

**POLITECNICO DI MILANO**

**Facoltà di Ingegneria Industriale e dell'Informazione**

**Corso di Laurea in  
Ingegneria Energetica**

**Dipartimento di Energia**



**Degradazione di celle a combustibile a metanolo diretto: effetto della  
configurazione dei Gas Diffusion Layers**

**Relatore: Prof. Andrea CASALEGNO**

**Co-relatori: Ing. Fausto BRESCIANI**

**Ing. Claudio RABISSI**

**Tesi di Laurea di:**

**Matteo Sanarico  
Matricola 787430**

**Anno Accademico 2012-2013**



## Ringraziamenti

Innanzitutto ringrazio Andrea Casalegno e Fausto Bresciani per avermi dato l'opportunità di realizzare questa tesi e per avermi seguito da ottobre ad oggi; grazie anche a tutto lo staff del M.R.T. Fuel Cell Lab per la convivenza di questi mesi (sempre molto spensierata).

Vorrei ringraziare i miei genitori Francesco e Nunzia per il sostegno e per avermi dato la possibilità di compiere questo percorso di studio e di vita, per avermi supportato sempre in prima persona, per i consigli sempre illuminanti e preziosi. Un pensiero va anche al resto della mia famiglia, sempre presente in qualsiasi occasione: grazie a Carola, Alice, Satya, Marco e Giacomo per aver trascorso con me momenti di preoccupazione e di gioia.

Grazie ai miei amici, a chi c'è stato, a chi c'è e a chi ci sarà, a cui va tutta la mia gratitudine per i momenti passati insieme, per le esperienze e tutto ciò che mi hanno trasmesso: un ringraziamento particolare va a Francesco e Andrea, di supporto per la mia vita, con cui ho condiviso questi anni di studio matto ma sempre col sorriso.

Infine, la mia gratitudine va ad Arianna, per l'infinita pazienza, per avermi sopportato in questi mesi e con cui spero di condividere ancora molti momenti.



# Indice

<b>1</b>	<b>Lo stato dell'arte nelle DMFC</b>	<b>17</b>
1.1	Cenni introduttivi sulle DMFC . . . . .	19
1.2	Perdite di potenziale . . . . .	21
1.2.1	Sovrapotenziale . . . . .	21
1.2.2	Crossover di metanolo . . . . .	22
1.2.3	Gestione dell'acqua . . . . .	23
1.2.4	Breve introduzione alla funzione del Gas Diffusion Layer . . . . .	23
1.3	Vita utile e degradazione . . . . .	24
1.3.1	Degradazione temporanea . . . . .	25
1.3.2	Degradazione permanente . . . . .	25
1.4	Il progetto europeo Premium Act . . . . .	29
1.5	Obiettivi del lavoro . . . . .	29
<b>2</b>	<b>Metodologia sperimentale</b>	<b>31</b>
2.1	Struttura e componenti delle DMFC . . . . .	32
2.1.1	Membrana polimerica elettrolitica . . . . .	32
2.1.2	Elettrodi catalitici . . . . .	33
2.1.3	Gas Diffusion Layer . . . . .	33
2.1.4	Guarnizioni . . . . .	35
2.1.5	Distributori e collettori di carica . . . . .	35
2.1.6	Piastre . . . . .	36
2.2	Impianti sperimentali . . . . .	36
2.2.1	Configurazione overall . . . . .	36
2.2.2	Configurazione anodica . . . . .	38
2.3	Acquisizione e interpretazione dei dati . . . . .	40
2.3.1	Procedure di conduzione delle DMFC . . . . .	40
2.3.2	Prove di degradazione . . . . .	43
2.3.3	Acquisizione dei dati . . . . .	44
2.3.4	Analisi dei risultati dei test di degradazione . . . . .	45
2.4	Misure di diagnostica disponibili . . . . .	45
2.4.1	Curva di polarizzazione . . . . .	46
2.4.2	Spettroscopia di impedenza . . . . .	46
2.4.3	Voltammetria ciclica . . . . .	48
2.4.4	Linear sweep voltammetry . . . . .	50

<b>3</b>	<b>Effetto dei GDL sulle prestazioni</b>	<b>51</b>
3.1	Prestazioni e trasporto di massa di una G-M in configurazione galvanica	53
3.1.1	Parametri operativi . . . . .	53
3.1.2	Prestazioni di una G-M . . . . .	54
3.1.3	Fenomeni di trasporto di massa di una G-M . . . . .	55
3.1.4	Spettroscopia di impedenza di una G-M . . . . .	56
3.2	Analisi delle prestazioni di una G-M in configurazione anodica . . . . .	58
3.2.1	Prestazioni anodiche di una G-M . . . . .	59
3.2.2	Spettroscopia d'impedenza anodica di una G-M . . . . .	60
3.3	Confronto delle configurazioni G-M e M-M nel caso di riferimento . . . . .	62
3.3.1	Confronto delle prestazioni . . . . .	62
3.3.2	Confronto del trasporto di massa . . . . .	63
3.3.3	Analisi degli spettri di impedenza . . . . .	65
3.4	Conclusioni sul confronto delle prestazioni di una G-M e di una M-M . . . . .	67
<b>4</b>	<b>Effetto dei GDL sulla degradazione</b>	<b>69</b>
4.1	Descrizione del long term test (LTT) . . . . .	71
4.2	Analisi del long term test di una G-M . . . . .	73
4.3	Confronto delle prestazioni in prove di lunga durata nel caso G-M rispetto al caso M-M . . . . .	80
4.4	Conclusioni sul test di degradazione . . . . .	87
<b>5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>89</b>
<b>A</b>	<b>Componenti d'impianto e strumenti di misura</b>	<b>93</b>
<b>B</b>	<b>Bilanci di massa per carbonio e acqua</b>	<b>101</b>

# Elenco delle figure

1.1	Schema operativo di una DMFC . . . . .	19
1.2	Curva di polarizzazione in una DMFC . . . . .	21
1.3	Esempio di degradazione temporanea e permanente . . . . .	24
1.4	Ossidazione del metanolo su Pt-Ru supportato su carbonio . . . . .	27
2.1	Componenti interni di una DMFC . . . . .	32
2.2	Configurazione overall. Linee continue: flussi, linee tratteggiate: segnali . . . . .	37
2.3	Configurazione anodica. Linee continue: flussi, linee tratteggiate: segnali . . . . .	39
2.4	Esempio di ciclo di refresh IRD . . . . .	42
2.5	Esempio di full refresh tra due tratti di una prova di lunga durata . . . . .	43
2.6	Spettro di impedenza in configurazione overall a $0.1 \text{ A/cm}^2$ . . . . .	47
2.7	Esempio di CV catodica . . . . .	49
3.1	Curve di polarizzazione della G-M a $75^\circ\text{C}$ , $\lambda_A$ variabile, $\lambda_C$ variabile. . . . .	54
3.2	Andamento del crossover di metanolo al variare di: concentrazione dei reagenti, temperatura operativa e stechiometrie anodica e catodica . . . . .	55
3.3	Andamento del flusso d'acqua catodico al variare di: concentrazione dei reagenti, temperatura operativa e stechiometrie anodica e catodica . . . . .	56
3.4	Spettri di impedenza al variare della molarità e della stechiometria anodica, a $2.5 \text{ A}$ . . . . .	57
3.5	Spettri di impedenza al variare della molarità e della stechiometria anodica, a $6.25 \text{ A}$ . . . . .	58
3.6	Curve di polarizzazione anodica a $75^\circ\text{C}$ , al variare della molarità e della stechiometria anodica . . . . .	59
3.7	Spettri d'impedenza anodici al variare della molarità e della portata anodica a $2.5 \text{ A}$ . . . . .	60
3.8	Spettri d'impedenza anodici al variare della molarità e della portata anodica a $6.25 \text{ A}$ . . . . .	61
3.9	Confronto tra polarizzazioni di una G-M e di una M-M in configurazione overall ( $1\text{M}$ , $75^\circ\text{C}$ , $\lambda_A=6$ , $\lambda_C = 3$ ) e anodiche ( $1\text{M}$ , $75^\circ\text{C}$ , $\lambda_A=6$ ) . . . . .	63
3.10	Confronto tra crossover di metanolo di una G-M e di una M-M in condizioni di riferimento ( $1\text{M}$ , $75^\circ\text{C}$ , $\lambda_A=6$ , $\lambda_C = 3$ ) . . . . .	64
3.11	Confronto tra EIS a $2.5$ e $6.25 \text{ A}$ di una G-M e di una M-M in condizioni di riferimento ( $1\text{M}$ , $75^\circ\text{C}$ , $\lambda_A=6$ , $\lambda_C = 3$ ) . . . . .	65
3.12	Confronto tra EIS anodiche a $2.5$ e $6.25\text{A}$ di una G-M e di una M-M in condizioni di riferimento ( $1\text{M}$ , $75^\circ\text{C}$ , $\lambda_A=6$ ) . . . . .	66

4.1	Andamento della tensione nel tempo . . . . .	73
4.2	Polarizzazioni eseguite nelle diagnostiche durante il LTT . . . . .	74
4.3	CV durante il LTT e ingrandimento del picco di densità di corrente . . .	75
4.4	Andamento di tensione ed ECSA nel tempo . . . . .	75
4.5	Crossover di metanolo durante le polarizzazioni . . . . .	76
4.6	Flusso d'acqua al catodo durante le polarizzazioni . . . . .	77
4.7	Crossover di metanolo e di idrogeno, flusso d'acqua, resistenza ohmica ed elettrica nel tempo . . . . .	77
4.8	EIS a 2.5 A durante le polarizzazioni . . . . .	78
4.9	EIS a 6.25 A durante le polarizzazioni . . . . .	79
4.10	Storia della tensione di una G-M e di una M-M . . . . .	80
4.11	Andamento delle curve di polarizzazione di una G-M e di una M-M a inizio e fine vita . . . . .	81
4.12	Confronto tra CV durante il LTT . . . . .	82
4.13	Confronto tra gli andamenti di ECSA durante il LTT di una G-M e di una M-M . . . . .	82
4.14	Crossover di metanolo nelle polarizzazioni durante il LTT di una G-M e di una M-M . . . . .	83
4.15	Confronto tra crossover di metanolo durante il LTT di una G-M e di una M-M . . . . .	84
4.16	Confronto tra flusso d'acqua al catodo durante il LTT di una G-M e di una M-M . . . . .	85
4.17	Confronto tra EIS a 6.25 A a inizio e fine vita . . . . .	85



# Elenco delle tabelle

4.1	Degradazione permanente e perdita di area attiva durante il LTT . . . .	74
-----	---	----



## Sommario

La degradazione è una delle problematiche principali delle celle a combustibile a metanolo diretto; inoltre la relazione che intercorre tra i complessi fenomeni di trasporto di massa attraverso una DMFC e la degradazione non è stata adeguatamente investigata.

In letteratura i diversi lavori si sono soffermati sull'effetto della configurazione dei Gas Diffusion Layer sulle prestazioni e sui bilanci di massa rivelando come tali setti porosi siano componenti chiave nel trasporto di massa nelle DMFC. Sovente su di essi è depositato uno strato microporoso MPL; la letteratura ha mostrato come l'assenza del MPL anodico determini variazioni nei fenomeni di mass transport, senza però concentrarsi sugli effetti che tale configurazione comporta sulla degradazione. L'obiettivo del seguente lavoro è l'approfondimento della relazione che intercorre tra i fenomeni di trasporto di massa all'interno di una DMFC e la degradazione, attraverso una campagna sperimentale eseguita su una cella a combustibile con diversa configurazione dei Gas Diffusion Layers, in assenza di Micro Porous Layer all'anodo.

Si è dunque proceduto con lo svolgimento di un'indagine preliminare delle prestazioni di una DMFC in tale assetto, seguito da un confronto dei risultati ottenuti con quelli di una cella in configurazione standard, in un caso di riferimento; successivamente, è stato realizzato un test di degradazione di lunga durata, con periodiche interruzioni nel funzionamento dedicate alla diagnostica dei parametri della DMFC.

La caratterizzazione delle prestazioni del caso in esame e il successivo confronto con DMFC in configurazione standard ha mostrato come l'assenza di MPL anodico determini una diminuzione nelle prestazioni, causate principalmente da un aumento nel crossover di metanolo e nel flusso d'acqua al catodo, determinando l'allagamento dell'elettrodo catodico. Il test di degradazione di lunga durata ha permesso di evidenziare come il fenomeno di allagamento del catodo comporti una degradazione maggiore, concentrata principalmente nelle prime ore di test e legata all'innesco di tale meccanismo, a fronte di una perdita di area attiva coerente con quanto avvenuto in configurazione standard.

**Parole chiave:** *DMFC, Gas Diffusion Layer, trasporto di massa, degradazione*



# Abstract

Degradation is one of the main issues in a DMFC. In addition to that, the relation between complex mass transport phenomena in a DMFC and degradation has not been well investigated.

Many works found in literature focused on the effects of Gas Diffusion Layer configuration on performances and mass balances, showing how this porous layers are key components about mass transport in a DMFC. Often there is a Micro Porous Layer on them; literature showed how the absence of MPL at the anode causes differences in mass transport phenomena, without paying attention on the effects about degradation. The aim of this work is the deepening about the relation between mass transport phenomena in a DMFC and degradation, through an experimental campaign on a DMFC with a different Gas Diffusion Layer configuration and without MPL at the anode.

A preliminary investigation of performances in a DMFC of this kind has been done, followed by a comparison of the obtained results with those on a DMFC with a standard layout, in a reference case; then, a long term test about degradation, with periodic interruption of the operation due to diagnosis of DMFC, has been performed.

Performances characterization of the examined DMFC and the following comparison with a standard DMFC showed how the absence of the MPL at the anode causes lower performances, mainly due to a methanol crossover and cathode water flux increase, that determines a flooding of the cathode electrode. The long term test about degradation allowed to highline how the cathode flooding phenomenon causes a higher degradation, mainly in the first operation hours and due to the starting of this mechanism, against an electro chemical surface area loss similar to what happens in standard layout.

**Keywords:** *DMFC, Gas Diffusion Layer, mass transport, degradation*



# Introduzione

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

L'obiettivo di raggiungere un incremento dell'affidabilità e della vita utile delle DMFC, necessita un approfondimento dei meccanismi che determinano la degradazione e dei fattori che la incrementano. I fenomeni di trasporto di massa che avvengono in una DMFC durante il funzionamento sono estremamente complessi, in particolare a causa della presenza di flusso bifase all'anodo, del crossover di metanolo e di produzione di acqua all'elettrodo catodico. I Gas Diffusion Layers (GDL), setti porosi che permettono la diffusione di reagenti e prodotti, sono componenti chiave nella regolazione dei bilanci di massa all'interno delle DMFC. In particolare viene spesso depositato sui GDL anodico e catodico uno strato micro poroso chiamato Micro Porous Layer (MPL) dalle elevate proprietà idrofobiche.

L'obiettivo del presente lavoro è indagare l'effetto di una diversa configurazione dei GDL su prestazioni, bilanci di massa e degradazione in una cella a combustibile a metanolo diretto, al fine di comprendere meglio come i fenomeni di trasporto di materia intervengano nella degradazione di una DMFC. In particolare, sebbene l'effetto dell'assenza del MPL all'anodo sulle prestazioni sia stato precedentemente indagato in letteratura, l'indagine sperimentale circa la sua influenza sulla degradazione è un aspetto innovativo.

Questo lavoro di laurea si colloca nell'ambito del progetto di ricerca europeo PREMIUM ACT (Predictive Modelling for Innovative Unit Management and Accelerated Testing Procedures of PEFC), che tra i suoi obiettivi ha la comprensione dei meccanismi di degradazione nelle DMFC e della relazione tra degradazione e fenomeni di trasporto di materia.

Il lavoro è così articolato:

- Capitolo 1: Lo stato dell'arte nelle DMFC

Si presenta qui lo stato dell'arte e delle criticità della tecnologia delle DMFC. Si approfondisce la problematica trattata e quanto in letteratura sia noto in merito.

- Capitolo 2: Metodologia sperimentale

La metodologia sperimentale impiegata è qui esposta, descrivendo impianti sperimentali, metodi di analisi dati e strumenti di diagnostica già presenti nell'ambito del presente lavoro.

- Capitolo 3: Effetto della configurazione dei GDL sulle prestazioni

Si espongono in questo capitolo i risultati della campagna di caratterizzazione eseguita sulla cella a combustibile al variare dei parametri operativi. Individuata la condizione di riferimento, le prestazioni sono confrontate con quelle di una DMFC in configurazione standard dei GDL, già precedentemente utilizzata.

- Capitolo 4: Effetto della configurazione dei GDL sulla degradazione

In questa sezione viene studiato l'effetto della diversa configurazione dei GDL in una DMFC sulla degradazione. A tale scopo si esegue un test di degradazione di lunga durata, i cui risultati vengono confrontati con quelli di una prova precedentemente eseguita su una DMFC con configurazione standard.



# Capitolo 1

## Lo stato dell'arte nelle DMFC

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

Vengono inizialmente descritti i principi di funzionamento e la struttura di una cella a combustibile a metanolo diretto, unitamente a vantaggi e difetti della tecnologia: in particolare viene introdotto il ruolo dei Gas Diffusion Layers, componente chiave nella gestione dei complessi meccanismi di trasporto di massa all'interno di una DMFC. Sarà inoltre presentato lo stato attuale di conoscenza dei fenomeni che causano la degradazione e delle tecniche per limitarla.

Il presente lavoro è svolto nell'ambito del progetto europeo di ricerca denominato PREMIUM-ACT; per questo motivo esso sarà presentato, evidenziandone gli obiettivi e l'avanzamento. Al termine del capitolo sarà quindi completa la visione dell'ambito scientifico del lavoro, delle problematiche oggetto dello stesso e degli obiettivi preposti.



## 1.1 Cenni introduttivi sulle DMFC

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

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

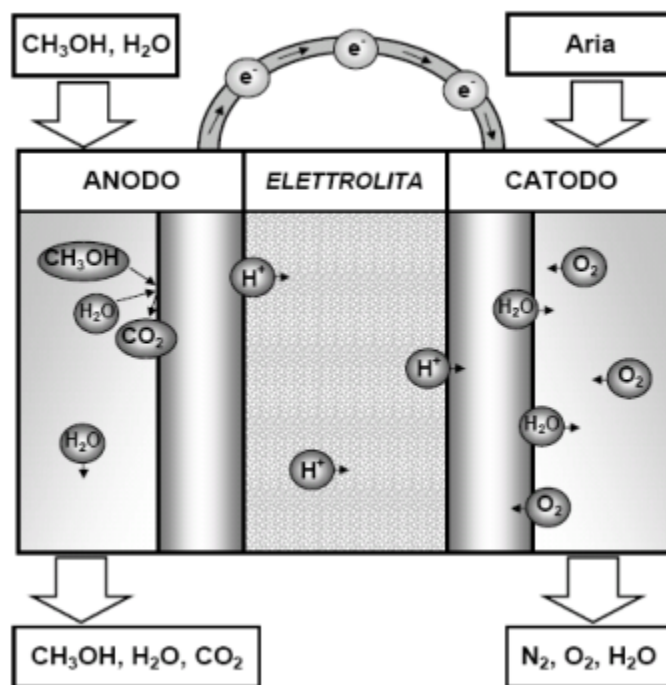
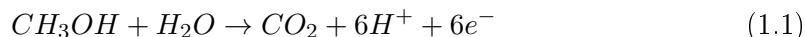


Figura 1.1: Schema operativo di una DMFC

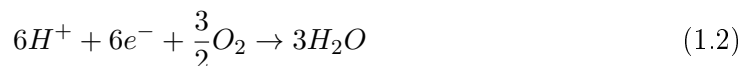
Come schematizzato in figura, il combustibile alimentato all'anodo è una miscela acqua metanolo a bassa concentrazione (0.5 M - 2 M), che viene ossidata per produrre biossido di carbonio, protoni ed elettroni.

Il processo è una successione di atti chimici elementari, che vede la formazione e reazione di diversi composti intermedi, la cui stechiometria globale risulta essere scrivibile come:

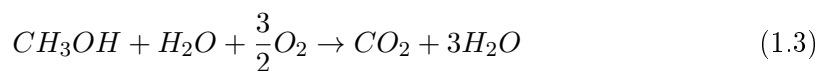


con un potenziale reversibile di  $E_a^0 = 0.03V$ .

La reazione è necessariamente catalizzata per favorirne lo svolgimento, in particolar modo alle basse temperature cui queste celle operano ( $60 \div 90^\circ C$ ). All'attuale livello di ricerca, viene impiegata una combinazione di platino e rutenio deposti su un supporto di carbonio, allo scopo di supportare il tutto e permettere la conduzione degli elettroni al relativo collettore di carica. Il refluo anodico risulta essere costituito principalmente dall'anidride carbonica prodotta e dai reagenti non convertiti, non essendo unitario il fattore di utilizzo del combustibile. Elettroni e protoni generati dalla reazione anodica vengono consumati al catodo, dove vi giungono percorrendo un circuito elettrico esterno i primi (rendendo così disponibile l'effettivo lavoro utile ad un utilizzatore) e attraversando l'elettrolita polimerico i secondi. L'ossigeno contenuto nell'aria fornita al catodo, subisce quindi la reazione di riduzione che genera acqua, globalmente esprimibile come:



Il potenziale reversibile di questa reazione pari a  $E_c^0 = 1.24V$ . Essendo il meccanismo di questa reazione sostanzialmente il medesimo rispetto a quella che avviene al catodo di una cella polimerica ad idrogeno (da cui si distingue unicamente per la stechiometria), il catalizzatore impiegato è ereditato dall'esperienza maturata con le PEM classiche. La riduzione dell'ossigeno all'elettrodo catodico è quindi efficacemente catalizzata a base di solo platino. Il refluo catodico, in condizioni ideali, sarebbe composto dall'ossigeno non reagito, dall'azoto inerte e dall'acqua prodotta durante la reazione. Tuttavia, a causa del crossover di metanolo, la cui natura verrà spiegata nel paragrafo 1.2.2, è presente una limitata quantità di biossido di carbonio, dovuto all'ossidazione del combustibile presso l'elettrodo catodico. La reazione di ossidoriduzione che complessivamente la cella si trova a compiere è pertanto indicabile come:



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

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

promettente tecnologia. La competitività delle DMFC è infatti limitata da una serie di aspetti che impediscono loro di raggiungere le tradizionali PEMFC alimentate a idrogeno in termini di potenziale (e conseguentemente di rendimento) oltre che di vita utile.

## 1.2 Perdite di potenziale

Il potenziale effettivo di una cella a combustibile a metanolo diretto, rispetto al valore reversibile appena evidenziato, è sensibilmente più basso. Questo è dovuto a fenomeni essenzialmente legati alla natura del combustibile con il quale è alimentato l'elettrodo anodico.

L'ossidazione del metanolo in sé, infatti, comporta elevate perdite di sovrapotenziale in quanto la molecola è decisamente più complessa dell'idrogeno. La sua alimentazione in miscele in acqua a bassa concentrazione favorisce l'idratazione della membrana polimerica e limita il fenomeno dell'attraversamento della membrana da parte del metanolo.

Infine, la presenza di un flusso anodico bifase ne complica gli scambi di massa. Di seguito si presentano quindi con maggiore dettaglio le cause del potenziale relativamente limitato delle DMFC.

### 1.2.1 Sovrapotenziale

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

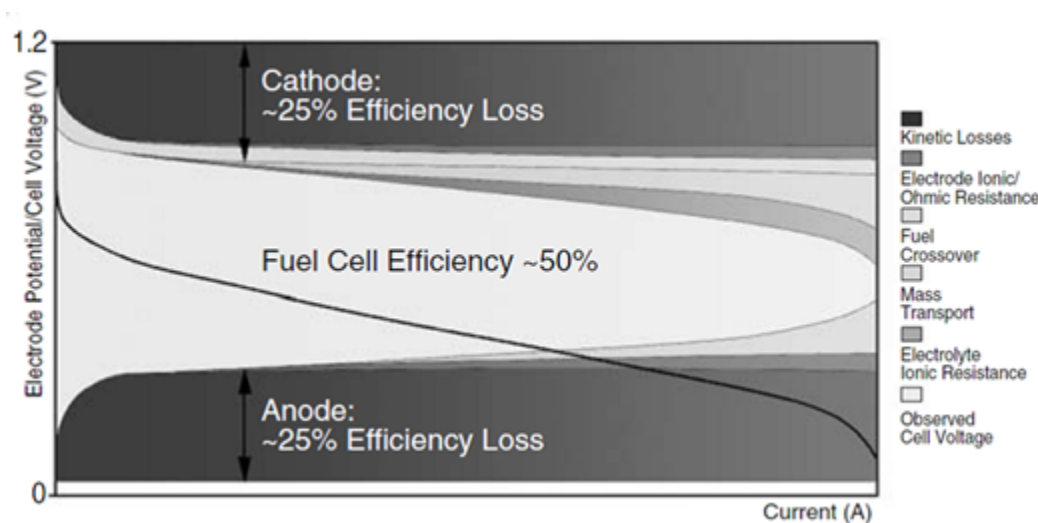


Figura 1.2: Curva di polarizzazione in una DMFC

La causa principale di queste perdite va ricercata nella barriera energetica da superare perché si attivino le relative reazioni, ovvero le cosiddette perdite di attivazione. Queste hanno un peso crescente a basse densità di corrente, per poi permanere costanti

sull'intero campo di operazione della cella. Nonostante le DMFC basino il loro funzionamento su reazioni che appaiono termodinamicamente favorite, effettivamente sia l'elettrodo anodico che quello catodico sono caratterizzati da cinetiche lente, e quindi relativamente limitanti. I processi elettrochimici che vi avvengono, infatti, seguono meccaniche più complesse di quanto possa apparire dalle eq. 1.1 e 1.2 [1]. La perdita di attivazione della reazione catodica provoca una perdita di tensione reversibile del 25%, analoga a quella che si ha nelle PEMFC; nelle DMFC però, anche all'anodo si ha una grossa penalizzazione cinetica, poiché il potenziale necessario per attivare le reazioni di ossidazione del metanolo è elevato, in particolare se confrontato con l'analoga reazione nelle celle alimentate a idrogeno. Questo è dovuto direttamente alla maggiore complessità nell'elettro-ossidazione della molecola di metanolo, che presenta una cinetica multi-step ben più complessa rispetto a quella dell'idrogeno. Nelle celle a metanolo diretto, infatti, la perdita di tensione associata all'attivazione della reazione anodica è pari a quella del catodo (circa il 25% della tensione reversibile), mentre risulta trascurabile nelle PEMFC [2].

Da ultimo va sottolineato che i valori si riferiscono al catalizzatore in condizioni di piena attività. Quando questo viene progressivamente disattivato, come verrà approfondito nel prossimo paragrafo, il sovrapotenziale degli elettrodi aumenta ulteriormente [1] [2]. Un'altra perdita di sovrapotenziale, che si manifesta a densità di correnti intermedie, è la perdita ohmica che risulta dalla resistenza dell'elettrolita e degli elettrodi al flusso di ioni, e dalla resistenza degli elettrodi e dei collettori di carica al passaggio degli elettroni. Tale perdita è direttamente proporzionale alla densità di corrente ed è influenzata dalla temperatura operativa e dal grado di idratazione della membrana. Infine, ad alte densità di corrente, sono i fenomeni di scambio di massa a diventare limitanti per il funzionamento della cella a combustibile: la concentrazione dei reagenti agli elettrodi penalizza ulteriormente il potenziale. In particolare, all'anodo la formazione di anidride carbonica allo stato gassoso, e quindi la fluidodinamica bifase, interferisce con l'accesso del metanolo ai siti attivi del catalizzatore.

### 1.2.2 Crossover di metanolo

Il crossover di metanolo è un fenomeno che vede le molecole di combustibile diffondere dall'anodo al catodo, dove vengono direttamente ossidate dall'ossigeno reagente. È governato dal gradiente di concentrazione e di pressione idraulica che sussiste tra gli elettrodi e dal flusso di elettro-osmosi [3]. La diffusione dovuta al gradiente di concentrazione, sempre a favore della migrazione verso il catodo, è molto evidente a basse densità di corrente ed all'ingresso del canale di distribuzione, in quanto il consumo di combustibile per le reazioni di ossidazione è ancora limitato. E' proprio per limitare questo fenomeno che si rende necessario l'impiego di miscele a bassa concentrazione quale alimentazione anodica.

Il trasporto di metanolo legato al flusso di elettro-osmosi, invece, è funzione della densità di corrente, e risulta elevato per alti valori di quest'ultima. Il flusso di protoni che va a favorire il trasporto di acqua (e, data l'affinità reciproca delle due specie, di metanolo) verso il catodo, è infatti direttamente proporzionale alla densità di corrente. Indipendentemente dal meccanismo che lo origina, il crossover è fonte di una consistente caduta di potenziale, principalmente a causa della elettro-ossidazione del metanolo per-

meato all'elettrodo catodico a causa della presenza di aria [4]; la reazione avviene infatti ad un potenziale inferiore (circa 200 mV [1]) rispetto alla reazione catodica di riduzione. Inoltre, il fenomeno è da limitare perché, oltre a provocare una riduzione del voltaggio della DMFC (mixed potential [1]) e spreco di combustibile, comporta una penalizzazione dell'efficienza (dato che una parte del combustibile viene ossidato senza ottenere un effetto utile), può provocare l'avvelenamento del catalizzatore catodico e costringe ad impieghi di miscele fortemente diluite.

### 1.2.3 Gestione dell'acqua

La conducibilità protonica della membrana polimerica di una cella a combustibile è proporzionale al suo grado di idratazione; per questa ragione la natura liquida dell'alimentazione in una DMFC ne favorisce in generale il trasporto dei protoni. Il trasporto d'acqua attraverso la membrana è governato da tre meccanismi differenti: dal gradiente di concentrazione, che fornisce un flusso diffusivo, dal gradiente di pressione, a cui è associato un flusso permeativo predominante alle basse densità di corrente, ed infine dal flusso di elettro-osmosi (drag) causato dal trasporto protonico, perché ogni protone trasporta con sé solitamente fino a tre molecole d'acqua [5]. Al catodo l'acqua giunge con l'attraversamento della membrana e per generazione dalla reazione catodica stessa; essa deve essere smaltita per diffusione o per permeazione attraverso il Gas Diffusion Layer (GDL) catodico. Se la velocità di rimozione è limitata o insufficiente, si può assistere all'allagamento dell'elettrodo catodico. Il fenomeno collegato all'eccessiva presenza di acqua è definito "flooding" e danneggia considerevolmente le prestazioni della cella, provocando difficoltà nel trasporto di ossigeno e instabilità di funzionamento. Per fronteggiare questo problema attualmente si fa uso dell'MPL (Micro Porous Layer) [6]. Questo componente migliora le prestazioni della cella nel caso in cui essa tenda ad un consistente allagamento del catodo, quindi ad alte densità di corrente, ma allo stesso tempo ne penalizza le prestazioni per bassi valori.

### 1.2.4 Breve introduzione alla funzione del Gas Diffusion Layer

Il Gas Diffusion Layer, comunemente chiamato GDL, ha l'importante compito della gestione degli scambi di materia all'interno della cella. Esso è uno strato poroso che funge anche da supporto, è situato tra la zona di distribuzione dei reagenti e l'elettrodo ed è presente sia all'anodo che al catodo: maggiori dettagli sul tipo di GDL e sulle specifiche tecniche di questo componente vengono forniti al par. 2.1.3.

Il presente progetto ha l'obiettivo di capire come la configurazione del Gas Diffusion Layer influisce sulle prestazioni delle celle a metanolo diretto e sulle componenti di degradazione che queste subiscono nel corso del tempo. In particolare, assieme al GDL spesso è associato un Micro Porous Layer (MPL): le dimensioni dei pori di questo componente sono molto inferiori rispetto a quelle del GDL e ciò ostacola il passaggio di specie liquide, in particolare dell'acqua. La sua mancanza, specialmente all'anodo, agevola il trasporto di massa e conseguentemente un flusso di H<sub>2</sub>O più marcato: questa peculiare configurazione sarà appunto oggetto di studio nei seguenti capitoli, al fine di meglio comprendere quali meccanismi intervengono nel funzionamento del dispositivo in tale disposizione dei Gas Diffusion Layers.

### 1.3 Vita utile e degradazione

Il potenziale di cella effettivo, che è limitato dai fenomeni appena descritti, non è l'unico aspetto a penalizzare la tecnologia delle celle a metanolo diretto. Esso, già relativamente limitato nel valore assoluto, progressivamente tende a decadere nel tempo. La diretta conseguenza è che la vita utile di questi dispositivi non arriva attualmente a superare qualche migliaio di ore di utilizzo (mantenendo livelli di prestazione accettabili per impieghi industriali), valore non rispondente alle necessità minime per impieghi mobili (5000 h) e tantomeno per la produzione stazionaria ( $> 10000$  h). Il fenomeno della degradazione è reso ulteriormente complesso dalla nota esistenza di un contributo temporaneo, la cui perdita di prestazione associata è quindi recuperabile, e di uno permanente. Nonostante tentativi di definizione e caratterizzazione [7], la distinzione tra le due nature del fenomeno non è attualmente chiara né univoca e ciò ne complica ulteriormente l'approfondimento e lo studio sistematico.

In fig. 1.3 si riporta l'evidenza del fenomeno, dove si riporta l'andamento di due prove continue (senza cioè alcuna interruzione nel funzionamento) della durata di 150 ore circa, intervallate da una sosta diagnostica. Come si nota, la forte degradazione che si verifica nel corso delle prove (identificata dall'angolo  $\beta$ ), è maggiore di quella che effettivamente permane dopo l'interruzione del funzionamento (indicata con l'angolo  $\alpha$ ), mostrando come una quota sia rimovibile. Per questo motivo si anticipa che le celle a combustibile a metanolo diretto non vengono mai operate in continuo, ma con periodiche brevi soste per permettere un recupero periodico della degradazione temporanea.

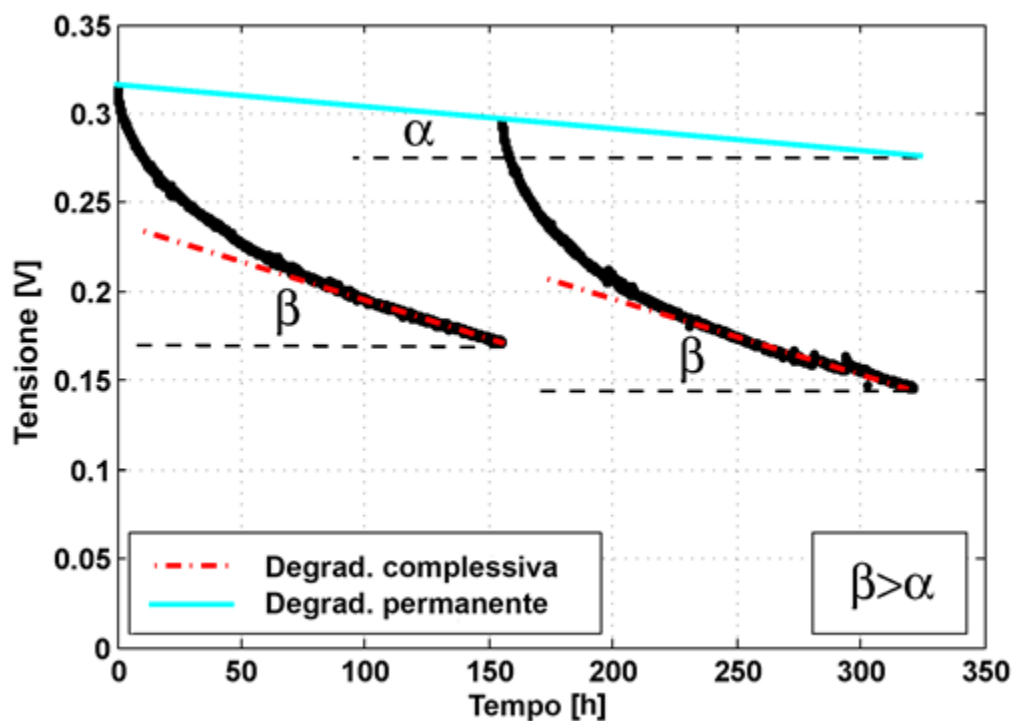


Figura 1.3: Esempio di degradazione temporanea e permanente



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

### 1.3.1 Degradazione temporanea

La degradazione temporanea è la parte di perdita di prestazione DMFC che si rivela essere recuperabile, dipendente dal progressivo accumulo di fenomeni penalizzanti, ma reversibili, che si generano durante il funzionamento. Da una prima analisi della letteratura scientifica in merito, la costituente reversibile della degradazione di cella è attribuita innanzitutto ad accumuli dei prodotti di reazione sugli elettrodi. L'elettrodo anodico è penalizzato dalla formazione del biossido di carbonio [8] e dalla conseguente natura bifase del flusso. Per quel che riguarda il catodo, è ritenuto invece penalizzante il già citato effetto di allagamento dell'elettrodo [9] da parte dell'acqua trasportata durante i meccanismi di operazione a cui va aggiunta una componente prodotta dalla reazione al catodo. Oltre alla progressiva difficoltà degli scambi di massa interni alla cella, un contributo meno intuitivo alla degradazione temporanea è attribuito anche alla parziale ossidazione della superficie dei catalizzatori [10] durante il funzionamento. Il fenomeno ha luogo localmente in presenza di elevati potenziali; è pertanto ritenuto interessare maggiormente il platino catodico durante l'operazione. Qui la produzione di ossidi ed idrossidi di platino (PtO e PtOH) è ritenuta essere dannosa in quanto si struttura a formare uno strato che progressivamente tende a limitare le proprietà catalitiche del metallo, riducendo la quantità di siti attivi disponibili alla reazione di riduzione dell'ossigeno catodico. Un analogo fenomeno parrebbe avvenire in misura minore all'elettrodo anodico [11], dove si assiste alla progressiva formazione di ossidi di rutenio. Altri lavori indagano invece la generazione spontanea di idrogeno presso l'elettrodo anodico [12] nelle zone localmente in funzionamento elettrolitico anziché galvanico, dovuto a condizioni di scarsa disponibilità di ossigeno catodico. La conseguente disponibilità di idrogeno anodico potrebbe avvantaggiare temporaneamente le performance della cella a combustibile, intervenendo alla ripresa del funzionamento dopo una interruzione del funzionamento [13].

Individuati i diversi fenomeni ritenuti responsabili degli scadimenti temporanei della prestazione, ciascuno studio evidenzia come, in generale, una interruzione dell'operazione e/o dell'apporto di ossigeno determini effettivamente un incremento nelle prestazioni delle DMFC. Il recupero avviene, infatti, a fronte di procedure particolari più o meno dedicate, ma basate indicativamente su una interruzione della regolare operazione [14]. Globalmente, la ricerca in merito, ed in particolare l'attenzione per lo sviluppo di procedure che riducano la degradazione temporanea, si mostrano essere concentrati principalmente sul catodo, mentre la parte anodica risulta meno studiata. Come si evince quindi dall'analisi della letteratura scientifica, il fenomeno è l'effetto di un insieme di concause, ma non ancora pienamente e sistematicamente compreso.

### 1.3.2 Degradazione permanente

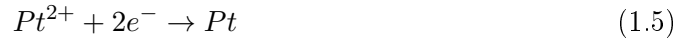
Non tutta la perdita di prestazione che si incontra con il funzionamento risulta però recuperabile; il contributo irreversibile della degradazione è dovuto a fenomeni che alterano da un punto di vista chimico-fisico i componenti delle celle a combustibile,

causandone un scadimento delle proprietà e compromettendone in modo permanente il funzionamento.

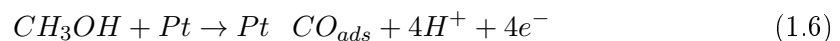
Il cuore della cella, ovvero la MEA (Membrane Electrode Assembly), descritta dettagliatamente nel paragrafo 2.2 e costituita dalla membrana polimerica e dai due elettrodi, è direttamente interessata da fenomeni irreversibili sia nei catalizzatori che nella struttura della membrana stessa. Nel seguito sono elencati i meccanismi di degradazione che, in letteratura, sono ritenuti principalmente responsabili per la degradazione permanente delle DMFC. L'Ostwald ripening è un fenomeno di agglomerazione della componente platino del catalizzatore, secondo il meccanismo di dissoluzione e precipitazione [15]. Esso provoca una significativa riduzione della superficie attiva del catalizzatore (a parità di carico catalitico), specialmente al catodo dove si ha un potenziale più elevato a favorire il meccanismo. Le particelle più piccole di platino, con un maggior numero di molecole superficiali a parità di volume e quindi meno stabili, hanno più possibilità di dissociarsi, secondo la reazione riportata dall'eq. 1.4.



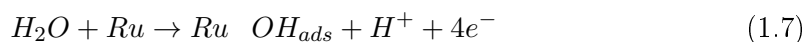
Esse si caricheranno quindi negativamente, portando gli ioni  $Pt^{2+}$  e gli elettroni a migrare, rispettivamente, attraverso lo ionomero ed il supporto carbonioso, fino a ricombinarsi spontaneamente con le particelle di dimensioni superiori e maggiormente stabili. Si tenderà pertanto alla formazione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



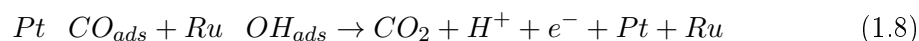
Come riportato da [16] e [17], con l'avanzare del funzionamento della cella le particelle di catalizzatore tenderanno pertanto a dimensioni sempre maggiori, esponendo complessivamente sempre minor superficie attiva. Sorte differente che può subire il platino già dissolto in forma ionica, che ne porta invece alla disattivazione completa, è la precipitazione all'interno del polimero della membrana, a causa della presenza di specie riducenti quali, appunto, metanolo o idrogeno [18]. Qui le particelle di platino tendono a formare uno strato che ne impedisce la catalisi delle reazioni, in quanto non viene garantito il contatto trifase tra carbonio, catalizzatore e ionomero necessario agli scambi di materia fondamentali per il funzionamento della cella. Un fenomeno analogo di riduzione dell'attività del catalizzatore avviene all'anodo. Come precedentemente accennato, infatti, la reazione anodica non avviene direttamente come riportato nell'eq. 1.1 ma ha un comportamento più complesso. È stata ipotizzata da [19] una cinetica in due step dell'elettro-ossidazione del metanolo; il primo passo consiste nell'adsorbimento di quest'ultimo sulla superficie del catalizzatore a liberare protoni, elettroni ed a formare prodotti intermedi a base di carbonio. Questi ultimi tenderanno in parte a legarsi al platino, come avviene nell'eq.1.6, prendendo in considerazione nella fattispecie il monossido di carbonio.



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



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



La fig. 1.4 riassume i passaggi descritti in precedenza.

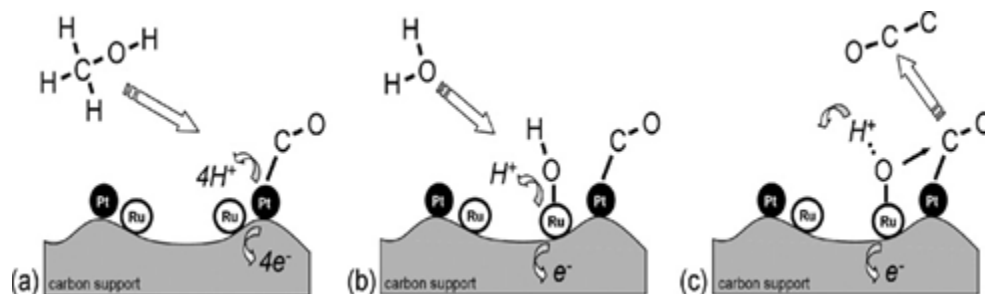


Figura 1.4: Ossidazione del metanolo su Pt-Ru supportato su carbonio

Nonostante la presenza del rutenio, l'avvelenamento del catalizzatore a causa degli intermedi di ossidazione del metanolo non è inibita totalmente e, secondo il modello di Gerteisen [19], porta direttamente ad una sovratensione anodica, con conseguenti aumenti nelle perdite di polarizzazione. La componente rutenio inoltre pare dare luogo a crossover, fenomeno ancora meno noto ed approfondito scientificamente. Il catalizzatore Pt-Ru presente all'anodo è infatti instabile dal punto di vista termodinamico, per cui il rutenio tende a distaccarsi dal supporto carbonioso. Esso potrà quindi migrare attraverso la membrana, con tassi proporzionali alla densità di corrente, fino a depositarsi sul catalizzatore catodico, come dimostrano le misure sperimentali riportate in [20]. Oltre alla diminuzione dell'effetto benefico in sé che il rutenio porta all'anodo, la degradazione sarebbe dovuta anche ad una conseguente penalizzazione del catodo; qui il rutenio ostacola la riduzione dell'ossigeno rallentandone la cinetica catodica. Ad interessare, nell'elettrodo, la struttura carboniosa di supporto anziché il catalizzatore in sé è il fenomeno della carbon corrosion. Esso consiste nella sua corrosione, che provoca direttamente un indebolimento strutturale dell'elettrodo ed una conseguente perdita del carico catalitico. Questo meccanismo è favorito a tensioni molto elevate, superiori a 0.85

V, per cui nelle DMFC ha un effetto meno marcato rispetto alle PEM tradizionali, anche se contribuisce alla diminuzione della vita utile della cella [21], soprattutto nell'elettrodo catodico.

Anche la membrana, componente chiave all'interno della MEA, vede la propria struttura degradare con il tempo. Lo scadimento delle sue proprietà è causato sia da fenomeni di tipo fisico, quali la delaminazione delle interfacce di contatto ed il cambio del grado intrinseco di umidificazione, sia da fenomeni di tipo chimico, come la perdita dei gruppi sulfonici, responsabili del trasporto protonico. È stato infatti dimostrato da [22] che la conduttività protonica della membrana diminuisce nel tempo e, conseguentemente, si ha un incremento delle perdite ohmiche. Come si evince da questa prima panoramica sull'argomento, la materia è estremamente complessa e caratterizzata dalla combinazione di un grande numero di fenomeni appartenenti a diversi settori della letteratura scientifica quali studio dei materiali, catalisi, elettrochimica, studio del trasporto di materia. Da lavori svolti in precedenza e dalla letteratura è noto l'effetto della diversa configurazione dei GDL sulle prestazioni della cella, ma non è ancora ben definito l'effetto che questo ha sulla degradazione: nei seguenti capitoli si cercherà di comprendere e approfondire questo aspetto.

## 1.4 Il progetto europeo Premium Act

Si è precedentemente anticipato come il presente lavoro vada a collocarsi all'interno del progetto europeo denominato PREMIUM-ACT (Predictive Modelling for Innovative unit Management and Accelerated Testing Procedures of PEFC) al quale collaborano, insieme al Politecnico di Milano, CEA - LITEN (Francia, coordinatore del progetto), IRD FUEL CELLS A/S (Danimarca), DLR (Germania), ICI CALDAIE (Italia), JRC IE (Commissione Europea) e SOPRANO (Francia). Nei paragrafi precedenti si è diffusamente discusso circa costi e vita utile delle DMFC in relazione ai limitati potenziali, rappresentanti gli ostacoli principali al loro successo commerciale. Da ciò PREMIUM-ACT si propone di individuare un metodo affidabile, fondato su una combinazione di un approccio sperimentale e modellistico, per prevedere la vita utile di questi sistemi, standardizzarne i componenti e migliorarne le strategie operative. Il fine ultimo è di raggiungere un obiettivo in termini di costo e durata, prescindendo al momento da sviluppi sui materiali costituenti la cella. Per dimostrare l'affidabilità del metodo che si vuole stabilire, PREMIUM-ACT ha scelto di lavorare in parallelo su due differenti tecnologie mature di celle a combustibile per applicazione di potenza stazionaria: DMFC e due sistemi PEMFC-CHP (Combined Heat and Power) alimentati da idrogeno riformato.

Il Politecnico di Milano, all'interno del questo progetto, si occupa principalmente della caratterizzazione della singola DMFC, focalizzando l'attenzione sulle prestazioni e sul trasporto di massa (in particolare la caratterizzazione dello stesso attraverso il GDL), lo sviluppo e la verifica di un modello matematico, ed, infine, lo sviluppo di procedure di previsione della vita utile attraverso test di degradazione accelerata affidabili e rappresentativi. Il presente lavoro mira a confrontare due tipologie di DMFC: "reference" (con componenti standard) e "benchmark" (differente configurazione dei Gas Diffusion Layers) con l'obiettivo di comprendere l'impatto che modifiche nei componenti hanno sui meccanismi di degradazione. Il lavoro svolto ha l'obiettivo principale di capire quali differenze ci siano nelle prestazioni di una cella con Micro Porous Layer assente all'anodo rispetto a una configurazione standard (ovvero MPL presente a entrambi gli elettrodi), attraverso una campagna di caratterizzazione e un test di lunga durata nella quale vengono dettagliatamente analizzate le componenti di degradazione temporanea e permanente, sempre con il principale obiettivo di confrontare i risultati ottenuti con quelli di precedenti lavori.

## 1.5 Obiettivi del lavoro

Collocandosi all'interno del progetto PREMIUM ACT, il presente elaborato si pone come obiettivo la comprensione degli effetti che una diversa tipologia dei Gas Diffusion Layers, componenti chiave nella regolazione del trasporto di massa, ha sulle prestazioni e sulla degradazione di una DMFC. In particolare, l'effetto dell'assenza del MPL anodico è investigato attraverso una campagna di caratterizzazione delle prestazioni e un test di lunga durata nel quale viene dettagliatamente analizzata la componente di degradazione permanente.

Il lavoro è articolato in tre fasi, volte rispettivamente a:

- indagare l'influenza dei parametri operativi su prestazioni e bilanci di massa di una DMFC avente una configurazione dei GDL differente rispetto al caso standard già precedentemente investigato nell'ambito del progetto Premium Act; individuare una condizione di riferimento.
- confrontare le prestazioni con una DMFC avente configurazione standard dei GDL, al fine di indagare l'effetto del MPL anodico.
- investigare la relazione che sussiste tra degradazione e fenomeni di trasporto di materia, tramite una prova di lunga durata in condizioni nominali con lo scopo di quantificare la componente permanente della degradazione, chiarendo l'influenza della configurazione del GDL mediante un confronto con i risultati ottenuti con una DMFC standard, analizzata in precedenti lavori di tesi.

## Capitolo 2

# Metodologia sperimentale

In questo secondo capitolo ci si propone di presentare in maniera esaustiva la metodologia sperimentale impiegata. Per questo motivo si descriveranno nel dettaglio la struttura delle DMFC impiegate nel presente lavoro, le caratteristiche tecniche, le funzioni e le criticità di ciascun componente.

Dopo una prima descrizione degli impianti e delle strutture utilizzate, sarà possibile approfondire la parte pratica del lavoro, descrivendo prassi operative, tipologia e logica dei test che vengono eseguiti. Verranno quindi presentate nei dettagli le tecniche diagnostiche già disponibili all'inizio del lavoro.

Concluso il capitolo, il quadro complessivo degli strumenti disponibili e del modo in cui verranno usati sarà delineato.

## 2.1 Struttura e componenti delle DMFC

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

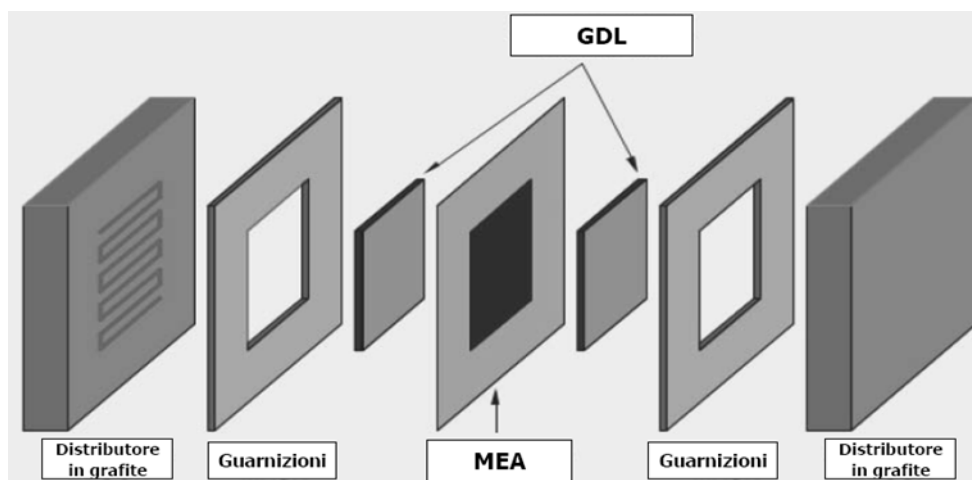


Figura 2.1: Componenti interni di una DMFC

Nel seguito si descrivono la funzione e le specifiche tecniche di ciascuna parte costituente le celle a combustibile impiegate, a partire dalla membrana e procedendo verso l'esterno del dispositivo. Per la sperimentazione svolta nel presente lavoro, si sono impiegate MEA preassemblate dal partner IRD, azienda danese (con sede a Svendborg, Danimarca), ottenute realizzando gli elettrodi catalitici direttamente sulla membrana polimerica. La superficie attiva delle celle impiegate è di  $25 \text{ cm}^2$ .

### 2.1.1 Membrana polimerica elettrolitica

La membrana elettrolitica è posizionata tra l'elettrodo anodico e quello catodico; nell'ambito delle DMFC consiste in uno strato di materiale polimerico, con spessori tipici dell'ordine di poche centinaia di micrometri ( $100 \div 300 \mu\text{m}$ ).

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

- Materiale: Nafion® 115  
Spessore:  $127 \mu\text{m}$



La membrana polimerica svolge funzioni chiave per il corretto funzionamento della cella a combustibile; essa deve infatti garantire un efficiente trasporto dei protoni dall'anodo al catodo, bloccando al contempo quello degli elettroni, isolando elettricamente i due poli. Compito ulteriore della membrana è di fare da barriera fisica al crossover dei reagenti. Il materiale costituente la membrana soddisfa efficacemente i primi due requisiti: la costituente sulfonica della struttura, unitamente alla natura liquida dell'alimentazione anodica delle DMFC che ne garantisce intrinsecamente un buon livello di idratazione, permette una buona permeabilità protonica. La natura isolante del materiale impedisce al contempo il cortocircuito elettrico. Tuttavia, la membrana non risulta essere del tutto impermeabile all'attraversamento da parte delle molecole di metanolo a causa della sua affinità con l'acqua, che si trova pertanto a poter diffondere (dando origine al penalizzante fenomeno del crossover).

### 2.1.2 Elettrodi catalitici

Anche noti come catalyst layers, consistono sostanzialmente in una matrice di carbonio nella quale vengono finemente disperse nanoparticelle di catalizzatore e piccoli filamenti dello stesso polimero costituente la membrana. Il tutto viene disposto a formare una struttura planare con spessori estremamente contenuti, dell'ordine di  $10 \div 50 \mu\text{m}$ , e deposto sulle due facce della membrana, a formarne anodo e catodo. La struttura microscopica degli elettrodi, affinché ne sia garantito il corretto funzionamento, deve essere realizzata al fine da consentire il più possibile un contatto trifase tra le diverse specie componenti, in quanto le funzioni svolte da ciascuna risultano essere complementari per l'operazione complessiva. Le particelle di catalizzatore promuovono lo sviluppo della reazione, generando o richiedendo protoni ed elettroni, a seconda dell'elettrodo considerato. I filamenti di ionomero permettono quindi il trasporto dei protoni all'interno dell'elettrodo fino alla membrana, così come la matrice carboniosa favorisce la conduzione degli elettroni ai relativi GDL e quindi ai collettori di carica. La struttura così composta inoltre, per poter promuovere efficacemente le reazioni elettrochimiche che garantiscono il lavoro utile della cella, deve permettere una permeazione omogenea dei reagenti consentendone un buon accesso ai siti attivi, deve disporre di un'elevata area superficiale del catalizzatore metallico e di una sufficiente resistenza all'avvelenamento chimico. E' di fondamentale importanza inoltre che la struttura e le caratteristiche elencate non degradino con un tasso eccessivamente rapido, in quanto la vita utile della MEA è legata direttamente alle condizioni degli elettrodi catalitici.

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

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

### 2.1.3 Gas Diffusion Layer

I GDL sono gli strati porosi di supporto situati tra ciascun elettrodo ed il relativo distributore dei reagenti. Essi hanno il delicato scopo di regolare gli scambi di materia

all'interno della DMFC, garantendo un flusso costante e uniforme di combustibile e di ossigeno ai siti attivi delle reazioni elettrochimiche. La struttura di ciascun Gas Diffusion Layer è costituita da un composto a base di carbonio, organizzato in uno strato planare della medesima dimensione del catalyst layer e sovrapposto ad esso, con uno spessore dell'ordine di  $100 \div 500 \mu\text{m}$ . La composizione carboniosa ha il duplice scopo di conferire la porosità necessaria per l'ottimale scambio di materia con l'elettrodo ed, al contempo, permettere una efficiente conduzione degli elettroni da e verso i collettori di carica. Il tutto assolvendo, infine, la funzione di supporto meccanico per l'intero apparato, data la maggior rigidità rispetto all'assieme membrana-elettrodi. Oltre al carbonio, anche all'interno del GDL è presente una limitata componente di PTFE dispersa all'interno della matrice. La sua presenza, data la natura idrofobica del materiale, porta infatti un effetto utile ad entrambi i poli di una DMFC. Esso al catodo contrasta la formazione di gocce d'acqua che sarebbero di ostacolo al trasporto di ossigeno, mentre all'anodo consente un'evacuazione più efficace della  $\text{CO}_2$  prodotta. La quantità presente è tuttavia limitata, in quanto una dose eccessiva diminuirebbe eccessivamente la conducibilità elettrica del componente.

Il GDL può presentare il Micro Porous Layer (MPL), ovvero uno strato microporoso con qualità idrofobiche che ostacola ulteriormente il passaggio dell'acqua liquida: le dimensioni dei pori di questo strato sono molto minori di quelli presenti al GDL. La mancanza di questo, specialmente all'anodo, è determinante nel trasporto di massa delle specie chimiche attraverso la cella. Nella cella testata il Micro Porous Layer è presente al catodo ma non all'anodo. Il confronto della presente tipologia di cella sarà invece fatto con il modello standard di cella in cui lo strato di MPL era invece presente da entrambi i lati.

#### **CELLA ANALIZZATA NEL LAVORO (denominata "GDL-MPL" o "G-M")**

- ANODO

Modello Anodo: SGL 24 BA  
Spessore:  $190 \mu\text{m}$   
Dimensioni:  $50 \times 50 \text{ mm}$   
Contenuto PTFE: 5%  
MPL: Assente

- CATODO

Modello Anodo: SGL 25 BC  
Spessore:  $235 \mu\text{m}$   
Dimensioni:  $50 \times 50 \text{ mm}$   
Contenuto PTFE: 5%  
MPL: Presente

#### **CELLA STANDARD (denominata MPL-MPL o M-M)**

- ANODO-CATODO

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

Dimensioni: 50x50 mm  
Contenuto PTFE: 20%  
MPL: Presente

#### 2.1.4 Guarnizioni

Le guarnizioni sono poste a contornare i GDL, poggiandosi sui due lati della MEA, al fine di consentire il serraggio dell'intera struttura fornendo un appoggio ai distributori, evitando perdite o trafileamenti verso l'esterno. L'assemblaggio delle celle a combustibile ha impiegato guarnizioni in fibra di vetro rivestita da PTFE fornite da Fuel Cell Technologies. La fibra di vetro, oltre a contribuire al naturale compito di guarnizione, grazie alla sua ridotta plasticità (garantita in parte dal rivestimento in PTFE), assolve la funzione di mantenere lo spessore desiderato tra le due piastre di grafite, evitando in tal modo una pressatura eccessiva dello strato diffusore e della MEA con il rischio di occludere parzialmente i canali di distribuzione.

Le guarnizioni sono sempre state sagomate manualmente per adattarsi perfettamente alla forma di ciascun GDL. Poiché le G-M presentano uno spessore di membrana minore rispetto a quelle M-M, le guarnizioni dei lati anodo e catodo saranno minori in proporzione: lo spessore delle guarnizioni determina il grado di compressione delle membrane: a spessori di membrana inferiori necessito di guarnizioni più sottili, a parità di grado di compressione.

- CONFIGURAZIONE G-M  
Spessore lato anodo: 177  $\mu\text{m}$   
Spessore lato catodo: 203  $\mu\text{m}$
- CONFIGURAZIONE M-M  
Spessore: 220  $\mu\text{m}$

#### 2.1.5 Distributori e collettori di carica

Lo scambio delle specie reagenti e di quelle prodotte con i GDL, è garantita per mezzo dei distributori: essi consistono fondamentalmente in blocchi di grafite, all'interno dei quali sono incavate le canaline che trasportano i fluidi da e verso gli strati diffusivi della cella. Il materiale è stato selezionato con lo scopo di garantire un'ottima conduttività elettrica, essendo questi a diretto contatto con i collettori di carica, oltre che per garantire la solidità strutturale necessaria a sopportare il serraggio dell'insieme. Delle diverse geometrie esistenti, nell'impianto in esame si sono impiegati distributori a tripla serpentina con sezione quadrata di 0.8 mm per lato. Questa configurazione garantisce tempi di residenza più lunghi dei reagenti e assicura un maggiore fattore di utilizzo del combustibile.

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

### 2.1.6 Piastre

L'assemblaggio dell'assieme viene infine completato per mezzo di due piastre in acciaio inossidabile, serrate tramite 8 bulloni di collegamento mediante chiave dinamometrica. Esse operano la funzione di unire solidamente tutti i componenti della DMFC attorno alla membrana, evitando trafile di aria o perdite, e di sostenere il tutto. Ciascuna piastra viene inoltre impiegata per il controllo della temperatura di operazione della cella, grazie ad una resistenza elettrica posta al proprio interno, gestita tramite una termocoppia ausiliaria al controllore del riscaldamento. I flussi dei reagenti entrano nella canalina di alimentazione dopo essere transitati attraverso le piastre stesse, che sono dotate dei raccordi di ingresso e uscita per le tubazioni. In questo modo, oltre che controllare la temperatura di operazione della DMFC stessa, si effettua un preriscaldamento delle correnti in alimentazione.

## 2.2 Impianti sperimentali

La campagna sperimentale è stata realizzata coerentemente con quanto finora consolidato a livello di struttura impiantistica, da precedenti lavori di tesi. Nessuna importante modifica è stata apportata al layout iniziale ed è sempre rimasta tale per la durata dell'intera sperimentazione. La base concettuale dell'approccio impiegato è stata sempre generalmente basata su una configurazione overall, ovvero di cella in funzionamento galvanico, alla quale ne è stata affiancata una seconda in configurazione anodica, dove solo uno dei due elettrodi fosse realmente operativo. Sono state utilizzate due stazioni, entrambe con la strumentazione necessaria ad operare sia in configurazione galvanica che in anodica. Questa modalità ha permesso di isolare le problematiche di funzionamento relative ad anodo e catodo, per meglio comprendere le cause dei fenomeni intercorsi durante le prove e allo stesso tempo ha facilitato un confronto tra le celle con diversa struttura degli strati di GDL. Si descrive pertanto nel seguito, per i due differenti approcci, la struttura più completa degli impianti sperimentali. Per un elenco ed una descrizione dettagliata degli strumenti di misura e delle relative specifiche tecniche, si rimanda all'Appendice A.

### 2.2.1 Configurazione overall

Lo schema semplificato della configurazione principale è riportato in fig. 2.2 . Come detto, la cella in funzionamento nella configurazione overall, si trova ad operare in modalità completa: è pertanto necessario garantire alla DMFC un'alimentazione anodica di miscela acqua-metanolo e catodica di aria, provvedendone a smaltire la conseguente produzione di energia elettrica mediante un carico. La miscela di acqua e metanolo è prelevata da un apposito serbatoio e inviata all'anodo tramite una pompa peristaltica, opportunamente tarata, di cui si può controllare la portata attraverso la regolazione della velocità di rotazione. All'uscita dalla DMFC il refluo anodico è inviato ad un contenitore di raccolta.

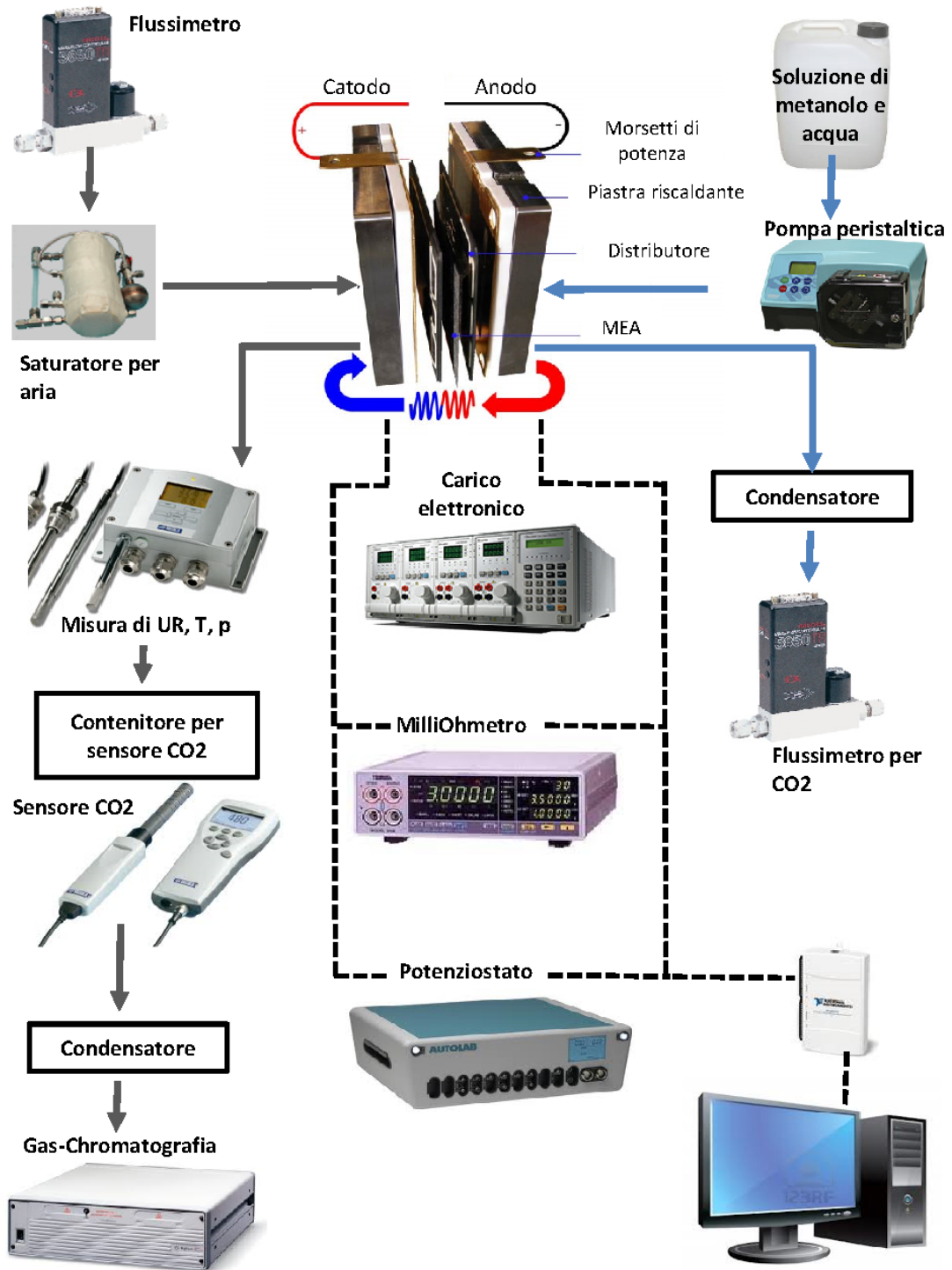


Figura 2.2: Configurazione overall. Linee continue: flussi, linee tratteggiate: segnali

L'aria necessaria per alimentare l'elettrodo catodico è fornita da un compressore dipartimentale alla pressione di 10 bar, espansa attraverso un riduttore di pressione interno al laboratorio fino a 5 bar e successivamente regolata attraverso un controllore di flusso. All'ingresso del catodo sono posizionati un trasduttore di pressione, per rilevare la pressione del flusso in ingresso, ed un saturatore a temperatura regolabile per umidificare l'aria. All'uscita del catodo il refluò è inviato ad una struttura in cui sono alloggiati un sensore di umidità, per rilevare l'umidità relativa, un sensore di temperatura e uno di pressione. Tali misure permettono di quantificare la portata di acqua presente nel refluò catodico. Successivamente, tale refluò viene inviato in un contenitore di rilevamento, opportunamente sigillato, in cui è inserito un sensore di anidride carbonica, la cui misura permette di risalire indirettamente al tasso di crossover (derivando dall'ossidazione del metanolo giunto al catodo). La temperatura operativa della cella a combustibile è mantenuta grazie ad un sistema di riscaldamento elettrico, comandato tramite un regolatore (PID), costituito da due termocoppie, poste rispettivamente sul lato anodico e catodico, e due cartucce riscaldanti collegate alla rete elettrica mediante un relè. La corrente della cella a combustibile viene regolata da un carico elettronico, che misura la tensione e dissipa la potenza prodotta dalla cella. Un'ulteriore misura della tensione di cella si ottiene collegando i due elettrodi direttamente alla scheda di acquisizione; tale misura ha un'incertezza sensibilmente inferiore rispetto a quella acquisita dal carico elettronico. L'impianto è munito anche di un milliohmetro direttamente collegato alla cella, che permette di misurare la tensione ai capi degli elettrodi, e la resistenza ohmica della membrana per avere un'indicazione sullo stato della MEA.

### 2.2.2 Configurazione anodica

La configurazione anodica, riportata in fig. 2.3, è impiantisticamente più semplice, essendo di interesse il rilevamento di un numero minore di grandezze. La degradazione anodica, in letteratura, è un aspetto approfondito in modo limitato e poco sistematico: all'interno del MRT è stato oggetto di accurata analisi e studio. L'approccio impiegato si basa dunque sul vantaggio che si avrebbe nel separare efficacemente i contributi tra i due poli della cella a combustibile, in modo da poter indagare dettagliatamente la localizzazione e le cause dei diversi fenomeni. E' possibile eliminare gli effetti dovuti al catodo nel funzionamento di una DMFC, inibendone la reazione ed operando quindi senza l'apporto di ossigeno. Per poterne controllare il potenziale e rimuoverne il liquido permeato, il catodo viene alimentato con una corrente di idrogeno [23]: esso opererà quale elettrodo di riferimento (DHE o Dynamic Hydrogen Electrode), il cui potenziale è circa costante e trascurabile rispetto a quello anodico [24]. Le variazioni di tensione misurate in queste condizioni sono attribuibili ai sovrapotenziali dovuti alla reazione anodica ed alla membrana. La differenza impiantistica che questa configurazione comporta è la necessità di fornire potenza elettrica alla cella, operante di fatto in regime elettrolitico: la stazione richiede quindi l'impiego di un power supply, che, per poter misurare in risposta il sovrapotenziale anodico richiesto dalla reazione, imponga alla cella una corrente nota e costante. Il polo anodico della cella, essendo funzionante, viene ancora alimentato da una miscela acqua-combustibile di concentrazione nota, mentre, come detto, il lato catodico è posto in condizioni di riferimento tramite l'alimentazione di una corrente di idrogeno.

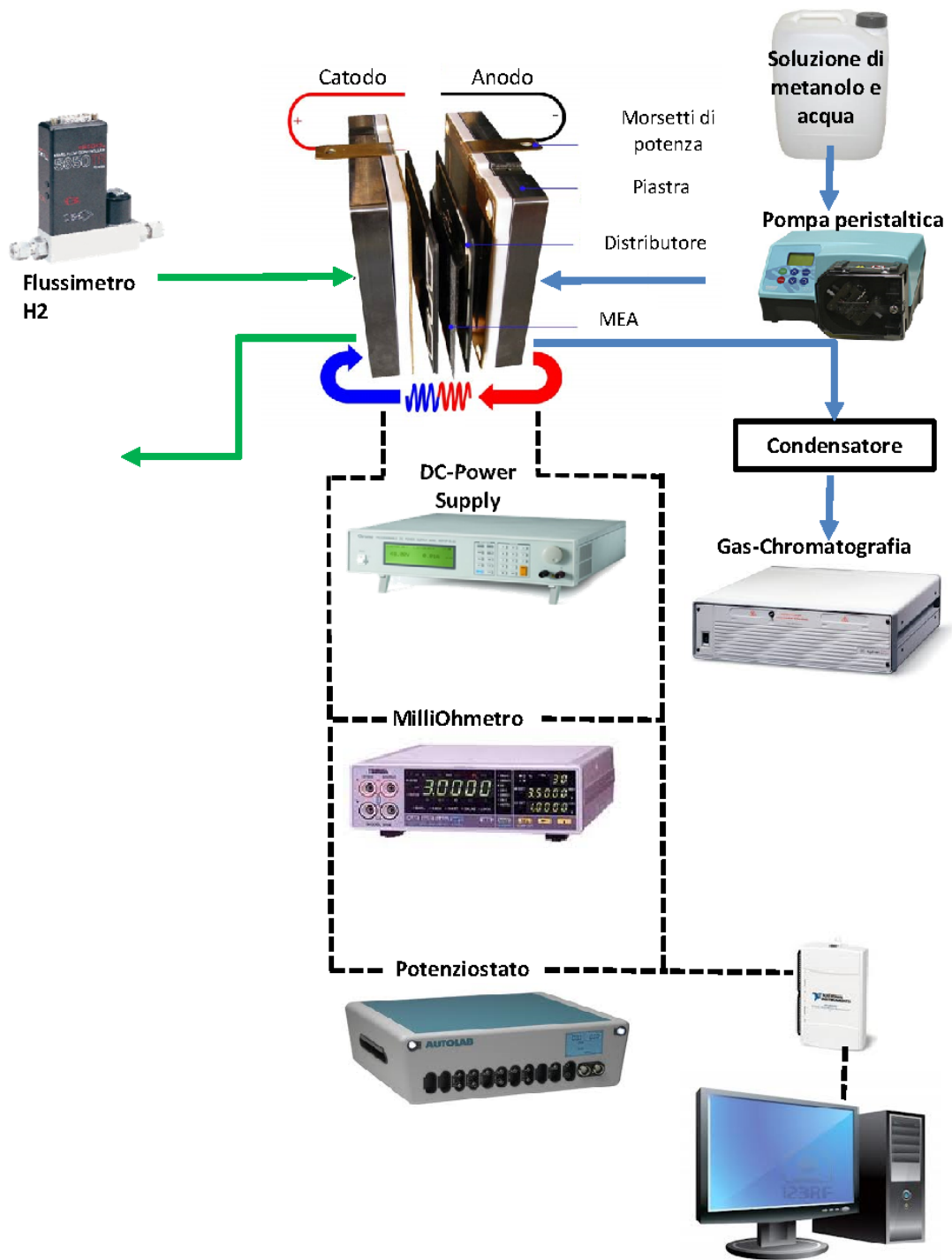


Figura 2.3: Configurazione anodica. Linee continue: flussi, linee tratteggiate: segnali

L'idrogeno catodico è prodotto da un elettrolizzatore a circa 7 bar di pressione, viene quindi gestito tramite un regolatore di flusso prima di essere alimentato alla canalina catodica. Non essendo, in questa configurazione, indicative le condizioni di operazione del lato catodico della pila, non è necessaria l'installazione dei diversi sensori di pressione, umidità e concentrazione di anidride carbonica sulla condotta del relativo refluo. Per la misura della resistenza ohmica della membrana e avere così una indicazione sullo stato delle sue condizioni e della sua idratazione è installato un milliohmometro a cavallo dei due elettrodi.

## 2.3 Acquisizione e interpretazione dei dati

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

### 2.3.1 Procedure di conduzione delle DMFC

Come anticipato, le MEA delle celle a combustibile, che vengono assemblate profilando le guarnizioni manualmente ed inserendole nelle apposite strutture, sono fornite dal partner danese IRD - Fuel Cell Technology. Il produttore ha individuato e suggerisce delle tecniche di conduzione ottimali rispettivamente per la prima attivazione delle celle, per la loro conduzione e per i diversi spegnimenti che necessariamente subiranno. Le procedure suggerite sono state modificate opportunamente, migliorandone l'efficacia. Al fine di consentire una piena comprensione di quanto nel seguito verrà descritto, si presentano le procedure di condizionamento e strategie operative effettuate durante le operazioni.

#### • CONDIZIONAMENTO

La procedura è fondamentale per la corretta inizializzazione di una nuova MEA, e ne condiziona le performance che mostrerà nel corso della sua vita utile. Perché essa possa funzionare adeguatamente, infatti, ne è richiesta una adeguata preparazione. Tipicamente questa consiste in una procedura costituita dall'imposizione di diversi gradini di densità di corrente che portino gradualmente alle condizioni nominali, evitando improvvisi stress alla struttura ed alle costituenti chimiche dei materiali. Principalmente si mira a garantire una graduale umidificazione della membrana fino a renderla ottimale, migliorando inoltre lo scambio termico interno della cella, portando ad una riduzione nelle resistenze interne e di contatto ed a un miglioramento nell'attività dei catalizzatori [25]. La procedura sviluppata nel laboratorio, suggerita da IRD e opportunamente modificata, si sviluppa in 3 giorni, dopo l'assemblaggio della MEA nella struttura. La cella, durante il raggiungimento della temperatura operativa di 75°C, subisce un iniziale idratazione della membrana, della durata di un'ora circa: viene mandata una portata molto ridotta di acqua bidistillata all'anodo, collegato in serie col catodo; in questa fase, come ovvio, non viene erogata potenza. In seguito viene mandata una certa portata di miscela all'anodo e aria al catodo, applicando una densità di corrente di 0.25 A/cm<sup>2</sup>



per testare il corretto funzionamento della cella; dopodichè viene applicata la procedura di full refresh (la cui descrizione è riportata in seguito), di catodo chiuso e di cella in circuito aperto, con un'alimentazione anodica di metanolo molto bassa (circa 3 rpm), per circa 16 h. Nel primo giorno operativo della procedura la cella viene innanzitutto alimentata con una portata di miscela all'anodo pari alle condizioni stechiometriche, con catodo sigillato e potenza erogata nulla, per somministrare una sufficiente quantità di reagenti alla membrana; questa fase dura circa un'ora. Successivamente viene fornita aria al catodo e vengono gradualmente applicati 9 valori crescenti di densità di corrente, con stechiometrie di metanolo ed aria regolate in proporzione, partendo da 0.01 A/cm<sup>2</sup> fino al valore nominale di operazione (0.25 A/cm<sup>2</sup>). Tra due gradini di densità di corrente consecutivi, si effettua un refresh (procedura atta a limitare la degradazione temporanea che verrà descritta di seguito). Ciascun valore di corrente viene mantenuto per la durata di 10 minuti, tempo indicato come sufficiente per raggiungere uno stato stazionario del funzionamento. L'intera procedura di condizionamento viene eseguita con la cella portata già alla temperatura nominale di operazione (75 °C). Al termine di ciascun giorno, la cella viene posta in condizioni di full refresh notturno, al fine di recuperare sufficientemente la componente temporanea della degradazione. Nel secondo e nel terzo giorno, dopo il full refresh, si applicano di nuovo gli stessi 9 gradini di corrente ma, al termine di questa fase, al contrario del primo giorno, la cella opera in condizioni di riferimento, ovvero estraendo una densità corrente di 0.25 A/cm<sup>2</sup>, intervallato da un ciclo di refresh di 1 min ogni 20 min di funzionamento. Conclusa questa fase, della durata di circa 6 h, la cella viene di nuovo operata un full refresh notturno.

#### • REFRESH

La procedura di refresh è il fondamentale strumento di recupero della degradazione temporanea, ed è al contempo la principale e più potente variabile al fine di studiarne la natura. Tale procedura viene impiegata durante l'operazione delle celle ad intervalli regolari, al fine di consentirne un immediato e periodico recupero di una parte della degradazione (ma l'utilizzo ne è anche richiesto, come per esempio appena descritto, durante i cicli di condizionamento). La procedura indicata dal fornitore delle celle ha una durata di 60 secondi, durante i quali si cessa l'estrazione di corrente, aprendo il circuito elettrico, senza però interrompere l'alimentazione anodica. Il flusso di aria al catodo viene invece lasciata inalterata per i primi 30 secondi, interrompendola nei successivi 30; conseguentemente la cella si porta ad elevati potenziali nella prima metà del ciclo, caratteristici delle condizioni di circuito aperto (nel seguito anche OCV, Open Circuit Voltage). Con l'interruzione dell'aria (tratto NO AIR) si priva invece della disponibilità di ossigeno la reazione catodica, che, fermandosi, inibisce il funzionamento della cella e ne porta il potenziale a valori prossimi allo zero. Alla riattivazione del funzionamento della cella, la tensione operativa si mostra effettivamente più elevata, evidenziando come un contributo temporaneo della degradazione sia stato recuperato. Per consentire una miglior comprensione, un ciclo di refresh standard è riportato in fig. 2.4. La procedura descritta è stata indicata come operativamente efficace dal produttore delle MEA, nonostante i meccanismi sui quali si trovi ad agire non siano stati motivati adeguatamente.

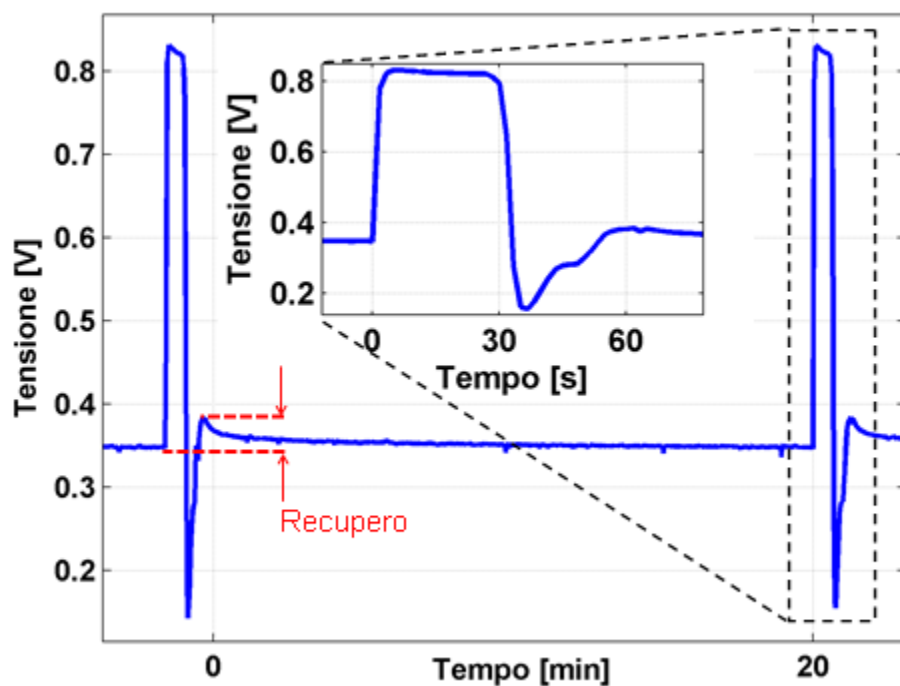


Figura 2.4: Esempio di ciclo di refresh IRD

#### • FULL REFRESH

La procedura di full refresh è stata introdotta in precedenti lavori di tesi [26] con l'obiettivo di rimuovere la componente di degradazione temporanea in momenti di non operatività della cella: difatti, al contrario del refresh di 60 s descritto precedentemente, il full refresh presenta le seguenti peculiarità:

- ha una durata maggiore (circa 16 ore);
- presenta un recupero molto efficace delle prestazioni;
- possiede il grande vantaggio di poter essere effettuato quando la cella è ferma (es. successivamente a una polarizzazione, a cavallo tra l'interruzione notturna di una prova di lunga durata e la successiva diagnostica).

Esso è svolto nel seguente modo: la cella rimane alla temperatura operativa e il circuito elettrico viene aperto, l'anodo viene alimentato con una portata di miscela ridotta (circa 3 rpm) mentre il catodo viene tappato. Questo flusso molto basso di miscela permette di idratare abbondantemente il GDL anodico e di "saturarlo" di metanolo, ovvero di reagente, ripulendolo di tutti i composti residui delle reazioni che caratterizzano la cella nel suo funzionamento (es.  $\text{CO}_2$ ) e che non ne consentono il corretto funzionamento. Al catodo si ha invece l'importante effetto di rimozione degli ossidi di platino formati durante le operazioni della DMFC.

Elenchiamo di seguito le situazioni che hanno visto necessario un impiego del full refresh:

- intervallo tra una polarizzazione (overall e/o anodica) e l'altra, al fine di riportare la cella in una situazione di equilibrio e in condizioni pari a quelle standard (campagna di caratterizzazione);
- momenti di non operatività della cella successivi a step della diagnostica oppure al termine del funzionamento della cella in test di lunga durata, durante la notte che porta alla diagnostica del giorno seguente;
- più in generale, nei momenti che richiedono una minimizzazione della componente temporanea di degradazione, al fine di poter interpretare correttamente i risultati ottenuti in prove successive.

In figura 2.5 è riportato un esempio su come il full refresh applicato a cavallo di due tratti di una prova di lunga durata sia benefico dal punto di vista della degradazione temporanea.

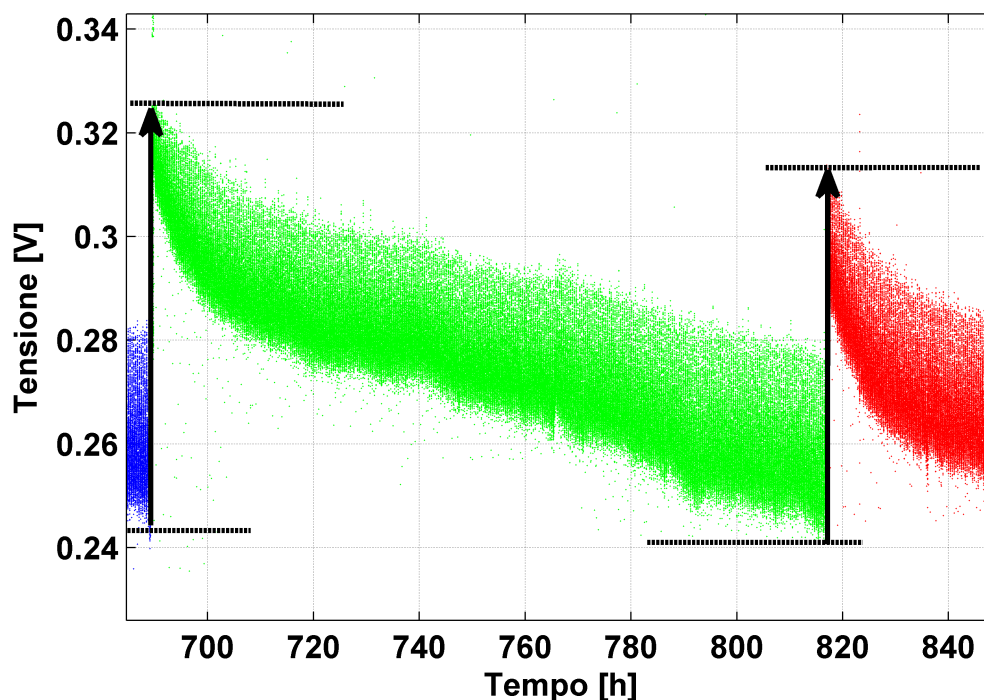


Figura 2.5: Esempio di full refresh tra due tratti di una prova di lunga durata

### 2.3.2 Prove di degradazione

Numerosi sono i parametri che possono essere variati ed influenzano il comportamento delle celle a combustibile, quali temperatura, stechiometrie di alimentazione, concentrazione del combustibile. Tra le attività precedentemente svolte all'interno del laboratorio,

figura un approfondito lavoro di caratterizzazione dell'influenza di queste variabili sulla risposta, in termini principalmente di prestazioni, delle DMFC. Al fine di caratterizzare la degradazione delle prestazioni ed effettuare uno studio mirato dei meccanismi che la determinano, l'indagine si è necessariamente basata su una lunga sequenza di prove di degradazione. Queste consistono sostanzialmente nell'operare in continuo i dispositivi per un tempo ritenuto sufficientemente lungo da permettere l'osservazione e la caratterizzazione del comportamento. La prova di riferimento overall, o in configurazione galvanica, caratterizzata dalle modalità di refresh standard precedentemente descritte, eseguiti ogni 20 minuti di operazione, è dettagliatamente diagnosticata (a mezzo delle tecniche descritte in seguito ai paragrafi 2.4 e 2.5), per poter correlare così lo scadimento delle prestazioni globali rilevato agli aspetti del funzionamento responsabili. La diagnostica è perciò effettuata ad intervalli regolari: durante il funzionamento per le tecniche meno invasive che lo consentono, ed a inizio e fine del test di degradazione per quelle che richiedono necessariamente l'interruzione dell'operazione per il corretto svolgimento. Normalmente la prova si è svolta imponendo, tramite la strumentazione elettrica, un valore di densità di corrente costante misurando il corrispondente valore di tensione. La rappresentazione del valore di tensione in funzione delle ore di operazione della cella, fornisce direttamente una panoramica sulla degradazione che la cella ha subito. Oltre alla densità di corrente numerosi sono i gradi di libertà che è possibile variare, fornendo grandi possibilità di circoscrizione dei fenomeni da indagare: questi possono essere portate dei fluidi di lavoro e loro natura, concentrazione del combustibile, temperature ed umificazione dei gas, tecniche operative di refresh. La prova di lunga durata, eseguita in condizioni quanto più coerenti con il test di lunga durata realizzato in un precedente lavoro di tesi [26], è stata preceduta da un'accurata e rigorosa analisi delle prestazioni della cella tramite una campagna di caratterizzazione, in cui sono state eseguite curve di polarizzazione in modalità galvanica e anodica. Questa particolare ottica di indagine dinamica ha portato, come anticipato, ad un utilizzo di strumenti e tecniche di diagnostica consolidate nel corso di precedenti lavori [26].

### 2.3.3 Acquisizione dei dati

Come accennato, durante lo svolgersi delle prove di degradazione, numerosi sono i parametri di funzionamento che vengono misurati e memorizzati, al fine di essere rielaborati per lo studio sistematico dei fenomeni. Tutte le grandezze di interesse misurate dagli strumenti (per l'elenco e la descrizione dettagliata dei quali si rimanda in Appendice A), in ciascuna stazione sono acquisiti da due schede collegate tramite interfaccia USB ad un elaboratore. La prima scheda di acquisizione a 8 canali (NI-USB 9162 e NI-USB 9211) è dedicata alle termocoppie; una seconda scheda a 16 bit da 32 canali (NI-USB 6218 e NI-USB 6210) riceve invece le informazioni e i segnali acquisiti da tutti gli altri strumenti dell'impianto. Per avere una ridondanza di sicurezza nelle misure elettriche, il carico elettronico o l'alimentatore ed il milliohmetro sono connessi al calcolatore anche tramite GPIB (General Purpose Interface Bus). È stata inoltre sviluppata, precedentemente a questo lavoro, e potenziata, un'interfaccia in ambiente LabView®<sup>®</sup>, posta a registrare tutte le informazioni (con frequenza di acquisizione di 0.5 Hz) ed a visualizzarne l'andamento nel tempo. La stessa interfaccia svolge ruolo di controllore delle variabili, permettendo la regolazione della temperatura operativa delle DMFC, delle portate dei

flussimetri e della pompa, nonché della corrente o della tensione da imporre. Tramite la descritta interfaccia si rilevano perciò in tempo reale un gran numero di informazioni, che per l'intera durata di ciascuna prova vengono acquisiti 24 ore su 24, generando files di registro complessivo con frequenza oraria e andamenti temporali delle diverse grandezze. Vengono acquisite, oltre alle grandezze elettriche principali, altre misure fondamentali per la caratterizzazione dello stato della cella, quali: resistenza protonica della cella (che fornisce informazioni sul grado di idratazione della membrana), pressione anodica e catodica assoluta e differenziale (al fine di individuare eventuali cambiamenti nella fluidodinamica di reagenti e prodotti), temperatura delle piastre (per monitorare che il valore imposto sia correttamente mantenuto), temperatura e pressione del reffluo catodico (atte a valutare il contenuto di acqua dei prodotti catodici) e sua concentrazione di  $\text{CO}_2$  (per valutare indirettamente l'intensità del crossover di metanolo). La grande mole di parametri che in ogni prova viene acquisita, unitamente alle diagnostiche periodiche, una volta rielaborati, ha fornito numerosi elementi per lo studio completo dei fenomeni coinvolti nella degradazione temporanea e permanente.

### 2.3.4 Analisi dei risultati dei test di degradazione

Nel paragrafo 2.3.2 si è discusso sullo scopo e sulla metodologia delle prove di degradazione. Uno dei risultati ottenibili e di notevole interesse al fine dell'analisi della degradazione, è fornito dalla rappresentazione del valore di tensione in funzione delle ore operative della cella, ma, come già detto, mostra solo una panoramica delle sue prestazioni. Per quantificare la degradazione permanente calcoleremo la perdita di potenziale totale come differenza dei valori di tensione a  $0.25 \text{ A/cm}^2$  acquisiti durante le polarizzazioni, a cavallo di due giorni di diagnostica, rapportato al numero di ore di funzionamento del tratto di prova. Dalla fine della procedura di diagnostica al nuovo inizio della prova viene eseguito un full refresh che, come visto prima, permette un recupero netto delle prestazioni, consentendo di eliminare la componente temporanea della degradazione e di evidenziare quindi il solo effetto della perdita permanente. Il parametro di interesse della regressione lineare, è rappresentato dal coefficiente angolare della retta di regressione, che fornisce il tasso di degradazione medio espresso in  $\mu\text{V/h}$ ; questo numero è rappresentativo della degradazione complessiva che risulta dalla conduzione della cella per un certo numero di ore. Confrontando il valore ottenuto tra i diversi test effettuati, si può valutare facilmente quale modalità operativa limiti efficacemente la degradazione temporanea e quale invece sia particolarmente penalizzante.

## 2.4 Misure di diagnostica disponibili

Per la valutazione qualitativa e quantitativa dei fenomeni riguardanti la degradazione delle DMFC, è stato impiegato un corposo numero di tecniche di diagnostica. Esse verranno quindi presentate singolarmente, mostrando come ciascuna permetta di approfondire un determinato aspetto riguardante la degradazione, consentendone un approfondimento sistematico. In questo paragrafo si presentano le misure diagnostiche ereditate, completamente o parzialmente consolidate, da lavori passati svolti nel laboratorio MRT Fuel Cell, che sono state impiegate e sistematizzate per gli obiettivi del presente lavoro.

### 2.4.1 Curva di polarizzazione

La curva di polarizzazione rappresenta l'andamento della tensione agli elettrodi della cella a combustibile in funzione della densità di corrente applicata, e rappresenta la tecnica elettrochimica tipicamente più utilizzata per caratterizzarne la prestazione. Il suo andamento dipende dalle diverse perdite di sovrapotenziale (discusse al paragrafo 1.3.1), da esso è pertanto possibile risalire al contributo delle principali classi di fenomeni al degrado delle prestazioni globali. Nella zona a basse densità di corrente, il potenziale scende a causa delle cinetiche di trasporto di carica, rappresentanti le perdite di attivazione. Nelle DMFC la reazione cineticamente determinante è quella anodica di ossidazione del metanolo; con il calare dell'attività dei catalizzatori, è richiesto un potenziale progressivamente maggiore che porta a perdite più importanti. La zona della curva a densità di corrente intermedie è dominata invece dalle resistenze interne. Queste sono sia elettriche, dovute che alla non ideale conduttività elettrica dei componenti e dei reciproci contatti, che protoniche, il cui contributo maggiormente penalizzante è mostrato dalla membrana polimerica [22]. Il tratto finale della curva, corrispondente alle elevate densità di corrente, è invece dominato dalla cinetica dei fenomeni di trasporto di massa, in quanto il trasferimento dei reagenti e prodotti tra la zona di bulk e la superficie dell'elettrodo, per elevate velocità di reazione, può diventare limitante. E' una zona piuttosto critica nelle DMFC, in particolare all'anodo a causa della natura bifase del flusso [21]. Per meglio osservare gli effetti alle prestazioni della DMFC dovuti al solo anodo, è possibile misurarne la curva di polarizzazione anodica, nell'apposita configurazione nella quale il catodo è posto in condizioni di riferimento in idrogeno. Quella che si ottiene è l'andamento dell'overpotential anodico in funzione della densità di corrente fornita alla DMFC, crescente con essa. La curva permette di valutare l'efficacia dell'elettrodo anodico nell'ossidazione del combustibile ed eventuali problematiche di trasporto di materia all'interno del GDL anodico. L'esecuzione delle curve di polarizzazione richiede necessariamente l'interruzione della prova in corso; pertanto esse sono eseguite al termine dei test di degradazione e della vita utile della cella a combustibile. Le curve di polarizzazione vengono acquisite imponendo il valore di densità di corrente e misurando la tensione corrispondente, in 9 arbitrari punti per ciascuna curva (0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4 A/cm<sup>2</sup>), in modo da ottenere andamenti immediatamente comparabili. Ciascuno step viene mantenuto per circa 10 minuti, al fine di raggiungere condizioni effettivamente stazionarie per ogni punto. Dal confronto delle curve di polarizzazione si può subito individuare la perdita di prestazione causata da una determinata prova di degradazione, il cui valore di interesse viene rilevato come perdita di tensione (od aumento del sovrapotenziale, nel caso di polarizzazione anodica) nel punto di lavoro nominale di 0.25 A/cm<sup>2</sup>; i valori misurati per l'estrapolazione di ogni singolo punto sono elaborati eliminando il transitorio iniziale e gli outliers.

### 2.4.2 Spettroscopia di impedenza

La spettroscopia di impedenza o EIS (acronimo per Electrochemical Impedance Spectroscopy) è una tecnica diagnostica che indaga, mediante la misura dell'impedenza, la proprietà dei sistemi elettrochimici di accumulare e dissipare energia, attraverso un'ampia gamma di frequenze [27]. L'impedenza è una grandezza definita come la misura della

resistenza tempo variante, offerta da un mezzo al passaggio di corrente. Uno dei grandi vantaggi della EIS è la possibilità di effettuare la misura durante il funzionamento della cella senza dover interrompere la prova. La tecnica consiste nell'introdurre una perturbazione sinusoidale mediante un potenziostato/galvanostato (descritto in Appendice A) al segnale di corrente applicato alla cella a combustibile ed acquisire la risposta del sistema, risultante dalla sollecitazione. Ciò che si ottiene è un comportamento sinusoidale della tensione in risposta a quello della corrente. Nel caso in cui l'ampiezza del segnale sia piccola (non oltre il 10% del suo valore assoluto), è possibile considerare il legame tra la corrente e la tensione quasi lineare, semplificando l'analisi. Quindi il valore dell'impedenza al variare della frequenza si ottiene semplicemente dal rapporto tra i segnali di tensione e corrente sinusoidale. La procedura adottata nel laboratorio MRT per eseguire una EIS, consta di un range di frequenze che va da 10 kHz fino a 50 mHz, suddiviso in 50 step in scala logaritmica. A ciascuna frequenza sono associati due valori corrispondenti alla parte reale e quella immaginari dell'impedenza che su un diagramma detto di Nyquist, sono rappresentati rispettivamente in ascissa e in ordinata. Un'analisi dettagliata dello spettro di impedenza risulta molto utile, perché ogni parte del diagramma di Nyquist ha un significato fisico ben preciso. Il suo cambiamento al variare delle condizioni operative fornisce importanti indicazioni su quali fenomeni siano avvenuti all'interno della cella a combustibile. Per meglio illustrare le diverse zone della EIS, caratteristiche delle DMFC, si faccia riferimento alla fig. 2.6 (dove è rappresentata uno spettro overall a  $0.1 \text{ A/cm}^2$ ).

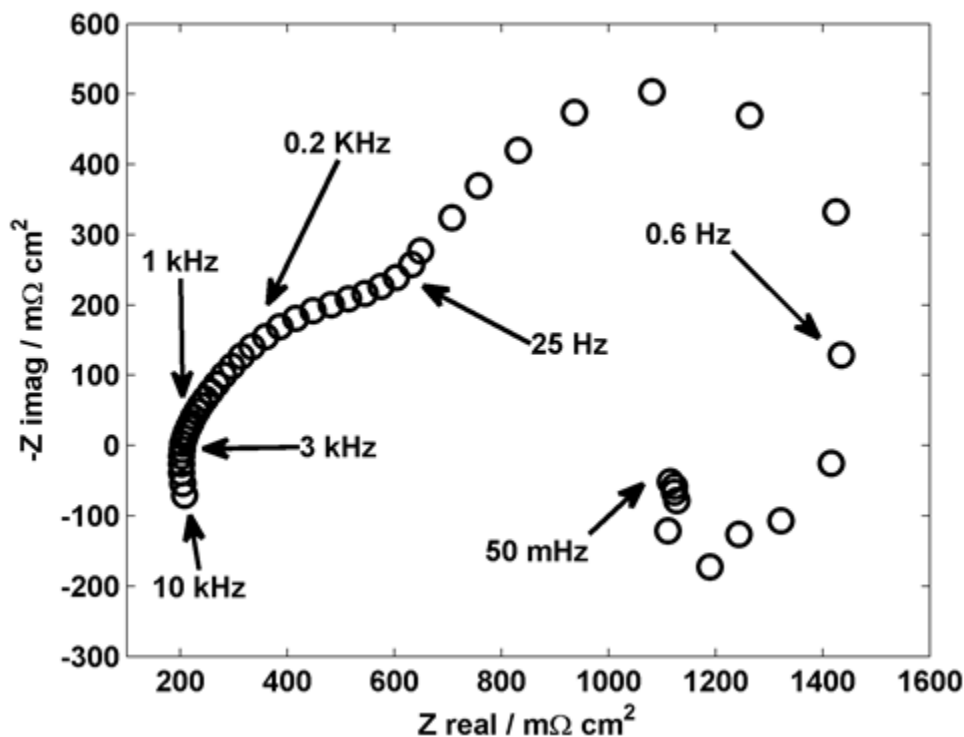


Figura 2.6: Spettro di impedenza in configurazione overall a  $0.1 \text{ A/cm}^2$

Nell'intervallo ad altissime frequenze, compreso tra 10 kHz e circa 1KHz, si ha l'intersezione della parte iniziale dello spettro con l'asse reale; questo valore rappresenta la resistenza ohmica della membrana. Il secondo range di interesse, tra 3 kHz e 0.2 kHz circa, riguarda il cosiddetto tratto lineare; è denominato linear branch e mostra invece il livello di resistenza protonica degli elettrodi. Il semicerchio formato dallo spettro a frequenze medio-alte, comprese tra 10 Hz e 0.6 Hz, rappresenta l'impedenza di charge transfer ed è correlato alle cinetiche chimiche di reazione e alla superficie attiva del catalizzatore. Da ultimo le basse frequenze, da 0.6 Hz a 0.05 Hz, mostrano gli effetti del trasporto di massa nel GDL [30] e nelle porosità degli elettrodi. Questa parte del diagramma di Nyquist corrisponde al loop induttivo, associato all'impedenza anodica (descritto nel seguito), e può arrivare a intersecare l'asse reale. La presenza di problemi di mass transport possono causare fenomeni di disturbo nello spettro di impedenza e la formazione di un ulteriore semicerchio [28]. Infine, il valore a cui lo spettro interseca la seconda volta l'asse reale, teoricamente raggiungibile alla frequenza di 0 Hz, è rappresentativo della resistenza totale della DMFC e corrisponde alla pendenza della curva di polarizzazione nell'intorno del punto in cui si sta effettuando la EIS nell'ipotesi di linearità tra i valori di tensione e corrente. Discorso analogo può essere fatto per gli spettri nella configurazione anodica, eseguiti con lo scopo di riuscire a distinguere il suo contributo nei diversi fenomeni da quello del catodo. La conformazione dello spettro anodico è differente da quello della cella completa, mostrando il semicerchio rappresentativo del solo anodo.

L'interpretazione della EIS anodica non è ancora pienamente consolidata in letteratura [31], data l'elevata complessità delle reazioni catalitiche e il trasporto di massa bifase nell'elettrodo e nel GDL anodico. Nonostante ciò è possibile dare una interpretazione qualitativa dello spettro individuando i fenomeni che vanno a manifestarsi, in analogia a quanto già visto. Ad alte frequenze si individua ancora il linear branch, rappresentativo delle perdite nel trasporto dei protoni nell'elettrodo. Alle frequenze intermedie risaltano gli effetti all'interfaccia tra anodo e membrana legati al charge transfer che tendono ad evidenziarsi durante perturbazioni nella tensione. Infine a basse frequenze si assiste ad un comportamento fortemente induttivo, dovuto probabilmente all'avvelenamento del catalizzatore ad opera degli intermedi di reazione adsorbiti [32] ed a fenomeni di mass transport.

### 2.4.3 Voltammetria ciclica

Di fondamentale importanza, nello studio della degradazione delle prestazioni delle celle a combustibile, sono le condizioni del catalizzatore contenuto nei due elettrodi. La voltammetria ciclica (o CV, Cyclic Voltammetry) è una tecnica di misura elettrochimica che permette di acquisire importanti informazioni riguardo la cinetica e la termodinamica di molti sistemi elettrochimici [29]. Nell'applicazione alle celle a combustibile, si ritiene che essa sia in grado di valutare la variazione della superficie attiva del catalizzatore nel corso di una prova di degradazione. Diversamente da quanto visto per la EIS, la CV non può essere eseguita in operando. È necessario interrompere il normale funzionamento, per apportare modifiche alla configurazione della cella, quali la sostituzione dei reagenti. L'elettrodo avente funzione di riferimento, è alimentato da idrogeno secco con una portata di 3.5 Nml/min; l'altro, di interesse per l'analisi e con il ruolo di working



electrode, è alimentato da un flusso di gas inerte, tipicamente azoto, con una portata di 0.6 Nl/min. È opportuno saturare l'azoto con acqua mantenuta ad 80 °C per evitare di deidratare eccessivamente la membrana con il flusso di gas secco. Il potenziale tra working electrode ed elettrodo di riferimento subisce una variazione ciclica tra 0.04 V e 0.6 V, con una velocità di scansione di 25 mV/s. Il sistema fornisce in risposta una densità di corrente, il cui andamento in funzione della tensione applicata mostra un picco a bassi valori di tensione. Un esempio è dato dalla fig. 2.7, in cui è messa in evidenza la zona di interesse. La superficie attiva dell'elettrodo (o ECSA, ElectroChemical Surface Area) è stimata a partire dalla relazione che lega il numero di siti attivi e la carica necessaria a rimuovere un monolayer di idrogeno adsorbito su di essi. La carica viene ottenuta integrando l'area sottesa al picco nella regione di adsorbimento dell'idrogeno [29].

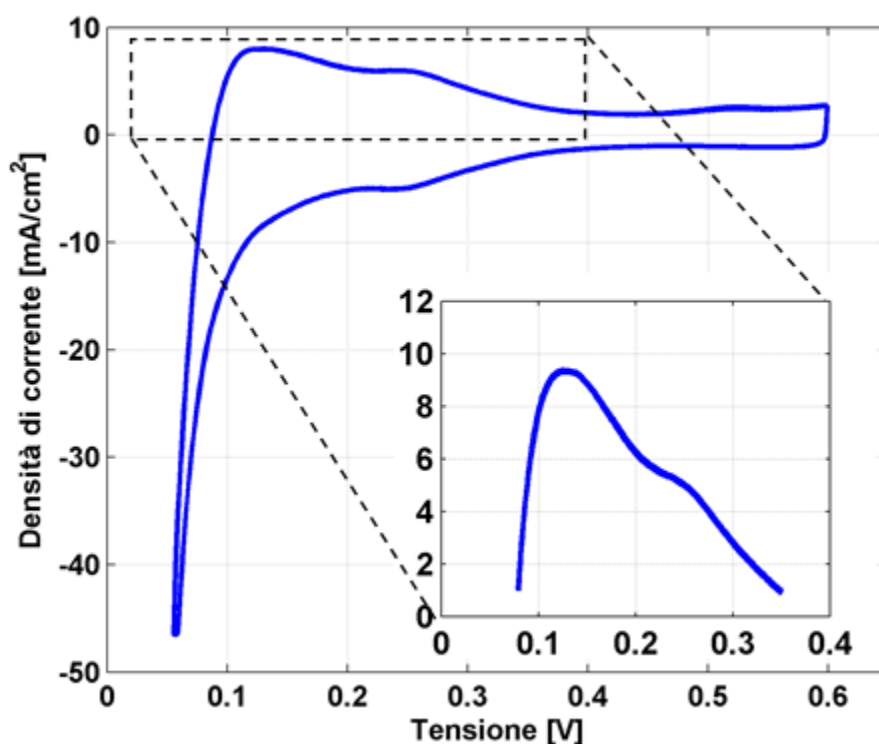


Figura 2.7: Esempio di CV catodica

Il valore dell'area sottesa al picco viene ricondotta alla superficie attiva del catalizzatore, basandosi sul valore di carica dell'adsorbimento di  $H_2$  su Pt, nota per essere pari a  $210 C/cm^2$ .

$$S_{attiva} = \frac{Area}{Catalizzatore} \quad (2.1)$$

Nell'equazione,  $S_{attiva}$  è espressa in m di superficie attiva su grammo di catalizzatore, mentre  $Area$  in  $m^2$  di superficie attiva specifica al  $cm^2$  di superficie della cella. Infine, il parametro *Catalizzatore*, rappresenta il carico catalitico sugli elettrodi in  $[g/cm^2]$ . Nei prossimi capitoli come carico catalitico del catodo si assumerà il valore effettivo di  $1.2 mg/cm^2$ . La tecnica della voltammetria ciclica è efficacemente impiegata per la stima della superficie attiva resa disponibile dal platino, e perciò consolidata in campo PEM e ben trasportata nell'ambito del solo catodo delle DMFC, con cui condivide la natura del catalizzatore impiegato. Essa si anticipa risultare poco attendibile all'anodo poiché il catalizzatore, come già detto, è una lega Pt-Ru. Dato che la CV da informazioni sul adsorbimento dell'idrogeno sui siti attivi del platino, non si è in grado di ricavare informazioni significative sul rutenio, o comunque, sul comportamento della lega nel suo insieme.

#### 2.4.4 Linear sweep voltammetry

La voltammetria lineare, o LSV, è una tecnica diagnostica consolidata nel campo delle PEM tradizionali, che è stata nel corso di attività sperimentali passate e adattata all'impiego con le celle a metanolo diretto. La misura consiste nell'imposizione di una tensione rapidamente crescente, in funzione della quale viene rilevato e rappresentato il corrispondente valore di densità di corrente. Essa è stata impiegata nella tradizionale modalità ad idrogeno; il catodo viene sempre alimentato con una corrente di gas inerte, nella fattispecie una portata di  $0.6 Nl/min$  di azoto saturato ad  $80^\circ C$  (per prevenire problemi di deidratazione della membrana, che ha una forte influenza sulla misura). Lo scopo della misura è approfondire gli effetti che riflettono lo stato di salute della membrana, quali crossover dei reagenti e presenza di eventuali cortocircuiti, oltre che diagnosticarne l'integrità fisica. Per quello che riguarda la LSV in idrogeno, la misura viene effettuata con una scansione del potenziale da  $0.085$  a  $0.55 V$ , sempre con velocità di  $1 mV/s$ . L'anodo della cella viene alimentato in questo caso con una corrente di  $35 Nml/min$  di idrogeno, operando in condizioni di elettrodo di riferimento, mentre il catodo è posto in operazione. Tramite un potenziostato si impone quindi la rampa di tensione: l'idrogeno che effettua crossover da anodo a catodo attraversando la membrana, viene così ossidato in protoni, limitato dalle condizioni di mass transport, ovvero dell'intensità del crossover stesso. Il diagramma mostrerà quindi un andamento crescente del grafico tensione-corrente fino ad un valore limitante rappresentativo direttamente del fenomeno. Una traslazione progressiva verso l'alto del tetto del valore massimo della corrente, rappresenterà quindi un progressivo aumento di fenomeni di crossover e di conseguenza un alterazione dello stato fisico della membrana, quale un possibile assottigliamento. Anche l'inclinazione del tetto limite della corrente ottenibile con la LSV in idrogeno è indicativo: un suo aumento è segno della presenza o dello sviluppo di eventuali cortocircuiti interni. La pendenza della curva (I/V) corrisponde infatti all'inverso della resistenza elettrica della membrana, ed un suo aumento sarebbe quindi indice di cortocircuiti attraverso la stessa. La misura si pone quindi come un possibile versatile strumento per la caratterizzazione di eventuali scadimenti nello stato della membrana polimerica. Richiedendo il cambio di flussi di alimentazione ed il collegamento di apposita strumentazione, è eseguita pertanto nelle fasi di diagnostica ed è impossibile la sua effettuazione in operando.

## Capitolo 3

# Effetto dei GDL sulle prestazioni

Nel seguente capitolo viene illustrata la campagna di caratterizzazione delle prestazioni di una DMFC in configurazione G-M che, come detto precedentemente, è contraddistinta dall'assenza dello strato micro poroso all'anodo rispetto a una configurazione di riferimento.

I test sono stati svolti sia in funzionamento galvanico che elettrolitico, per evidenziare le peculiarità delle prestazioni, del trasporto di massa e delle EIS della DMFC.

In una prima parte verranno commentati i risultati delle prove eseguite su una cella G-M osservando come, al variare dei diversi parametri operativi, cambino le prestazioni della cella. In una seconda fase, scelta la condizione di riferimento, sarà invece presentato un confronto tra le prestazioni della cella G-M e di una M-M.



### 3.1 Prestazioni e trasporto di massa di una G-M in configurazione galvanica

In questa sezione viene analizzata una cella G-M in configurazione galvanica. Per comprendere come variano le prestazioni della cella cambiando alcune parametri operativi di funzionamento vengono adoperate analisi delle prestazioni, dei fenomeni di trasporto e delle spettroscopie di impedenza, chiamate anche EIS.

Con l'assenza del MPL anodico ci si aspetta una serie di conseguenze ai lati anodico e catodico, tra cui un forte impatto sui fenomeni del trasporto di massa delle diverse specie chimiche.

In una cella a combustibile, attraverso il corretto flusso di acqua e metanolo, si cerca di garantire un ottimo grado di idratazione della membrana contemporaneamente ad un parziale fenomeno di allagamento ("flooding") dell'elettrodo catodico. La presenza del Micro Porous Layer si traduce in un grado di idrofobicità dell'elettrodo catodico maggiore: questo comporta un minore rischio di "flooding" dell'elettrodo e di conseguenza prestazioni della cella più elevate [36].

Un altro parametro a cui verrà prestata particolare attenzione, ancora riguardante i fenomeni di mass transport in celle a combustibile considerate è appunto il crossover di metanolo, ovvero il passaggio di metanolo e acqua da anodo a catodo senza che questo produca un effetto utile.

Inoltre, grazie alle misure di spettroscopia di impedenza della cella verrà evidenziato l'effetto dell'assenza del MPL anodico sulla resistenza della membrana.

#### 3.1.1 Parametri operativi

La cella G-M ha subito un condizionamento iniziale di inizio vita come precedentemente riportato nel capitolo 2. La campagna di caratterizzazione in configurazione overall è stata eseguita variando i seguenti parametri:

- temperatura operativa (65°C e 75°C);
- concentrazione di metanolo in acqua (miscela a molarità 1M e 2M);
- stechiometria anodica ( $\lambda_A=3$  e  $\lambda_A=6$ );
- stechiometria catodica ( $\lambda_C=3$  e  $\lambda_C=6$ )

In seguito è descritto brevemente come queste variabili operative abbiano conseguenze sull'operatività della cella. La temperatura operativa influenza sia la cinetica di reazione sia i coefficienti di trasporto di massa; la concentrazione di metanolo in miscela ha effetto sulle prestazioni in termini di tensione e comporta un crossover di metanolo maggiore, poichè l'ossigeno disponibile a un effetto utile al catodo si riduce; infine, la variazione di stechiometria e portata di reagenti comporta una modifica nei fenomeni di trasporto di massa. Grazie a una combinazione di questi parametri è stato possibile ottenere misurazioni interessanti delle prestazioni della cella. Ci si concentrerà solo su alcuni risultati particolarmente interessanti, in configurazioni maggiormente efficaci o evidenziando talune peculiarità: non saranno quindi sempre rappresentati tutti i risultati della campagna di caratterizzazione.

### 3.1.2 Prestazioni di una G-M

In fig. 3.1 si possono osservare le curve di polarizzazione overall al variare dei parametri operativi. In particolare all'aumentare della concentrazione di metanolo in miscela da 1M a 2M, la tensione a pari densità di corrente diminuisce in maniera considerevole: questo aspetto è facilmente giustificabile notando un aumento del crossover di metanolo da anodo a catodo, visibile in fig. 3.2, dove è rappresentato l'andamento misurato per le differenti condizioni operative testate. Il confronto invece a pari molarità e temperatura ma flusso di reagenti all'anodo dimezzato mostra un lieve aumento di tensione a densità di corrente molto basse, mentre all'aumentare di quest'ultima la tensione da subito inizia a calare, fino a subire una evidente diminuzione alle alte correnti: questo aspetto appare meno evidente se si considerano il crossover di metanolo e il flusso d'acqua al catodo.

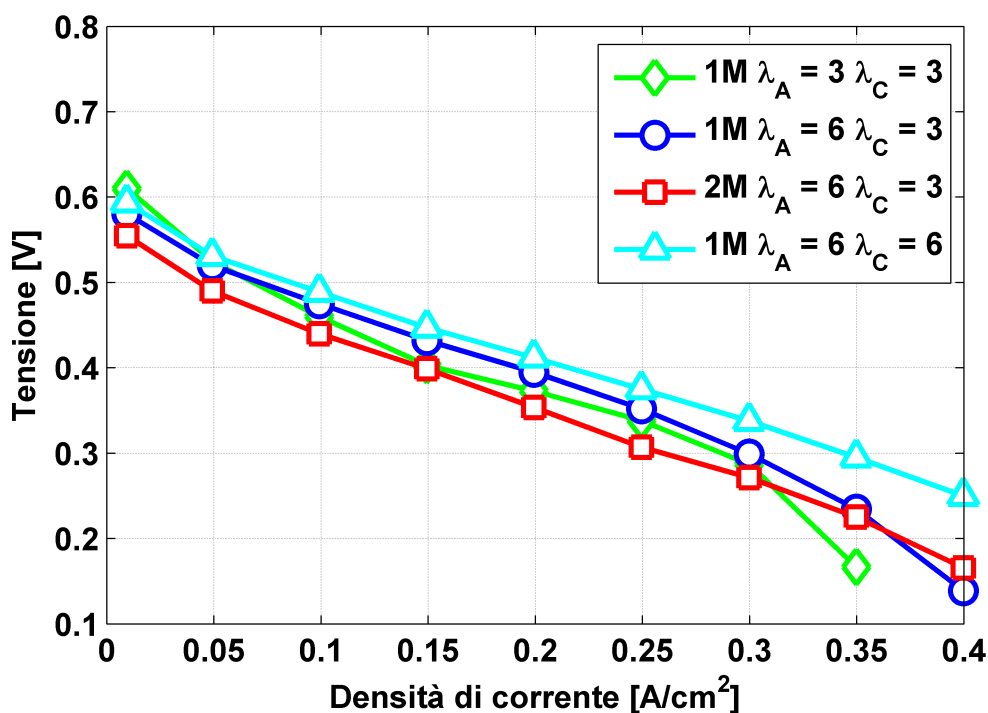


Figura 3.1: Curve di polarizzazione della G-M a 75°C,  $\lambda_A$  variabile,  $\lambda_C$  variabile.

I motivi dunque vanno cercati in una variazione dei fenomeni di trasporto di massa: infatti la minor quantità di reagenti all'anodo, a parità di stechiometria al catodo, comporta una minore disponibilità di metanolo per la reazione, che diventa via via più importante al crescere della densità di corrente.

Considerando invece l'aumento di portata al catodo, a parità di stechiometria anodica e di concentrazione della miscela 1M, si può vedere che le prestazioni sono sempre superiori in termini di tensione: aumentando infatti la quantità di aria la conversione di metanolo sale a valori notevolmente più alti.

### 3.1.3 Fenomeni di trasporto di massa di una G-M

Per una più accurata analisi della cella è necessario analizzare il trasporto delle specie chimiche dall'anodo al catodo, dovuto principalmente alla diffusione. Questo infatti è fortemente influenzato dalla presenza o meno di alcuni elementi della MEA che facilitano o limitano i flussi attraverso la membrana e incidono notevolmente sulle concentrazioni dei reagenti agli elettrodi. Per prima cosa indagheremo sulla variazione di crossover di metanolo nelle diverse configurazioni, successivamente ci soffermeremo sul trasporto di acqua e sul conseguente flusso di acqua al catodo. Per una chiara comprensione sul calcolo di questi flussi si rimanda all'Appendice A, dove viene illustrato il metodo teorico per quantificare i due effetti attraverso dei bilanci di massa e gli strumenti necessari ad acquisire i contributi in gioco.

L'effetto di una concentrazione maggiore di metanolo si traduce in un crossover di metanolo decisamente più elevato, vedi fig. 3.2: essendo un fenomeno diffusivo, questo flusso è principalmente governato dalla differenza di concentrazione tra anodo e catodo e quindi, a concentrazioni anodiche maggiori si assiste a crossover più alto. A parità di concentrazione di metanolo in miscela invece si nota un calo drastico di crossover al diminuire della temperatura: questo è dovuto principalmente alla diffusività del metanolo attraverso la membrana, che risulta essere inversamente proporzionale alla temperatura.

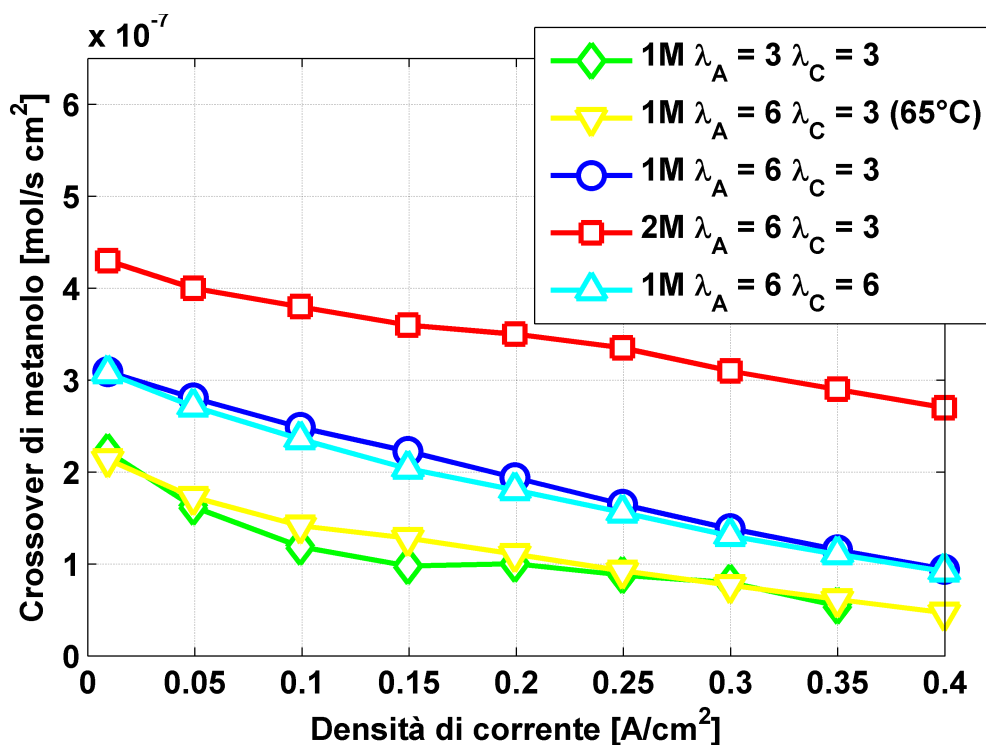


Figura 3.2: Andamento del crossover di metanolo al variare di: concentrazione dei reagenti, temperatura operativa e stechiometrie anodica e catodica

Aumentando la portata di reagente al catodo, rispetto al caso di riferimento, non

si nota un grande cambiamento nel valore di crossover: questo infatti non influisce sul trasporto di  $\text{CH}_3\text{OH}$ , che dipende dalle proprietà della membrana e non dalla concentrazione di  $\text{O}_2$  al catodo; per quanto riguarda invece il caso a portata di miscela dimezzata, il crossover di metanolo cala drasticamente sia per una minore quantità del flusso all'anodo sia per un adeguato grado di conversione del metanolo da parte dell'aria al catodo, che di fatto limita il passaggio del metanolo attraverso la membrana.

Globalmente l'andamento del crossover è lievemente decrescente all'aumentare della densità di corrente, a causa della maggiore quantità di metanolo richiesta per sostenere le reazioni e tradotta in un effetto utile in termini di tensione ai morsetti.

In fig. 3.3 è rappresentato il flusso d'acqua presente al catodo. Si può subito vedere che, a parità di molarità della miscela (sia 1M che 2M) e portata anodica, a portata di aria crescente al catodo il flusso d'acqua aumenta in maniera rilevante; inoltre, complessivamente assume valori minori se passiamo da una concentrazione 1M a una 2M. L'aumento di portata d'aria infatti contribuisce a una rimozione più efficace dell'acqua al catodo: la concentrazione all'elettrodo catodico diminuisce (e aumenta il gradiente tra anodo e catodo).

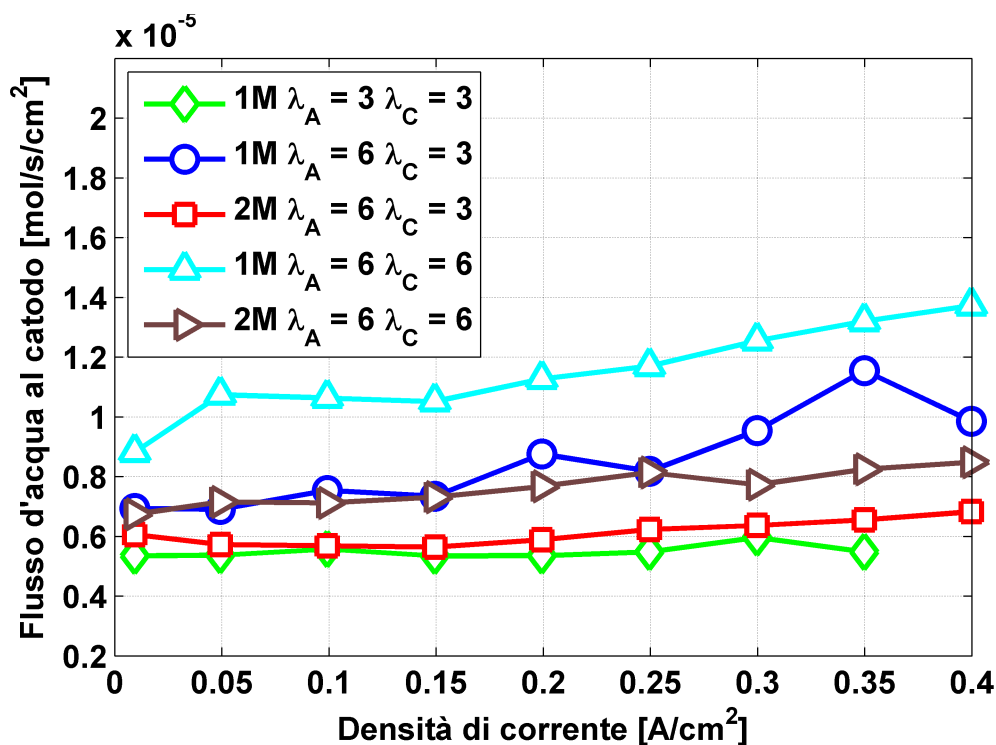


Figura 3.3: Andamento del flusso d'acqua catodico al variare di: concentrazione dei reagenti, temperatura operativa e stechiometrie anodica e catodica

### 3.1.4 Spettroscopia di impedenza di una G-M

Per una comprensione maggiore dei fenomeni che caratterizzano il funzionamento della cella, lo studio degli spettri di impedenza (comunemente detti EIS) risulta



particolarmente efficace [32]. Gli spettri sono stati eseguiti a 2.5 A e a 6.25 A.

Osservando lo spettro a 2.5 A, come si può notare dalla fig. 3.4, ad altissime frequenze l'andamento delle curve è molto differente da caso a caso: la curva del caso di riferimento (1M,  $\lambda_A=6$  e  $\lambda_C=3$ ) presenta un'intersezione a valori molto bassi, a indicare una resistenza ohmica della membrana relativamente bassa; questa aumenta leggermente se si considerano i casi 1M a stechiometria anodica dimezzata e quello a 2M. Il "linear branch", ovvero il tratto rettilineo alle alte frequenze, rappresentativo della resistenza al passaggio di protoni sugli elettrodi, risulta molto lungo per il caso di riferimento, ad indicare un problema di deidratazione del catodo. A basse frequenze l'effetto della concentrazione di metanolo fa sì che il "loop" induttivo sia molto più ampio, a indicare prestazioni al catodo sensibilmente peggiori (dovute a un crossover di metanolo maggiore). A parità di molarità invece, la diminuzione della sola portata anodica comporta un tratto iniziale meno rettilineo e un andamento simile al caso base alle basse frequenze, con la comparsa di un secondo cerchio. L'ultima intersezione con l'asse reale indica la pendenza della curva di polarizzazione alla corrente a cui si è eseguito lo spettro, ovvero la resistenza totale della cella: dal grafico risulta una pendenza minore per il caso di riferimento mentre aumenta nei casi a 2M e a 1M a portata anodica dimezzata, confermato dall'inclinazione delle curve di polarizzazione.

Lo spettro eseguito a 6.25 A, in fig. 3.5, mostra ancora un notevole tratto lineare iniziale per la "reference" e di nuovo un cerchio più espanso per la 2M.

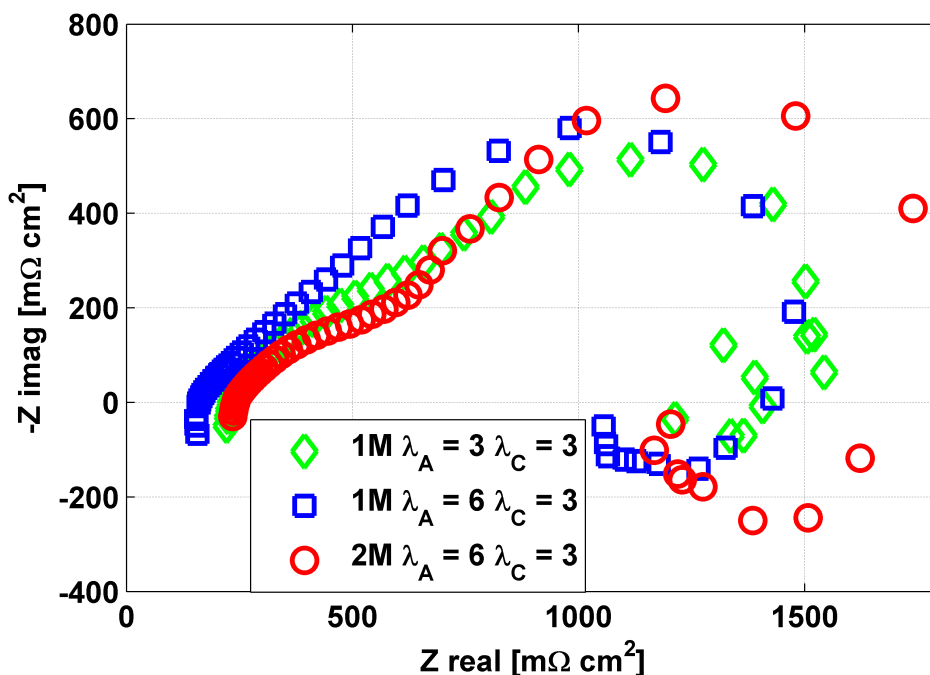


Figura 3.4: Spettri di impedenza al variare della molarità e della stechiometria anodica, a 2.5 A

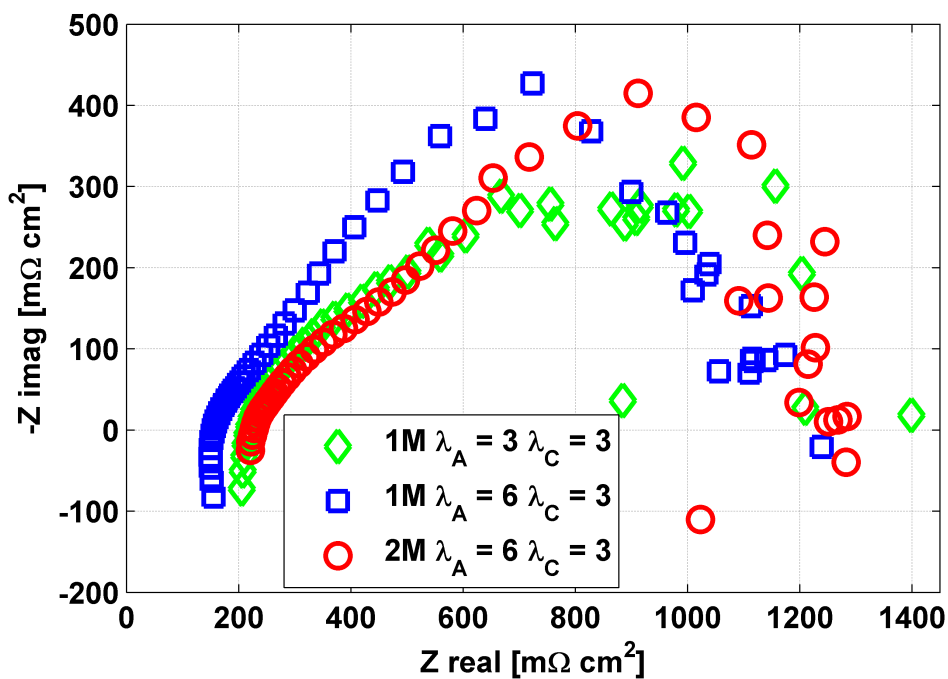


Figura 3.5: Spettri di impedenza al variare della molarità e della stechiometria anodica, a 6.25 A

Ciò che cambia notevolmente è l'andamento dello spettro per il caso 1M e stechiometria anodica pari a metà di quella del caso base: si può notare un notevole disturbo alle basse frequenze, a conferma dei problemi di “mass transport” discussi in precedenza.

### 3.2 Analisi delle prestazioni di una G-M in configurazione anodica

In questa sezione verranno analizzati diversi parametri della cella funzionante al solo anodo, in modo da poter comprendere le conseguenze della mancanza del MPL anodico, isolando i fenomeni che avvengono quando la cella è in configurazione galvanica. Verranno prese in considerazione le curve di polarizzazione anodica e gli spettri di impedenza.

## 3.2.1 Prestazioni anodiche di una G-M

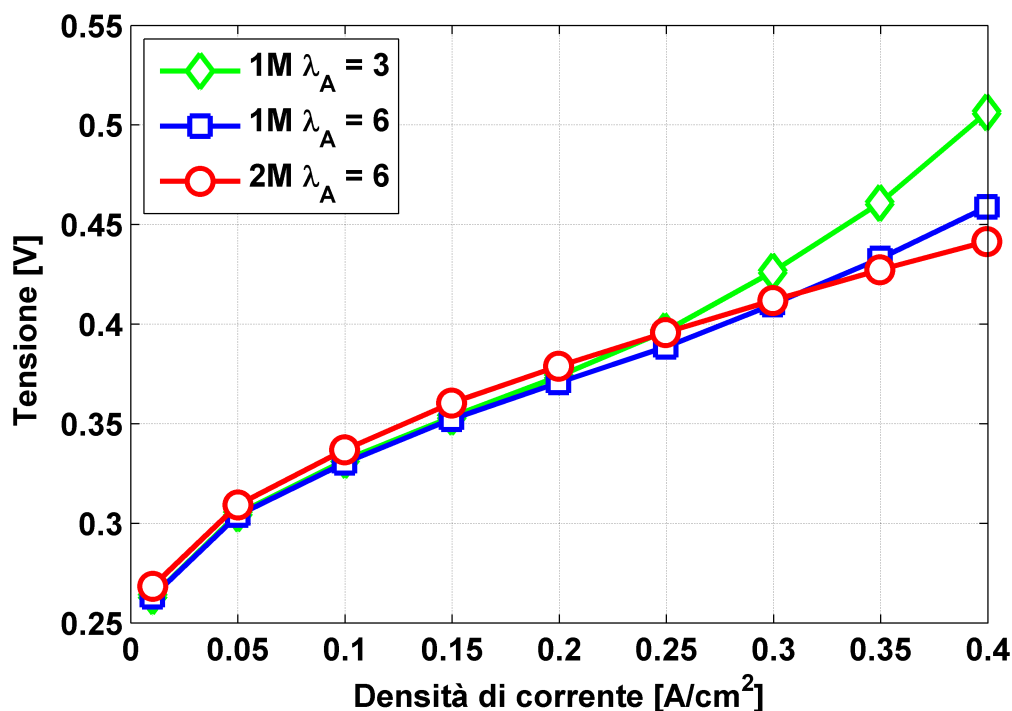


Figura 3.6: Curve di polarizzazione anodica a 75°C, al variare della molarità e della stechiometria anodica

In fig. 3.6 vengono confrontati i diversi andamenti al variare delle portate e delle concentrazioni di reagenti all'anodo. Le curve non mostrano sostanziali differenze nei valori di tensione alle basse densità di corrente, con un lieve sovrapotenziale nel caso 2M. All'aumentare della corrente però si osserva una crescita del sovrapotenziale nel caso 1M a stechiometria anodica dimezzata, arrivando a 0.5 V nell'ultimo valore di densità di corrente. Ciò conferma quanto visto precedentemente nelle curve di polarizzazione overall, in cui ad alti livelli di corrente le prestazioni della cella calavano rispetto alla prova di riferimento; inoltre la coerenza tra gli andamenti dimostra che il fattore limitante delle prestazioni della G-M è appunto l'assenza del MPL anodico, sia per l'insufficienza di metanolo necessario alle alte correnti (dovuto a una portata bassa di reagenti) sia per un difficile trasporto di massa all'anodo, dovuto alla presenza del solo GDL anodico.

All'aumentare della concentrazione di metanolo invece il potenziale anodico pare limitato, nuovamente a conferma che quanto visto nelle polarizzazioni overall è dovuto principalmente all'assetto del lato anodico, dotato di solo GDL. Soprattutto ad alte correnti, laddove è richiesta una grande quantità di metanolo per la conversione, il caso 2M mostra un valore di tensione all'anodo minore che nel caso base, a riconferma di quanto visto nelle precedenti curve di polarizzazione overall.

### 3.2.2 Spettroscopia d'impedenza anodica di una G-M

Analizziamo ora l'andamento delle EIS eseguite in configurazione anodica e al variare di alcune condizioni operative. Specialmente per quanto riguarda i fenomeni di trasporto di massa, queste curve forniscono indicazioni più o meno precise dei meccanismi che intercorrono in assenza dello strato microporoso anodico.

Gli spettri realizzati alla corrente di 2.5 A in fig. 3.7 non mostrano evidenti differenze tra le diverse condizioni operative. Essi non sono quindi utili alla comprensione di ciò che succede all'anodo al variare delle condizioni di funzionamento del dispositivo. Effettivamente, come si può notare dalle curve di polarizzazione anodica, l'andamento per ciascun caso analizzato è molto simile, sia in termini di tensione sia come pendenza delle curve: quest'ultima in particolare è la resistenza totale della cella ed è identificabile dall'ultima intersezione degli spettri di impedenza con l'asse reale. Questo valore è praticamente lo stesso in ciascun caso analizzato.

Molto più interessante è l'analisi degli spettri eseguiti a 6.25 A, dove i fenomeni di trasporto si fanno più marcati: si può notare come in configurazione 1M e portata dimezzata all'anodo si abbia un primo tratto che trasla verso l'alto e un loop induttivo molto più contenuto, con una resistenza globale finale molto elevata. Lo spettro della configurazione 2M risulta invece sempre molto aperto nel suo cerchio, andando però a intersecare l'asse reale nello stesso punto della reference: al lato anodico ci sono quindi dei vantaggi a lavorare ad alte molarità, sebbene l'effetto non appaia evidentissimo.

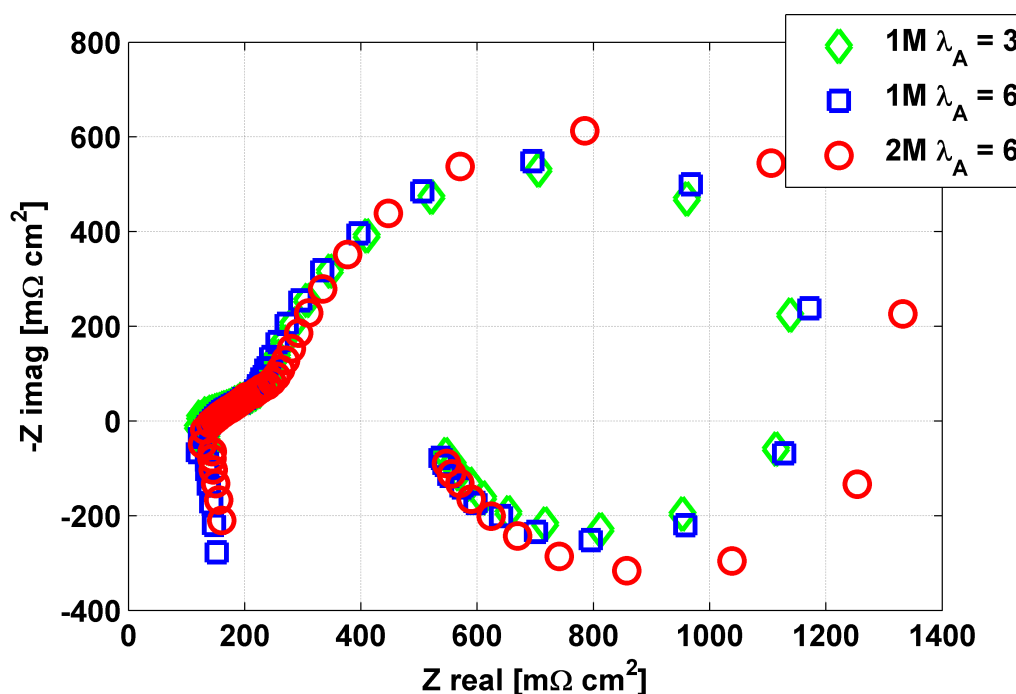


Figura 3.7: Spettri d'impedenza anodici al variare della molarità e della portata anodica a 2.5 A

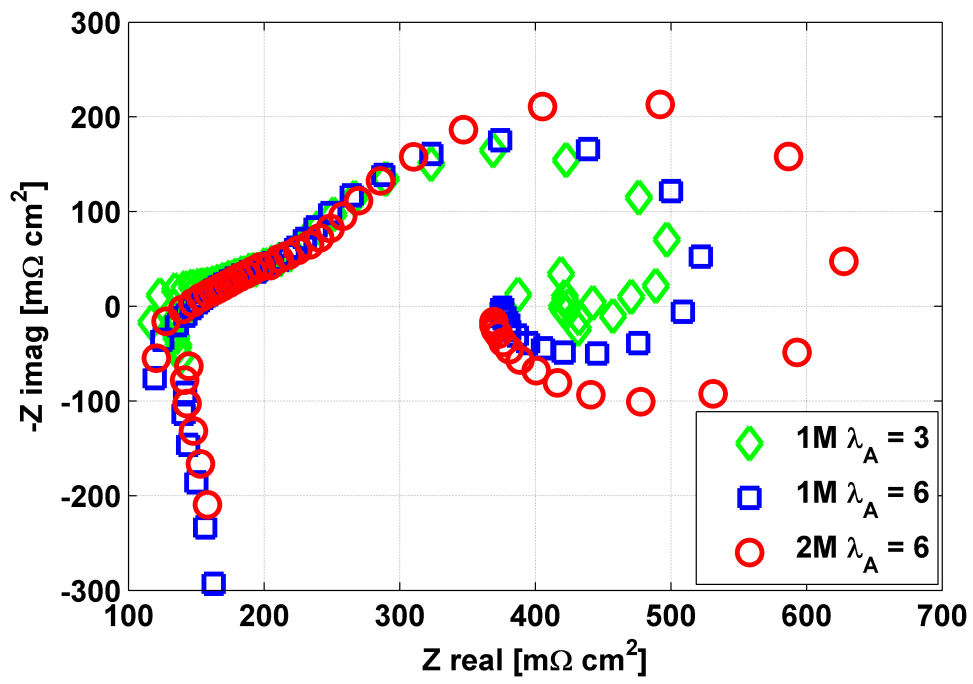


Figura 3.8: Spettri d'impedenza anodici al variare della molarità e della portata anodica a 6.25 A

### 3.3 Confronto delle configurazioni G-M e M-M nel caso di riferimento

Conclusa una prima parte su una prima analisi della configurazione G-M al variare di alcuni parametri, ci soffermiamo ora su un confronto fondamentale e obbligato tra questa tipologia di cella e un altro di cui oramai le caratteristiche di funzionamento sono ben consolidate, ovvero la M-M, operanti entrambe in condizioni nominali ( $1M$ ,  $\lambda_A=6$  e  $\lambda_C=3$ )

Le caratteristiche della cella con l'MPL all'anodo sono differenti da quella analizzata precedentemente, come visto nel par. 2.1.3. Questo capitolo avrà quindi come obiettivo portante la comprensione dei meccanismi di operatività dovuti alla mancanza del MPL anodico rispetto a un caso di riferimento che presenta il Micro Porous Layer a entrambi i lati, focalizzando l'attenzione su un confronto delle prestazioni, dei fenomeni di trasporto di massa e degli spettri d'impedenza.

Verrà preso in esame il solo caso con concentrazione di metanolo in miscela  $1M$  all'anodo e aria saturata a temperatura ambiente al catodo, temperatura operativa di cella pari a  $75^\circ C$ , con stechiometria anodica pari a 6 e stechiometria catodica pari a 3. La scelta di questi particolari valori non è casuale: sono le condizioni operative di riferimento progettuali, consigliate dal produttore delle MEA. Queste condizioni in passato sono già state utilizzate sia per prove analoghe sulle prestazioni delle celle, sia per prove di lunga durata volte a caratterizzare la degradazione di una cella, di cui si parlerà nel cap. 4.

Entrambe le celle all'inizio della campagna di caratterizzazione hanno subito un condizionamento dedicato come riportato nel par. 2.3.1; successivamente sono state eseguite prove in configurazione overall (curve di polarizzazione, misure di crossover di metanolo e flusso d'acqua al catodo, spettri a 2.5 e 6.25 A) e in configurazione anodica (curve di polarizzazione e spettri, alle medesime densità di corrente).

#### 3.3.1 Confronto delle prestazioni

In fig.3.9 si possono osservare le curve di polarizzazione in configurazione overall e anodica alle stesse condizioni di riferimento (curva blu per la M-M, rossa per la G-M); la G-M presenta valori di tensione sempre minori, soprattutto alle basse e alle alte densità di corrente, mentre per valori di 2.5 e 3.75 A i valori di tensione sono praticamente coincidenti. L'effetto maggiore tuttavia si ha alle alte densità di corrente, dove la perdita di potenziale è più rilevante: rispetto a un GDL con MPL all'anodo infatti, la G-M presenta una più alta diffusività e una soglia di sfondamento minore, che si traducono in un flusso maggiore di acqua e metanolo attraverso la membrana e di conseguenza un trasporto di massa limitato al catodo.

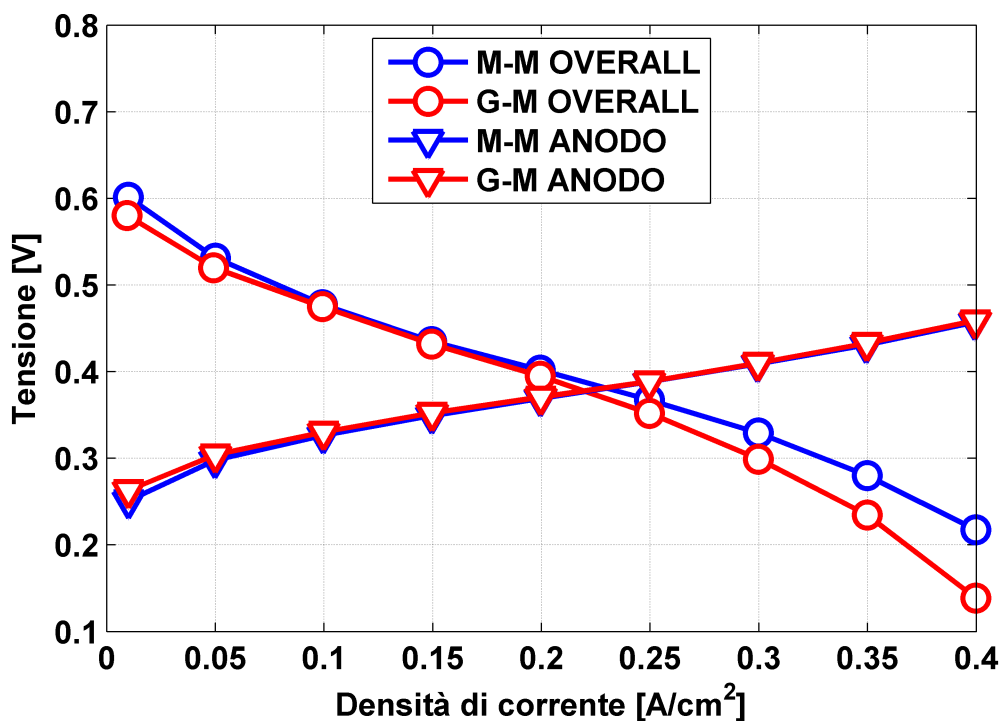


Figura 3.9: Confronto tra polarizzazioni di una G-M e di una M-M in configurazione overall (1M, 75°C,  $\lambda_A=6$ ,  $\lambda_C=3$ ) e anodiche (1M, 75°C,  $\lambda_A=6$ )

Dall'analisi delle curve di polarizzazione anodiche invece si può dedurre che alle basse densità di corrente il sovrapotenziale anodico è leggermente più alto nel caso della G-M, mentre per valori via via più elevati il potenziale anodico risulta praticamente lo stesso: l'anodo lavora leggermente peggio quindi rispetto al caso con MPL anodico solo alle basse correnti, a causa di probabili fenomeni di trasporto di massa limitati, mentre alle alte correnti il regime è controllato dalla cinetica delle reazioni. In prima analisi quindi le prestazioni in funzionamento anodico sono simili nelle due configurazioni: le operazioni all'anodo non vengono agevolate da una maggiore disponibilità di reagenti (dovuta alla mancanza di MPL) e questo prova che il suo funzionamento è governato dalla cinetica delle reazioni e non dai fenomeni di mass transport. Si ricorda infatti che la cinetica di reazione è dovuta alla configurazione degli elettrodi che, nelle due configurazioni, è uguale.

### 3.3.2 Confronto del trasporto di massa

La fig. 3.10 mostra gli andamenti del crossover di metanolo e del flusso d'acqua al catodo in funzione della densità di corrente erogata dalla cella. Possiamo subito notare come il flusso di metanolo che attraversa la membrana sia maggiore in assenza di MPL all'anodo, per ogni valore di densità di corrente: questo effetto è da attribuirsi all'aumento della concentrazione di metanolo all'anodo causato dall'assenza del MPL.

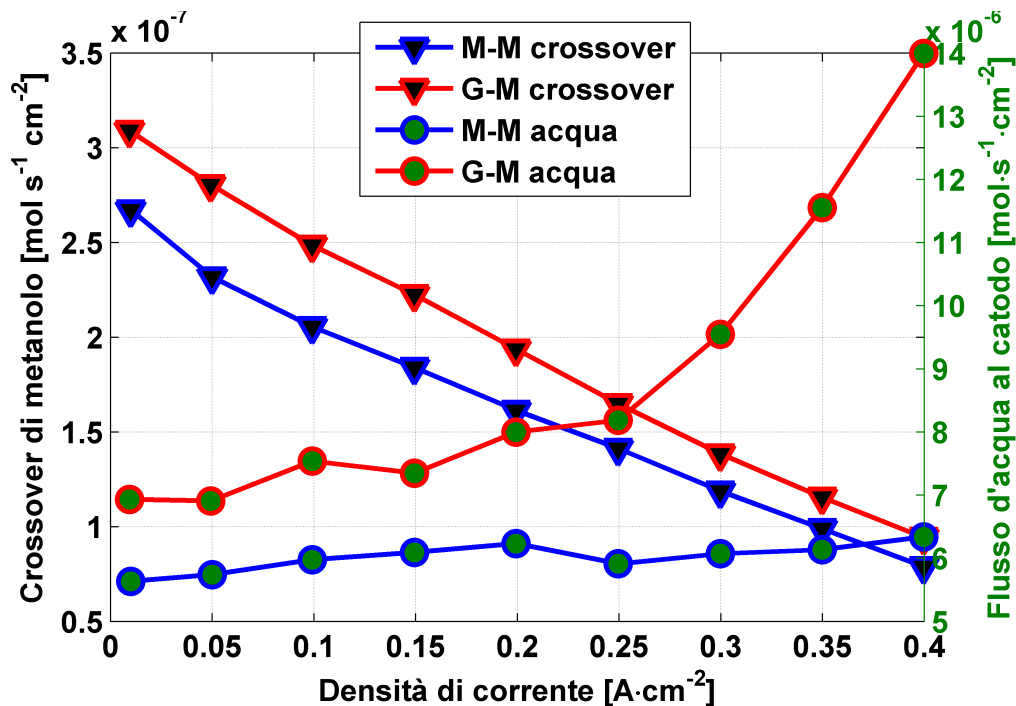


Figura 3.10: Confronto tra crossover di metanolo di una G-M e di una M-M in condizioni di riferimento (1M,  $75^{\circ}C$ ,  $\lambda_A=6$ ,  $\lambda_C = 3$  )

E' necessario dunque analizzare il flusso d'acqua al catodo nei due casi: come si può evincere dall'andamento delle curve, nella M-M il trasporto di acqua dall'anodo al catodo è contenuto alle alte densità di corrente: difatti, se si considera l'MPL all'anodo, la sua presenza (nel caso della M-M) consente di ridurre fortemente il transito di acqua attraverso la membrana (effetto analogo al flusso di metanolo, molto più contenuto del caso G-M). Un ulteriore aspetto è la costanza del valore che questo flusso assume al variare della densità di corrente: questo è dovuto alla diffusione dall'elettrodo catodico al distributore.

Per quanto riguarda la G-M invece lo stesso GDL catodico possiede caratteristiche differenti da quelle della M-M, ad avvalorare l'andamento nettamente maggiore del flusso d'acqua nella G-M. Il suo valore non rimane affatto costante nel range di correnti considerato: ad alti valori di densità di corrente la curva si impenna, a testimonianza di una probabile permeazione improvvisa di acqua attraverso la membrana. Quest'ultimo aspetto è stato ed è tuttora oggetto di investigazione nel laboratorio di celle a combustibile M.R.T. [35][36] ed è probabilmente dovuto al raggiungimento di una pressione di sfondamento dell'acqua all'elettrodo catodico. La resistenza al trasporto di massa è molto bassa in assenza di MPL anodico, questo causa un crossover di metanolo e un flusso d'acqua maggiori: le concentrazioni di acqua e metanolo all'elettrodo anodico saranno quindi molto alte e il meccanismo di controdiffusione non garantisce una corretta rimozione di acqua dal catodo all'anodo, comportando un allagamento dell'elettrodo catodico.



## 3.3.3 Analisi degli spettri di impedenza

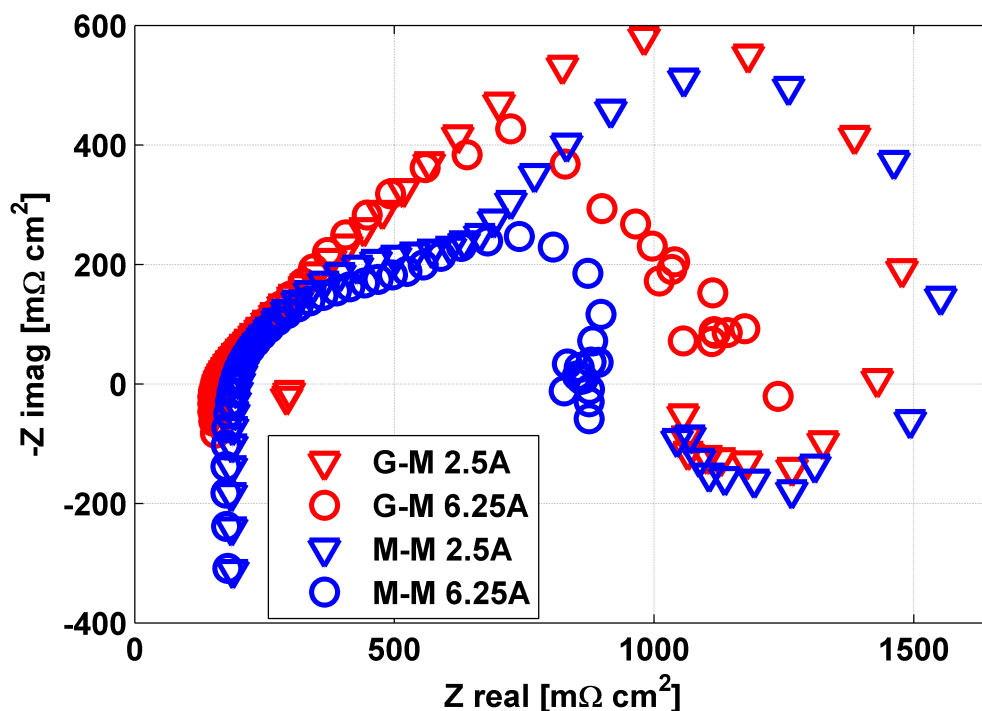


Figura 3.11: Confronto tra EIS a 2.5 e 6.25 A di una G-M e di una M-M in condizioni di riferimento (1M, 75°C,  $\lambda_A=6$ ,  $\lambda_C = 3$  )

L'analisi degli spettri di impedenza eseguiti a 2.5 e 6.25 A consente di ottenere importanti informazioni circa la resistenza al passaggio dei protoni e la resistenza totale della cella. In fig. 3.11 è rappresentato il confronto tra gli spettri ottenuti in configurazione overall.

Si nota un aumento dell'induttanza catodica (tratto a medie frequenze) nella G-M, a dimostrazione che il catodo opera in condizioni non ottimali causate dal probabile "flooding" dell'elettrodo: questo aspetto è avvalorato se si osserva la zona a basse frequenze, dove i disturbi, sintomatici di limitazioni nel mass transport, si fanno accentuati.

La G-M mostra un cerchio più espanso e una resistenza totale più alta che nella M-M (seconda intersezione con l'asse reale). Questa grande differenza nella forma degli spettri a 6.25 A rispetto a quelli eseguiti a 2.5 A è sintomatica di fenomeni di limitazione al trasporto di massa, come ad esempio la permeazione di acqua (nettamente diversa già dalle medie correnti), a conferma di un probabile allagamento del catodo.

La fig. 3.12, rappresentante gli spettri eseguiti in polarizzazione in configurazione anodica, permette di comprendere il comportamento del solo anodo: è subito chiaro come gli spettri siano quasi perfettamente sovrapponibili sia per la G-M che per la M-M alle due diverse correnti in cui sono state eseguite le EIS. Questo conferma come la mancanza del MPL anodico non comporti grandi variazioni nelle prestazioni della cella in configu-

razione anodica, come già osservato nel confronto tra le curve di polarizzazione in fig. 3.9.

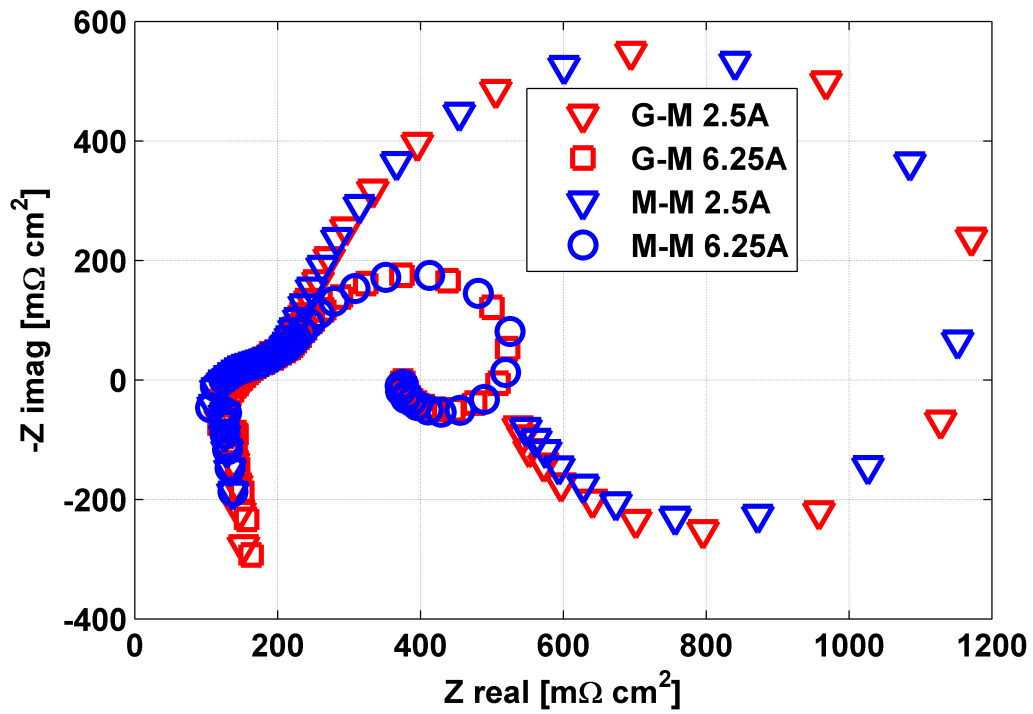


Figura 3.12: Confronto tra EIS anodiche a 2.5 e 6.25A di una G-M e di una M-M in condizioni di riferimento (1M, 75°C,  $\lambda_A=6$ )

### 3.4 Conclusioni sul confronto delle prestazioni di una G-M e di una M-M

Dal confronto di prestazioni, bilanci di massa ed EIS svolto su celle aventi una diversa configurazione dei Gas Diffusion Layers si è evidenziato come l'assenza dello strato micro poroso all'anodo (MPL) abbia le seguenti conseguenze:

- in funzionamento elettrolitico l'anodo non mostra evidenti differenze nelle prestazioni e negli spettri, da ciò si può ipotizzare che il suo funzionamento sia principalmente governato dalla cinetica e non dal mass transport;
- in assetto galvanico si osserva un forte peggioramento delle performances della G-M: dai bilanci di massa si evidenzia un aumento del crossover di metanolo e un importante aumento del flusso d'acqua in uscita al catodo. Da ciò si può dedurre che il catodo sia allagato ("flooding") e questo limita fortemente le prestazioni soprattutto alle alte correnti: tale ipotesi è confermata dalle misure di spettroscopia di impedenza.



## Capitolo 4

# Effetto dei GDL sulla degradazione

Nel seguente capitolo viene presentato un test di lunga durata eseguito su una DMFC in configurazione G-M (denominata “benchmark”); i risultati ottenuti vengono successivamente confrontati con quelli precedentemente ottenuti su una cella M-M (denominata “reference”) in un lavoro precedentemente svolto all’interno del M.R.T. Fuel Cell Lab, con cui condivide la medesima metodologia sperimentale.

Dal confronto dei test eseguiti si evidenzia come l’alterazione dei bilanci di massa, legata alla diversa configurazione dei GDL, determini un aumento di degradazione permanente a parità di perdita di superficie attiva all’elettrodo catodico; tale risultato è probabilmente dovuto all’effetto di allagamento.



## 4.1 Descrizione del long term test (LTT)

Un test di lunga durata, o long term test, è un particolare esperimento condotto sulla cella e volto a caratterizzare il reale funzionamento della stessa in applicazioni che richiedono un utilizzo dell'apparecchio per ampi periodi di tempo. Nel nostro caso si è scelto di operare la DMFC per circa 1000 h di vita, durante la quale sono stati effettuati delle misurazioni sia durante il normale funzionamento sia in momenti di interruzione del dispositivo stesso. Successivamente a un condizionamento (di cui i particolari sono ampiamente descritti al par. 2.3.1) e a una diagnostica, che descriveremo ampiamente in seguito, eseguita a inizio vita, la cella ha iniziato il test secondo le seguenti modalità:

- Temperatura operativa di 75°C
- Concentrazione della miscela alimentata all'anodo di 1M (3% di metanolo in soluzione)
- Stechiometria anodica pari a 6 e catodica pari a 3
- Portata di aria umidificata a temperatura ambiente
- refresh di 1 minuto (30s in OCV e 30s a flusso di reagenti nullo al catodo) ogni 20 minuti di funzionamento a 6.25 A di corrente erogata dalla cella

Ogni 120 h circa (una settimana di funzionamento) la prova è stata interrotta e la cella posta in condizioni di full refresh (par. 2.3.1), allo scopo di limitare al minimo gli effetti della degradazione temporanea e di poter valutare in modo univoco, in sede di diagnostica, la degradazione permanente subita dalla cella nel corso del LTT. Durante la giornata successiva all'interruzione sono state eseguite quindi tecniche di diagnostica consolidate in precedenti lavori di tesi in laboratorio.

La sequenza delle operazioni eseguite durante questa giornata dedicata sono di seguito elencate:

- Polarizzazione overall con spettri di impedenza eseguiti a livelli di corrente di 2.5 e 6.25 A
- Full refresh di circa 30 minuti
- Voltammetria ciclica anodica e catodica, nel seguito dette anche cyclic voltammetry (CV)
- Linear sweep voltammetry in idrogeno (LSV)
- Full refresh di circa 1h
- Polarizzazione anodica con spettri di impedenza eseguiti a livelli di corrente di 2.5 e 6.25 A

Al termine della procedura, ripetuta identicamente all'incirca ogni 120 h di funzionamento della cella, questa viene messa in full refresh per la notte. Il giorno successivo e per la settimana seguente la prova riprendeva nelle condizioni sopraccitate.

Vengono di seguito descritte le prove eseguite durante la diagnostica più nel dettaglio (ad eccezione delle polarizzazioni, il cui *modus operandi* è stato ampiamente riportato nelle precedenti sezioni). Tutte le prove sono state già anticipate e introdotte al cap. 2, è qui riportata la sola procedura operativa nel dettaglio.

### **Voltammetria ciclica**

Vengono eseguite una voltammetria ciclica anodica e catodica: la prima ha lo scopo semplice di ripulire l'elettrodo anodico del metanolo residuo (difatti le CV non sono rappresentative per il catalizzatore Pt-Ru e quindi per l'anodo), mentre la seconda è adibita al calcolo della superficie attiva del catalizzatore catodico. Durante la prova "anodica" la cella veniva alimentata all'anodo con una portata di azoto umidificato a 80°C e al catodo con idrogeno, mentre nella configurazione "catodica" le alimentazioni erano invertite: anodo in idrogeno e catodo in azoto. Viene eseguita con AUTOLAB in modalità potenziostatica dotato di modulo SCANGEN250.

### **Linear sweep voltammetry**

La cella viene alimentata con una portata di idrogeno all'anodo e una di azoto umidificato a 80°C al catodo, contemporaneamente alla scansione in modalità potenziostatica con AUTOLAB. Al termine la cella veniva messa in full refresh per circa 1 ora al termine del quale veniva eseguita una polarizzazione anodica.

Il test di lunga durata è stato eseguito in maniera rigorosa e rispettando al meglio la metodologia fin qui descritta, nei tempi e nelle modalità più sistematiche possibile, con interruzioni in momenti prestabiliti. Inoltre, per poter comprendere i meccanismi che intervengono in prove di lunga durata per quanto riguarda celle in configurazione G-M è obbligatorio un confronto con riferimenti nel passato. Uno dei lavori svolto precedentemente in laboratorio [26] ha avuto come obiettivo l'analisi di una cella con MPL anodico a lungo termine: il nostro obiettivo è quello di ripetere il test di lunga durata e di confrontare i risultati ottenuti con la cella "benchmark" (G-M) rispetto alla "reference" (M-M). Per fare ciò dobbiamo usare coerenza nelle modalità in cui i test sono eseguiti, per poter ottenere risultati concreti e affidabili.

In una prima parte analizzeremo i risultati ottenuti dalla sola G-M, mentre in seguito confronteremo aspetti emersi particolarmente interessanti allo scopo di comprendere quali siano i vantaggi e gli svantaggi nell'utilizzo di una cella con MPL anodico assente e come quanto precedentemente evidenziato nella caratterizzazione delle prestazioni vada ad influenzare la degradazione in test di lunga durata.



## 4.2 Analisi del long term test di una G-M

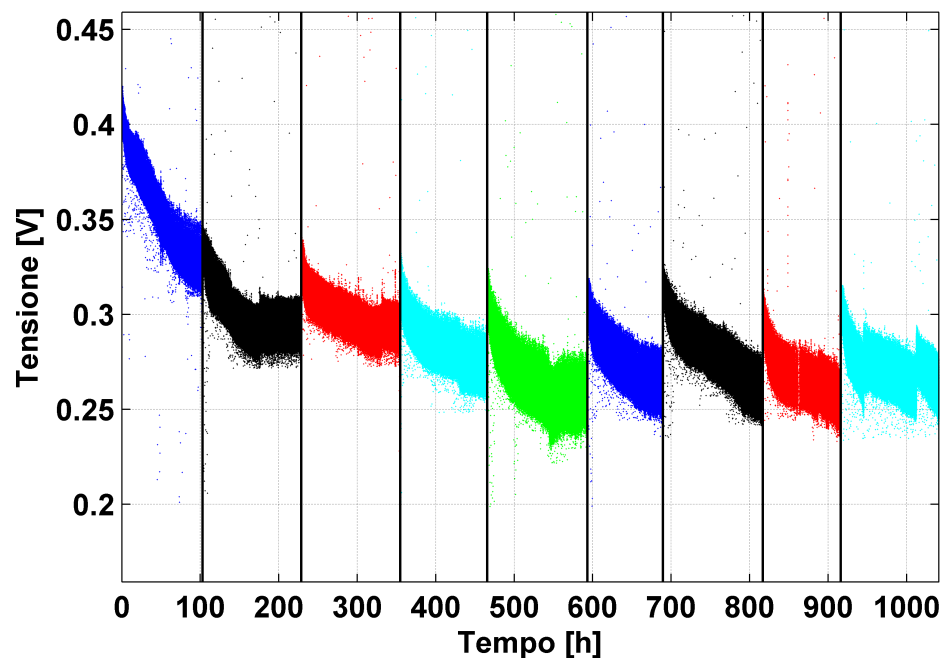


Figura 4.1: Andamento della tensione nel tempo

La cella G-M “benchmark” ha operato per circa 1100 h, con diagnostiche effettuate ogni 120 h circa. In fig. 4.1 è rappresentato l’andamento della tensione nel corso della vita della cella: in particolare, la tensione in generale tende a diminuire, sebbene a cavallo di ciascuna interruzione questa risalga ma a valori via via sempre inferiori. Infatti il full refresh permette il recupero della componente temporanea della degradazione ma non della parte permanente, come si può vedere dai livelli di tensione post-diagnostica sempre decrescenti. Un altro particolare interessante è dato dalla degradazione via via minore nel corso del tempo: da 700 h in poi la tensione al riavvio del LTT post-diagnostica tende a non diminuire ulteriormente ma si assesta ad un livello di circa  $0.32 \div 0.33$  V.

Dall’analisi dell’andamento delle curve di polarizzazione eseguite durante le diagnostiche (fig. 4.2) appare immediato come la cella subisca una degradazione permanente.

E’ interessante il legame tra l’andamento delle curve di polarizzazione e i valori di degradazione permanente calcolati come differenza tra la tensione di inizio di una singola prova e quella di inizio della prova successiva, come si può vedere in tabella 4.1.

Nelle prime ore di vita della G-M è subito chiaro che la degradazione permanente ha un fortissimo impatto sulle prestazioni della cella: nelle 110 ore operative in cui la prova inizia la perdita di potenziale è circa il 50% della perdita totale di potenziale tra l’inizio e la fine della vita operativa della cella. Questo aspetto risulta essere molto interessante e le motivazioni vanno ben chiarite, anche attraverso l’analisi di ulteriori test di diagnostica eseguiti sul dispositivo.

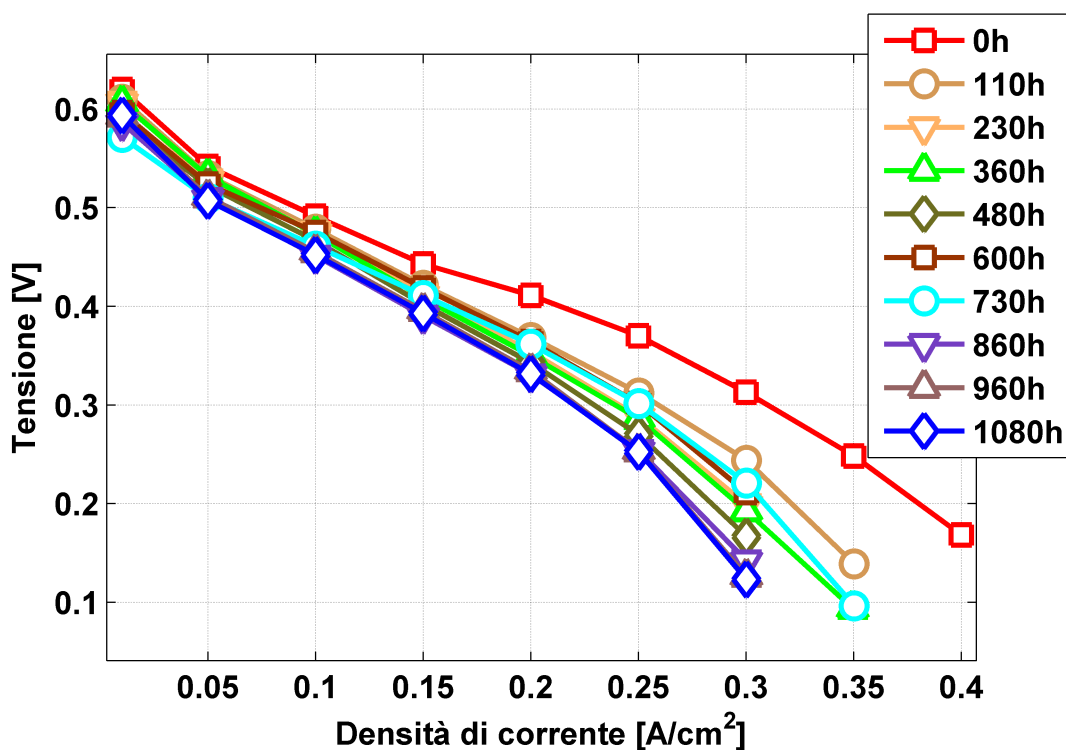


Figura 4.2: Polarizzazioni eseguite nelle diagnostiche durante il LTT

PROVA	Tempo [h]	Degr <sub>perm</sub> [μV/h]	ΔECSA [m <sup>2</sup> /g]
I	110	525	5
II	125	85	2.48
III	125	53	1.13
IV	120	111	1.16
V	125	16	1.18
VI	125	48	1.43
VII	130	40	0.64
VIII	100	53	0.25
IX	125	138	0.59

Tabella 4.1: Degradazione permanente e perdita di area attiva durante il LTT

Durante il LTT, nei giorni dedicati alla diagnostica della cella, sono state eseguite delle polarizzazioni anodiche ma i risultati ottenuti non sono sembrati coerenti con il comportamento effettivo della G-M durante le operazioni: si è quindi deciso di escludere i commenti sui risultati in configurazione anodica poiché non interessanti nella presente trattazione ma comunque coerenti con quanto ci si attendeva.

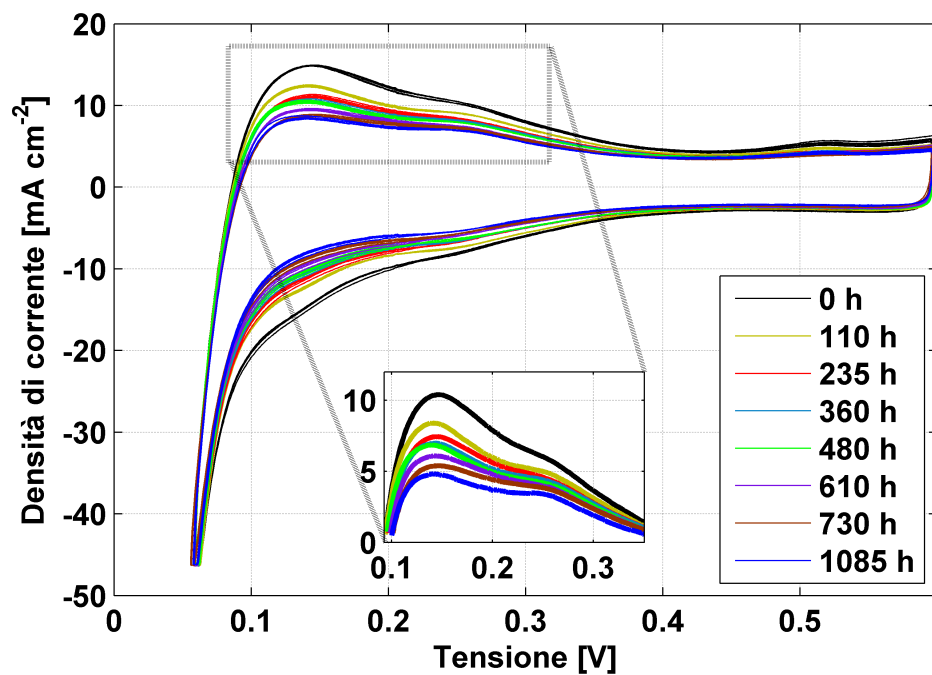


Figura 4.3: CV durante il LTT e ingrandimento del picco di densità di corrente

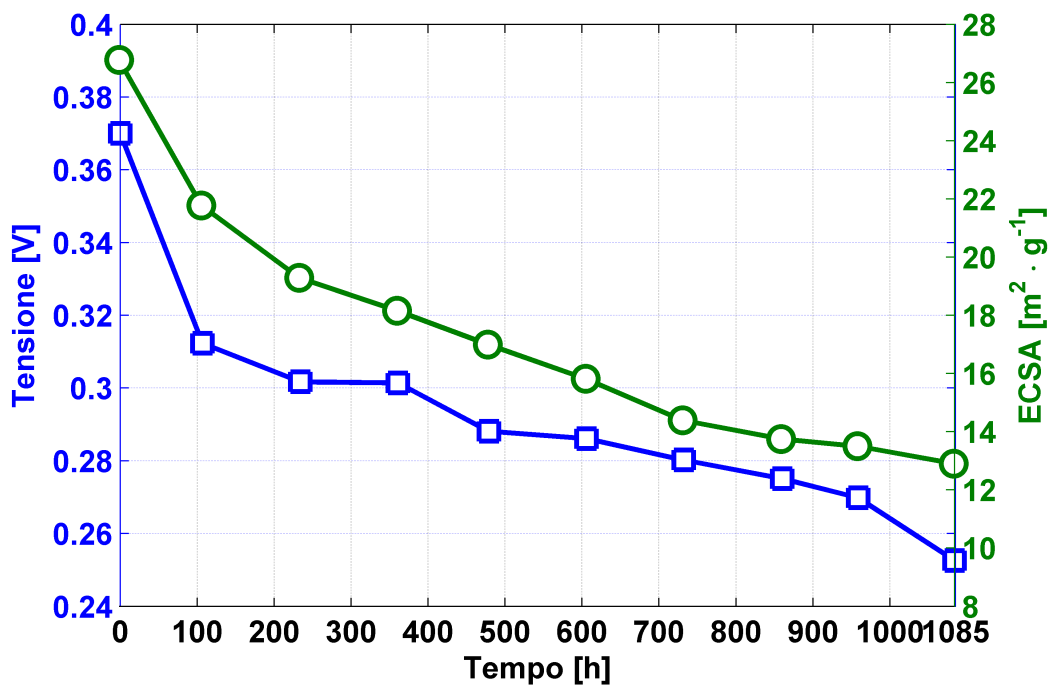


Figura 4.4: Andamento di tensione ed ECSA nel tempo

L'analisi delle curve della voltammetria ciclica (tecnica volta a stimare la superficie attiva dell'elettrodo catodico), mostrate in fig. 4.3 conferma questo brusco calo delle prestazioni nel primo tratto di vita della cella: il trend è globalmente decrescente, come si può vedere dalla progressiva diminuzione dei picchi di densità di corrente; inoltre la superficie attiva del catalizzatore, calcolata con un integrale delle curve CV, decresce per la medesima ragione. Dopo circa 1000 h di test la superficie attiva del catalizzatore catodico si dimezza, come si può osservare dalla fig. 4.4 : l'andamento esponenziale è coerente con la tendenza della tensione operativa di cella (valori calcolati durante le polarizzazioni nel punto nominale di 6.25 A). Come si può notare dalla tabella 4.1 la diminuzione di area attiva è molto elevata nel primo periodo della prova e col passare del tempo si assesta all'incirca all'unità, per poi decrescere in maniera meno marcata negli ultimi tratti, a fronte di una perdita di potenziale di circa il 28% tra inizio e fine vita della cella.

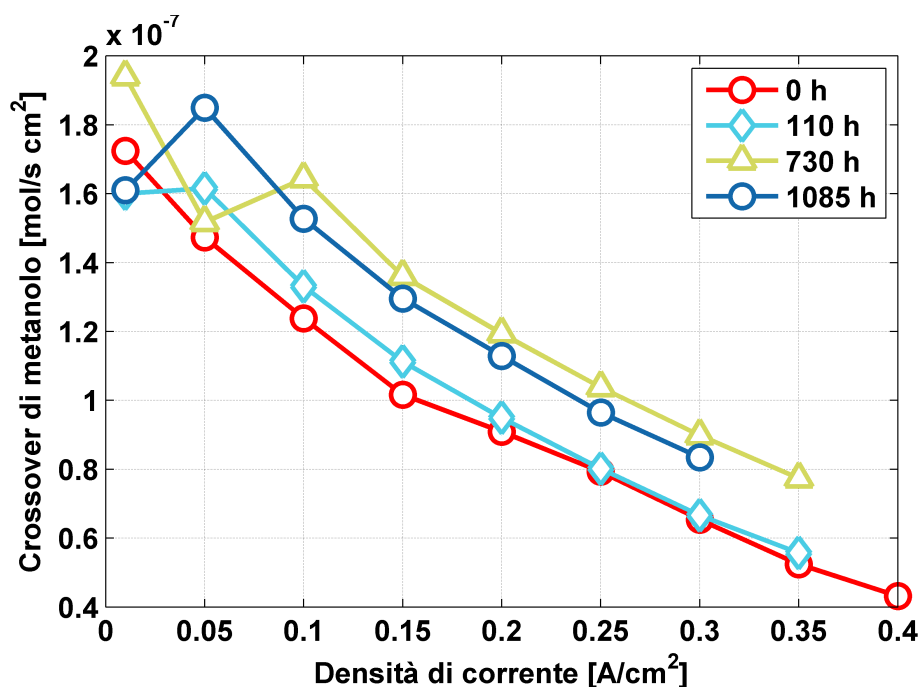


Figura 4.5: Crossover di metanolo durante le polarizzazioni

In fig. 4.5 e 4.6 sono analizzati i valori di crossover di metanolo e di flusso d'acqua durante le polarizzazioni: l'andamento è sempre crescente nel tempo.

Il crossover di metanolo pare crescente, sebbene ci sia un'incertezza nella misura dei valori di questo nelle ultime ore di vita.

Il flusso d'acqua mostra invece particolari apprezzabili: si può subito osservare una brusca variazione nella quantità di acqua permeata da anodo a catodo alle medie densità di corrente: questo comportamento è già stato analizzato nel cap. 3 nel corso della caratterizzazione della G-M e qui trova una ulteriore conferma. Dopo le prime 100 h di test il flusso è già più che raddoppiato ed è sintomatico dello sfondamento del GDL, a confermare quanto precedentemente detto.

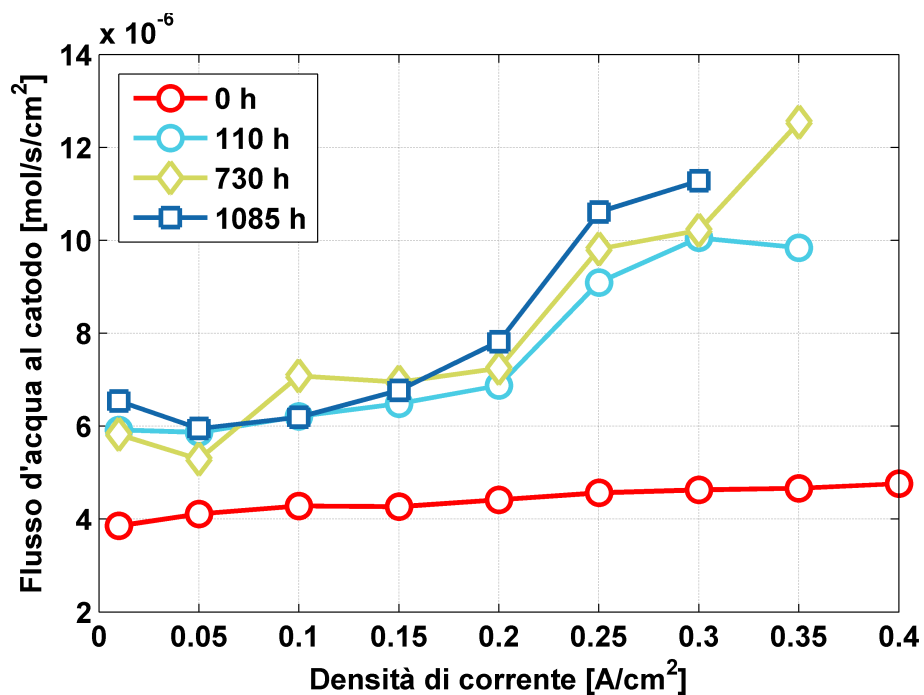


Figura 4.6: Flusso d'acqua al catodo durante le polarizzazioni

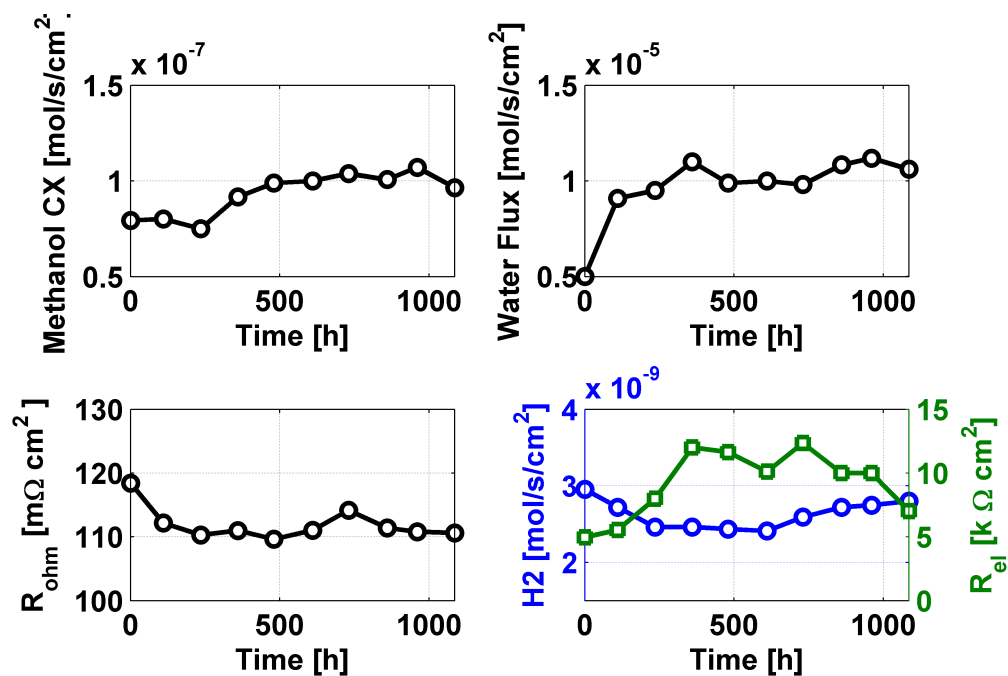


Figura 4.7: Crossover di metanolo e di idrogeno, flusso d'acqua, resistenza ohmica ed elettrica nel tempo

In fig. 4.7 la resistenza ohmica di membrana è circa costante, così come il crossover di idrogeno, calcolato durante la LSV, mentre si nota un andamento crescente della resistenza elettrica in un primo momento, seguito da un calo nelle ultime ore di vita della G-M: in prima analisi dunque il flusso crescente di metanolo e acqua da anodo a catodo non sembra seguito da variazioni nelle proprietà della membrana. Questo aspetto sarà da investigare ulteriormente in seguito.

Si rivolge ora l'attenzione sull'analisi degli spettri d'impedenza eseguiti durante le polarizzazioni overall (fig. 4.8 e 4.9): a correnti basse (2.5 A) gli andamenti nel tempo sono molto simili tra di loro, sebbene si osservi un leggero aumento nel loop a fine vita; il primo tratto, ovvero il linear branch, non presenta sostanziali variazioni nel tempo, mostrando già da subito un'importante resistenza protonica dell'elettrodo; l'ultima intersezione con l'asse reale non varia in maniera apprezzabile nei tre periodi di analisi.

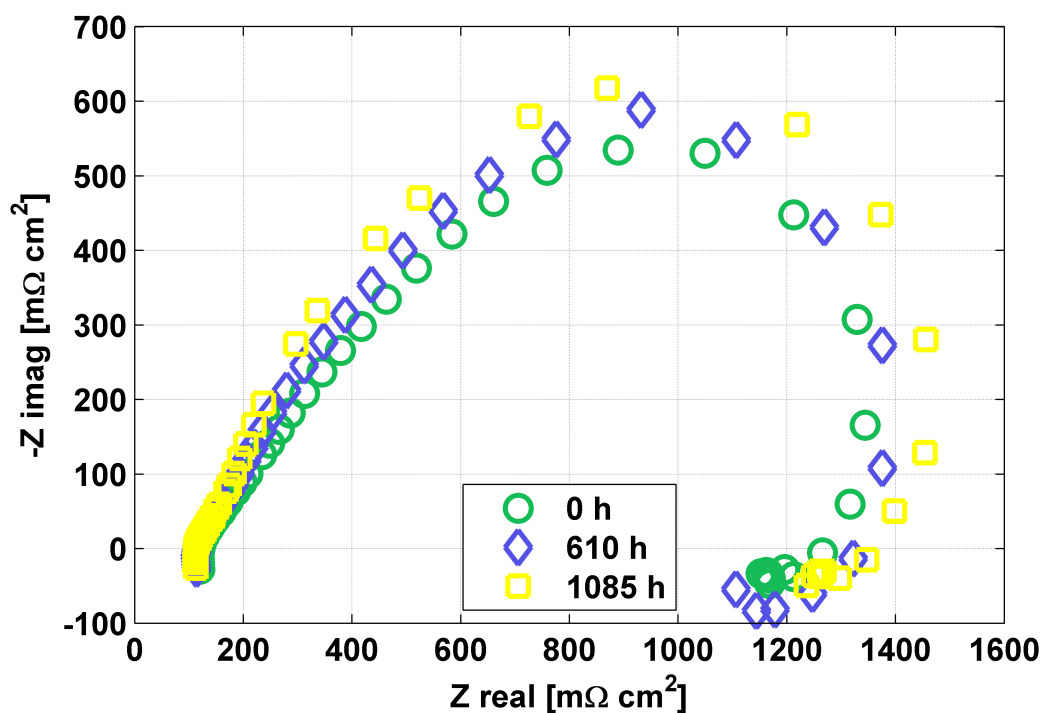


Figura 4.8: EIS a 2.5 A durante le polarizzazioni

A correnti più alte (6.25 A) l'andamento degli spettri è nettamente distinguibile nei diversi istanti di vita della cella: le curve sono molto più espanse col passare del tempo, senza permettere, a causa di importanti disturbi a bassa frequenza imputabili a limitazioni dovute a mass transport, la corretta chiusura del loop induttivo. Questo aspetto è molto interessante ed è sintomatico dello sfondamento del GDL anodico e da cui consegue il flooding dell'elettrodo catodico, causato dal flusso d'acqua fortemente sviluppato alle alte correnti (fig. 4.6): già in capitoli precedenti (vedi par. 3.3.2) questo particolare comportamento è stato analizzato e commentato ampiamente. Grazie alla spettroscopia di impedenza a 6.25 A nel corso del LTT siamo stati in grado di confermare

questo fenomeno particolare che coinvolge le prestazioni delle G-M.

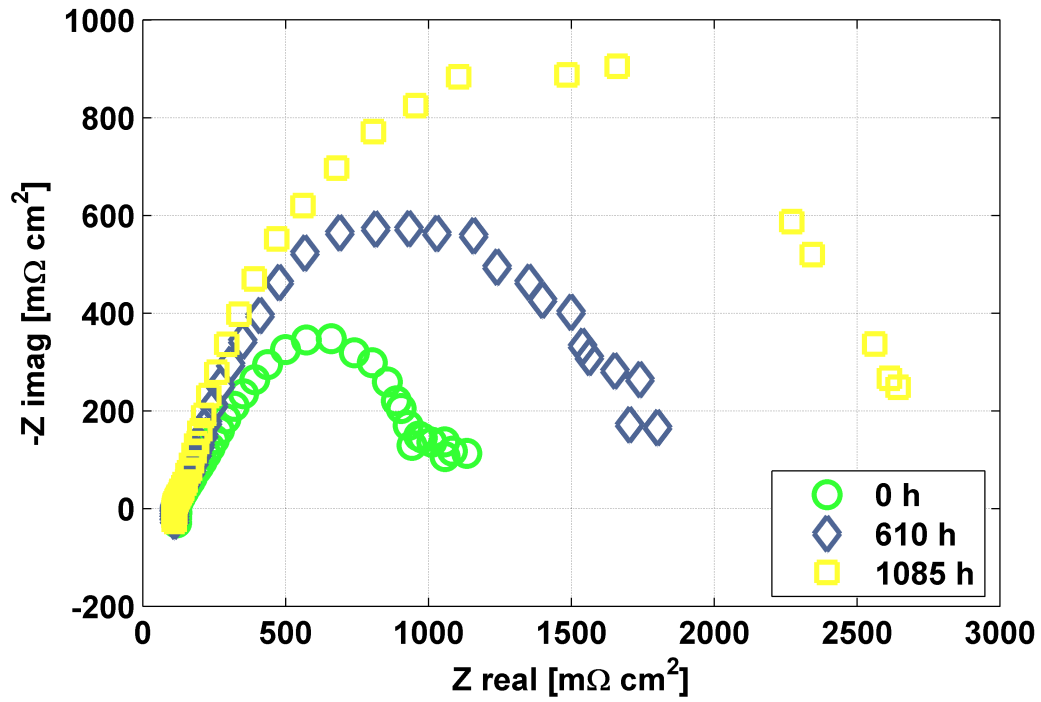


Figura 4.9: EIS a 6.25 A durante le polarizzazioni

### 4.3 Confronto delle prestazioni in prove di lunga durata nel caso G-M rispetto al caso M-M

Conclusa una prima parte in cui l'attenzione è stata rivolta alla caratterizzazione della degradazione permanente in una cella senza MPL anodico, è opportuno un confronto tra la prova di lunga durata del caso "benchmark" (G-M) e il LTT eseguito in condizioni di riferimento (M-M): in particolare, quest'ultima configurazione è stata ampiamente analizzata nel corso del precedente lavoro di tesi all'interno del laboratorio MRT. In questo confronto si è cercato il più possibile di mantenere la coerenza tra le strategie sperimentali e di analisi dei dati già impiegate, insieme alle procedure di diagnostica precedentemente elencate, con l'obiettivo appunto di ottenere dei risultati coerenti. Delle due configurazioni verranno scattate due "istantanee" di vita: la prima riguarda l'inizio vita di entrambe le celle e la seconda tratterà della conclusione del LTT. Verranno analizzati gli aspetti più rilevanti e interessanti, coerentemente con quanto svolto nella trattazione delle due diverse configurazioni al par. 3.3.

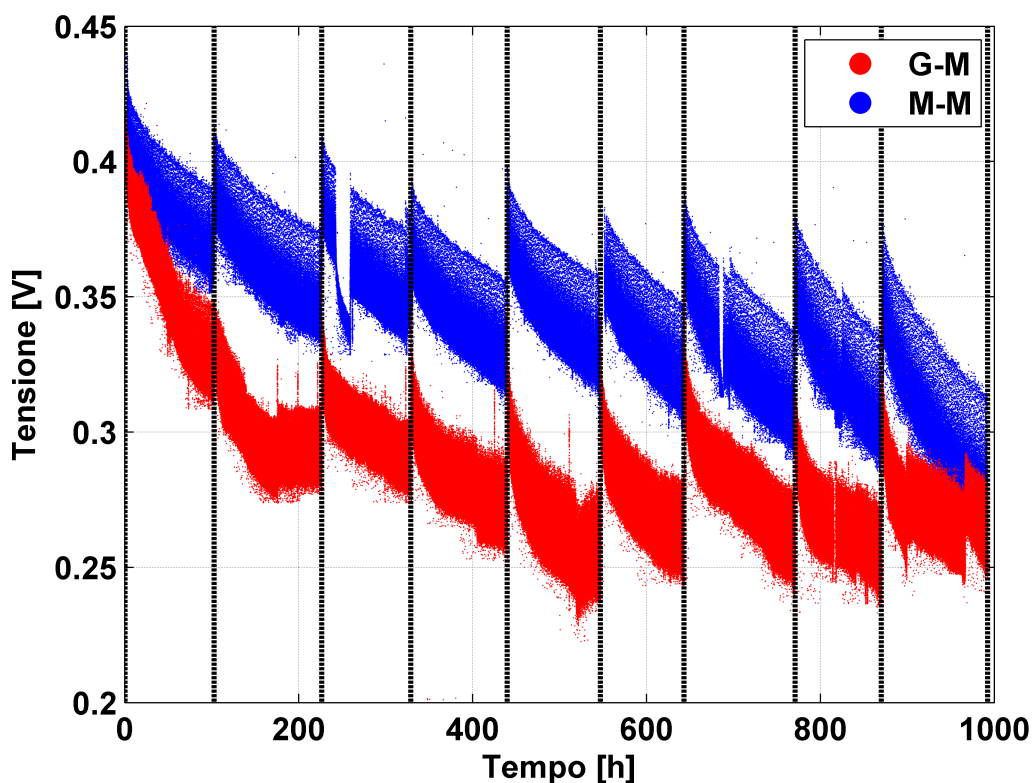


Figura 4.10: Storia della tensione di una G-M e di una M-M

La figura 4.10 mostra gli andamenti della tensione nel tempo per ciascuna delle configurazioni: è subito chiaro come le prestazioni della G-M siano notevolmente inferiori, a conferma di quanto già detto all'interno del cap. 3: la cella sprovvista di MPL all'a-



nodo opera in condizioni peggiori a correnti via via più elevate, a causa di problemi nel trasporto di massa. Inoltre, nel primo tratto di vita, le due configurazioni presentano lo stesso potenziale iniziale, ma la G-M subisce un forte scadimento della tensione, al contrario della M-M che invece mantiene una costanza nella degradazione ben più evidente lungo l'intera durata del test. Nei tratti successivi la degradazione permanente si assesta a un valore più o meno costante anche per la G-M e gli andamenti non subiscono più grandi variazioni in entrambe le configurazioni.

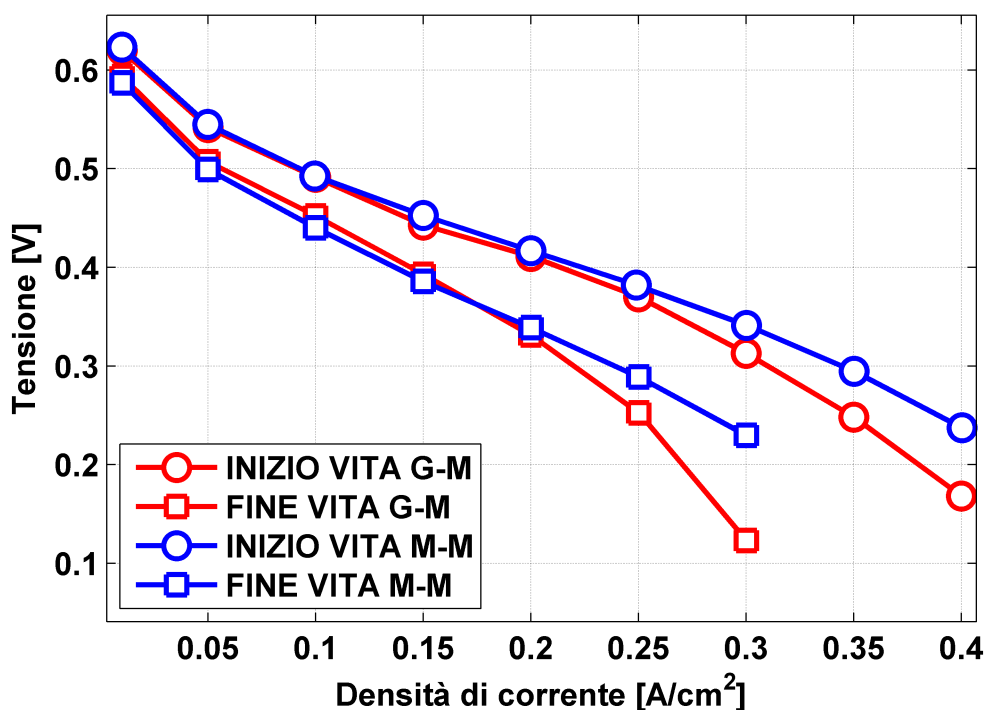


Figura 4.11: Andamento delle curve di polarizzazione di una G-M e di una M-M a inizio e fine vita

E' interessante soffermare l'attenzione sulle curve di polarizzazione fatte durante le diagnostiche di inizio e fine vita (fig. 4.11): la cella "benchmark" evidenzia dei valori di tensione molto simili, se non coincidenti, con quelli della "reference" a basse densità di corrente (come già espresso nel cap. 3) ma è chiaro come all'aumentare di quest'ultima le prestazioni delle G-M calino notevolmente, confermando le condizioni sfavorevoli in cui il dispositivo si trova ad operare in termini di trasporto di massa. A inizio vita il calo è meno evidente, mentre al termine del test la differenza di potenziale da 5 A in poi è nettamente più marcata. Ciò che invece rimane circa costante è il  $\Delta V$  a 6.25 A: sia prima che dopo il LTT, questo valore si aggira attorno ai 0.03 V.

L'analisi della voltammetria ciclica in figura 4.12 mostra un andamento simile delle curve nei momenti iniziale e finale della vita delle due celle, con una leggera traslazione dei picchi verso potenziali maggiori nel caso della G-M. Questo è un aspetto molto interessante, soprattutto se si analizza la superficie attiva del catalizzatore (fig. 4.13).

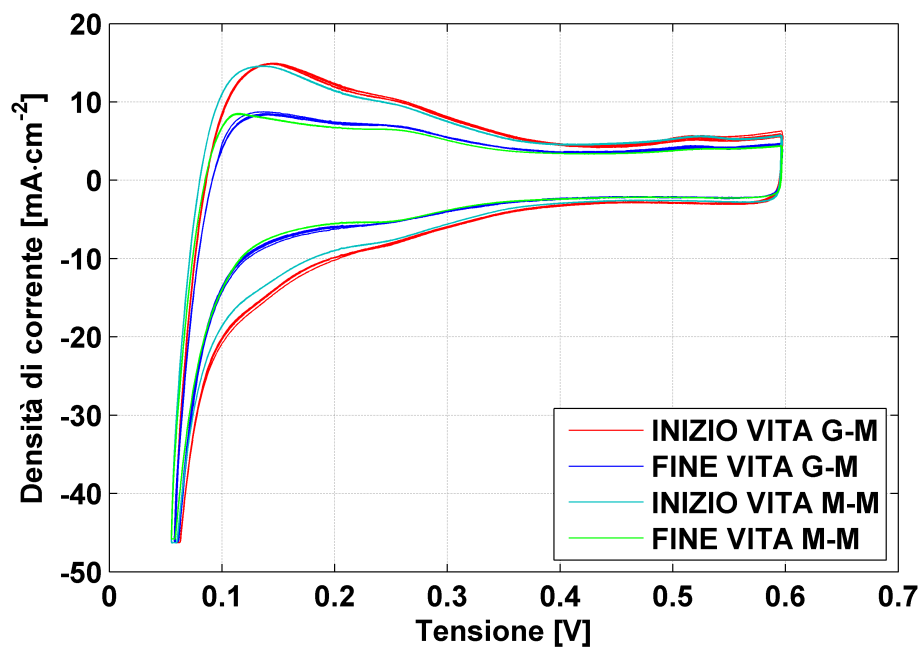


Figura 4.12: Confronto tra CV durante il LTT

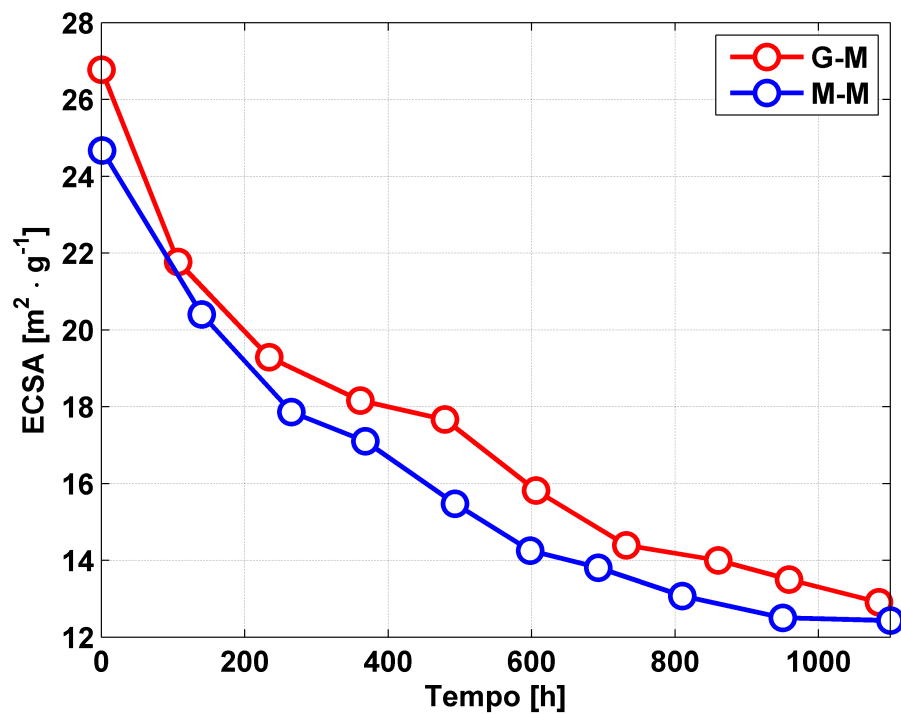


Figura 4.13: Confronto tra gli andamenti di ECSA durante il LTT di una G-M e di una M-M

Il decremento della ECSA in entrambe le configurazioni è di tipo esponenziale: quantitativamente, l'area attiva nel caso della G-M non differisce di molto rispetto al caso M-M; globalmente però l'area attiva si dimezza in entrambe le configurazioni di cella. Sembra quindi che la differente configurazione del Gas Diffusion Layer non comporti una differente perdita di area attiva, la cui riduzione di superficie potenzialmente utile è praticamente la medesima.

Dando ora una motivazione di fondo alle prestazioni inferiori della “benchmark” rispetto alla “reference”, analizziamo i fenomeni di trasporto di materia, le cui problematiche sono state esposte nel cap. 3.

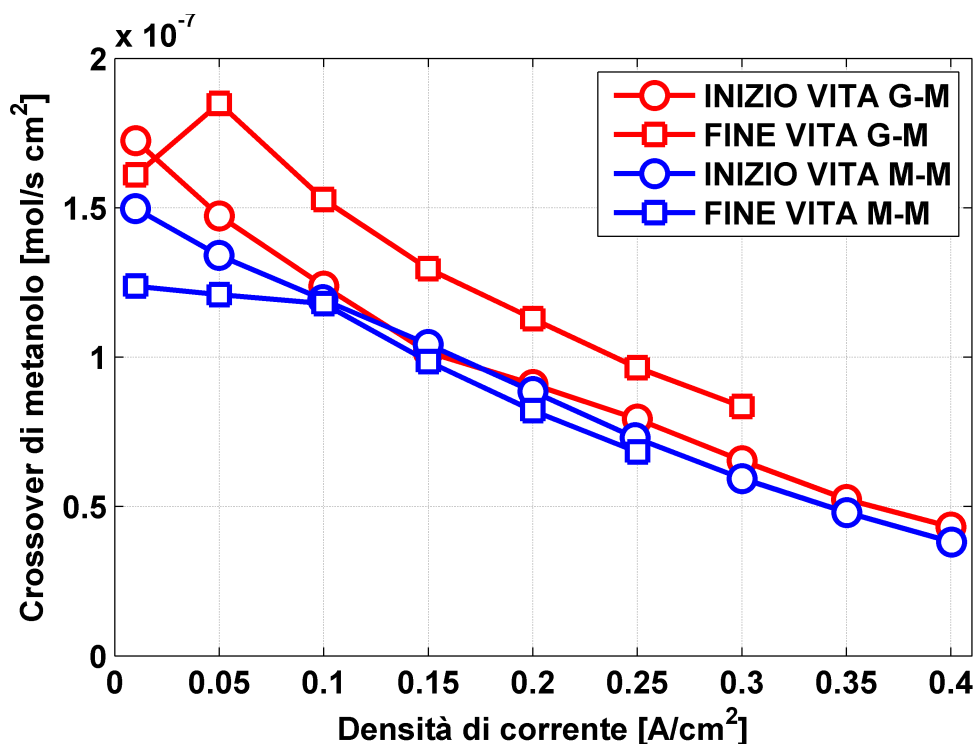


Figura 4.14: Crossover di metanolo nelle polarizzazioni durante il LTT di una G-M e di una M-M

In fig. 4.14 è rappresentato il flusso di metanolo da anodo a catodo: come si evince dalle curve, il crossover della G-M è leggermente più alto rispetto alla M-M a 0 h ma, contrariamente a quanto succede per la “reference”, nel corso del tempo il valore aumenta in maniera evidente. Questo trend sembra essere confermato dalla fig. 4.15, dove è chiaro che nel caso della GDL-MPL l'andamento del crossover di metanolo per tutto l'arco della prova è fortemente instabile e cresce più o meno gradualmente, mentre per la configurazione MPL-MPL l'andamento è molto regolare e il suo valore si assesta intorno a  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .

Sembra dunque confermato che la mancanza del Micro Porous Layer all'anodo sia problematico per quanto riguarda il trasporto di massa all'interno della DMFC, come già visto nell'analisi preliminare al cap. 3: per dispositivi con vita utile molto lunga o

per applicazioni che richiedono un'operazione prolungata rappresenta quindi un vistoso limite.

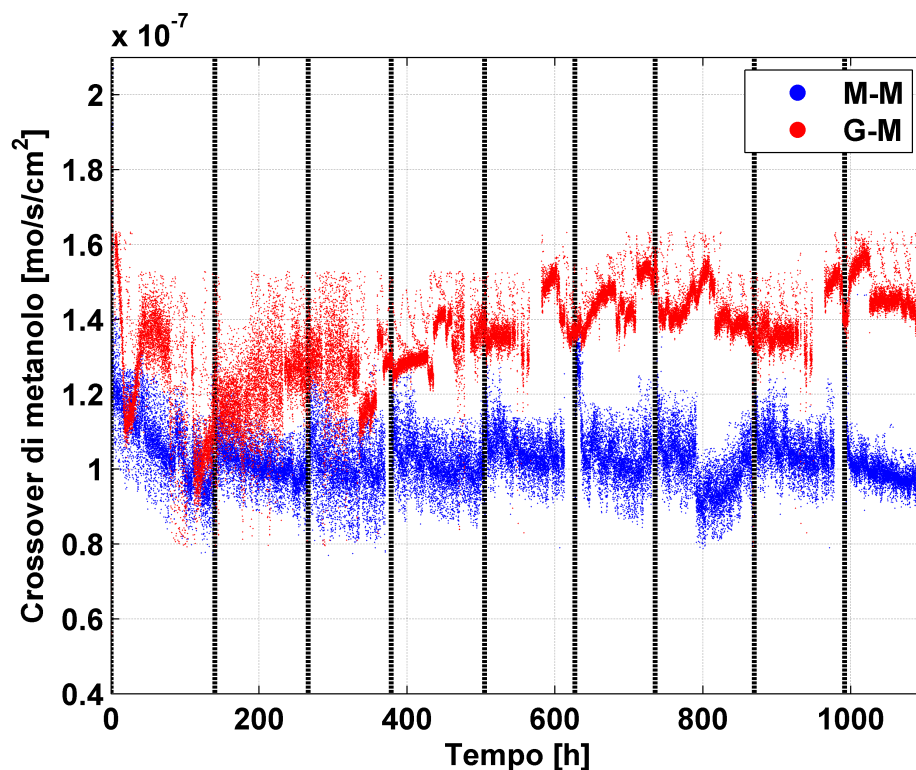


Figura 4.15: Confronto tra crossover di metanolo durante il LTT di una G-M e di una M-M

Di altrettanto interesse è il confronto del flusso d'acqua al catodo tra le due configurazioni (fig. 4.16). In continuità con quanto osservato per il flusso di metanolo attraverso gli elettrodi, la "reference" non evidenzia anomalie nel trasporto di acqua e rimane circa costante per tutto l'intervallo selezionato; ciò che salta subito all'occhio è invece il flusso d'acqua rilevato alla G-M, praticamente raddoppiato rispetto alla M-M: nelle prime ore di vita si osserva un aumento drastico, a testimonianza dello sfondamento della membrana anodica e del conseguente "flooding" del catodo. Nel corso della LTT anche per la G-M il flusso d'acqua tende poi a diventare costante. Il drastico calo della tensione pare quindi motivato da questo "break-through" del flusso d'acqua attraverso il GDL, che appare notevolmente amplificato nelle prime ore di vita e non è più recuperato nel corso del funzionamento.

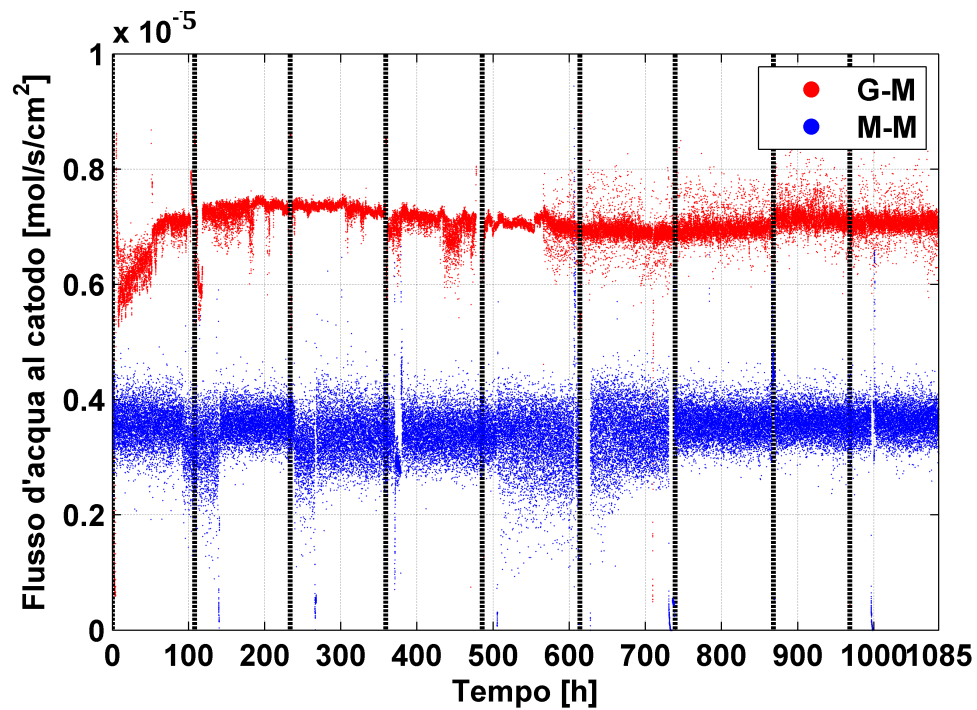


Figura 4.16: Confronto tra flusso d'acqua al catodo durante il LTT di una G-M e di una M-M

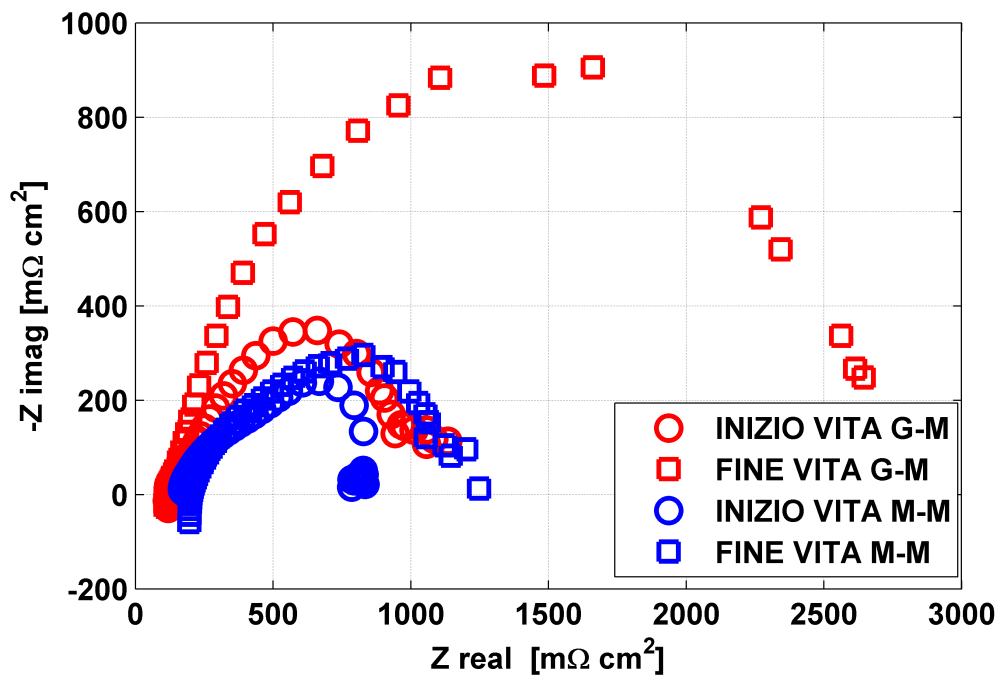


Figura 4.17: Confronto tra EIS a 6.25 A a inizio e fine vita

Una conseguenza ulteriore di questo fenomeno è immediata se si osservano gli spettri di impedenza ottenuti a 6.25 A a inizio e fine vita delle due diverse celle, in fig. 4.17 : la forma delle EIS è evidentemente differente dal caso G-M al caso M-M, probabilmente a causa dei fenomeni di trasporto di massa che caratterizzano la “benchmark”. Inoltre si nota un peggioramento delle prestazioni delle MEA in entrambi i casi ma questo è più contenuto nel caso della M-M (che presenta inoltre disturbi a basse frequenze), mentre la G-M evidenzia un aumento importante nel loop: questo è un chiaro sintomo di un allagamento dell’elettrodo catodico. Infine gli evidenti disturbi alle basse frequenze dimostrano i limiti nel trasporto di massa fin qui considerati.

Il peggioramento delle condizioni operative conseguito da celle che non presentano lo strato micro poroso all’anodo sembra dunque essere dovuto a fenomeni di trasporto di massa, come già sottolineato nel corso del cap. 3: questo è un grosso limite al corretto funzionamento del dispositivo in applicazioni di lunga durata.

## 4.4 Conclusioni sul test di degradazione

Nel corso del precedente capitolo è stato presentato un test di lunga durata (maggiore di 1000 h) di una DMFC con GDL anodico sprovvisto di MPL. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli di una prova speculare eseguita in un precedente lavoro di tesi su una DMFC con configurazione dei GDL standard.

Poichè i test condividono la medesima metodologia sperimentale, è possibile determinare la relazione tra fenomeni di trasporto di massa all'interno dei GDL e degradazione. E' stato possibile individuare la seguente interpretazione:

- la degradazione permanente è maggiore nel caso G-M rispetto al caso M-M. Tuttavia la forte differenza si osserva nelle prime 100 ore di operazione: tale andamento è coerente con un contemporaneo forte aumento del flusso d'acqua al catodo; tale andamento è probabilmente sintomatico di una degradazione del GDL catodico e di un forte allagamento dell'elettrodo.
- nel precedente lavoro di tesi è stato osservato come la perdita di superficie attiva del catalizzatore catodico sia la principale causa di degradazione permanente; dal confronto di perdita di superficie attiva dell'elettrodo al catodo non si evidenziano particolari differenze.

E' possibile fornire una interpretazione che giustifichi tale comportamento: l'allagamento dell'elettrodo catodico determina una riduzione del trasporto di reagenti verso i siti attivi del catodo che a parità di perdita di superficie attiva causa un aumento del sovrapotenziale catodico e quindi della degradazione permanente.





## Capitolo 5

# Conclusioni

Nel corso del presente lavoro sono stati investigati gli effetti di una differente configurazione del Gas Diffusion Layer in una DMFC, sulle prestazioni e sulla degradazione delle celle a combustibile a metanolo diretto. Per fare ciò sono state utilizzate metodologie operative già consolidate, con l'obiettivo di ottenere risultati rigorosi e validi per un confronto sistematico con una configurazione di riferimento.

Dopo un'iniziale descrizione dell'impianto, delle tecniche di analisi dei dati e di diagnostica, il lavoro inizialmente è stato volto a una analisi preliminare delle prestazioni della cella in configurazione GDL-MPL, senza MPL anodico (con caratteristiche idrofobiche e limitante il passaggio dell'acqua da anodo a catodo), mediante una campagna di caratterizzazione parametrica; sono stati confrontati i risultati nelle condizioni nominali con quelli di una DMFC in configurazione standard (GDL invariati e MPL presente sia all'anodo che al catodo). Successivamente è stato eseguito un test di degradazione della durata di 1100 h con periodiche interruzioni per diagnostica, coerentemente con il long term test eseguito in passato su una DMFC in configurazione standard; sono poi stati confrontati i risultati ottenuti nei due casi.

Il confronto dei risultati dell'indagine preliminare delle prestazioni nelle due configurazioni, in condizioni di riferimento, ha portato a concludere che:

- la presenza del MPL anodico assicura prestazioni migliori della DMFC, dovuto a migliori prestazioni catodiche; infatti, il funzionamento anodico tra le due DMFC è molto simile, poichè in condizioni di riferimento le prestazioni sono limitate dalla cinetica; in assenza di MPL anodico invece, il catodo presenta un drastico calo delle performances, a causa sia di un crossover di metanolo più elevato che di un flusso di acqua notevolmente incrementato; ad alte correnti il catodo pare essere in condizioni di "flooding", ovvero di allagamento dell'elettrodo.

L'analisi è proseguita con l'intento di comprendere meglio l'effetto dell'assenza di MPL all'anodo sulla degradazione; un long term test, eseguito per un totale di 1100 ore di funzionamento e intervallato da periodiche interruzioni della prova per l'effettuazione di misure di diagnostica del dispositivo, ha permesso di concludere che:

- la G-M presenta un tasso di degradazione permanente più elevato e una minore stabilità di funzionamento rispetto al caso di riferimento (M-M), probabilmente a causa del maggiore crossover di metanolo e di flusso d'acqua al catodo nel tempo. Le prime ore di vita hanno permesso di evidenziare lo sfondamento del GDL catodico corrispondente ad un aumento del flusso d'acqua al catodo, accompagnato da un vistoso calo della tensione;
- la perdita di superficie attiva del catalizzatore (ECSA) risulta molto simile per entrambe le tipologie di DMFC: tuttavia si ritiene che la diversa degradazione permanente sia dovuta soprattutto all'effetto del flooding sulle prestazioni dell'elettrodo catodico durante la prova di degradazione.

E' stata proposta una interpretazione per spiegare l'effetto del flooding sulla degradazione permanente: a parità di perdita di superficie attiva, le limitazioni nel trasporto di materia dovute all'allagamento dell'elettrodo catodico, amplificate dalla riduzione di ECSA, determinano un forte aumento del sovrappotenziale catodico e quindi, un aumento di degradazione permanente.

## Elenco degli acronimi

Si elencano gli acronimi impiegati in questo progetto:

**CV** - *Cyclic Voltammetry*

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

**ECSA** - *Electrochemical Surface Area*

**EIS** - *Electrochemical Impedance Spectroscopy*

**GDL** - *Gas Diffusion Layer*

**LSV** - *Linear Sweep Voltammetry*

**LTT** - *Long Term Test*

**MEA** - *Membrane Electrode Assembly*

**MPL** - *Micro Porous Layer*

**OCV** - *Open Circuit Voltage*

**PEM** - *Proton exchange membrane*

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

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

**G-M** - *Benchmark MEA*

**M-M** - *Reference MEA*



## Appendice A

# Componenti d'impianto e strumenti di misura

Questo paragrafo ha la funzione di descrivere i diversi componenti costituenti gli impianti precedentemente descritti, presentandone specifiche tecniche e funzione, sia in configurazione galvanica che elettrolitica del dispositivo. Le stazioni utilizzate, due per l'esattezza, possiedono caratteristiche analoghe ma differiscono in alcuni componenti. La stazione 1 è stata utilizzata per le prove sulla DMFC con configurazione GDL-MPL, mentre la stazione 2 era adibita al dispositivo in MPL-MPL (ad eccezione del LTT, i cui risultati per quanto riguarda la M-M, sono stati ripresi da precedenti campagne sperimentali).

### **Potenziostato/Galvanostato Metrohm AUTOLAB PGSTAT30**

Numerose misure diagnostiche, tra cui EIS, CV, methanol stripping, LSV vengono ottenute per mezzo del potenziostato/galvanostato modulare Metrohm AUTOLAB PGSTAT30. La larghezza di banda di frequenze di oltre 1 MHz lo rende, in combinazione con il modulo FRA2 (frequency response analyzer), molto indicato ad eseguire spettroscopie di impedenza. La combinazione PGSTAT30/FRA2 è in grado di misurare impedenze in modalità potenziostatica e galvanostatica nel range 1 m $\Omega$ -100 G $\Omega$  e capacitanze da 0.1 pF fino a 5000 F.

- Modalità: Lettura tensione  
Range di impiego:  $\pm 10$  V  
Risoluzione: 300  $\mu$ V o 30  $\mu$ V  
Incertezza sulla lettura:  $\pm 0.2\% \pm 2$  mV
- Modalità: Tensione imposta  
Range di impiego:  $\pm 10$  V  
Risoluzione: 150  $\mu$ V  
Incertezza sulla lettura:  $\pm 0.2\% \pm 2$  mV
- Modalità: Lettura corrente  
Range di impiego: 10 nA - 1 A in 9 step  
Risoluzione: 0.0003% dello step

Incertezza sulla corrente:  $\pm 0.2\%$

Incertezza sullo step:  $\pm 0.2\%$

- Modalità: Corrente imposta  
Range di impiego: 10 nA - 1 A in 9 step  
Risoluzione: 0.03% dello step  
Incertezza sulla corrente:  $\pm 0.2\%$   
Incertezza sullo step:  $\pm 0.2\%$
- Frequency response analyzer  
Range di frequenze: 10  $\mu$ Hz - 1 MHz  
Incertezza frequenza:  $\pm 0.003\%$

### Pompe peristaltiche

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

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

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

#### • POMPA ANALOGICA

Modello: Watson - Marlow 323S

Massima velocità: 400 rpm

Incertezza: 0.5% sulla misura

Modello testina: Watson - Marlow 304MC

Massima velocità testina: 110 rpm

Intervallo di portate: 0.05  $\div$  43 g/min

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

#### • POMPA DIGITALE

Modello: Watson - Marlow 323Du

Massima velocità: 220 rpm

Incertezza: 0.5% sulla misura

Modello testina: Watson - Marlow 501RL

Massima velocità testina: 220 rpm

Intervallo di portate: 0.01  $\div$  27 g/min

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

## Flussimetri

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

- **Flussimetro ad aria**

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

- **Flussimetro a idrogeno**

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

## Carico elettronico/alimentatore

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

- **Stazione GDL-MPL**

Modello: Chroma 63630-80-60

Modalità: imposizione corrente  
 Range d'impiego:  $0 \div 60$  A  
 Risoluzione: 0.001 A  
 Incertezza sulla lettura: 0.1% + 0.1% F.S.

Modalità: lettura tensione  
 Range d'impiego:  $0 \div 6$  V  
 Risoluzione: 0.0001 V  
 Incertezza sulla lettura: 0.025% + 0.01 F.S.

Modalità: lettura potenza

Range d'impiego:  $0 \div 30$  W  
 Incertezza sulla lettura:  $0.1\% + 0.1\%$  F.S.

- **Stazione MPL-MPL**

Modello: TDI RBL488 50-150-800

Modalità: lettura tensione  
 Range d'impiego:  $0 \div 10$  V (Lowscale)  
 Risoluzione: 0.001 V  
 Incertezza sulla lettura:  $\pm 0.5\% \pm 0.0005$  V

Modalità: lettura corrente  
 Range d'impiego:  $10 \div 20$  A  
 Risoluzione: 0.001 A  
 Incertezza sulla lettura:  $\pm 0.25\% \pm 0.0005$  A

Modalità: lettura potenza  
 Risoluzione: 1 W  
 Incertezza sulla lettura:  $\pm 0.50$  %

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

- **Stazione GDL-MPL**

Modello: Chroma DC Power supply 62006P-30-80

Modalità: lettura tensione  
 Range d'impiego:  $0 \div 30$  V  
 Incertezza sulla lettura:  $0.05\% + 0.05\%$  F.S.

Modalità: lettura corrente  
 Range d'impiego:  $0 \div 80$  A  
 Incertezza sulla lettura:  $0.1\% + 0.2\%$  F.S.

- **Stazione MPL-MPL**

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

Modalità: lettura tensione  
 Range d'impiego:  $0 \div 80$  V  
 Incertezza sulla lettura:  $0.05\% + 0.05\%$  F.S.

Modalità: lettura corrente  
 Range d'impiego:  $0 \div 60$  A  
 Incertezza sulla lettura:  $0.1\% + 0.1\%$  F.S.



### Milliohmmetro

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

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

### Trasduttori di pressione

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

#### • Ingresso catodo

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

#### • Uscita catodo

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

### Termocoppie

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

Nella configurazione anodica invece si controlla il segnale di una sola termocoppia, a rilevare il valore di temperatura della piastra lato anodo.

- Modello: Tipo K  
Materiali: Chromel, Alumel  
Limiti di temperatura:  $-270 \div 1370 \text{ }^\circ\text{C}$   
Intervallo di taratura:  $40 \div 90 \text{ }^\circ\text{C}$

### Controllori di temperatura

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

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

- Modello: ASCON LineaM3 Serie  $\delta 2$   
 Tensione di alimentazione: 220 V AC  
 Input: Termocoppia di tipo K  
 Output: Potenza elettrica  
 Regolatore: PID  
 Risoluzione: 1 °F  
 Modello relè: Carlo Gavazzi RS1A23D40  
 Intervallo di tensioni: 230 V - 3/32 V

### Sensore di umidità

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

- Misuratore: Vaisala HMT333  
 Modello sonda: Humicap HMT333  
 Tensione di alimentazione: 10 ÷ 35 V DC  
 Tensione di output: 2 ÷ 10 V DC  
 Intervallo di temperature: 0 ÷ 120 °C  
 Intervallo di misura: 0 ÷ 100% RH  
 Incertezza sulla temperatura:  $\pm 0.1$  °C a 22.13 °C  
 Incertezza sull'umidità:  $\pm 0.6\%$  RH da 0 a 4% RH  
 $\pm 1.0\%$  RH da 40 a 97% RH

### Sensore di CO<sub>2</sub>

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

- Modello: Vaisala M170 con sonda GMP222  
Fondoscala:  $0 \div 10000$  ppm  
Incertezza della sonda:  $\pm 20$  ppm  $\pm 2\%$  sulla lettura  
Incertezza del rilevatore:  $\pm 0.2\%$  sul fondo scala

### **Saturatore**

Lo scopo del saturatore è di umidificare l'aria comburente in ingresso al catodo. L'umidificazione del flusso proveniente dal flussimetro avviene facendo gorgogliare l'aria nell'acqua presente all'interno del componente. La temperatura del saturatore è monitorata mediante una termocoppia collegata ad un controllore di temperatura mentre una resistenza elettrica fornisce l'energia per riscaldare il dispositivo.

### **Tubi e collegamenti**

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



## Appendice B

# Bilanci di massa per carbonio e acqua

La misura della  $\text{CO}_2$  rilevata dal sensore di biossido di carbonio è fondamentale per ricavare la quantità di metanolo di crossover, non potendo effettuare una misura diretta del fenomeno. Si effettua un bilancio di conservazione del carbonio come riportato in [34]. Per semplicità di trattazione si distinguono due bilanci distinti per anodo e catodo e ci si riferirà al metanolo con l'acronimo  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

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

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

Il bilancio molare catodico ha come contributo in ingresso soltanto il biossido di carbonio presente nell'aria in ingresso. I contributi in uscita sono dovuti al metanolo trasportato dall'anodo non reagito e alla  $\text{CO}_2$  prodotta al catodo. Inoltre vi sono i contributi in ingresso proveniente dall'anodo che sono i flussi di biossido di carbonio e metanolo passati per diffusione e il flusso di metanolo trasportato per drag con i protoni. Il bilancio catodico complessivo è riportato nell'eq. B.2 .

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

Il flusso molare di metanolo in ingresso all'anodo  $\dot{N}_{MeOH,L}^{in}$  è ricavabile in quanto è nota la quantità di miscela inviata dalla pompa e la molarità di quest'ultima. La frazione gassosa di metanolo in uscita  $\dot{N}_{MeOH,g}^{out}$  è trascurabile considerata la temperatura in uscita dalla cella a combustibile, solitamente nell'intorno dei 60-70 °C [33]. La frazione di biossido di carbonio disciolta nella miscela non reagita in uscita dall'anodo  $\dot{N}_{CO_2,L}^{out}$  è considerata trascurabile perché, mediante la legge di Henry, è stata calcolata essere inferiore allo 0.5% in massa. Il flusso molare di biossido di carbonio gassoso in uscita dall'anodo  $\dot{N}_{CO_2,g}^{out}$  è ricavabile dalla semireazione anodica. Come si nota dall'eq. B.1, per ogni mole di metanolo si formano sei moli di elettroni; per cui è possibile determinare il flusso molare teorico prodotto mediante la stechiometria della reazione e l'intensità di corrente prodotta come mostra l'eq. B.3 .

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

Dove 6 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione e F è la costante di Faraday pari a 96500 A·s/mol. Attraverso opportune misure sperimentali [33], è stato verificato che la CO<sub>2</sub> teoricamente prodotta è pari a quello misurato all'uscita dalla DMFC, al netto dell'incertezza di misura. Di conseguenza, si può assumere trascurabile il flusso diffusivo di biossido di carbonio  $\dot{N}_{CO_2,DIFF}$  attraverso la membrana. Per lo stesso ragionamento, il flusso molare di metanolo  $\dot{N}_{MeOH,OX}$  consumato durante la reazione sarà il medesimo del flusso molare di biossido di carbonio prodotto.

Per il bilancio catodico, si conosce il flusso molare di biossido di carbonio in ingresso  $\dot{N}_{CO_2,g}^{in}$  dato che è noto il flusso di aria entrante e si è misurata una concentrazione di CO<sub>2</sub> nella stessa pari a 400 ppm. Per le medesime considerazioni riportate in precedenza, il flusso diffusivo di biossido di carbonio  $\dot{N}_{CO_2,DIFF}$  e il flusso di metanolo  $\dot{N}_{MeOH,g}^{out}$  permeato dall'anodo e uscito dal catodo non reagito sono trascurabili. Il sensore di biossido di carbonio misura in continuo la frazione di CO<sub>2</sub> in uscita dal catodo, quindi conoscendo il flusso di aria in uscita è possibile ricavare il flusso molare di biossido di carbonio gassoso in uscita  $\dot{N}_{CO_2,g}^{out}$  . Il crossover di metanolo è costituito dalla somma di due contributi,  $\dot{N}_{MeOH,DIFF}$  dovuto al flusso di metanolo permeato per diffusione e  $\dot{N}_{MeOH,EO}$  dovuto al metanolo trasportato attraverso la membrana per elettro-osmosi. Per le semplificazioni introdotte in questa trattazione e con riferimento all'eq. B.2, esso può essere calcolato come differenza tra il flusso di biossido di carbonio nel refluo catodo e il valore del flusso di biossido di carbonio in ingresso, come riportato nell'eq. B.4 . Tale considerazione è valida nell'ipotesi di completa ossidazione del metanolo di crossover.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Il flusso molare di acqua in ingresso all'anodo  $\dot{N}_{H_2O,L}^{in}$  è ricavabile in quanto si conosce la quantità di acqua nella miscela e il flusso inviato dalla pompa peristaltica. La frazione di vapore in uscita  $\dot{N}_{H_2O,g}^{out}$  risulta essere inferiore all'1.5% in massa, valore trascurabile se confrontato con l'incertezza di misura [33]. Il flusso molare di acqua  $\dot{N}_{H_2O,CONS}$  che reagisce con il metanolo è dipendente dalla stechiometria della semireazione anodica riportata nell'eq. B.1 e dalla corrente imposta seconda l'eq. B.9

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

Dove 6 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione e F è la costante di Faraday pari a 96500 A·s/mol. Il flusso molare di acqua in ingresso al catodo  $\dot{N}_{H_2O,g}^{in}$  è dipendente

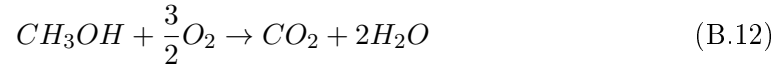
dall'umidificazione dell'aria che attraversa il saturatore. Noto il flusso d'aria  $\dot{N}_{ARIA}^{in}$  e la pressione in ingresso al catodo  $P_{CAT}^{in}$ , è possibile ricavare tramite le tabelle dell'acqua la pressione di saturazione alla temperatura ambiente e calcolare la quantità di acqua che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

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

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

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

Dove 2 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione. Il flusso molare di acqua  $\dot{N}_{H_2O,CX}$  prodotto dall'ossidazione del metanolo di crossover dipende dalla stechiometria della reazione di combustione del metanolo, riportata nell'eq. B.12 .



Per ogni mole di metanolo, si producono due moli di acqua. La quantità di metanolo permeata  $\dot{N}_{MeOH,CX}$  è stata ricavata in precedenza risolvendo il bilancio del carbonio. Il calcolo del flusso molare di vapor d'acqua in uscita dal catodo  $\dot{N}_{H_2O,g}^{out}$  risulta più complicato in quanto è necessario prima calcolare il flusso molare di aria secca in uscita. Esso è dato dal flusso in ingresso cui va sottratto l'ossigeno consumato per la semireazione catodica  $\dot{N}_{O_2,CONS}$  e l'ossigeno  $\dot{N}_{O_2,CX}$  per ossidare il metanolo permeato. Il primo contributo, facendo riferimento all'eq.B.2 , dipende dalla stechiometria e dalla corrente erogata secondo l'eq. B.13 .

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

Dove 4 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione. Il secondo contributo si ricava direttamente dall'eq.B.12 e mostra come sia direttamente proporzionale alle moli di metanolo permeate secondo un fattore 3/2. L'eq. B.14 permette quindi di calcolare il flusso molare di aria secca in uscita.

$$\dot{N}_{ARIA}^{out} = \dot{N}_{H_2O,g}^{in} - \dot{N}_{O_2,CONS} - \dot{N}_{O_2,CX} \quad (B.14)$$

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



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

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

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

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

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



# Bibliografia

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

- [12] D.U. Sauer, T. Sanders, B. Fricke, T. Baumhöfer, K. Wippermann, A.A. Kulikovskiy, et al., **Measurement of the current distribution in a direct methanol fuel cell—Confirmation of parallel galvanic and electrolytic operation within one cell**, Journal of Power Sources (2008), 176, 477
- [13] Q. Ye, T. S. Zhao, **Electrolytic Hydrogen Evolution in DMFCs Induced by Oxygen Interruptions and Its Effect on Cell Performance**, Electrochemical and Solid-State Letters (2005), 4, A211.
- [14] J. Park, M. A. Sciboh et al., **Investigations of performance of degradation and mitigation strategies in direct methanol fuel cells**, International Journal of Hydrogen Energy, (2009), 34, 2043-2051.
- [15] A.V. Virkar, Y. Zhou., **Mechanism of Catalyst Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells**, Journal of the Electrochemical Society, (2007), 154, B540-B547.
- [16] W. Chen, G. Sun, J. Guo, X. Zhao, S. Yan, J. Tian, S. Tang, Z. Zhou, Q. Zin, **Test on the degradation of direct methanol fuel cell**, Electrochimica Acta 51 (2006), 2391-2399.
- [17] X. Cheng, C. Peng, M. You, L. Liu, Y. Zhang, Q. Fan, **Characterization of catalysts and membrane in DMFC lifetime testing**, Electrochimica Acta 51 (2006), 4620-4625
- [18] P. J. Ferreira,<sup>a,d</sup> G. J. la O',<sup>a</sup>, Y. Shao-Horn,<sup>a,z</sup>, **Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange IN Membrane Fuel Cells: A Mechanistic Investigation**, Journal of The Electrochemical Society, 15211 A2256-A2271 (2005)
- [19] D. Gerteisen, **Transient and steady-state analysis of catalyst poisoning and mixed potential formation in direct methanol fuel cells**, Journal of Power Sources 195 (2010), 6719-6731.
- [20] L.S. Sarma, C. Chen, G. Wang, K. Hsueh, C. Huang, H. Sheu, D. Liu, J. Lee, B. Hwang, **Investigations of direct methanol fuel cell (DMFC) fading mechanisms**, Journal of Power Sources 167 (2007), 358-365.
- [21] J. Park, J. Lee, J. Sauk, I. Son, **The operating mode dependence on electrochemical performance degradation of direct methanol fuel cells**, International Journal of Hydrogen Energy, (2008), 33, 4833-4843.
- [22] J. Liu, Z. Zhou et al., **Studies on performance degradation of a direct methanol fuel cell (DMFC) in life test**, The Journal of Physical Chemistry, 2004, 6, 134-137.
- [23] J.T. Müller, P.M. Urban, W.F. Hölderich, **Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy**, Journal of Power Sources 1998, 75, 139

- [24] A. Casalegno, R. Marchesi, **DMFC anode polarization: Experimental analysis and model validation**, Journal of Power Sources 175 (2008) 372-382
- [25] H. Wang, X. Yuang, **PEM Fuel Cells Diagnostic Tools**, CRC PRESS
- [26] C. Rabissi, G. Fares, **Caratterizzazione sperimentale della degradazione temporanea e permanente nelle celle a combustibile a metanolo diretto**, Tesi di Laurea A.A. 2012/13
- [27] M. Orazem, B. Tribollet, **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, John Wiley & Sons, 2008.
- [28] S. Roy, M. Orazem, B. Tribollet, **Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells**, Journal of The Electrochemical Society 154 (12) B1378-B1388 (2007).
- [29] H. Wang, X. Yuan, H. Li, **PEM Fuel Cell Durability Handbook**, CRC Press, 2012.
- [30] C. Lai, J. Lin et al., **On the electrochemical impedance spectroscopy of direct methanol fuel cell**, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007), 4381-4388.
- [31] S.H. Yang, C.Y. Chen, W.J. Wang, **An impedance study for the anode microporous layer in an operating direct methanol fuel cell**, Journal of Power Sources 2010, 195, 3536.
- [32] M. Zago, **DMFC modeling: mass transport phenomena and electrochemical impedance spectroscopy**, Tesi di dottorato A.A. 2013
- [33] C. Santoro, **Trasporto di massa in celle a combustibile a metanolo diretto**, Tesi di Laurea A.A. 2008/09
- [34] A. Casalegno, C. Santoro, F. Rinaldi, R. Marchesi, **Low methanol crossover and high efficiency direct methanol fuel cell: the influence of diffusion layers**, Journal of Power Sources 196 (2011), 2669-2675.
- [35] M. Olivati, **La degradazione nelle celle a combustibile a metanolo diretto: analisi del recupero delle prestazioni**, Tesi di Laurea A.A. 2011/12
- [36] F. Bresciani, **Experimental investigation on DMFC degradation**, Tesi di dottorato A.A. 2014
- [37] C. Xu, T. Zhao, **In situ measurements of water crossover through the membrane for direct methanol fuel cells**, Journal of Power Sources 168 (2007), 143-153

