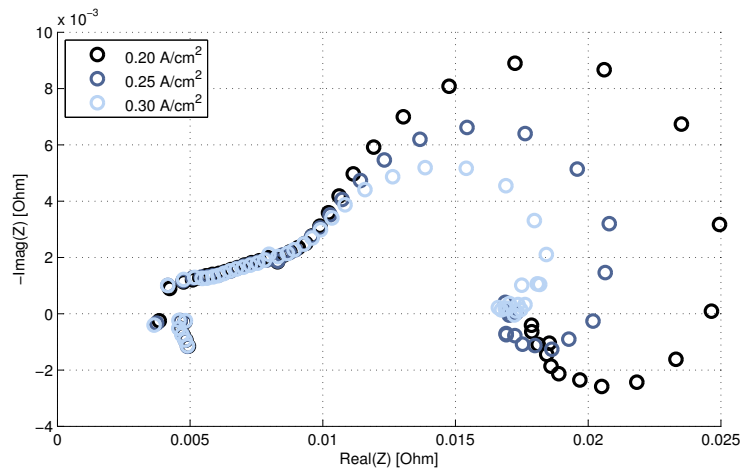


Figura 5.2: Spettri d'impedenza 1M,  $0.20\text{-}0.30 \text{ A/cm}^2$

In [35], lavoro già molto innovativo nell'ambito della modellazione EIS, si è riconosciuta una notevole difficoltà ad ottenere spettri simulati che ben riproducessero l'andamento sperimentale. Altro argomento di analisi molto importante è l'appena citato effetto sugli spettri della concentrazione, che non

è stato possibile descrivere compiutamente. Obiettivo del presente capitolo è di applicare i modelli descritti matematicamente nei capitoli precedenti, per tentare di ottenere nuovi risultati in questo senso, in particolare studiando le possibilità offerte dalle cinetiche 2, 3 e 4-step. Salvo diversa indicazione, le condizioni operative standard a cui si riferiscono gli spettri EIS sono quelle indicate di seguito. Si avrà invece a che fare con varie correnti e concentrazioni di 1M o 2M.

75°, Portata Anodica 3.87 g/s, Corrente 0.25 A/cm<sup>2</sup>

## 5.2 Cinetica 2-step

Come primo tentativo, si è provato ad utilizzare la cinetica 2-step descritta in precedenza, per constatarne le effettive capacità di descrizione dopo l'aggiunta dell'MPL. Il fitting stazionario ha portato a risultati soddisfacenti, per quanto non ottimi come quelli trovati per la cinetica 3-step, di cui si parlerà tra poco. Si riporta la curva di polarizzazione anodica 1M come esempio, in figura 5.3.

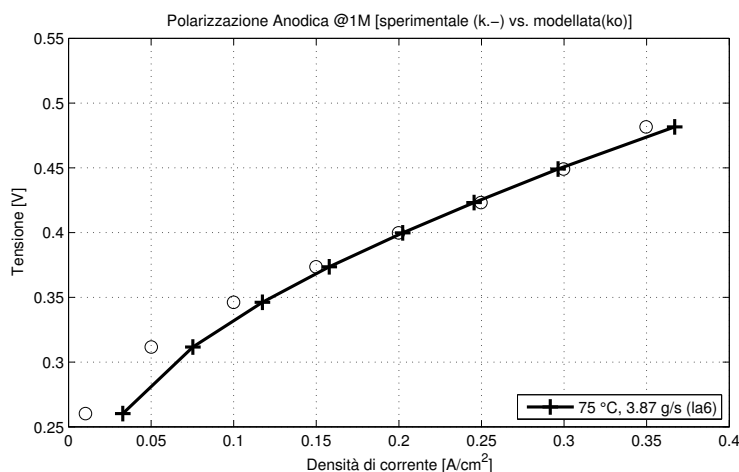


Figura 5.3: Polarizzazione anodica 1M - cinetica 2-step

In seguito si è tentato di lavorare sugli spettri EIS, sui quali la cinetica 2-step ha rivelato di essere piuttosto inadeguata. Utilizzando i migliori risultati nel fitting DC, non si è riusciti a riprodurre il loop induttivo; tale effetto è stato riprodotto solo qualitativamente, ma al costo di pesanti rimaneggiamenti dei parametri cinetici, a discapito dell'aderenza della curva di polarizzazione anodica ai risultati sperimentali. Non sono stati ottenuti buoni risultati nemmeno per quanto riguarda la riproduzione dell'effetto della corrente. Gli scarsi risultati ottenuti, uniti alle tempistiche di calcolo non brevi nonostante la maggior semplicità della cinetica, data la presenza di equazioni anche per quanto riguarda la concentrazione di acqua nel diffusion layer e nell'elettrodo, ha indotto a proseguire la ricerca con cinetiche diverse.

## 5.3 Cinetica 3-step

### 5.3.1 Ricerca di una configurazione ottimale

Si è quindi passati all'utilizzo della cinetica 3-step, per tentare di ottenere risultati migliori. Diversamente dalla cinetica 2-step, quest'ultima ha fornito sin dall'inizio risultati incoraggianti, che hanno spinto ad approfondire maggiormente le analisi alla ricerca di una più precisa riproduzione dei dati sperimentali. Nonostante l'aumentato onere computazionale dovuto alla simulazione di una cinetica più complessa, si è scelto di insistere su questo tipo di modellazione, concentrando molti sforzi nella ricerca di una configurazione di parametri di calibrazione in grado di riprodurre fedelmente, e contemporaneamente, gli andamenti della curva di polarizzazione anodica e di quella EIS.

La ricerca di tale configurazione è stata effettuata alle condizioni di riferimento, per quanto riguarda lo spettro 2M a  $0.25 A/cm^2$ . Questo paziente lavoro di adattamento per successive approssimazioni è stato eseguito manualmente, poiché un'esplorazione estensiva e puramente automatizzata avrebbe comportato tempistiche computazionali inaccettabili. Chi scrive, sfruttando una maggiore sensibilità sull'effetto e sul significato fisico dei parametri, ha

eseguito una lunga campagna di prove, andando a ricercare la configurazione che meglio riuscisse nell'intento. A partire dai vari risultati intermedi di volta in volta raggiunti, si sono eseguite valutazioni dell'influenza delle varie combinazioni di variazione dei parametri, andando a ricercare le direzioni di modifica più promettenti verso cui tentare l'esplorazione. Si allegano, come esempio, le figure 5.4 e 5.5, che illustrano una tappa intermedia del lavoro che ha portato ai risultati presentati in questa sezione.

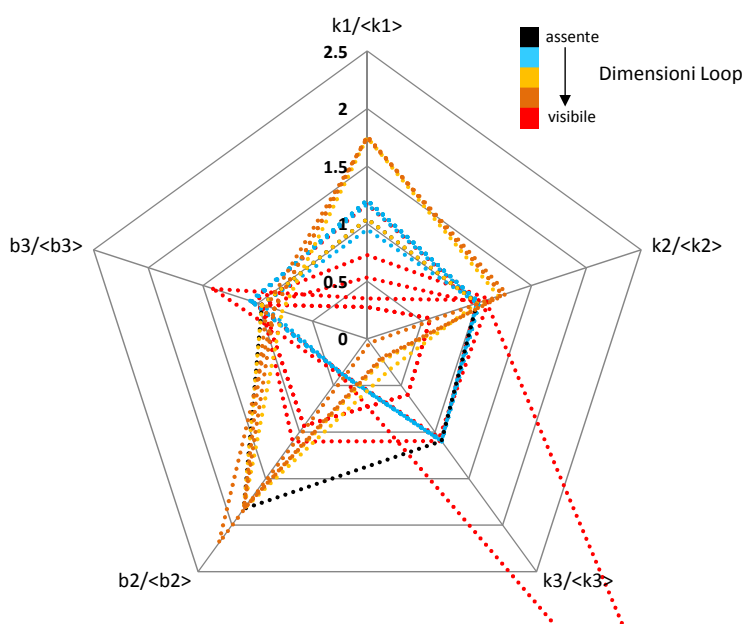


Figura 5.4: *Esplorazione di varie configurazioni - riproduzione del loop induttivo*

Innanzitutto, si sono ricercate diverse configurazioni che garantissero un buon fitting stazionario con parametri cinetici diversi, e si sono rappresentate alcune delle loro proprietà sui grafici. Gli assi di tali grafici radar rappresentano il discostamento dei cinque parametri cinetici rispetto al valore medio delle prove; le varie soluzioni riportate su tali assi utilizzano poi scale cromatiche per evidenziare, rispettivamente, l'ampiezza del loop induttivo riprodotto e la tipologia di effetto della concentrazione sulle dimensioni dello spettro EIS. Come si può vedere, i risultati migliori nei due campi si ottengono per confi-

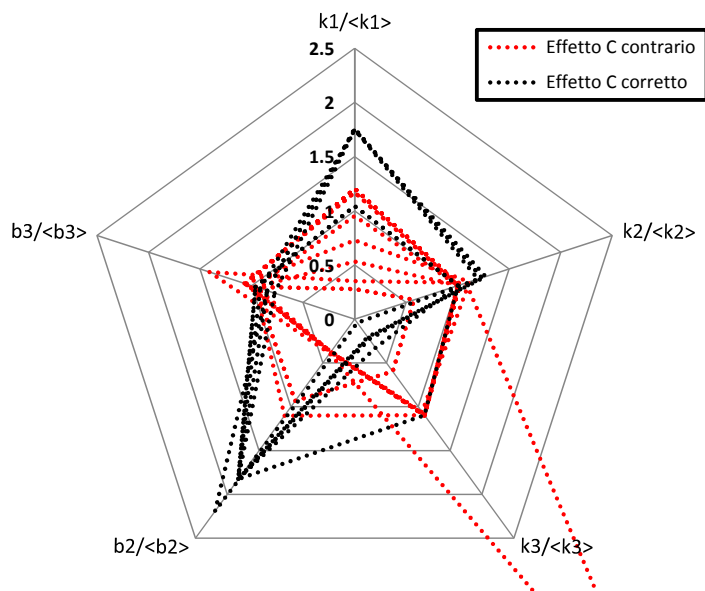


Figura 5.5: *Esplorazione di varie configurazioni - riproduzione dell'effetto di aumento delle dimensioni con il crescere della concentrazione*

gurazioni diverse, per cui è necessario scegliere, mano a mano che si procede, le soluzioni che offrono un migliore compromesso tra le esigenze contrastanti.

### 5.3.2 Risultati ottenuti

Questo lungo lavoro ha portato ad un risultato che può vantare una qualità di riproduzione congiunta di modelli stazionario ed EIS estremamente ragguardevole, anche se considerata nel panorama della letteratura attuale. Il risultato viene presentato con la seguente sequenza di figure, che riportano il confronto tra modellazione e risultati sperimentali per quanto riguarda:

- Polarizzazione anodica (figura 5.6)
- Diagramma di Nyquist (figura 5.7)
- Diagramma di Bode - parte reale (figura 5.8)
- Diagramma di Bode - parte immaginaria (figura 5.9)

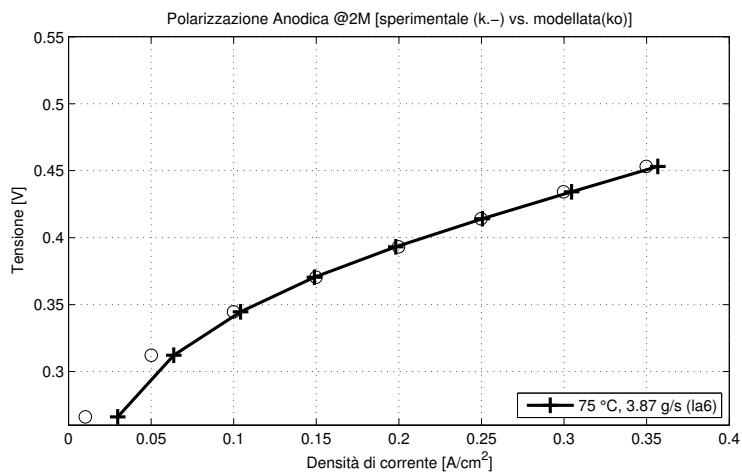


Figura 5.6: Polarizzazione anodica

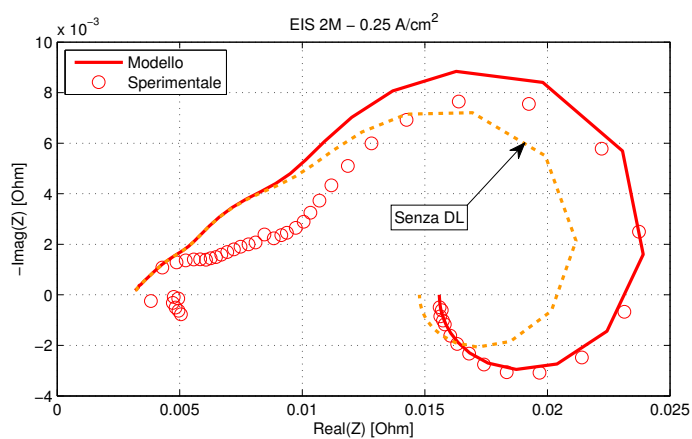


Figura 5.7: Diagramma di Nyquist

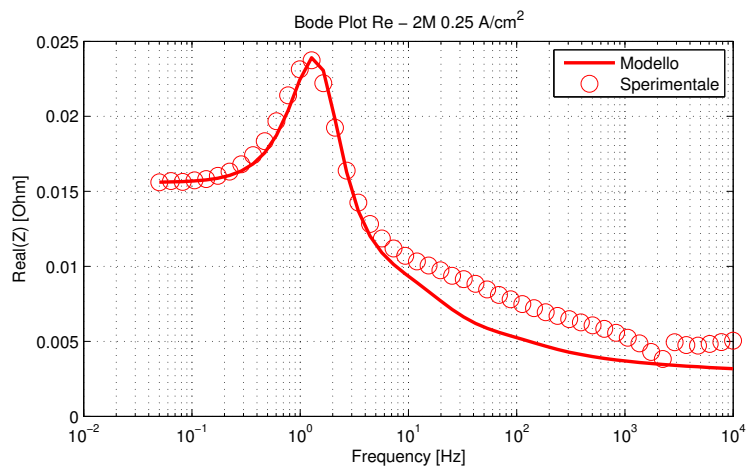


Figura 5.8: *Diagramma di Bode - parte reale*

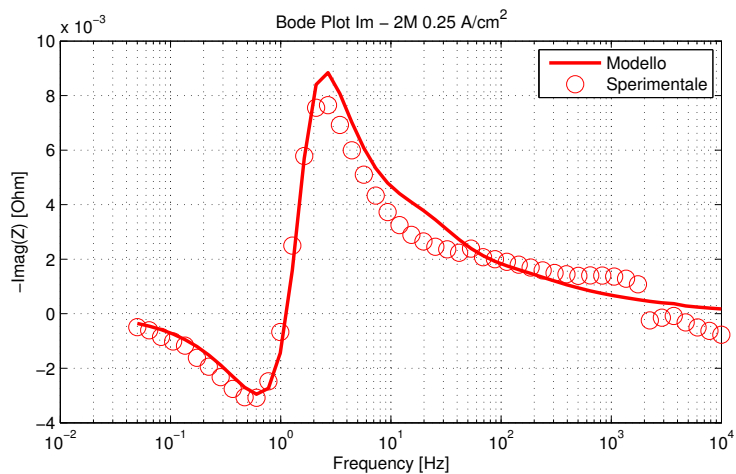


Figura 5.9: *Diagramma di Bode - parte immaginaria*



Alle frequenze elevate, le discrepanze riscontrate possono in gran parte essere attribuite a limiti nell'apparato sperimentale di misurazione dell'impedenza [35], che risulta “rumorosa” ed è affetta da discontinuità spurie. La presenza di un alimentatore per consentire il funzionamento in modalità anodica è ritenuta responsabile di una buona parte di questi disturbi.

Dai diagrammi di Bode emerge chiaramente una corretta riproduzione dei fenomeni sperimentali; si può infatti apprezzare una completa aderenza del modello sulle relaxation frequency, vale a dire le frequenze in corrispondenza delle quali si hanno gli estremi della parte immaginaria dell'impedenza, e pertanto il passaggio da una sua diminuzione ad un suo aumento (e viceversa) con il crescere della frequenza. Questa caratteristica, come descritto in [1, 8], riveste un'importanza chiave nel qualificare l'esito della modellazione EIS, che in questo caso si può ritenere più che soddisfacente nel riprodurre i tempi caratteristici dei fenomeni elettrochimici.

Tale risultato è da considerarsi ancora più di rilievo, se si ricorda che si è sfruttato un modello 1D+1D, che coinvolge l'integrazione lungo la dimensione  $z$  della canalina. Ciò significa che il modello riproduce la EIS per le varie sezioni di canalina individuate della discretizzazione operata dal modello stazionario, arrivando alla riproduzione di un risultato sperimentale non locale (cioè riguardante una singola sezione di DMFC, o una DMFC ipotizzata a condizioni operative costanti), bensì globale. Si tiene quindi conto della variazione di tutti i parametri lungo la canalina. La riproduzione di un risultato globale, che riassume e ingloba il livello di complessità legato alla dimensione  $z$ , è da riguardarsi come un merito non di poco conto della presente analisi. Sono infatti presenti significativi gradienti per quanto riguarda tutte le quantità di interesse, a causa della natura bifase del flusso, circostanza che costituisce una criticità molto delicata, e difficile da riprodurre, per la modellazione. Per completezza, si riporta quindi una figura che illustra l'andamento dell'impedenza nelle varie sezioni di cella. Si può notare come l'impedenza vada aumentando regolarmente con il procedere lungo la canalina (figura 5.10), coerentemente a quanto già visto in [35]. Innanzitutto, ciò è dovuto alla diminuzione di corren-

te prodotta lungo la canalina, effetto legato intrinsecamente al funzionamento della DMFC, data la variazione di composizione della miscela. A questo si vanno ad aggiungere i problemi di trasporto di massa legati alla presenza del diffusion layer, che introducono una resistenza provocando l'aumento dell'importanza relativa delle oscillazioni, in particolare verso la fine della canalina. Si può ben apprezzare quest'effetto considerando la figura 5.10, nella quale viene riportata, assieme all'impedenza complessiva, anche quella scevra dal contributo del diffusion layer.

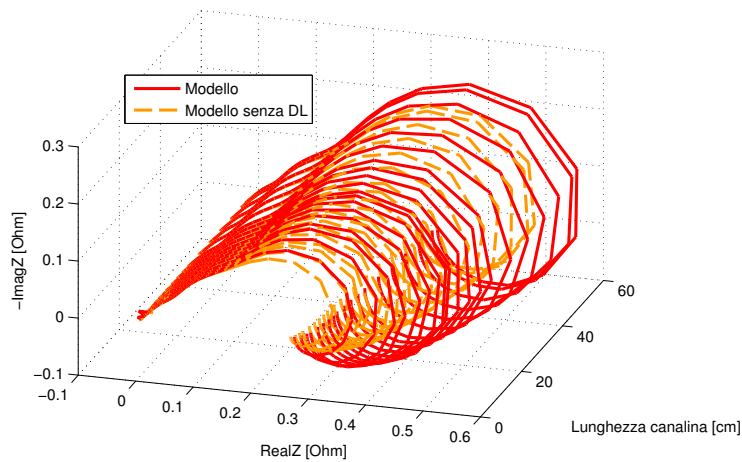


Figura 5.10: *Evoluzione dell'impedenza lungo  $z$*

La configurazione di parametri, peraltro, è la stessa che produce anche il risultato sulla polarizzazione anodica 1M, visto come esempio nel capitolo 3 per quanto riguarda le prestazioni del modello 1D+1D esteso (figure 3.1 e 3.2). Ciò avvalorava ulteriormente il risultato, poiché il fitting anodico ha successo su ambedue le concentrazioni, confermando la sua descrittività.

Vale la pena di rammentare ancora una volta come il conseguimento del duplice risultato, DC ed EIS, sia stato tutt'altro che banale da ottenere. Si tratta infatti di sistemi di equazioni frutto di numerose ipotesi di funzionamento, contenenti ciascuno delle scelte di modellazione esclusive e caratteristiche. Pertanto, si sono venute a generare situazioni di esigenze contrastanti tra i

Parametro	U.M.	Termini calibrati
$k_1 = K_{41}$	$cm/s$	$K_{41} = 2.254 \cdot 10^{-2}$
$k_2 = K_{42}$	$mol/cm^2/s$	$K_{42} = 3.974 \cdot 10^{-9}$
$k_3 = K_{43}$	$mol/cm^2/s$	$K_{43} = 4.426 \cdot 10^{-10}$
$b_2 = K_{44}$	$V$	$K_{44} = 4.467 \cdot 10^{-2}$
$b_3 = K_{45}$	$V$	$K_{45} = 5.468 \cdot 10^{-2}$
$\Delta V^{ohm-contatto} = K_6 i \left( \frac{l_m}{\sigma_m} + R_c \right)$	$V$	$K_6 = 1.251$
$\Gamma_{Pt}$	$mol/cm^3$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
$C_{dl}$	$F/cm^3$	85
$\sigma_{el}$	$1/\Omega/cm^2$	$2 \cdot 10^{-2}$

Tabella 5.1: Parametri di calibrazione per la soluzione principale 3-step

due modelli, aggravate da un dominio di possibili configurazioni estremamente ampio, impossibile da esplorare estensivamente con tempistiche di calcolo ragionevoli. Gran parte del valore del risultato, e del modello alla sua base, sta nel buon compromesso che è stato possibile raggiungere. Ciò è evidenziato anche dal fatto che, rinunciando ad una delle due esigenze, si può arrivare a livelli di adattamento sulla rimanente estremamente elevati. Da una parte, quasi tutte le versioni del modello stazionario sono in grado di riprodurre la curva di polarizzazione anodica, ma non necessariamente da esse scaturisce un buon risultato sulla EIS (lo si è visto per la versione 2-step). Dall'altra parte, invece, se si sceglie di tralasciare la riproduzione della corrente stazionaria e si "sbilancia" il modello su una buona risoluzione della sola EIS, è possibile giungere a riproduzioni ancor più aderenti. Un esempio è riportato in 5.11, ricavato operando una scelta del genere; non si allegano tuttavia i parametri, perché la descrittività della soluzione risulta compromessa, e il suo valore è limitato alla presente considerazione.

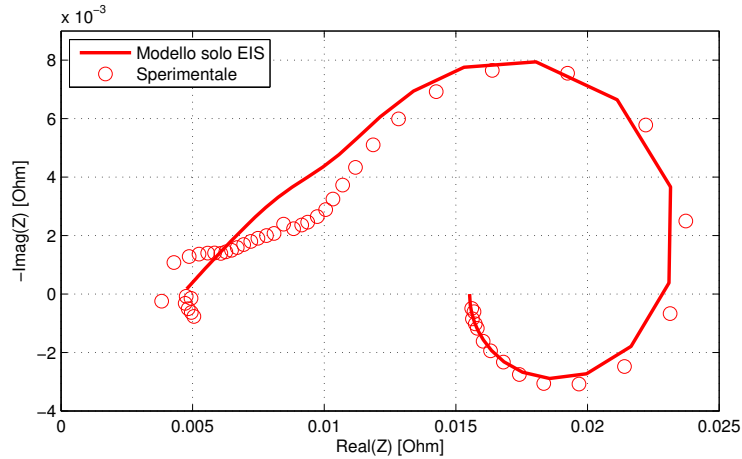


Figura 5.11: *Spettro d'impedenza con modello "slegato" dal fitting DC*

## 5.4 Ulteriori considerazioni sulla cinetica 3-step

### 5.4.1 Effetto della concentrazione

Se da un lato si è presentato un risultato di rilievo per quanto riguarda lo spettro 2M, selezionato per la riproduzione singola, purtroppo l'effetto sulla EIS al variare della concentrazione non è riprodotto completamente dalla stessa configurazione di parametri. Si è voluta quindi esplorare la possibilità di variare i parametri cinetici, in modo da tentare di riprodurre l'effetto di riduzione del loop, passando dalla concentrazione 2M alla concentrazione 1M, pur mantenendo una corrispondenza di massima nel fitting DC. Il risultato, molto ragguardevole dato che in passato è stata riconosciuta la difficoltà nell'ottenerlo [35], può essere osservato in figura 5.12, dove si può osservare una marcata differenza tra le ampiezze dei loop induttivi. Al fianco di tale risultato si registra un aumento della resistenza totale nel caso 1M; non va dimenticato che il modello ha l'ambizione di riassumere fenomeni estremamente complessi, e per quanto quello utilizzato nella presente analisi possa vantare una sofisticazione estremamente elevata, sarebbe eccessivo pretendere una riproduzione

totale degli esperimenti.

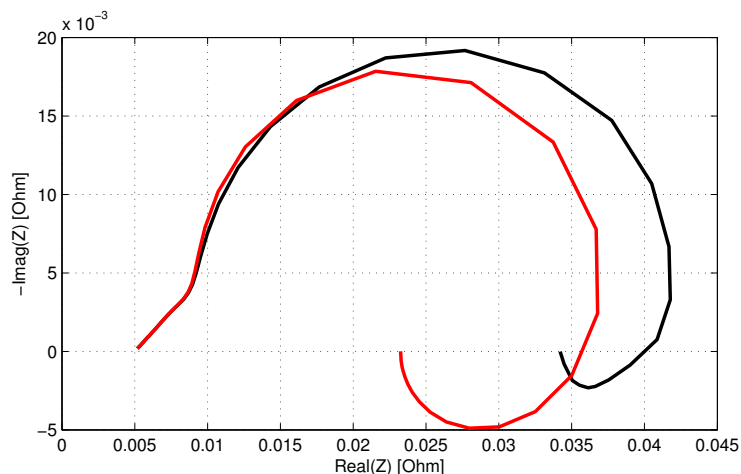


Figura 5.12: Nyquist plot - effetto sul loop induttivo,  $0.25 \text{ A/cm}^2$

Parametro	U.M.	Termini calibrati
$k_1 = K_{41}$	$cm/s$	$K_{41} = 4.587 \cdot 10^{-2}$
$k_2 = K_{42}$	$mol/cm^2/s$	$K_{42} = 4.713 \cdot 10^{-9}$
$k_3 = K_{43}$	$mol/cm^2/s$	$K_{43} = 2.198 \cdot 10^{-9}$
$b_2 = K_{44}$	$V$	$K_{44} = 1.555 \cdot 10^{-2}$
$b_3 = K_{45}$	$V$	$K_{45} = 6.704 \cdot 10^{-2}$
$\Delta V^{ohm-contatto} = K_6 i \left( \frac{l_m}{\sigma_m} + R_c \right)$	$V$	$K_6 = 0.6186$
$\Gamma_{Pt}$	$mol/cm^3$	$1 \cdot 10^{-3}$
$C_{dl}$	$F/cm^3$	140
$\sigma_{el}$	$1/\Omega/cm^2$	$1.2 \cdot 10^{-2}$

Tabella 5.2: Parametri di calibrazione per la soluzione di massimizzazione effetto C sul loop, 3-step

Per poter essere conseguito, questo risultato ha comportato una modifica dei parametri cinetici piuttosto pesante, che ha richiesto, ancora una volta, una complessa gestione congiunta di modello stazionario ed EIS. Con riferimento alle figure 5.13 e 5.14, si può osservare che la corrente stazionaria, di  $0.25 A/cm^2$ , è stata riprodotta fedelmente per ambedue le concentrazioni. Tuttavia, la pendenza delle curve di polarizzazione risulta aumentata in tutti e due i casi, per cui la validità della riproduzione della corrente è locale. Inoltre, come si è detto, tale aumento nel caso 1M è marcato; essendo che la pendenza della curva di polarizzazione è uguale alla resistenza totale (visibile sul diagramma di Nyquist come il punto, puramente reale, corrispondente all'impedenza a frequenza nulla), ciò aiuta a spiegare il fatto che, rispetto agli spettri sperimentali, le curve ricavate in figura 5.12 siano spostate più a destra, e che la resistenza totale della 1M risulti particolarmente alta. È inoltre possibile che limitazioni riguardanti la modellizzazione del trasporto di massa contribuiscano all'insorgere di tali difetti nella riproduzione. Una delle possibili cause di questa discrepanza potrebbe infatti essere ricercata nel fatto che si utilizza un *Macro Homogeneous Model* (MHM), in cui il catalyst layer viene considerato come un mezzo omogeneo. Non si prende quindi in considerazione il fatto che il catalizzatore, in realtà, si trova sotto forma di agglomerato diffuso; sono allo stato di studio modelli di tipo FAM (*Flooded Agglomerate Model*), che prevedono la modellizzazione delle particelle di catalizzatore rivestite di uno strato di miscela combustibile liquida, con differenze molto significative nella descrizione dei fenomeni di trasporto. A fronte della sofisticazione introdotta da questi modelli estremamente innovativi, si avanza l'ipotesi che essi possano nascondere la possibilità di descrivere meglio i fenomeni di trasporto che avvengono all'interno della DMFC.

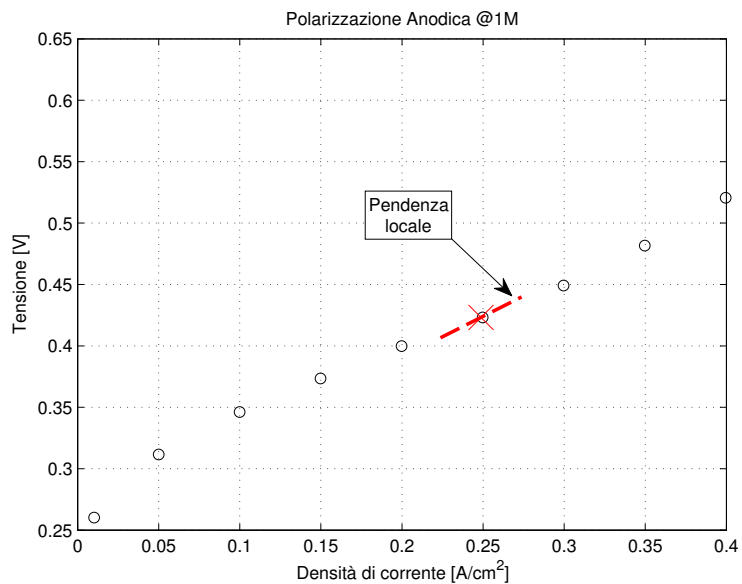


Figura 5.13: *Polarizzazione anodica 1M - massimizzazione effetto concentrazione sul loop*

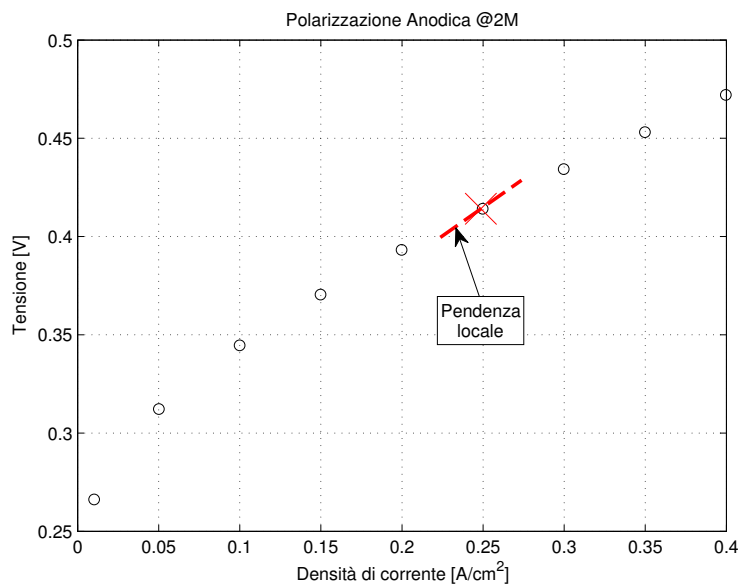


Figura 5.14: *Polarizzazione anodica 2M - massimizzazione effetto concentrazione sul loop*

### 5.4.2 Effetto della corrente

Il modello EIS considerato è in grado di riprodurre l'effetto di riduzione del loop con l'aumentare della corrente erogata dalla cella (figura 5.15), il che avvalorata ulteriormente la sua descrittività. Si presentano di seguito gli spettri d'impedenza, ottenuti al variare della corrente da  $0.2$  a  $0.3 \text{ A/cm}^2$ , per quanto riguarda la concentrazione di alimentazione  $1M$ . I parametri sono gli stessi utilizzati per l'ottenimento del risultato di figura 5.7; come si è già detto, con la cinetica 3-step non è stato possibile in questo caso riprodurre compiutamente l'effetto della concentrazione, per cui gli spettri presentano dimensioni maggiori rispetto a quelli ricavati sperimentalmente, oltre a resistenze totali non completamente congruenti. Tuttavia, l'accordo qualitativo è un risultato di importanza non secondaria, tanto più se si considera ancora una volta che si ha a che fare con un modello 1D+1D integrato lungo la canalina (vedi figura 5.16).

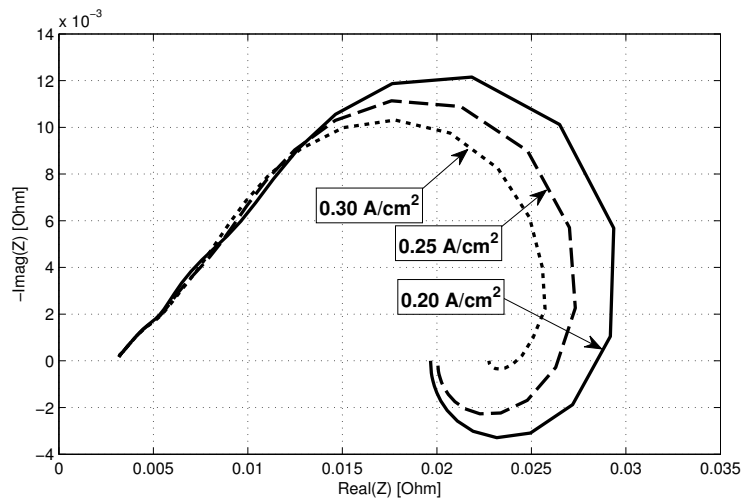


Figura 5.15: *Effetto della corrente sul loop - 1M*



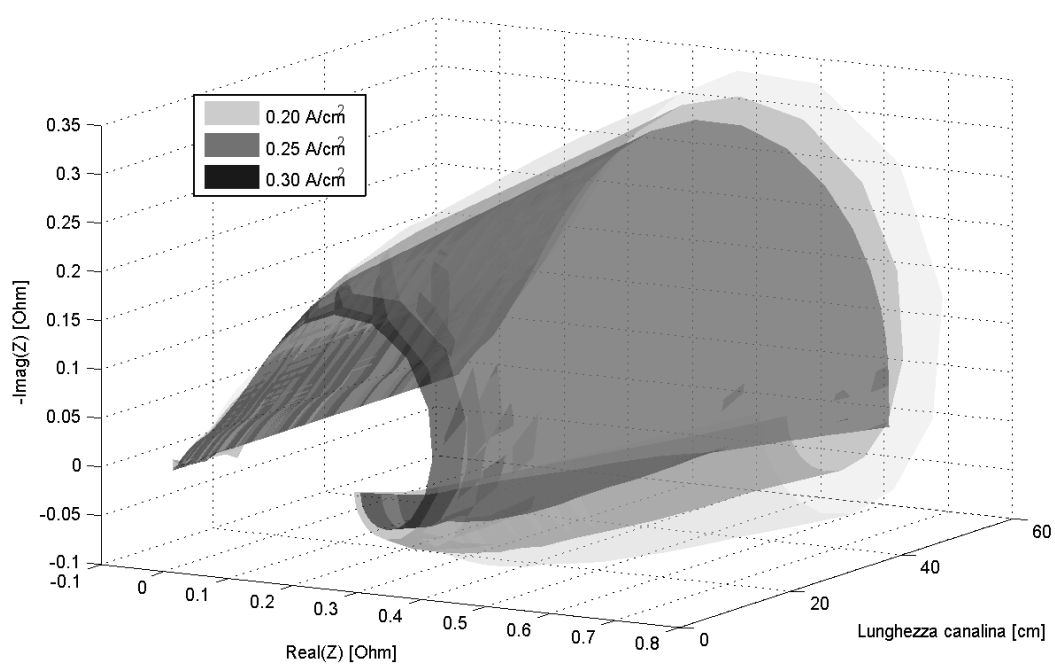


Figura 5.16: *Effetto della corrente sul loop - 1M - visualizzazione lungo z*

In letteratura si ritiene che il loop induttivo sia dovuto alla presenza dell'intermedio di reazione  $CO$  [22, 20]. Alla luce di ciò, può essere fatta un'interessante considerazione, andando ad analizzare i coverage di  $CO$  restituiti dal modello nei tre punti di funzionamento considerati (figura 5.17).

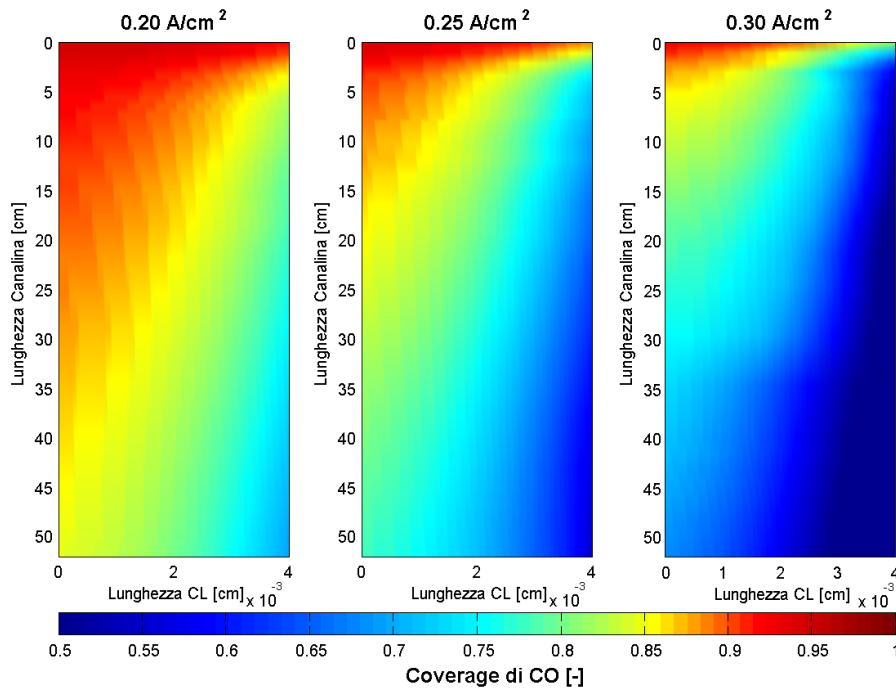


Figura 5.17: *Coverage di CO - 1M*

Si può osservare come il coverage di  $CO$  subisca una riduzione con l'aumentare della corrente di funzionamento, a cui come si è detto corrisponde anche una riduzione dimensionale del loop induttivo. Questo costituisce un riscontro significativo tra i risultati ottenuti e l'interpretazione più diffusa in letteratura.

## 5.5 Cinetica 4-step

Il principale difetto dei risultati descritti al paragrafo precedente è la mancata riproduzione dell'effetto di ingrandimento complessivo dello spettro EIS, qualora si aumenti la concentrazione della miscela di metanolo alimentata. Si è quindi deciso di proseguire l'indagine, ponendo al vaglio una nuova cinetica più complessa al fine di verificare la possibilità di ottenere risultati incoraggianti in questo senso. Si è considerata quindi la possibilità di includere un ulteriore step di reazione, riguardante l'adsorbimento della specie  $OH$  su rutenio [28, 7], al fine di raffinare la simulazione dei fenomeni chimici, introducendo un ulteriore intermedio di reazione, la cui concentrazione è in grado di influenzare la rapidità di ossidazione del  $CO$ . Tale versione del modello ha purtroppo introdotto un livello di onere computazionale molto elevato, poiché aggiunge due ulteriori parametri liberi e, nella parte stazionaria, richiede ad ogni valutazione la risoluzione di un sistema di tre equazioni implicito, annidato nelle equazioni differenziali. Per quanto non sia stata proponibile una ricerca estensiva, che richiederebbe l'impiego sistematico di risorse computazionali ben superiori, si sono comunque ottenuti risultati preliminari incoraggianti.

L'impedenza del solo elettrodo, con la configurazione di parametri riportata in tabella 5.3, rispecchia la caratteristica morfologica di aumento di dimensione di tutto il tratto a frequenza media passando dalla concentrazione 1M alla 2M. Il risultato è mostrato in figura 5.18. La corrente di  $0.15 A/cm^2$  risulta riprodotta localmente in maniera corretta, anche se la pendenza della curva non è riprodotta perfettamente, in maniera analoga a quanto visto nelle figure 5.13 e 5.14.

Il successo ottenuto in questa fase suggerisce la possibilità che lo step intermedio di adsorbimento di  $OH$  sia imprescindibile per una corretta modellizzazione della DMFC. In questo senso, si possono fare alcune considerazioni, anche analizzando alcuni dati sperimentali ottenuti nel Laboratorio MRT Fuel Cell mentre il presente lavoro di tesi era già in uno stadio di sviluppo avanzato. Si riproducono, nelle figure 5.19 e 5.20, dati relativi a polarizzazione ed

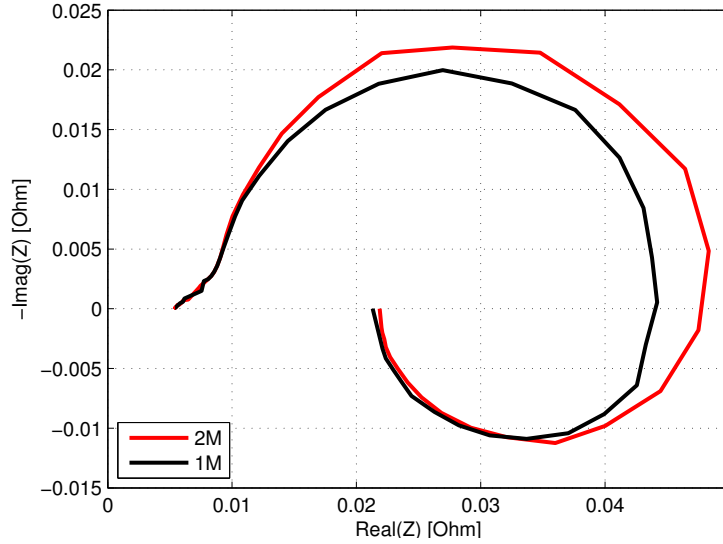


Figura 5.18: Spettri EIS modello 4-step semplificato -  $0.15 \text{ A/cm}^2$

Parametro	U.M.	Termini calibrati
$k_1 = K_{51}$	$cm/s$	$K_{41} = 1.966 \cdot 10^{-2}$
$k_2 = K_{52}$	$mol/cm^2/s$	$K_{42} = 1.646 \cdot 10^{-6}$
$k_3 = K_{53}$	$mol/cm^2/s$	$K_{43} = 2.456 \cdot 10^{-10}$
$k_4 = K_{54}$	$mol/cm^2/s$	$K_{43} = 4.171 \cdot 10^{-7}$
$b_2 = K_{55}$	$V$	$K_{44} = 4.0 \cdot 10^{-2}$
$b_3 = K_{56}$	$V$	$K_{45} = 5.358 \cdot 10^{-2}$
$b_4 = K_{57}$	$V$	$K_{45} = 6.0 \cdot 10^{-2}$
$\Delta V^{ohm-contatto} = K_6 i \left( \frac{l_m}{\sigma_m} + R_c \right)$	$V$	$K_6 = 0.2515$
$\Gamma_{Pt}$	$mol/cm^3$	$4 \cdot 10^{-5}$
$C_{dl}$	$F/cm^3$	7.492
$\sigma_{el}$	$1/\Omega/cm^2$	$1.2 \cdot 10^{-2}$

Tabella 5.3: Parametri di calibrazione per la soluzione 4-step

EIS su una stessa DMFC prima dotata, poi privata di MPL, alimentata con una miscela di uguale concentrazione nei due casi. I disturbi visibili alle alte frequenze sono dovuti alla presenza dell'alimentatore necessario per le prove anodiche. Si può osservare che il cambiamento nella polarizzazione e nello spettro EIS è evanescente. Siccome la presenza di MPL modifica i profili di concentrazione di metanolo in seno all'elettrodo, è possibile immaginare che la somiglianza di comportamento nei due casi possa essere dovuta ad un notevole rilievo delle reazioni chimiche in cui è coinvolta l'acqua, la cui importanza potrebbe essere prevalente nella determinazione del comportamento complessivo della cella, oscurando in parte i cambiamenti dovuti ad una variazione della concentrazione di metanolo. In tale ottica, il riscontro con i risultati sperimentali avvalorava i risultati preliminari raggiunti con la cinetica 4-step, suggerendo una possibilità da vagliare in futuri sviluppi sperimentali e teorici.

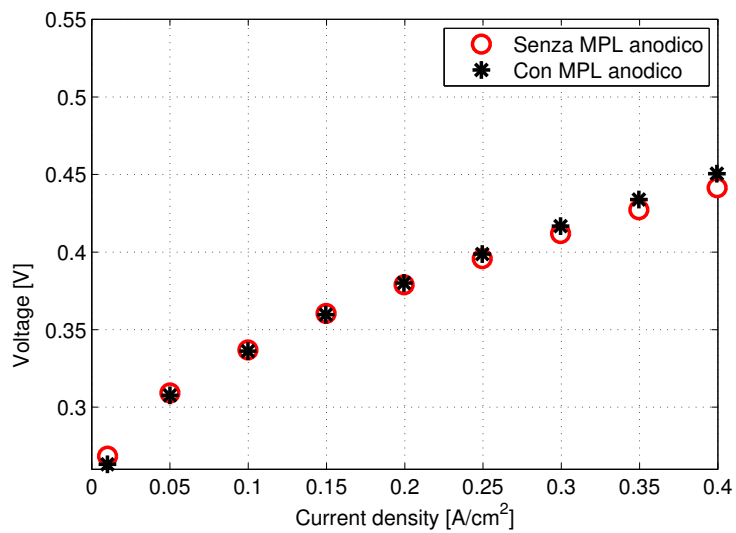


Figura 5.19: Nuovi dati di polarizzazione con e senza MPL anodico

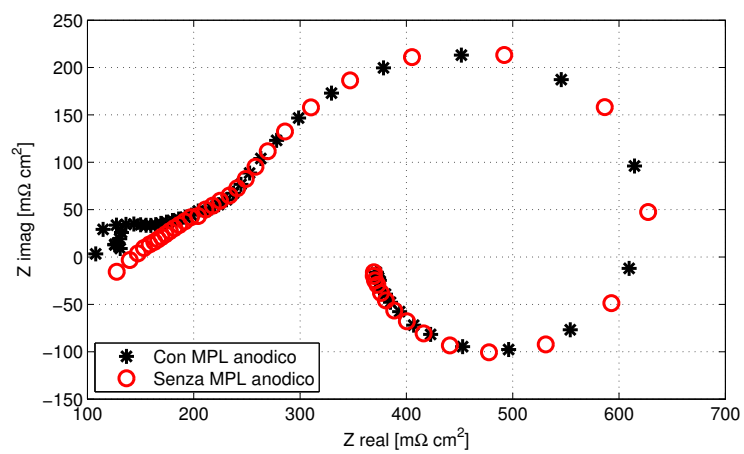


Figura 5.20: Nuovi dati EIS con e senza MPL anodico

# Capitolo 6

## Conclusioni

In questo lavoro di tesi, ci si è proposti di studiare gli spettri EIS anodici di DMFC, per mezzo di analisi svolte su modelli fisici in grado di simularne l'impedenza. Per poter fare questo, si sono innanzitutto svolti i seguenti compiti:

- si è validato un modello analitico esistente nelle sue versioni anodica e completa, sfruttando un significativo campione di dati sperimentali ottenuti presso il Laboratorio MRT Fuel Cell sulla cella a combustibile IRD; questo ha consentito di adattare i valori di molti parametri fisico-chimici presenti nel modello in modo da fornire la massima descrittività sulla particolare DMFC IRD;
- concentrandosi sulla versione anodica del modello, si è messa a punto una versione numerica in grado di descrivere i componenti nella loro estensione, ottenendo i profili stazionari delle grandezze d'interesse sia lungo l'asse che attraversa la DMFC, sia lungo la canalina;
- si è elaborato un modello d'impedenza dotato di simulazione dell'MPL, presente nella cella IRD, formulandolo in modo da garantire una buona stabilità di calcolo.

Utilizzando tali strumenti, si è poi eseguita una approfondita indagine sugli spettri EIS, utilizzando varie ipotesi sui meccanismi di reazione. La prima ipotesi, rispecchiante una cinetica anodica a 2 step di reazione, non ha dato risultati soddisfacenti in merito alla riproduzione del loop e dell'effetto della concentrazione. Rispetto a quanto fatto in [35], il modello sviluppato nel presente lavoro modella l'influenza data dalla presenza dell'MPL; si è quindi compreso che non è la modellizzazione di tale componente a giocare un ruolo chiave nel superare le limitazioni incontrate nei precedenti lavori.

Passando ad una cinetica 3-step, a seguito di un lungo lavoro di adattamento dei parametri caratterizzanti il modello, si sono ottenuti risultati positivi, ottenendo una simulazione congiunta di modello stazionario ed EIS dotata di una buona descrittività. Analizzando il comportamento di tale modello al variare della corrente, inoltre, si è fornita evidenza a supporto dell'ipotesi, presente in letteratura, che il loop induttivo sia strettamente legato al livello di  $CO$  adsorbita sui siti di catalizzatore. All'aumentare della corrente, infatti, il loop induttivo diminuisce, così come il coverage di  $CO$ . Il modello si è anche rivelato in grado di descrivere qualitativamente l'effetto di variazione di ampiezza del loop e della resistenza totale al cambiare della concentrazione. Da un punto di vista della riproduzione quantitativa, si sono registrate alcune limitazioni, avanzando la possibilità di studiare in futuro modelli FAM, al fine di comprendere se una diversa modellizzazione dei fenomeni di trasporto possa essere o meno di aiuto.

Infine, si è condotta un'analisi su un modello a 4-step, che ha purtroppo introdotto dei pesanti oneri di calcolo a causa della necessità di risolvere un sistema di equazioni implicite ad ogni valutazione numerica, nonché gradi di libertà addizionali che hanno peggiorato il già critico compito di esplorare il dominio di possibili soluzioni, limitando le possibilità di azione. Cionondimeno, tale scelta di modellizzazione ha fornito buoni risultati sin dallo stadio preliminare, che hanno evidenziato la rimozione del citato limite, presente nella cinetica 3-step, nel descrivere il comportamento alle medie frequenze al variare della concentrazione della miscela alimentata. Questi risultati sono poi stati



analizzati da un punto di vista teorico, anche alla luce di nuovi dati sperimentali emersi durante lo svolgimento del lavoro. Si è potuta quindi avanzare come proposta di indagine futura, al fianco del già citato utilizzo dei modelli FAM, la possibilità che gli step di reazione intermedi coinvolgenti la specie  $H_2O$  vadano necessariamente considerati, per poter riprodurre fedelmente il comportamento dinamico delle DMFC. Per quanto riguarda la modellazione stazionaria, si è verificato che tutte le cinetiche sono in grado di fornire risultati soddisfacenti nel riprodurre le curve di polarizzazione.



# Appendice A

## Parametri

Si allega un prospetto dove vengono riportati i valori di varie quantità e parametri citati durante la descrizione dei modelli, privi di termini di calibrazione e dipendenti, tutt'al più, dalle condizioni operative relative alla simulazione.

Parametro	Valore o formula	U.M.
$l_{mplc}$	$5 \cdot 10^{-3}$	<i>cm</i>
$D_{gdlc}$	$0.159 \left( \frac{T}{333} \right)^{1.75}$	<i>cm<sup>2</sup>/s</i>
$l_{gdlc}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	<i>cm</i>
$l_{gdla}$	$2 \cdot 10^{-2}$	<i>cm</i>
$\kappa_{gdla}$	$1 \cdot 10^{-12}$	<i>cm<sup>2</sup></i>
$\vartheta_{c,gdla}$	110	°
$\epsilon_{gdla}$	0.6	-
$l_{mpla}$	$3 \cdot 10^{-3}$	<i>cm</i>
$\kappa_{mpla}$	$2 \cdot 10^{-13}$	<i>cm<sup>2</sup></i>
$\vartheta_{c,mpla}$	122	°
$\epsilon_{mpla}$	0.3	-
$l_{dl}$	$3 \cdot 10^{-2}$	<i>cm</i>

*continua alla pagina successiva*

*continua dalla pagina precedente*

Parametro	Valore o formula	U.M.
$D_{mpla}^{liq}$	$D_{gdla}^{liq} (\epsilon_{mpla})^{1.5}$	$cm^2/s$
$D_{mpla}^{gas}$	$D_{gdla}^{gas} (\epsilon_{mpla})^{1.5}$	$cm^2/s$
$\kappa_{el-an}$	$7 \cdot 10^{-14}$	$cm^2$
$\vartheta_{c,el-an}$	99	°
$\epsilon_{el-an}$	0.3	-
$l_{el-an}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$cm$
$\sigma_m$	$0.73e^{1268(\frac{1}{298} - \frac{1}{T})}$	$1/\Omega/cm^2$
$P_{in}^{an}$	102000	$Pa$
$P_{out}^{an}$	98000	$Pa$
$h_{conv}^{ca}$	$5 \cdot 10^{-5}T - 0.515$	$cm \cdot s$
$R_m$	$\frac{l_m}{\sigma_m A_c}$	$\Omega$
$A_c$	25	$cm^2$
$h_a$	$8 \cdot 10^{-2}$	$cm$
$h_c$	$8 \cdot 10^{-2}$	$cm$
$C$ (coeff. canalina)	3	-
$q$ (coeff. area)	2	-
$L$	52	$cm$
$V_{oc}$	1.21	$V$
$\alpha_{an}$	0.45	-
$\alpha_{ca}$	0.597	-
$C_{ref}^{an}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$mol/cm^3$
$C_{ref}^{ca}$	$\frac{1 \cdot 10^{-6} \cdot 101325}{R \cdot 353} 0.21$	$mol/cm^3$
$K_{H,met}$	$220 \cdot e^{5200(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})} \frac{1 \cdot 10^{-3}}{101325} 1 \cdot 10^6$	$J/mol$
$K_{H,CO_2}$	$350 \cdot e^{2400(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})} \frac{1 \cdot 10^{-3}}{101325} 1 \cdot 10^6$	$J/mol$
$\mu_{H_2O}$	$3.56 \cdot 10^{-4}$	$Pa \cdot s$

*continua alla pagina successiva*

*continua dalla pagina precedente*

<b>Parametro</b>	<b>Valore o formula</b>	<b>U.M.</b>
$\sigma_{H_2O}$	0.0625	$N/cm$
$\rho_{H_2O}$	$f(T)$ correlazione	$g/cm^2$
$H_{CO_2}$	$f(T)$ correlazione	-



# Bibliografia

- [1] Wolfgang G Bessler. A new computational approach for sofc impedance from detailed electrochemical reaction–diffusion models. *Solid State Ionics*, 176(11):997–1011, 2005.
- [2] A Blum, T Duvdevani, M Philosoph, N Rudoy, and E Peled. Water-neutral micro direct-methanol fuel cell (dmfc) for portable applications. *Journal of Power Sources*, 117(1):22–25, 2003.
- [3] A Casalegno and R Marchesi. Dmfc performance and methanol cross-over: Experimental analysis and model validation. *Journal of Power Sources*, 185(1):318–330, 2008.
- [4] A Casalegno, R Marchesi, and D Parenti. Two-phase 1d+ 1d model of a dmfc: Development and validation on extensive operating conditions range. *Fuel Cells*, 8(1):37–44, 2008.
- [5] Hou-Chin Cha, Charn-Ying Chen, and Jr-Yuan Shiu. Investigation on the durability of direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 192(2):451–456, 2009.
- [6] H Dohle, J Divisek, J Mergel, HF Oetjen, C Zingler, and D Stolten. Recent developments of the measurement of the methanol permeation in a direct methanol fuel cell. *Journal of power sources*, 105(2):274–282, 2002.

- [7] Dietmar Gerteisen. Transient and steady-state analysis of catalyst poisoning and mixed potential formation in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(19):6719–6731, 2010.
- [8] Stefan Gewies and Wolfgang G Bessler. Physically based impedance modeling of ni/ysz cermet anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(9):B937–B952, 2008.
- [9] VIKTOR Gogel, T Frey, Zhu Yongsheng, K ANDREAS Friedrich, LUDWIG Jörissen, and JÜRGEN Garche. Performance and methanol permeation of direct methanol fuel cells: dependence on operating conditions and on electrode structure. *Journal of Power Sources*, 127(1):172–180, 2004.
- [10] A Heinzl and VM Barragan. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 84(1):70–74, 1999.
- [11] Ken Kuang and Keith Easler. *Fuel cell electronics packaging*. Springer, 2007.
- [12] AA Kulikovsky. Performance of catalyst layers of polymer electrolyte fuel cells: exact solutions. *Electrochemistry communications*, 4(4):318–323, 2002.
- [13] AA Kulikovsky. The voltage–current curve of a polymer electrolyte fuel cell: “exact” and fitting equations. *Electrochemistry Communications*, 4(11):845–852, 2002.
- [14] AA Kulikovsky. 1d+ 1d model of a dmfc: localized solutions and mixedpotential. *Electrochemistry communications*, 6(12):1259–1265, 2004.
- [15] AA Kulikovsky. A physical model for catalyst layer impedance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 669:28–34, 2012.



- [16] Andrei A Kulikovskiy. *Analytical modelling of fuel cells*. Elsevier, 2010.
- [17] Hui Li, Yanghua Tang, Zhenwei Wang, Zheng Shi, Shaohong Wu, Datong Song, Jianlu Zhang, Khalid Fatih, JiuJun Zhang, Haijiang Wang, et al. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 178(1):103–117, 2008.
- [18] Jianguo Liu, Zhenhua Zhou, Xinsheng Zhao, Qin Xin, Gongquan Sun, and Baolian Yi. Studies on performance degradation of a direct methanol fuel cell (dmfc) in life test. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(1):134–137, 2004.
- [19] J Ross Macdonald and E Barsoukov. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. *History*, 1:8, 2005.
- [20] Jens T Müller, Peter M Urban, and Wolfgang F Hölderich. Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes. *Journal of Power Sources*, 84(2):157–160, 1999.
- [21] Vladimir Neburchilov, Jonathan Martin, Haijiang Wang, and JiuJun Zhang. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 169(2):221–238, 2007.
- [22] Piotr Piela, Robert Fields, and Piotr Zelenay. Electrochemical impedance spectroscopy for direct methanol fuel cell diagnostics. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(10):A1902–A1913, 2006.
- [23] CLAUDIO RABISSI and GIUSEPPE FARES. Caratterizzazione sperimentale della degradazione temporanea e permanente nelle celle a combustibile a metanolo diretto. Master’s thesis, Politecnico di Milano, 2013.
- [24] Xiaoming Ren, Piotr Zelenay, Sharon Thomas, John Davey, and Shimshon Gottesfeld. Recent advances in direct methanol fuel cells at los alamos national laboratory. *Journal of Power Sources*, 86(1):111–116, 2000.

- [25] SS Sandhu, RO Crowther, and JP Fellner. Prediction of methanol and water fluxes through a direct methanol fuel cell polymer electrolyte membrane. *Electrochimica acta*, 50(19):3985–3991, 2005.
- [26] Thorsten Schultz, Su Zhou, and Kai Sundmacher. Current status of and recent developments in the direct methanol fuel cell. *Chemical Engineering & Technology*, 24(12):1223–1233, 2001.
- [27] Christian E Shaffer and Chao-Yang Wang. Role of hydrophobic anode mpl in controlling water crossover in dmfc. *Electrochimica Acta*, 54(24):5761–5769, 2009.
- [28] MR Shivhare, CL Jackson, K Scott, and EB Martin. Simplified model for the direct methanol fuel cell anode. *Journal of Power Sources*, 173(1):240–248, 2007.
- [29] N Wagner. Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using ac impedance spectroscopy. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32(8):859–863, 2002.
- [30] S Wasmus and A Küver. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 461(1):14–31, 1999.
- [31] C Xu and TS Zhao. In situ measurements of water crossover through the membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of power sources*, 168(1):143–153, 2007.
- [32] WW Yang, TS Zhao, R Chen, and C Xu. An approach for determining the liquid water distribution in a liquid-feed direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 190(2):216–222, 2009.
- [33] Xiao-Zi Yuan, Chaojie Song, Haijiang Wang, and Jiujun Zhang. Electrochemical impedance spectroscopy in pem fuel cells. *Fundamentals and Applications Springer-Verlag, London*, 2010.

- [34] M Zago, A Casalegno, C Santoro, and R Marchesi. Water transport and flooding in dmfc: Experimental and modeling analyses. *Journal of Power Sources*, 217:381–391, 2012.
- [35] Matteo Zago. *DMFC modeling: mass transport phenomena and electrochemical impedance spectroscopy*. PhD thesis, Politecnico Di Milano, 2013.
- [36] Cynthia G Zoski. *Handbook of electrochemistry*. Elsevier, 2007.

## Ringraziamenti

Un primo, ovvio - ma non scontato - ringraziamento va alla mia famiglia, che mi ha sempre garantito sostegno, affetto ed un clima sereno, senza i quali non sarebbe stato possibile portare a termine il faticoso percorso del Politecnico, e soprattutto non vivrei una vita altrettanto felice.

Il pensiero subito dopo va ai colleghi, ma prima di tutto amici, coi quali ho condiviso gioie e dolori della vita, accademica e non: in ordine rigorosamente sparso, Alessia, Ruben, il Moretti e il Mister, il Mazzu, Marchino e il Vezzo, ma senza dimenticare tutti gli altri, la cui compagnia ha infinitamente alleggerito le lunghe giornate al Politecnico, arrivando a renderle un piacere.

E poi ci sono gli amici di “casa”: Jaap, Carlo, Gabri, Margherita, Simona, Claudia hanno tutti un posto speciale nel mio cuore, e sanno che il nostro bizzarro rapporto, sotto una scorza di goliardici sberleffi e punzecchiature (ho consultato mezz’ora il sinonimi e contrari per trovare due eufemismi adeguati), nasconde una strettissima amicizia.

Ringrazio poi tutto il gruppo di ricerca del Laboratorio MRT Fuel Cell, che mi ha offerto un contesto di allegria e disponibilità, permettendomi di lavorare in condizioni ideali, e in particolare il Dott. Matteo Zago, per avermi dedicato moltissimo tempo e assicurato un appoggio costante e consigli inestimabili durante la stesura di questo lavoro. Un pensiero va anche ai colleghi tesisti, dei quali ho potuto con piacere approfondire la conoscenza.

E infine Erika, che ha riempito la mia vita di amore e felicità, che mi ha sostenuto nei momenti più difficili di questa tesi e che ogni giorno è per me più importante e preziosa. A lei va il ricordo conclusivo, per chiudere in bellezza.