

# POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in  
Ingegneria Energetica

Dipartimento di Energia



Materiali avanzati per celle a combustibile a metanolo diretto:  
studio sperimentale di barriera al palladio ed elettrodi nanostrutturati

Relatore: Prof. Andrea CASALEGNO  
Co-relatori: Ing. Fabio DI FONZO  
Ing. Claudio RABISSI

Tesi di Laurea di:  
Luca RAMPONE  
Matr. 787358

Anno Accademico 2013 - 2014





*A voi due, che siete stati il mio punto  
di riferimento e il mio modello  
e che mi avete sempre  
sostenuto nei momenti difficili*

*a tutti voi, con cui in questi anni ho passato  
tante belle serate, che mi avete fatto  
ridere (conigli) regalandomi felicità e serenità*

*e infine a te,  
che hai reso quest'ultimo anno  
così speciale e con cui spero di  
poter condividere altre avventure e  
molti momenti felici*

*un pensiero va anche a te, che avresti voluto  
tanto essere presente a questo traguardo  
ma non ce l'hai fatta per pochi mesi*



## Ringraziamenti

Ringrazio innanzitutto l'ingegnere Andrea Casalegno che mi ha dato la possibilità di realizzare questa tesi lavorando per l'M.R.T. Fuel Cell Lab; un sentito ringraziamento va a Claudio Rabissi che mi ha seguito in questi mesi, aiutandomi e consigliandomi sempre con molta disponibilità.

Grazie a tutto lo staff del laboratorio, sia dottorandi/dottorati che tesisti, per aver reso piacevole quest'anno di intenso impegno, creando un'atmosfera divertente e rilassata (la metto a 90 °C): in ordine rigorosamente casuale, Fausto Bresciani, Matteo Zago, Andrea Baricci, Alessandro, Eugenio, Andrea, Matteo.

Infine ringrazio l'ingegnere Fabio di Fonzo dell'IIT (Istituto Italiano Tecnologia) che ha realizzato il materiale per assemblare le celle a combustibile, con il prezioso aiuto dell'ingegnere Ali Ghadirzadeh e dell'ingegnere Giacomo Bonvini.







# Indice generale

|   |            |
|---|------------|
| <b>Sommario .....</b>   | <b>VI</b>  |
| <b>Abstract .....</b>   | <b>VII</b> |
| <b>Introduzione.....</b>  | <b>1</b>   |
| <b>Capitolo 1 - Lo stato dell'arte nelle DMFC .....</b>                   | <b>3</b>   |
| 1.1 Introduzione alle <i>DMFC</i> .....                                   | 4          |
| 1.2 Perdite di potenziale .....   | 5          |
| 1.2.1 Sovrapotenziale .....   | 6          |
| 1.3 Gestione dell'acqua.....  | 7          |
| 1.4 Crossover di metanolo.....  | 8          |
| 1.5 Materiali avanzati .....  | 9          |
| 1.5.1 Palladio.....   | 10         |
| 1.5.2 Trasporto dell'idrogeno nei materiali .....                         | 12         |
| 1.5.3 Platino.....  | 14         |
| 1.6 Obiettivi del lavoro.....   | 15         |
| <b>Capitolo 2 Metodologia sperimentale .....</b>                          | <b>18</b>  |
| 2.1 Struttura e trattamenti dei componenti delle DMFC .....               | 20         |
| 2.1.1 DMFC standard con MEA .....   | 20         |
| 2.1.2 GDE standard e nanostrutturati .....                                | 22         |
| 2.1.3 Membrana polimerica e trattamento del Nafion.....                   | 23         |
| 2.2 Metodi di deposizione: PLD e sputtering .....                         | 24         |
| 2.3 Bilanci di massa.....   | 26         |
| 2.3.1 Bilancio di massa per l'acqua.....                                  | 26         |
| 2.3.2 Misura della CO <sub>2</sub> e bilancio di massa del carbonio ..... | 29         |
| 2.4 Misure di diagnostica .....   | 32         |
| 2.4.1 Curva di polarizzazione.....  | 32         |
| 2.4.2 Spettroscopia di impedenza.....                                     | 33         |
| 2.4.3 Voltammetria ciclica .....  | 36         |
| <b>Capitolo 3 Pd barrier: caratterizzazione e sperimentazione .....</b>   | <b>39</b>  |
| 3.1 Cella con palladio non trattato.....                                  | 40         |
| 3.1.1 Configurazione <i>overall</i> .....                                 | 40         |
| 3.1.2 Configurazione anodica.....   | 43         |
| 3.1.3 Spettroscopie d'impedenza.....                                      | 44         |
| 3.1.4 Crossover di metanolo.....  | 48         |
| 3.2 Cella con annealing di palladio in argon .....                        | 52         |
| 3.2.1 Configurazione overall .....  | 53         |
| 3.2.2 Configurazione anodica.....   | 55         |

|   |             |
|---|-------------|
| 3.2.3 Spettroscopie d'impedenza overall .....                           | 57          |
| 3.2.4 Spettroscopie d'impedenza anodiche .....                          | 58          |
| 3.2.5 Crossover di metanolo .....                                       | 59          |
| 3.3 Cella con annealing di palladio in argon-idrogeno.....              | 62          |
| 3.3.1 Configurazione overall .....                                      | 62          |
| 3.3.2 Configurazione anodica.....                                       | 64          |
| 3.3.3 Polarizzazioni in idrogeno e hydrogen pumping.....                | 65          |
| 3.3.4 Spettroscopie d'impedenza .....                                   | 67          |
| 3.3.1 Crossover di metanolo .....                                       | 69          |
| 3.4 Conclusioni.....  | 70          |
| <b>Capitolo 4 - Elettrodi nanostrutturati: analisi preliminare.....</b> | <b>72</b>   |
| 4.1 Introduzione.....   | 74          |
| 4.2 Analisi delle prestazioni .....                                     | 75          |
| 4.2.1 Prestazioni Overall .....   | 76          |
| 4.2.2 Prestazioni Anodiche.....   | 85          |
| 4.2.3 Prestazioni in idrogeno .....                                     | 86          |
| 4.2.4 Spettroscopie d'impedenza overall .....                           | 88          |
| 4.2.5 Spettroscopie d'impedenza anodiche.....                           | 89          |
| 4.2.6 Spettroscopie d'impedenza in idrogeno.....                        | 91          |
| 4.2.7 Voltammetria ciclica .....  | 93          |
| 4.3 Conclusioni.....  | 95          |
| <b>Conclusioni.....</b>   | <b>97</b>   |
| <b>Appendice.....</b>   | <b>XCIX</b> |
| A1 Impianti sperimentali.....   | XCIX        |
| A1.1 Configurazione <i>overall</i> .....                                | XCIX        |
| A1.2 Configurazione anodica.....  | CI          |
| A2 Acquisizione ed interpretazione dati .....                           | CIII        |
| A2.1 Procedure di conduzione delle <i>DMFC</i> .....                    | CIII        |
| A2.2 Acquisizione dei dati .....  | CIV         |
| <b>Lista degli acronimi.....</b>  | <b>CVI</b>  |
| <b>Bibliografia.....</b>  | <b>CVII</b> |

## Indice delle figure

|  |    |
|--|----|
| Figura 1.1 - Schema costitutivo di una <i>DMFC</i> con reagenti e prodotti di reazione .....                                     | 4  |
| Figura 1.2 - Curva di polarizzazione di una <i>DMFC</i> .....  | 6  |
| Figura 1.3 - Diagramma di stato Palladio-Idrogeno .....  | 10 |
| Figura 1.4 - Diagramma di Arrhenius della diffusività dell'idrogeno nel palladio (D) con punti sperimentali da letteratura ..... | 12 |
| Figura 2.1 - Componenti interni di una <i>DMFC</i> .....   | 20 |
| Figura 2.2 - Schema di funzionamento di una <i>PLD</i> .....   | 24 |
| Figura 2.3 - Esempio di collisione in cascata .....  | 25 |
| Figura 2.4 - schema del processo di magnetron sputtering .....   | 26 |
| Figura 2.5 - Spettro di impedenza in configurazione overall a 0.1 A/cm <sup>2</sup> .....  | 35 |
| Figura 2.6 - Esempio di CV catodica eseguita su una generica <i>DMFC</i> .....   | 37 |
| Figura 3.1 - Confronto tra curve di polarizzazione a 60 e 80°, 1M .....  | 41 |
| Figura 3.2 - Confronto tra curve di polarizzazione a 60 e 80°, 2M .....  | 42 |
| Figura 3.3 - Confronto tra curve di polarizzazione anodiche 1M .....   | 44 |
| Figura 3.4 - EIS overall 1M, eseguite a 0.05 A/cm <sup>2</sup> .....   | 45 |
| Figura 3.5 - EIS overall 2M, eseguite a 0.05 A/cm <sup>2</sup> .....   | 46 |
| Figura 3.6 - EIS anodiche 1M, eseguite a 0.05 A/cm <sup>2</sup> .....  | 47 |
| Figura 3.7 - EIS anodiche 2M, eseguite a 0.05 A/cm <sup>2</sup> .....  | 48 |
| Figura 3.8 - Crossover di metanolo 1M .....  | 49 |
| Figura 3.9 - Crossover di metanolo 2M .....  | 50 |
| Figura 3.10- Crossover di metanolo 60°C .....  | 51 |
| Figura 3.11 - Crossover di metanolo 80°C .....   | 52 |
| Figura 3.12 - Polarizzazioni overall 1M, 80 °C .....   | 54 |
| Figura 3.13 - Polarizzazioni overall 2M, 80°C .....  | 55 |
| Figura 3.14 - Polarizzazioni anodiche 1M, 60°C e 2M, 80°C .....  | 56 |
| Figura 3.15 - EIS overall 1M, 80°C eseguite a 0.05 A/cm <sup>2</sup> .....   | 57 |
| Figura 3.16 - EIS overall 1M, 60°C eseguite a 0.05 A/cm <sup>2</sup> .....   | 58 |
| Figura 3.17 - EIS anodiche 1M, 60°C, eseguite a 0.05 A/cm <sup>2</sup> .....   | 59 |
| Figura 3.18 - Crossover di metanolo 1M, 60°C e 80°C .....  | 60 |
| Figura 3.19 - Crossover di metanolo 2M, 80°C .....   | 61 |
| Figura 3.20 - Polarizzazioni overall 1M, 80°C .....  | 63 |
| Figura 3.21 - Polarizzazioni anodiche 1M, 80°C .....   | 65 |
| Figura 3.22 - Polarizzazione in idrogeno 80°C, configurazione overall .....  | 66 |
| Figura 3.23 - Polarizzazione anodica in idrogeno 80°C .....  | 67 |
| Figura 3.24 - Spettri overall 1M, 80°C eseguite a 0.05 A/cm <sup>2</sup> .....   | 68 |
| Figura 3.25 - EIS anodiche 1M, 80°C eseguite a 0.05 A/cm <sup>2</sup> .....  | 69 |
| Figura 3.26 - Crossover di metanolo 1M, 80 °C .....  | 70 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 4.1 - Curve di polarizzazione eseguite a 60°C, 1M .....                                    | 77  |
| Figura 4.2 - Prospettiva della nanostruttura carbon-platino 20 Hz .....                           | 78  |
| Figura 4.3 - Polarizzazioni celle con nanostruttura a diverse portate d'aria ..                   | 79  |
| Figura 4.4 - Particolare della nanostruttura a 20 Hz dell'elettrodo catodico ..                   | 80  |
| Figura 4.5 - Sezione trasversale della nanostruttura a 20 Hz .....                                | 81  |
| Figura 4.6 - Sezione della struttura <i>no carbon</i> (strato superiore).....                     | 82  |
| Figura 4.7 - Particolare della struttura <i>no carbon</i> (strato superiore).....                 | 82  |
| Figura 4.8 - Polarizzazione overall in funzione del carico catalitico totale<br>(1M, 60°C) .....  | 83  |
| Figura 4.9 - Sovrapotenziale catodico in funzione del carico catalitico del<br>catodo .....       | 84  |
| Figura 4.10 - Polarizzazione in idrogeno in funzione del carico catalitico<br>totale 60°C.....    | 85  |
| Figura 4.11 - Polarizzazioni anodiche 1M, 60°C .....  | 86  |
| Figura 4.12 - Polarizzazioni in idrogeno, 60°C.....   | 87  |
| Figura 4.13 - Spettroscopie d'impedenza overall eseguite a 0.05 A/cm <sup>2</sup> .....           | 88  |
| Figura 4.14 - Diagramma di Bode <i>Ref</i> e 20 Hz, parte immaginaria .....                       | 89  |
| Figura 4.15 - EIS anodiche 1M, 60 °C, eseguite a 0.05 A/cm <sup>2</sup> .....                     | 90  |
| Figura 4.16 - EIS anodiche 1M, 60 °C, eseguite a 0.15 A/cm <sup>2</sup> .....                     | 91  |
| Figura 4.17 - Spettroscopia d'impedenza in idrogeno a 0.05 A/cm <sup>2</sup> .....                | 92  |
| Figura 4.18 - Spettroscopie d'impedenza in idrogeno a 0.15 A/cm <sup>2</sup> .....                | 93  |
| Figura 4.19 - CV effettuate a 80 °C con scan rate di 75 mV/s.....                                 | 94  |
| Figura A.1 - Configurazione overall. Linee continue: flussi, linee tratteggiate:<br>segnali ..... | CI  |
| Figura A.2- Configurazione anodica. Linee continue: flussi, linee tratteggiate:<br>segnali .....  | CII |



## Sommario

L'elevato crossover di metanolo e la necessità di utilizzare grandi quantità di platino come catalizzatore sono, ad oggi, due importanti problematiche delle celle a combustibile a metanolo diretto (*DMFC*).

Sono presenti in letteratura studi sul *crossover* e sulle possibili soluzioni per ridurlo; attraverso una ricerca bibliografica è stata individuata nelle barriere al palladio la soluzione più interessante per agire su questo fenomeno di perdita.

L'obiettivo del lavoro è di sviluppare delle celle a combustibile con barriera di palladio, modificando la membrana polimerica, atte a ridurre il crossover di metanolo. Per ridurre il platino utilizzato come catalizzatore sono stati ideati degli elettrodi catodici nanostrutturati, abbinando l'utilizzo di due tecniche di deposizione, PLD e sputtering, per massimizzare l'area attiva di catalizzatore. La sperimentazione è stata condotta su diverse tipologie di celle a combustibile, ognuna con un elettrodo catodico trattato variando alcuni parametri del processo di deposizione.

I risultati della prima parte del lavoro mostrano che il tipo di barriera più interessante è la barriera di palladio non trattato, bisognerà migliorare la sua conduttività protonica per non penalizzare troppo le prestazioni delle celle a combustibile. Invece con la seconda parte si è dimostrato che è possibile abbattere in modo notevole il quantitativo di platino presente al catodo delle *DMFC* e, grazie alla flessibilità del processo di deposizione, in futuro si potranno creare nanostrutture che permettano di raggiungere risultati sempre migliori.

**Parole chiave:** *DMFC*, *fuel cell*, *crossover* di metanolo, barriere di palladio, elettrodi nanostrutturati, PLD, *sputtering*

## Abstract

Two of the most relevant problems in direct methanol fuel cells (DMFC) are methanol crossover and high platinum require as catalyst.

There are several papers about methanol crossover and trials to reduce it, we had found, through a literature study, that *palladium barriers* are the most interesting solution to this problem.

The aim of this work is to start from this concept and develop a set of fuel cells with palladium barrier, insert into the membrane, to reduce methanol crossover. Cathode nanostructured electrode have been built, matching two deposition technologies (PLD and sputtering), to increase active catalyst surface in order to reduce platinum consumption as catalyst. The experimental analysis has been done for lots of DMFC, each of them with a different type of cathode electrode, treated changing the bench mark of the deposition process.

First part results show that the most interesting barrier is the one not treated, we must increase proton conductivity in order to have better cells performances. Concerning the second part, we have demonstrated the possibility to considerably abate platinum consumption in DMFC cathodes and thank to the flexible deposition process it can be created different nanostructures that, in the long run, will allow to reach even better results.

**Keywords:** *DMFC, fuel cell, methanol crossover, palladium barrier, nanostructured electrodes, PLD, sputtering*





# Introduzione

Negli ultimi anni la ricerca di sistemi di produzione energetica a basse emissioni inquinanti ha portato a una crescita esponenziale nell'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili. Le Fuel Cell si inseriscono bene in questo contesto in quanto forniscono energia elettrica senza utilizzare la combustione, permettendo quindi la produzione di energia senza l'emissione di particolari inquinanti. In particolare le DMFC (Direct Methanol Fuel Cells), celle a combustibile a bassa temperatura, hanno il vantaggio di utilizzare un combustibile liquido con una maggiore densità energetica rispetto all'idrogeno usato nelle PEM (Polymer Electrolyte Membrane) e più facilmente stoccabile.

I problemi principali propri di questa tecnologia sono le perdite dovute al crossover di metanolo (presente data la natura liquida del combustibile costituito da una miscela di acqua e metanolo) e i costi molto alti derivanti dall'utilizzo di grandi quantità di platino come catalizzatore (maggiore rispetto al carico utilizzato nelle PEM a idrogeno poichè la reazione del metanolo, essendo più complessa, deve essere catalizzata maggiormente per poter procedere verso equilibrio).

In questo lavoro di tesi si sono ricercate delle soluzioni tecnologiche per questi due aspetti limitanti, modificando la struttura stessa delle celle a combustibile. Per limitare il crossover di metanolo si è pensato di inserire una membrana con funzione di barriera al passaggio di metanolo dall'anodo al catodo mentre per diminuire la quantità di platino utilizzata è stata modificata la struttura dell'elettrodo catodico per massimizzare l'area attiva di catalizzatore. Attraverso una campagna sperimentale e un'analisi numerica dei dati ottenuti si è studiata l'efficacia delle soluzioni adottate, volte in definitiva ad aumentare il rendimento delle DMFC.

Il lavoro è articolato su 4 capitoli, i cui contenuti sono ripartiti nel seguente modo:

- Capitolo 1 – Lo stato dell'arte nelle DMFC

Si presenta qui lo stato dell'arte delle DMFC dedicando particolare attenzione al fenomeno del crossover di metanolo. Si approfondisce pertanto la problematica trattata e quanto in letteratura sia noto in merito.

- Capitolo 2 – Metodologia sperimentale

Si espone in questo capitolo la struttura delle celle a combustibile utilizzate, la metodologia sperimentale utilizzata, i metodi di analisi e la strumentazione diagnostica usati durante il lavoro di tesi.

- Capitolo 3 – Pd barrier: caratterizzazione e confronto  
In questa sezione si descrive lo studio sperimentale effettuato sulle celle a combustibile con barriera: si descriverà la metodologia di costruzione e si valuteranno le prestazioni delle DMFC modificate confrontandole con una cella a combustibile di riferimento.
- Capitolo 4 – Elettrodi nanostrutturati: analisi preliminare  
L'ultimo capitolo è dedicato alle celle a combustibile con elettrodo catodico nanostrutturato. Come nel capitolo precedente si analizzerà quantitativamente il funzionamento delle DMFC nanostrutturate, effettuando il confronto con una cella di riferimento per comprendere quali siano i vantaggi e quali limiti condizionino questa soluzione tecnologica.

# Capitolo 1

## Lo stato dell'arte nelle *DMFC*

In questo primo capitolo del lavoro si introdurranno le celle a combustibile, in particolare le *DMFC* (*Direct Methanol Fuel Cell*). Si descriverà il loro principio di funzionamento, le perdite di sovrapotenziale, verrà dato particolare risalto al fenomeno del *crossover* di notevole interesse perché sarà il punto di partenza degli sviluppi successivi del lavoro.

Verranno inoltre descritti i materiali utilizzati per modificare la struttura costitutiva delle celle a combustibile standard, palladio e platino, le tecnologie impiegate, elettrodi nano-strutturati e il trasporto di massa dell'idrogeno nei materiali, fenomeno che caratterizzerà il funzionamento delle celle a combustibile sviluppate successivamente.

## 1.1 Introduzione alle DMFC

Le celle a combustibile sono dispositivi elettrochimici in grado di trasformare direttamente l'energia chimica di un combustibile in energia elettrica, senza passare attraverso il processo di combustione che, essendo un processo fortemente irreversibile, influisce negativamente sul rendimento dei cicli di potenza tradizionali, costituendone un limite intrinseco. Una cella a combustibile non ha quindi il limite del rendimento di Carnot come massimo rendimento di un ciclo ideale.

La cella è costituita da due elettrodi, anodo e catodo, in cui avvengono le reazioni di riduzione e ossidazione rispettivamente, separati da un elettrolita. Alimentando combustibile all'anodo e aria al catodo avvengono le reazioni elettrochimiche che creano una differenza di potenziale ossia permettendo un flusso di elettroni da anodo e catodo attraverso un circuito esterno, generando una corrente continua; si ha di contro un flusso selettivo di protoni attraverso l'elettrolita che è impermeabile agli elettroni.

La membrana elettrolitica è costituita da un materiale polimerico che permette il passaggio di protoni  $H^+$ , isolando elettricamente i due elettrodi queste celle a combustibile fanno parte infatti delle cosiddette PEM (*Polymer Electrolyte Membrane*). Il combustibile utilizzato è il metanolo, un alcol liquido a temperatura ambiente, in sostituzione dell'idrogeno comunemente utilizzato per alimentare le PEM. L'alcol metilico offre il vantaggio di essere più facilmente stoccabile e trasportabile dell' $H_2$  e una maggiore densità energetica essendo allo stato liquido. In figura 1.1 è riportato lo schema concettuale di una DMFC

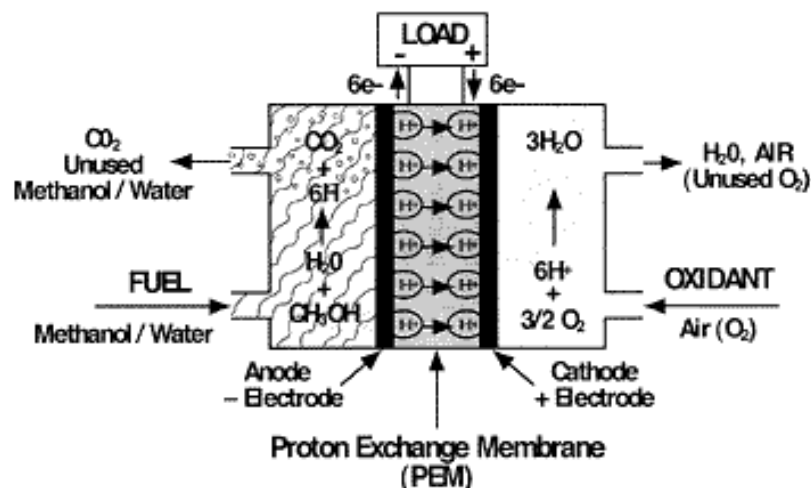
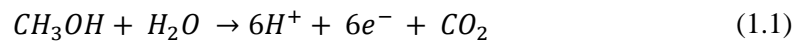


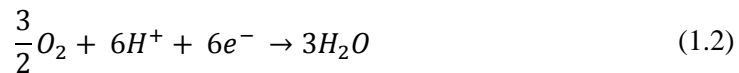
Figura 1.1 - Schema costitutivo di una DMFC con reagenti e prodotti di reazione

Il metanolo, alimentato all'anodo a basse concentrazioni in miscela in acqua (1M – 2M), viene ossidato generando  $CO_2$ , elettroni  $e^-$ , che passando in un conduttore arrivano al catodo, e un flusso di protoni  $H^+$  che attraversano l'elettrolita; la reazione anodica, detta MOR (*Methanol Oxidation Reaction*) è presente nell'eq. (1.1).



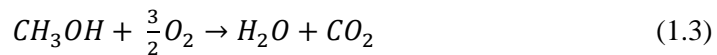
Alle temperature operative delle *DMFC* ( $60^\circ C - 90^\circ C$ ) la reazione di ossidazione è catalizzata attraverso particelle di platino e rutenio deposte sul supporto di carbonio dell'elettrodo anodico.

Al catodo, alimentato ad aria, la ORR (*Oxygen Reduction Reaction*) produce acqua riducendo l'ossigeno grazie all'apporto di elettroni dal circuito esterno e di protoni dalla membrana elettrolitica secondo la reazione in eq. (1.2).



La reazione catodica è analoga a quella delle PEM a idrogeno per questo il catalizzatore utilizzato al catodo è il medesimo; si usa solo platino per catalizzare la riduzione dell'ossigeno.

La reazione equivalente di ossidoriduzione del metanolo è presente nella (1.3).



## 1.2 Perdite di potenziale

Il potenziale reversibile complessivo della cella è  $E_{tot}^0 = 1.21V$  corrispondente alla differenza di potenziale tra anodo e catodo quando non viene estratta corrente elettrica. Questo è il massimo teorico, in condizioni operative sono presenti però delle irreversibilità, di polarizzazione e di sovratensione, che portano la cella a lavorare ad un potenziale inferiore a quello ideale.

Le *DMFC* presentano potenziale e rendimento inferiore alle PEM a idrogeno, in particolare a causa dal fenomeno del crossover di metanolo: parte del metanolo alimentato fluisce al catodo non reagito dove viene ossidato dall'ossigeno (ragione per cui si usano soluzioni diluite di combustibile). Questi limiti se venissero superati permetterebbero di usufruire pienamente dei vantaggi delle *DMFC*: combustibile liquido facilmente trasportabile e stoccabile con alte densità di energia, basse temperature operative e ingombri contenuti. È obiettivo di questa tesi descrivere questi fenomeni limitanti e cercare delle soluzioni tecnologiche che permettano di ridurre gli svantaggi.

### 1.2.1 Sovrapotenziale

La causa delle perdite di sovrappotenziale è l'energia richiesta per attivare le reazioni chimiche (ogni reazione per iniziare deve superare una barriera energetica), hanno un andamento crescente a basse densità di corrente per poi rimanere costanti al crescere di essa; dipendono dalla struttura degli elettrodi, dal materiale con cui sono fatti, dall'attività dei reagenti e dalle caratteristiche del catalizzatore presente: in particolare sono importanti la quantità e l'attività catalitica; quest'ultima dipende dal supporto usato per le particelle catalitiche, che deve massimizzare l'area attiva di catalizzatore che partecipa effettivamente alle reazioni elettrochimiche inoltre l'attività diminuisce nel tempo a causa dei fenomeni di disattivazione e avvelenamento del catalizzatore. La forma di una curva di polarizzazione è riportata in figura 1.2.

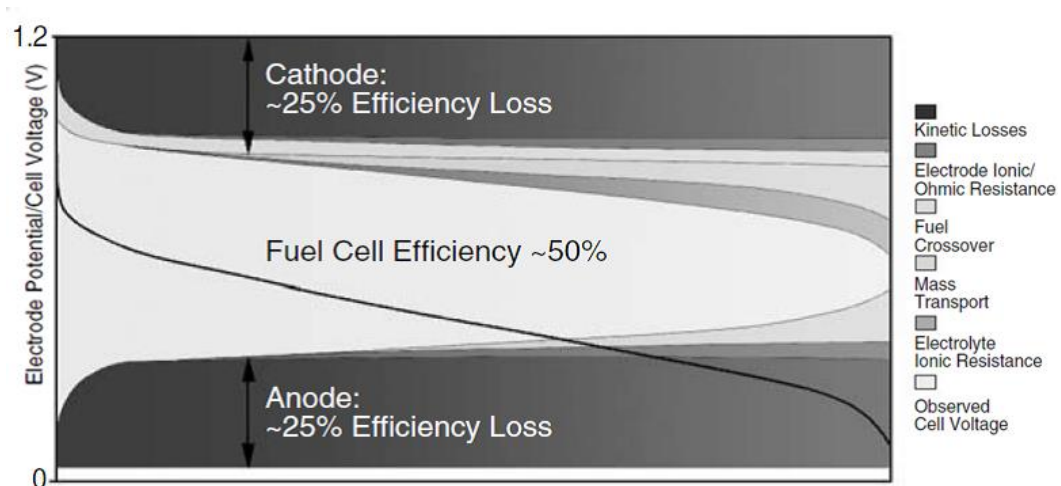


Figura 1.2 - Curva di polarizzazione di una DMFC

Nonostante le *DMFC* basino il loro funzionamento su reazioni che appaiono termodinamicamente favorite, effettivamente sia l'elettrodo anodico che quello catodico sono caratterizzati da cinetiche lente, e quindi relativamente limitanti. I processi elettrochimici che vi avvengono, infatti, seguono meccaniche più complesse di quanto possa apparire dalle equazioni (1.1) e (1.3) [1]. Nel catodo si ha una perdita di tensione reversibile del 25% a causa dell'attivazione della reazione di riduzione dell'ossigeno. La complessità delle reazioni *multistep* dell'ossidazione del metanolo è molto maggiore di quella dell'idrogeno, poiché la molecola del metanolo ha una struttura più complessa, pertanto la perdita di tensione associata alla reazione anodica risulta circa pari a quella che si ha nel catodo (circa il 25%), diversamente da quanto avvenga nelle PEM [2] dove tale sovrappotenziale risulta trascurabile.

Alle correnti intermedie si ha la perdita di potenziale ohmica, dovuta alla resistenza dell'elettrolita e degli elettrodi al flusso di ioni, e dei collettori di carica e degli elettrodi al passaggio di elettroni; è proporzionale alla densità di corrente e dipende dallo stato di idratazione della membrana (che favorisce il passaggio di ioni).

Alle alte densità di corrente i fenomeni limitanti diventano quelli di scambio di massa l'alimentazione di un flusso bifase all'anodo (metanolo e acqua) genera inevitabilmente delle perdite di potenziale che portano la cella a lavorare a tensioni minori rispetto al potenziale reversibile, in primo luogo poiché il trasporto di massa è più difficoltoso rispetto a un flusso monofase di idrogeno.

Queste perdite, dette di concentrazione, dipendono dalla concentrazione di reagenti. Infine un altro fattore limitante è la formazione di anidride carbonica all'anodo che, rendendo il flusso bifase (metanolo liquido e CO<sub>2</sub> gassosa), sfavorisce il trasporto di massa.

### 1.3 Gestione dell'acqua

Nelle DMFC si alimenta una miscela di metanolo e acqua per favorire l'idratazione della membrana polimerica ovvero per avere una bassa resistenza protonica. L'acqua, oltre a favorire l'idratazione della membrana elettrolitica è necessariamente presente poiché se si alimentasse metanolo puro il crossover al catodo sarebbe troppo elevato. Il trasporto di acqua attraverso la membrana è governato da tre meccanismi: gradiente di concentrazione (flusso diffusivo), gradiente di pressione (flusso avvelativo tipico delle basse densità di corrente) e flusso di elettro-osmosi (drag) originato dal trasporto di molecole d'acqua da parte dei protoni [3]. Inoltre sia la reazione catodica, sia il metanolo che reagisce al catodo, producono esse stesse H<sub>2</sub>O. Questa deve essere allora smaltita per permeazione o diffusione dal GDL (*Gas Diffusion Layer*).

Se non viene smaltita o la velocità di permeazione è insufficiente il catodo si "allaga", dando origine al fenomeno chiamato *flooding* che ostacola il trasporto dell'ossigeno all'elettrodo; si ha uno scadimento delle prestazioni oltre a una certa instabilità nel funzionamento della cella. Un rimedio è l'uso dell'MPL (*Micro Porous Layer*) che migliora sensibilmente le prestazioni della cella quando il catodo tende ad allagarsi (quindi alle alte correnti) ma che, di contro, ne peggiora il rendimento alla basse densità di corrente.

## 1.4 Crossover di metanolo

La presenza di acqua nell'alimentazione anodica causa la diffusione al catodo delle molecole di metanolo non reagite, provocando quindi una perdita di efficienza. L'acqua migra al catodo fungendo da *carrier* per i protoni ma essendo affine al metanolo ne trasporta una quantità non trascurabile.

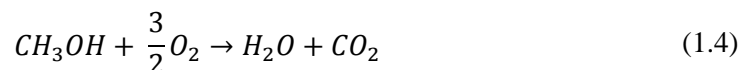
Per capire il meccanismo del crossover si deve ragionare sui meccanismi di trasporto dell'acqua attraverso la membrana, essi sono [4]:

- Il gradiente di concentrazione (responsabile del flusso diffusivo)
- Il gradiente di pressione (flusso permeativo)
- L'elettro-osmosi (flusso di tipo elettrico)

Alle basse correnti è dominante il flusso diffusivo dovuto al gradiente di concentrazione, poichè le reazioni di ossidazione sono ancora limitate. Per limitare la diffusione di metanolo al catodo si diminuisce la molarità della miscela alimentata si limita in questo modo la concentrazione di metanolo, che è la *driving force* del fenomeno.

Indipendentemente dal meccanismo di trasporto il crossover causa delle perdite di potenziale dal momento che la reazione di elettro-ossidazione del metanolo [5] (MOR, *Methanol Oxidation Reaction*), permeato all'elettrodo catodico, abbassa la quantità di ossigeno disponibile per compiere la reazione catodica (ORR), il consumo di ossigeno è in effetti proporzionale alla corrente generata.

Al catodo avviene quindi la reazione indesiderata di ossidazione del metanolo, eq. (1.4).



Una parte del combustibile invece di essere convertito in elettricità (lavoro utile) viene perso e inoltre viene ridotto il potenziale catodico della *DMFC* a causa della reazione di ossidazione del metanolo catodico, che avviene a potenziali inferiori di quella di riduzione dell'ossigeno, portando ad un limitato *mixed potential* [5].

Ulteriori effetti dannosi per il funzionamento della cella sono l'avvelenamento del catalizzatore catodico a causa dell'ossidazione del metanolo e dei suoi intermedi; l'accumulo d'acqua prodotta dalla reazione catodica, che può portare al *flooding* (allagamento dell'elettrodo catodico) e infine il necessario ricorso a miscele di combustibile fortemente diluite (penalizzanti per le prestazioni che sarebbero migliori con miscele più concentrate in assenza di crossover).

Il crossover di metanolo è la successione di assorbimento di metanolo nella membrana, diffusione e desorbimento attraverso essa; se si aumenta lo spessore



di membrana si tende a ridurre il crossover, penalizzandone però al contempo la conducibilità protonica. Aumentando il flusso d'acqua, da una parte si favorisce l'idratazione della membrana, riducendone la resistenza protonica, ma dall'altra si favorisce la diffusione del metanolo verso il catodo. Una possibile soluzione è l'individuazione di materiali che siano maggiormente selettivi alla diffusione del metanolo rispetto al solo *Nafion*, garantendo al contempo una adeguata conducibilità protonica.

Alle basse correnti il meccanismo determinante del crossover è legato al gradiente di concentrazione secondo la legge di Fick (eq. 1.5) [6]:

$$j = -D \frac{dc}{dz} \quad (1.5)$$

dove  $j$  è il flusso areico di metanolo,  $D$  è il coefficiente di diffusione,  $C$  la concentrazione di metanolo e  $z$  la coordinata in direzione con la membrana.

Considerando anche l'effetto dell'elettro-osmosi l'equazione diventa:

$$j = -D \frac{dc}{dz} + cV \quad (1.6)$$

dove  $V$  è la velocità convettiva generata dalla corrente e dall'effetto del drag di elettro-osmosi, si hanno quindi sia il termine diffusivo che quello convettivo. Il valore di  $V$  è dato dalla seguente relazione.

$$V = \frac{E_D i M}{\theta F} \quad (1.7)$$

In cui  $E_D$  è il coefficiente di drag,  $i$  è la densità di corrente,  $M$  è la frazione molare di metanolo all'interfaccia tra il CL (*Catalist Layer*) dell'anodo e la membrana e  $\theta$  è la frazione volumetrica di metanolo nella membrana.

In base alle precedenti equazioni possiamo comprendere come il crossover si possa ridurre agendo sullo spessore di membrana, sulla sua diffusività al metanolo o sul gradiente di concentrazione di combustibile, a parità di condizioni operative.

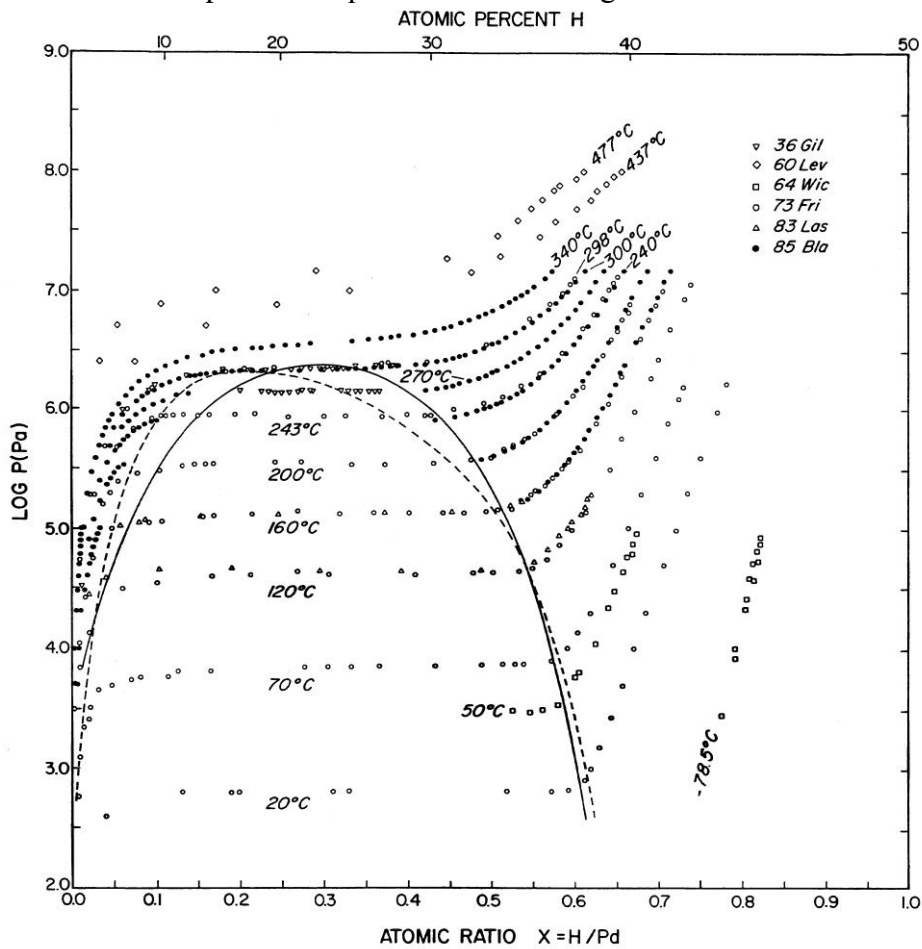
## 1.5 Materiali avanzati

Vengono presentati i due materiali sui quali si lavorerà in questo lavoro di tesi: il palladio verrà usato per la prima parte del lavoro concernente le barriere al crossover mentre il platino sarà uno dei materiali con cui si effettueranno le

deposizioni sugli elettrodi catodici. È importante illustrare le loro caratteristiche e comprendere i fenomeni legati a questi due metalli.

### 1.5.1 Palladio

Il palladio è un metallo prezioso relativamente diffuso nella crosta terrestre e quindi non eccessivamente costoso. Alle contrattazioni attuali, 7 giugno 2014, alla borsa valori il palladio è quotato a circa 20 €/g.



**Figura 1.3 - Diagramma di stato Palladio-Idrogeno**

Il palladio ha una struttura cristallina cubica a facce centrate che garantisce un gran numero di spazi interstiziali ottaedrici [7] [8] [9]. Questo ne permette la peculiare diffusione dell'idrogeno atomico, che può diffondere nel solido formando idruri di palladio ( $H_2Pd$ ), composti dati da legami deboli tra la matrice metallica e gli atomi di idrogeno in soluzione. Questa caratteristica è molto

importante poichè permette di pensare ad applicazioni del palladio con funzione di barriera al metanolo. Al variare della concentrazione dell'idrogeno, figura 1.3, si riscontra un cambio di fase nella lega, da fase alfa a fase beta, non varia il tipo di struttura ma ne aumenta le dimensioni permettendo di arrivare ad immagazzinare fino ad oltre 6 atomi di idrogeno ogni 10 atomi di palladio ma riducendo molto la sua capacità di diffusione.

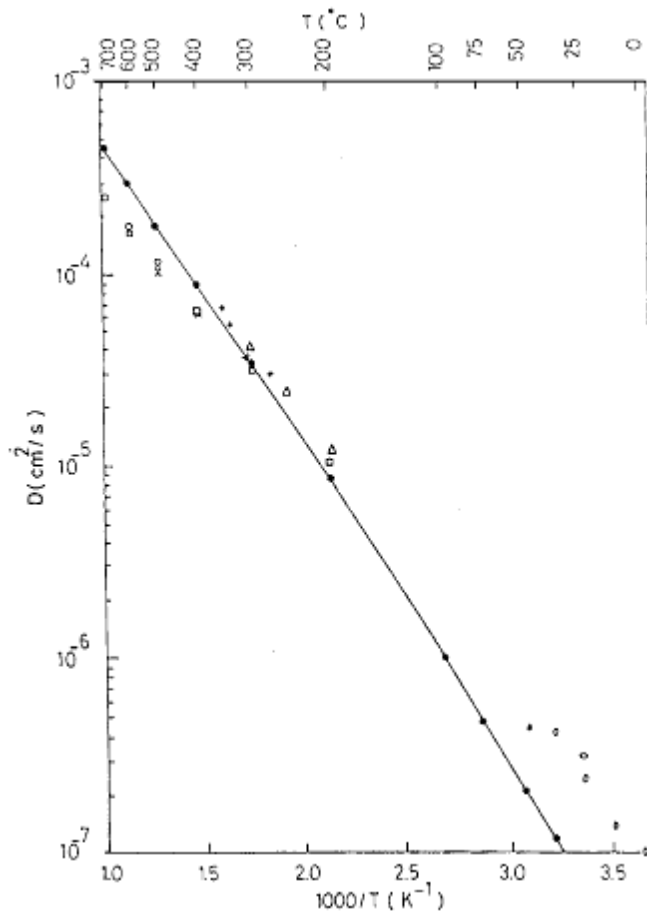
La fase alfa è stata ampiamente studiata per le sue caratteristiche di trasporto di idrogeno, molto interessanti per la realizzazioni di membrane di separazione dei gas di sintesi. Sono state formulate diverse correlazioni per determinare il coefficiente di diffusione, quasi tutte però sono applicabili solo in casi particolari, o a temperature superiori al punto critico del cambio di fase o a pressioni di idrogeno molto basse, intorno alle centinaia di pascal.

Si è resa disponibile un'unica correlazione che si avvicini alle condizioni operative, ed è quella proposta da Toda nel 1958 [10], che è valida per pressioni di idrogeno da 11,865kPa a 98,658kPa e per temperature comprese tra i 180°C e 290°C.

$$D_H = 5.18 * 10^{-3} e^{-\frac{5650}{RT}} \quad (1.8)$$

Dove  $D_H$  è il coefficiente di diffusione dell'idrogeno nel palladio in  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $R$  è la costante universale dei gas espressa come  $1,987 \text{ calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  e  $T$  è la temperatura espressa in gradi kelvin.

Utilizzando la correlazione (1.8) è stato possibile ricavare un coefficiente di diffusione dell'idrogeno pari a  $7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; ma essendo fuori dal campo di validità della correlazione si è anche fatto riferimento al grafico lineare in figura 1.4, in cui è riportato  $D_H$  in funzione della temperatura, ed osservando questo andamento è possibile confermare l'ordine di grandezza ottenuto.



**Figura 1.4 - Diagramma di Arrhenius della diffusività dell'idrogeno nel palladio (D) con punti sperimentali da letteratura**

Con il coefficiente di diffusione di massa precedentemente calcolato e la legge di Fick è possibile determinare il gradiente di concentrazione nello spessore di palladio che ha un valore di  $1,419 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^4$ .

### 1.5.2 Trasporto dell'idrogeno nei materiali

È di particolare importanza analizzare il trasporto dell'idrogeno nel palladio. L'idrogeno non diffonde in forma molecolare ma si scinde in ioni  $\text{H}^+$  che diffondono nella matrice metallica. Il processo è la successione di diversi step: diffusione del gas verso la superficie, adsorbimento del gas sulla superficie e diffusione nel volume del metallo (*Bulk*). Qualsiasi di questi stadi può essere quello limitante ovvero lo stadio più lento che determina la cinetica dell'intero processo.

Processi di superficie:

- Adsorbimento fisico  $H(g) \rightarrow H(ads)$   
La superficie di un metallo, avendo un considerevole surplus di energia, favorisce l'adsorbimento di gas che tendono a far diminuire questa energia in eccedenza coordinando i siti insaturi del metallo. A basse temperature questo processo coinvolge solo le forze di Van der Waals ed è chiamato adsorbimento fisico [11] poichè l'energia sviluppata non è sufficiente a dissociare i legami molecolari dell'idrogeno che anche dopo essere stato adsorbito mantiene la sua forma biatomica.
- Adsorbimento chimico o Chemisorbimento  $H(ads) \rightarrow H(ads)$   
Quando l'energia fornita è superiore alla barriera di potenziale  $E_c$  (energia di adsorbimento), gli atomi di idrogeno si legano col metallo in modo covalente. Una molecola assorbita chimicamente viene scissa in forma atomica a causa della lacuna energetica del legame non soddisfatto degli atomi di superficie. La barriera di potenziale da superare è alta ma parte dell'energia di dissociazione della molecola di idrogeno è fornita dal processo stesso che è esotermico (adsorbimento) [11].
- Desorbimento  $H(ads) + H(ads) \rightarrow H(g)$   
È il processo inverso dell'adsorbimento e prevede il rilascio di un atomo dalla superficie del metallo. Un atomo di idrogeno per essere desorbito, ovvero per passare dal sito chemisorbito alla fase gas, deve superare una barriera  $E_c$  superiore rispetto all'adsorbimento, questa reazione è quindi sfavorita.
- Assorbimento degli atomi attraverso la superficie metallica  $H(ads) \rightarrow H(s)$   
Il passo successivo all'adsorbimento è il passaggio dalla superficie del metallo al *bulk*. L'idrogeno deve superare la barriera di potenziale necessaria a scindere i legami covalenti formati con gli atomi di palladio sulla superficie del materiale
- Desorbimento  $H(s) \rightarrow H(ads)$   
Processo inverso dell'assorbimento, è regolato dalla differenza di concentrazione dell'idrogeno all'interno del metallo e proporzionale al numero di siti attivi.

Processi di bulk

---

- Diffusione nel metallo

L'idrogeno assorbito nel bulk metallico in forma atomica è soggetto a un fenomeno di trasporto di massa guidata dalla differenza di concentrazione presenti tra i due estremi del film. si genera allora un flusso di atomi verso la zona a concentrazione minore e dipendente dalle caratteristiche del materiale attraverso il coefficiente di diffusione  $D_H$ , questo fenomeno diffusivo è descritto dalla nota legge di Fick:

$$j = D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad (1.9)$$

Dove  $j$  è il flusso molare areico [ $\text{mols}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ] e  $\frac{\partial C_H}{\partial x}$  è il gradiente della concentrazione dell'idrogeno nella sezione del film metallico perpendicolare al flusso [ $\text{mol cm}^{-4}$ ]. Gli atomi di idrogeno una volta entrati nel bulk si muovono attraverso gli spazi interstiziali del reticolo cristallino, da qui l'importanza della vacanze e delle altre imperfezioni nella struttura cristallina del materiale che determinano la resistenza al trasporto del materiale. Aumentando la temperatura, aumenta la vibrazione degli atomi del metallo, le dimensioni relative del reticolo e gli atomi di idrogeno hanno più energia a disposizione per superare il gap energetico necessario al passaggio da un interstizio all'altro. Come si deduce  $D_H$  è una funzione del materiale, della sua struttura cristallina e della temperatura

### 1.5.3 Platino

Il platino è uno dei metalli preziosi più usati nell'industria, principalmente come catalizzatore per diversi processi chimici, sia in grossi impianti sia in applicazioni mobili, come le marmitte catalitiche.

È un metallo molto costoso data la sua scarsità nella crosta terrestre, il suo prezzo è quasi il doppio di quello del palladio.

Il platino è indispensabile per le celle a combustibile (in particolar modo per quelle a bassa temperatura) essendo il catalizzatore delle reazioni che avvengono agli elettrodi, dove viene usato, allo stato dell'arte attuale, sotto forma di particelle di pochi nanometri di diametro per massimizzare il rapporto area attiva/attività catalitica.

Le sue caratteristiche catalitiche permettono di favorire in egual modo entrambe le reazioni, quella di riduzione dell'ossigeno e quella di ossidazione del metanolo [12]. Come molti catalizzatori uno dei problemi maggiori è l'avvelenamento che in queste applicazioni può avvenire a causa della CO,

prodotto intermedio della produzione di anidride carbonica sia al catodo che all'anodo. Un modo per ridurre il tasso di avvelenamento è introdurre nell'elettrodo anodico tracce di rutenio [13], una terra rara. Infine è impermeabile al metanolo, caratteristica che può essere sfruttata per abbattere il crossover come si vedrà successivamente.

## 1.6 Obiettivi del lavoro

Uno dei fenomeni più penalizzanti per le *DMFC* è, come ampiamente illustrato, il crossover di metanolo; trovare soluzioni in grado di limitarlo garantirebbe prestazioni e rendimenti sensibilmente migliori. Per questo motivo il lavoro si pone i seguenti obiettivi:

- Indicare e caratterizzare i principali meccanismi alla base del fenomeno del crossover e la sua dipendenza dalle condizioni operative, attraverso una dedicata attività sperimentale;
- Individuare, partendo da una attenta analisi bibliografica, soluzioni tecnologiche che possono rivelarsi efficaci nell'aumento dell'efficienza della tecnologia *DMFC* limitando il crossover e/o il carico catalitico impiegato;
- Effettuare uno studio sperimentale preliminare dell'efficacia delle soluzioni individuate, applicando apposite modifiche nella struttura delle celle a combustibile, nell'abbattere il crossover di metanolo, senza penalizzare eccessivamente la prestazione;
- Comprendere finalmente quali delle soluzioni studiate siano maggiormente efficaci nell'incrementare l'efficienza della tecnologia, al fine di fornire le basi per futuri lavori di approfondimento, indicando quale tra le strategie applicative individuate e sperimentate risulti più promettente e richieda pertanto dedicati approfondimenti ed evoluzioni.

Si presterà particolare attenzione a due possibili strategie:

- La prima si basa sull'applicazione di barriere internamente alla membrana. Nel dettaglio si analizzerà l'efficacia dell'impiego di sottili film di palladio, appositamente trattati, all'interno della membrana elettrolitica. Attraverso il confronto con una cella a

combustibile di riferimento, si analizzeranno dettagliatamente le prestazioni delle DMFC con barriera, caratterizzando l'effetto delle diverse tipologie di trattamento possibili per le barriera sulle prestazioni e sulle proprietà di abbattimento del crossover.

- La seconda tecnologia analizzata per incrementare il rendimento delle DMFC è l'uso di una elettrodo catodico nanostrutturato, ossia con uno strato di carbonio-palladio co-depositato mediante le tecniche di Pulsed Laser Deposition e sputtering. L'approccio sarà analogo al precedente, si partirà dall'analisi delle prestazioni di una cella di riferimento per poi confrontarle con quelle delle DMFC con elettrodi nanostrutturati, evidenziando i miglioramenti nel funzionamento e gli eventuali problemi legati all'uso di questa tecnologia.

Come si vedrà nel seguito, al fine di perseguire gli obiettivi preposti, si è seguito un approccio dinamico, sfruttando la sistematicità dell'analisi della cella completa e, separatamente, del contributo del solo anodo, in un'ottica di separazione dei contributi e degli effetti estremamente innovativa. L'importante fase di interpretazione dei risultati si è necessariamente intrecciata con quella della sperimentazione pratica. Questo ha portato a decidere volta per volta, in base a quanto emerso con i test (e non decidendolo a priori), quale tipologia di prova potesse permettere di approfondire taluni aspetti o quale strumento potesse consentirlo (come per esempio nel caso delle polarizzazioni in idrogeno).





## Capitolo 2

### Metodologia sperimentale

In questo secondo capitolo si presenterà in maniera completa la metodologia sperimentale impiegata. Si descriveranno i componenti delle DMFC assemblate e utilizzate in questo lavoro di tesi, con particolare attenzione alle modifiche apportate al fine di aumentare l'efficienza di questi dispositivi. Si presenteranno i bilanci di materia per l'acqua e il carbonio, fondamentali per comprendere e quantificare il fenomeno del crossover di metanolo.

Una volta chiariti gli aspetti impiantistici e materiali, sarà possibile approfondire la parte operativa del lavoro, descrivendo le procedure operative, la tipologia e il significato dei vari test eseguiti. Si avrà così un quadro complessivo degli strumenti a disposizione per comprendere i fenomeni di interesse e delle tecniche che verranno utilizzate nei prossimi capitoli per analizzare i risultati raggiunti.



## 2.1 Struttura e trattamenti dei componenti delle DMFC

In questo lavoro di tesi non si utilizzeranno MEA (*Membrane Electrode Assembly*) preparate industrialmente bensì si assembleranno i vari componenti necessari al funzionamento della cella a combustibile, integrando di volta in volta le tecnologie da sperimentale per raggiungere gli obiettivi preposti. Si descriverà prima lo stato dell'arte della tecnologia delle *DMFC* ossia una cella con una MEA preassemblata, per poi presentare le strutture assemblate manualmente, i procedimenti utilizzati e le eventuali difficoltà realizzative.

### 2.1.1 DMFC standard con MEA

La struttura interna di una cella a combustibile presenta una disposizione stratificata dei componenti che la costituiscono, come rappresentato in figura 2.1. Il cuore della DMFC 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.

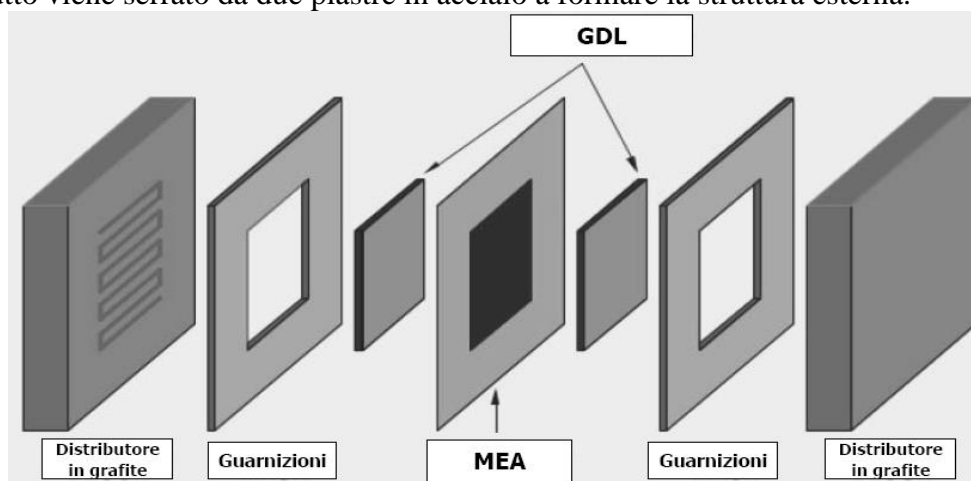


Figura 2.1 - Componenti interni di una DMFC

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÷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'insieme membrana-elettrodi.

Oltre al carbonio, anche all'interno del *GDL* è presente una limitata componente di *PTFE* (politetrafluoroetilene, un polimero noto in ambito commerciale come *Teflon*<sup>®</sup>) 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*. Al catodo contrasta la formazione di gocce d'acqua che sarebbero di ostacolo al trasporto di ossigeno, mentre all'anodo consente un'evacuazione più efficace della  $\text{CO}_2$  prodotta. La quantità presente è tuttavia limitata, in quanto una dose eccessiva diminuirebbe eccessivamente la conducibilità elettrica del componente.

I *GDL* possono presentare anche un *Micro Porous Layer (MPL)*, ovvero uno strato microporoso con qualità idrofobiche che ostacola ulteriormente il passaggio dell'acqua liquida per prevenire l'eccessivo accumulo di acqua negli elettrodi.

Nel presente lavoro di tesi non sono stati utilizzati *GDL* bensì dei *GDE* (*Gas Diffusion Electrode*) provvisti di *MPL*, ovvero dei *GDL* sui quali sono depositati direttamente gli elettrodi (anodo e catodo). Sono stati impiegati dei *GDE* denominati *10706 GDE S10CC DMFC carbon paper with microlayer*, prodotti dall'azienda *Baltic*. Il carico catalitico dell'elettrodo catodico è di 1.2-1.4  $\text{mg}$  di  $\text{Pt}/\text{cm}^2$  mentre per l'anodo si hanno 3  $\text{mg}$  di  $\text{Pt-Ru}/\text{cm}^2$ , generalmente in rapporto 1:1; le dimensioni sono di 400  $\mu\text{m}$  per entrambi gli elettrodi.

La superficie attiva delle celle impiegate è di 5  $\text{cm}^2$  attraverso degli elettrodi di forma rettangolare con lati di 5 cm e 1 cm rispettivamente.

Uno degli obiettivi è di studiare l'effetto di una barriera posta all'interno della membrana per limitare il crossover di metanolo; per far ciò è stata costruita una cella di riferimento (con la quale si confronteranno poi le prestazioni delle celle provviste di barriera) nella quale sono stati impiegati due strati di *Nafion* di spessore diverso: il *Nafion* è un materiale appartenente alla famiglia dei polimeri sulfonati che viene usato per costituire la membrana polimerica delle *DMFC*, composto da *PTFE* che gli conferisce una grande stabilità chimica. Lo scopo dell'utilizzo del doppio strato di *Nafion* è di poter modificare il layout della membrana inserendo una barriera proprio come è stato fatto per assemblare le celle a combustibile con barriere: esse sono state assemblate posizionando tra i due fogli di *Nafion* un sottile foglio di palladio, che dovrebbe garantire la permeabilità dei protoni e l'impermeabilità al metanolo. Lo strato di *Nafion* con

spessore maggiore (Nafion 117 con spessore di 180  $\mu\text{m}$ ) è posto a contatto con l'anodo mentre il Nafion 212 (spessore di 50  $\mu\text{m}$ ) è dalla parte del catodo.

### 2.1.2 GDE standard e nanostrutturati

Questi componenti, molto importanti per il funzionamento della cella, cuore delle reazioni elettro-chimiche, sono costituiti, come accennato nel precedente paragrafo, dai GDL sui quali sono stati depositati dei *catalyst layers*; la loro funzione è quella di regolare lo scambio di materia, garantendo un flusso costante di metanolo e ossigeno ai siti attivi dei rispettivi elettrodi dove avvengono le reazioni elettrochimiche, che per procedere il più possibile verso l'equilibrio devono essere catalizzate. Si ha quindi l'esigenza di massimizzare la superficie attiva di catalizzatore; il *catalist layer* è perciò costituito da una matrice carboniosa nella quale vengono finemente disperse nanoparticelle di catalizzatore e piccoli filamenti di Nafion per aumentare la diffusività. Le particelle di catalizzatore promuovono lo sviluppo della reazione richiedendo o generando protoni ed elettroni, i filamenti di ionomero permettono il trasporto dei protoni dall'elettrodo fino alla membrana e la matrice carboniosa trasporta gli elettroni verso i collettori di carica. La struttura è porosa sia per massimizzare l'area attiva sia per permettere ai reagenti di raggiungere i siti di catalizzare; anche l'avvelenamento deve essere evitato con una struttura sufficientemente resistente.

Nella seconda parte del presente lavoro si useranno degli elettrodi nanostrutturati, in particolare verrà sostituito il catodo con uno su quale è stata effettuata una co-deposizione di carbonio e platino. Il primo viene depositato usando la tecnica della PLD (*Pulsed Laser Deposition*) mentre il secondo con lo *sputtering*. Se con la prima si può variare la quantità di carbonio presente nell'elettrodo variando la frequenza di deposizione, con la seconda il carico di platino è costante e pari a 0.15  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , un valore molto basso, circa dieci volte inferiore al carico catalitico standard per le *DMFC* (1.2-1.4  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ). Inoltre le basse pressioni usate in sede di deposizione dovrebbero favorire la creazione di una struttura densa, vantaggiosa perchè diminuisce la permeabilità dell'elettrodo al metanolo ma che al contempo sfavorisce il contatto elettrico coi collettori di carica e il contatto protonico con la membrana. Si capisce bene che in queste condizioni il catodo e l'intera cella potrebbero essere penalizzate ma l'obiettivo primario è di aumentare l'area attiva dell'elettrodo (l'area cioè che partecipa attivamente alle reazioni, diversa e minore del carico catalitico); in secondo luogo si cerca di ridurre il crossover di metanolo grazie alla nanostruttura densa che presenta l'elettrodo nanostrutturato.

### 2.1.3 Membrana polimerica e trattamento del Nafion

È una membrana di spessore dell'ordine di poche centinaia di micrometri (100-300  $\mu\text{m}$ ) posizionata tra l'elettrodo anodico e quello catodico. È costituita da materiale polimerico per consentire il trasporto protonico, una base fatta di fluorocarburo, idrofobica, che garantisce stabilità termica e chimica, a cui si legano delle catene di etere perfluoruro terminanti con una molecola fortemente idrofila, l'acido sulfonato,  $\text{SO}_3\text{H}$ , che a contatto con l'acqua si ionizza nella forma  $\text{SO}_2\text{H}_2\text{O}^+$  rendendo possibile il trasporto dei protoni attraverso la membrana.

In particolare per le celle utilizzate in questo lavoro essa consiste in due strati di *Nafion*<sup>®</sup> sovrapposti, in modo da poter inserire nel mezzo la barriera di palladio e avere un confronto il più possibile coerente.

Il *Nafion*<sup>®</sup> è un polimero sulfonato composto da politetrafluoroetilene (PTFE) che è molto stabile chimicamente; sono stati usati due differenti spessori:

- *Nafion*<sup>®</sup> 117  
Spessore: 180  $\mu\text{m}$
- *Nafion*<sup>®</sup> 212  
Spessore: 50  $\mu\text{m}$

Oltre al trasporto protonico la membrana, isolando i due poli, svolge la funzione di barriera al trasporto degli elettroni, che passando nel circuito esterno generano il flusso di corrente ovvero l'energia elettrica. Il materiale costituente la membrana, unitamente alla natura liquida dell'alimentazione anodica delle *DMFC*, che ne garantisce intrinsecamente un buon livello di idratazione, permettono una buona permeabilità protonica. La membrana dovrebbe avere la funzione di impedire il *crossover* tuttavia non è 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*).

Per aumentare la conducibilità protonica della membrana si è effettuato un trattamento [14] sul *Nafion* prima di procedere all'assemblaggio delle celle a combustibile. Le membrane sono state fatte bollire in successione in una soluzione 5% di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , in acqua deionizzata (DI), in una soluzione 1M di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e infine ancora in acqua deionizzata. Ogni step è durato 30 minuti. Dopo questo processo la membrana umida è stata fatta asciugare in aria per una notte. Le membrane sono quindi state ripulite da tutte le particelle presenti con il risultato di avere una superficie omogenea, senza imperfezioni che ostacolano il passaggio di protoni attraverso essa

## 2.2 Metodi di deposizione: PLD e sputtering

La PLD (*Pulsed Laser Deposition*) è una tecnica di deposizione di film ossidi e metallici di alta qualità. La struttura depositata può essere densa, colonnare o porosa in funzione della pressione usata durante il processo. Nel presente lavoro di tesi questa tecnica è stata utilizzata per depositare carbonio su elettrodi catodici. Il principio base di funzionamento è di far sublimare localmente il materiale da depositare tramite un raggio laser intermittente, i vapori generati vanno poi a solidificarsi sulla superficie desiderata.

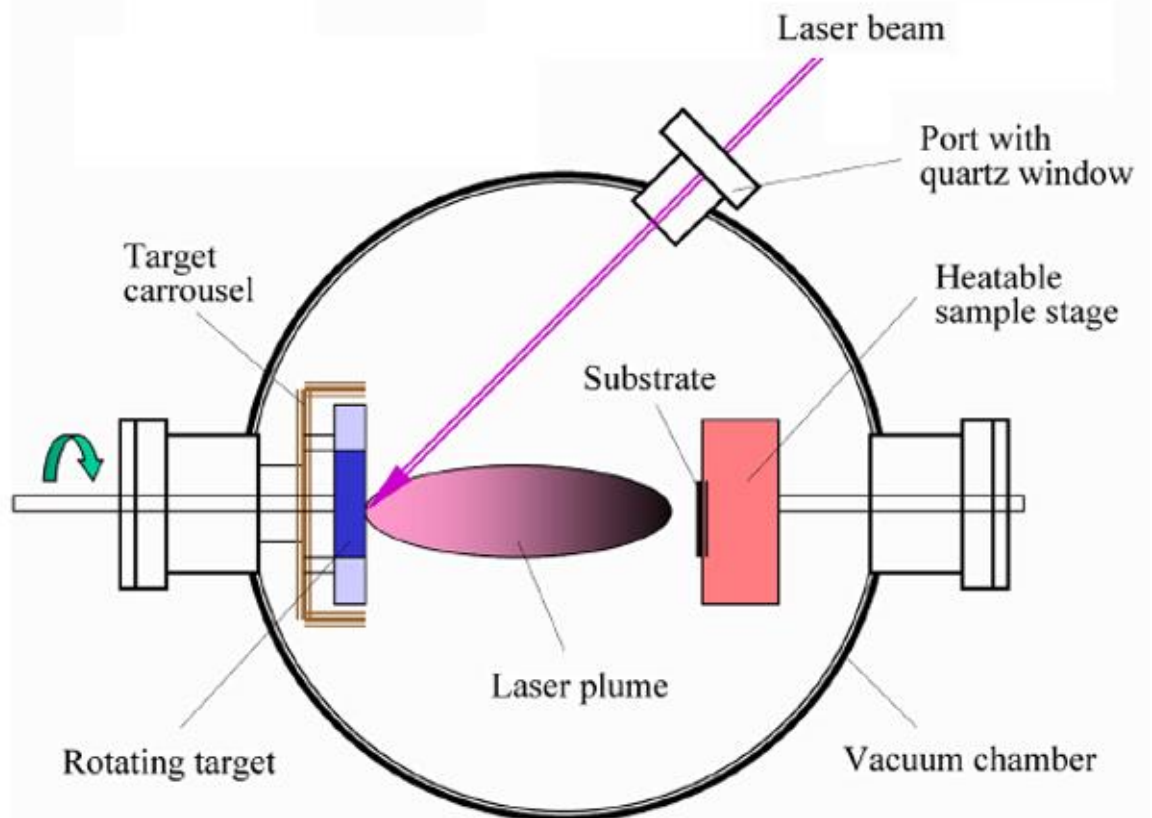


Figura 2.2 - Schema di funzionamento di una PLD

Come si vede in figura 2.2, bisogna posizionare il target di materiale da depositare e il substrato che subirà il trattamento all'interno di una camera a vuoto spinto per assicurarsi che non ci sia ossigeno all'inizio della deposizione, che reagirebbe con i vapori; i supporti del target sono rotanti per garantire un consumo uniforme del target e una deposizione omogenea. Dopo aver creato il vuoto assoluto nella camera, si porta il sistema a 100 Pa (vuoto spinto), in un'atmosfera di argon idrogeno al 5% in volume, per permettere la formazione delle porosità; questo gas infatti, frapponendosi tra il plasma e il substrato,



intercetta le particelle di metallo sublimato variando la loro traiettoria e permettendo di creare vari tipi di nanostruttura [14].

Il laser è al fluoro, con frequenza di impatto di 20 Hz o 50 Hz, e viene posizionato in modo da colpire il target a 45°. Quando si usa una frequenza bassa si avrà un rapporto carbonio-platino minore rispetto all'alta frequenza, questo perchè, a pari platino presente, se si aumenta la frequenza si avrà meno carbonio pronto a depositarsi. Quando il laser impatta il target si crea una nube di vapori sublimati dal materiale; parte di queste particelle arrivano a contatto con il substrato su cui nucleano e accrescono creando un reticolo cristallino.

Il processo denominato *sputtering*, usato nel mio lavoro di tesi per effettuare la deposizione del platino, consiste nell'emissione di ioni, atomi o molecole neutre da una superficie solida (target) come conseguenza dell'impatto di un fascio ionico incidente sulla superficie del target. Il meccanismo del processo (figura 2.3) è detto "*collision cascade*", una cascata successiva di atomi causata dalla collisione di un fascio di particelle dotate di grande energia.

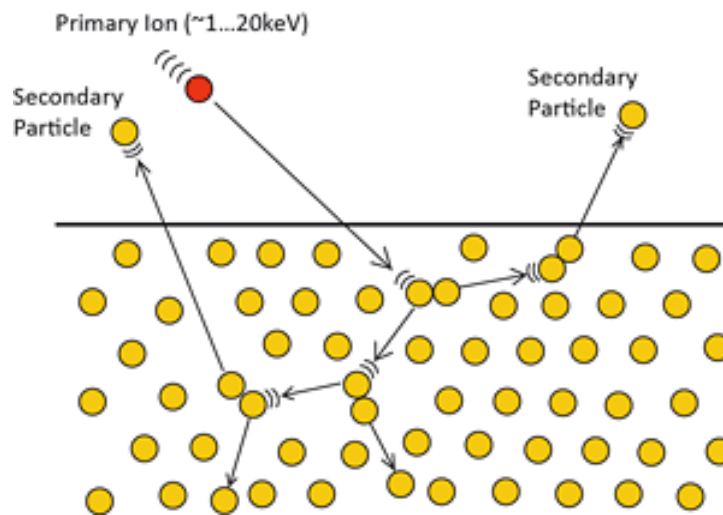


Figura 2.3 - Esempio di collisione in cascata

L'energia necessaria per ottenere un distacco di atomi dalla superficie è molto alta ( $> 20$  keV) in confronto alle energie di legame e vibrazionali che sono responsabili delle interazioni all'interno del materiale. Quando gli ioni bombardano la superficie del target l'effetto primario è l'emissione di un elettrone, che avviene con una certa probabilità; gli elettroni rilasciati possono ionizzare altri atomi e la reazione si auto alimenta.

Nel nostro caso la variante di sputtering utilizzata è detta *magnetron sputtering*: si crea un campo magnetico per mezzo di magneti collocati vicino al target e alla superficie su cui avviene la deposizione (detta substrato), che vengono posizionate in una camera di vuoto. Elettricamente il substrato si

comporta come anodo mentre il target come catodo, colpendo il target con degli ioni e lasciando diffondere le particelle generate verso il substrato la differenza di potenziale che si crea tra questi due elementi permette la generazione di un plasma di particelle, composto dalla particelle ionizzate del gas di sputtering (generalmente Argon). In questa atmosfera fatta di plasma gli ioni colpiscono il target e le particelle erose viaggiano verso il substrato, condensando sulla sua superficie e formando un film che cresce con l'avanzare del processo, come mostrato in figura 2.4.

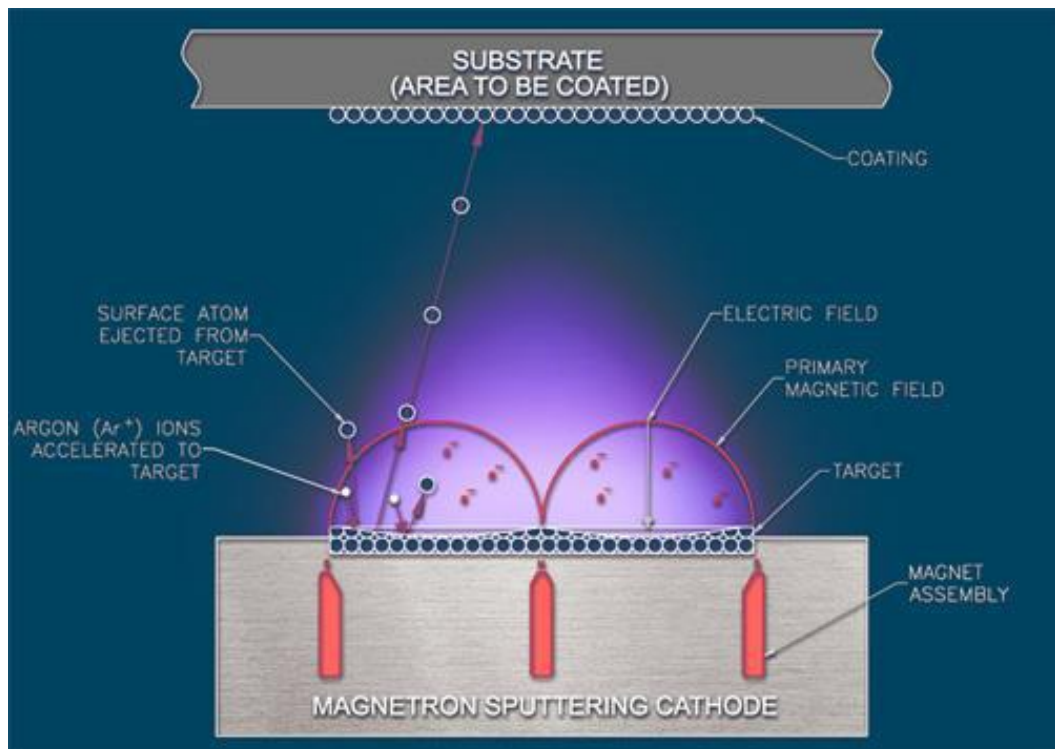


Figura 2.4 - schema del processo di magnetron sputtering

## 2.3 Bilanci di massa

### 2.3.1 Bilancio di massa per l'acqua

Per valutare il flusso d'acqua in uscita dal catodo si sfrutta un bilancio di conservazione della massa all'interno della *DMFC* riferito all'acqua [19]. Si differenziano due bilanci distinti per anodo e catodo.

Il bilancio molare anodico per l'acqua ha come contributo in ingresso il flusso di acqua contenuto nella miscela. I contributi in uscita sono dovuti all'acqua che non ha reagito nella semireazione anodica. Il contributo consumato è dovuto semplicemente alla frazione di acqua che ha reagito con il metanolo. Infine, ci sono i contributi dovuti al trasporto di acqua attraverso la membrana per diffusione e per elettro-osmosi a seguito del trasporto di protoni e il contributo dell'acqua che si trasferisce all'anodo per il gradiente di pressione. Il bilancio anodico complessivo è riportato nell'eq. (2.1).

$$\dot{N}_{H_2O,L}^{in} = \dot{N}_{H_2O,L}^{out} + \dot{N}_{H_2O,G}^{out} + \dot{N}_{H_2O,CONS} + \dot{N}_{H_2O,MEM} \quad (2.1)$$

dove la risultante del flusso molare di acqua attraverso la membrana  $\dot{N}_{H_2O,MEM}$  è definito dall'eq. (2.2).

$$\dot{N}_{H_2O,MEM} = \dot{N}_{H_2O,DIFF} + \dot{N}_{H_2O,EO} - \dot{N}_{H_2O,CONV} \quad (2.2)$$

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. (2.3).

$$\dot{N}_{H_2O,G}^{in} = \dot{N}_{H_2O,G}^{out} - \dot{N}_{H_2O,PROD} - \dot{N}_{H_2O,CX} - \dot{N}_{H_2O,MEM} \quad (2.3)$$

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 [18].

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. (2.4) e dalla corrente imposta seconda l'eq. (2.5).

$$\begin{aligned} \dot{N}_{MeOH,L}^{in} = & \dot{N}_{MeOH,L}^{out} + \dot{N}_{MeOH,G}^{out} + \dot{N}_{CO_2,L}^{out} + \dot{N}_{CO_2,G}^{out} + \dot{N}_{MeOH,OX} \\ & + \dot{N}_{MeOH,DIFF} + \dot{N}_{CO_2,DIFF} + \dot{N}_{MeOH,EO} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$(2.5)$$

$$\dot{N}_{H_2O,CONS} = \frac{i}{6 \cdot F}$$

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. (2.6).

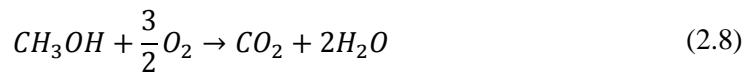
$$\dot{N}_{H_2O,G}^{in} = \dot{N}_{ARIA}^{in} \frac{P_{SAT}(T_{AMB})/P_{CAT}^{in}}{1 - P_{SAT}(T_{AMB})/P_{CAT}^{in}} \quad (2.6)$$

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. (2.7).

$$\dot{N}_{H_2O,PROD} = \frac{i}{2 \cdot F} \quad (2.7)$$

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. (2.8).



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 al bilancio per il catodo dell'eq. (2.9), dipende dalla stechiometria e dalla corrente erogata secondo l'eq. (2.10).

$$\dot{N}_{CO_2,G}^{in} + \dot{N}_{MeOH,DIFF} + \dot{N}_{CO_2,DIFF} + \dot{N}_{MeOH,EO} = \dot{N}_{CO_2,G}^{out} + \dot{N}_{MeOH,G}^{out} \quad (2.9)$$

$$\dot{N}_{O_2,CONS} = \frac{i}{4 \cdot F} \quad (2.10)$$

Dove 4 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione.

Il secondo contributo si ricava direttamente dall'eq. (2.8) e mostra come sia direttamente proporzionale alle moli di metanolo permeate secondo un fattore 3/2. L'eq. (2.11) permette quindi di calcolare il flusso molare di aria secca in uscita.

$$\dot{N}_{ARIA}^{out} = \dot{N}_{ARIA}^{in} - \dot{N}_{O_2,CONS} - \dot{N}_{O_2,CX} \quad (2.11)$$

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. (2.12).

$$x_{H_2O}^{out} = \frac{P_{H_2O}}{P_{TOT}} = \frac{UR/100 \cdot P_{H_2O}^{SAT}(T_{SU})}{P_{TOT}} \quad (2.12)$$

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. (2.13).

$$\dot{N}_{H_2O,G}^{out} = \dot{N}_{ARIA}^{out} \frac{x_{H_2O}^{out}}{1 - x_{H_2O}^{out}} \quad (2.13)$$

Nel bilancio dell'eq. (2.3) 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. (2.14).

$$\dot{N}_{H_2O,MEM} = \dot{N}_{H_2O,G}^{out} - \dot{N}_{H_2O,G}^{in} - \dot{N}_{H_2O,PROD} - \dot{N}_{H_2O,CX} \quad (2.14)$$

### 2.3.2 Misura della CO<sub>2</sub> e bilancio di massa del carbonio

La misura della CO<sub>2</sub> in uscita del catodo ha un'importanza fondamentale, in quanto è tramite questo valore che si ricava il tasso di crossover di metanolo, non potendo effettuare una misura diretta del fenomeno. Il flusso di anidride carbonica si origina come prodotto della reazione di ossidazione del metanolo al catodo, reazione dannosa per diversi motivi: il metanolo che diffonde al catodo non è stato ossidato all'anodo e perciò non contribuisce all'effetto utile prodotto dalla DMFC, si limita l'ossigeno disponibile al catodo per la reazione di riduzione e infine si crea un *mixed potential*, come spiegato al paragrafo 1.3.

La misura viene effettuata tramite un sensore di CO<sub>2</sub> posto in un recipiente cilindrico all'interno del quale fluisce il refluo 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. I dati tecnici del sensore sono di seguito riassunti:

|                            |                               |
|----------------------------|-------------------------------|
| Modello:                   | Vaisala M170 con sonda GMP222 |
| Fondoscala:                | 0 ÷ 10000 ppm                 |
| Incertezza della sonda:    | ± 20 ppm ± 2% sulla lettura   |
| Incertezza del rilevatore: | ± 0.2% sul fondo scala        |

Sono state utilizzate in corso d'opera due configurazioni impiantistiche: la prima con il refluo catodico che si immette direttamente nel recipiente, la seconda in cui si interpone tra l'uscita della cella e il recipiente un sensore di umidità (riscaldato a 90°C). Un aspetto a cui prestare attenzione è l'effetto della portata d'aria sulla misura, la CO<sub>2</sub> essendo miscelata con l'aria alimentata, diminuisce la sua concentrazione all'aumentare del flusso in ingresso; se la portata d'aria è troppo elevata i valori rilevati dal sensore sono troppo bassi e la misura perde di significato. Bisogna allora mantenersi entro certi limiti, approssimativamente nell'intorno del 20-25% del fondoscala del flussimetro (2 Nl/min).

Si effettua un bilancio di conservazione del carbonio [20]. Per semplicità di trattazione si distinguono due bilanci distinti per anodo e catodo e ci si riferirà al metanolo con l'acronimo CH<sub>3</sub>OH.

Il bilancio molare anodico per il carbonio ha come unico contributo in ingresso la frazione di metanolo alimentata con la miscela. I contributi in uscita dall'anodo sono costituiti dal metanolo non reagito e dal biossido di carbonio prodotto dalla semireazione anodica. Il contributo consumato è dovuto semplicemente alla frazione di metanolo che ha subito l'ossidazione. Infine vi sono i contributi in uscita causati dal passaggio verso il catodo per diffusione di metanolo e biossido di carbonio e per elettro-osmosi di metanolo. Il bilancio anodico complessivo è riportato nell'eq. (2.15).

$$\begin{aligned} \dot{N}_{MeOH,L}^{in} = & \dot{N}_{MeOH,L}^{out} + \dot{N}_{MeOH,G}^{out} + \dot{N}_{CO_2,L}^{out} + \dot{N}_{CO_2,G}^{out} + \dot{N}_{MeOH,OX} \\ & + \dot{N}_{MeOH,DIFF} + \dot{N}_{CO_2,DIFF} + \dot{N}_{MeOH,EO} \end{aligned} \quad (2.15)$$

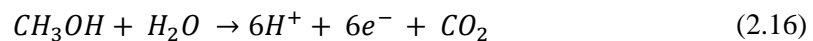
Il bilancio molare catodico ha come contributo in ingresso soltanto il biossido di carbonio presente nell'aria in ingresso. I contributi in uscita sono dovuti al metanolo trasportato dall'anodo non reagito e alla CO<sub>2</sub> prodotta al catodo.

Inoltre vi sono i contributi in ingresso proveniente dall'anodo che sono i flussi di biossido di carbonio e metanolo passati per diffusione e il flusso di metanolo trasportato per *drag* con i protoni. Il bilancio catodico complessivo è riportato nell'eq. (2.9). 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 60-80 °C [19].

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, eq. (2.16). Come si nota da questa equazione, per ogni mole di metanolo si formano sei moli di elettroni.



Perciò è possibile determinare il flusso molare teorico prodotto mediante la stechiometria della reazione e l'intensità di corrente prodotta come mostra l'eq. (2.17)

$$\dot{N}_{CO_2,TEORICO} = \frac{i}{6 \cdot F} \quad (2.17)$$

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 [19], è stato verificato che la CO<sub>2</sub> teoricamente prodotta è pari a quella misurata 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. (2.9), esso può essere calcolato come differenza tra il flusso di biossido di carbonio nel reflu catodo e il valore del flusso di biossido di carbonio in ingresso, come riportato nell'eq. (2.18). Tale considerazione è valida nell'ipotesi di completa ossidazione del metanolo di *crossover*.

$$\dot{N}_{MeOH,CX} = \dot{N}_{MeOH,DIFF} + \dot{N}_{MeOH,EO} = \dot{N}_{CO_2,G}^{out} - \dot{N}_{CO_2,G}^{in} \quad (2.18)$$

L'ultimo contributo rimasto è il flusso molare di metanolo in fase liquida in uscita col reflu anodico  $\dot{N}_{MeOH,L}^{out}$ . Esso si ricava dall'eq. (2.19) che deriva dall'eq. (2.15), dove è l'unica incognita rimasta non ancora calcolata.

$$\dot{N}_{MeOH,L}^{out} = \dot{N}_{MeOH,L}^{out} - \dot{N}_{CO_2,g}^{out} - \dot{N}_{MeOH,CX} \quad (2.19)$$

## 2.4 Misure di diagnostica

Per valutare quantitativamente i fenomeni riguardanti lo studio delle prestazioni delle *DMFC*, con particolare riguardo al fenomeno del *crossover* di metanolo, sono state impiegate numerose tecniche diagnostiche che vengono ora presentate nel dettaglio, mostrando come ognuna di queste serva a descrivere uno o più fenomeni di interesse. Le misure diagnostiche presentate sono state ereditate completamente o parzialmente da lavori passati svolti nel laboratorio *MRT Fuel Cell*.

### 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 imposta dal carico (misurata in  $A/cm^2$ ), è la tecnica usata per caratterizzare la prestazione di una cella. Osservando il suo andamento si possono vedere le diverse perdite di sovrapotenziale (discusse nel paragrafo 1.2.1), si può quindi risalire al contributo dei singoli fenomeni alla perdita di prestazione globale.

Nella prima parte della curva, alle basse densità di corrente, il potenziale scende a causa delle cinetiche di trasporto di carica, questa perdita è chiamata di attivazione. Nelle *DMFC* la reazione determinante è quella di ossidazione del metanolo all'anodo; con il funzionamento della cella a combustibile il



catalizzatore tende a deteriorarsi, diminuendo la sua attività catalitica ed è richiesto un potenziale progressivamente maggiore per attivare le reazioni.

Alle densità di corrente intermedie la curva è determinata dalle resistenze interne sia elettriche, dovute al contatto imperfetto tra i componenti e alla conduttività degli stessi, sia protoniche, concentrate maggiormente nella membrana polimerica [21].

Il tratto finale della curva, alle alte densità di corrente, permette di visualizzare il contributo delle perdite per trasporto di massa poiché alle alte velocità di reazione diventa limitante la diffusione dei reagenti dal *bulk* dell'elettrodo alla sua superficie. È una zona critica per le *DMFC* anche a causa della natura bifase del flusso anodico [22].

Per osservare il contributo del solo anodo alla prestazione complessiva si esegue una polarizzazione anodica, si alimenta l'anodo sempre con metanolo mentre il catodo è posto in condizioni di riferimento in quanto si fa fluire idrogeno che reagisce molto lentamente con i protoni provenienti dalla membrana polimerica. Si ottiene così l'andamento dell'*overpotential* anodico, crescente con la densità di corrente fornita alla *DMFC*. Si valuta l'efficacia dell'elettrodo anodico ed eventuali criticità nel trasporto di materia all'interno di esso.

Le curve di polarizzazione sono eseguite imponendo un valore di densità di corrente crescente (0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 A/cm<sup>2</sup>) e misurando la tensione corrispondente. Ogni step è mantenuto per circa 10 minuti in modo da raggiungere un andamento stazionario, libero da effetti transitori di assestamento presenti nei primi momenti di imposizione della corrente. I dati raccolti vengono poi rielaborati utilizzando *Matlab*<sup>®</sup> in modo da ottenere per ogni step una media rappresentativa dei valori di interesse.

#### 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 [23]. L'impedenza è una grandezza definita come la misura della resistenza tempo variante, offerta da un mezzo al passaggio di corrente.

La tecnica consiste nell'introdurre una perturbazione sinusoidale mediante un potenziostato/galvanostato al segnale di corrente applicato alla cella a combustibile ed acquisire la risposta del sistema, risultante dalla sollecitazione. Il potenziostato/galvanostato utilizzato è *Metrohm AUTOLAB PGSTAT3*. La larghezza di banda di frequenze di oltre 1 MHz lo rende, in combinazione con il

modulo *FRA2* (*frequency response analyzer*), molto indicato ad eseguire spettroscopie di impedenza.

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

- **Potenzio stato/Galvanostato Metrohm AUTOLAB PGSTAT30**

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 - 1A 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 - 1A 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:  $\pm 0.003\%$

Ciò che si ottiene è un comportamento sinusoidale della tensione in risposta a quello della corrente. Nel caso in cui l'ampiezza del segnale sia piccola (non oltre il 10% del suo valore assoluto), è possibile considerare il legame tra la corrente e la tensione quasi lineare, semplificando l'analisi. Quindi il valore dell'impedenza al variare della frequenza si ottiene semplicemente dal rapporto tra i segnali di tensione e corrente sinusoidale.

La procedura adottata nel laboratorio *MRT* per eseguire una *EIS*, consta di un range di frequenze che va da 10 kHz fino a 50 MHz, suddiviso in 50 step in scala logaritmica. A ciascuna frequenza sono associati due valori corrispondenti

alla parte reale e quella immaginari dell'impedenza che su un diagramma detto di Nyquist, sono rappresentati rispettivamente in ascissa e in ordinata.

Un'analisi dettagliata dello spettro di impedenza risulta molto utile, perché ogni parte del diagramma di Nyquist ha un significato fisico ben preciso. Il suo cambiamento al variare delle condizioni operative fornisce importanti indicazioni su quali fenomeni siano avvenuti all'interno della cella a combustibile. Per meglio illustrare le diverse zone della *EIS*, caratteristiche delle *DMFC*, si faccia riferimento alla figura 2.5 (dove è rappresentata uno spettro *overall* a  $0.1 \text{ A/cm}^2$ ).

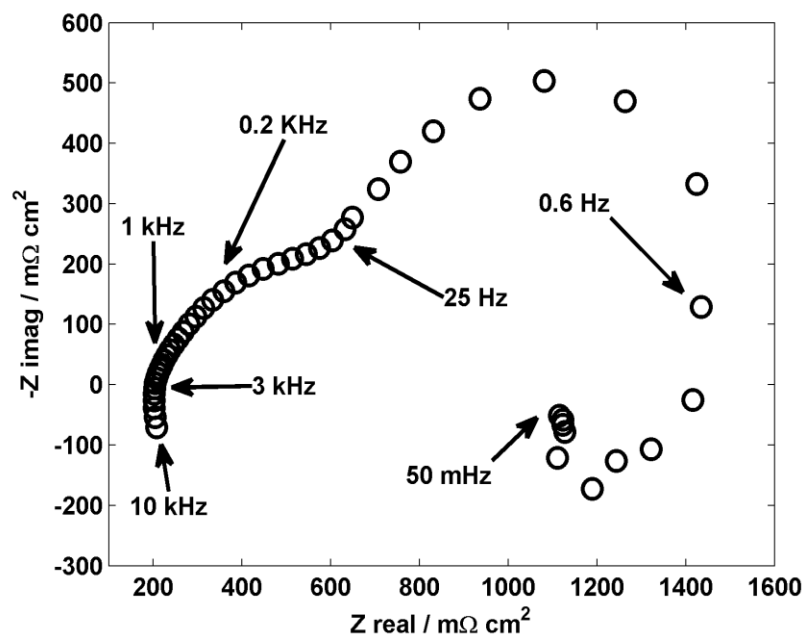


Figura 2.5 - Spettro di impedenza in configurazione overall a  $0.1 \text{ A/cm}^2$

Nell'intervallo ad altissime frequenze, compreso tra 10 kHz e circa 1 kHz, 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* [24] 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 [25].

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 [26], 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 [27] ed a fenomeni di *mass transport*.

### 2.4.3 Voltammetria ciclica

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 [28]. Nell'applicazione alle celle a combustibile, è diffusamente accettato che essa sia in grado di fornire una stima quantitativa della superficie attiva del catalizzatore, e permettere di visualizzarne la diminuzione nel corso della vita utile di una *DMFC*; è pertanto uno strumento molto importante per comprendere quali sono le condizioni del catalizzatore contenuto nei due elettrodi ed il suo stato di degradazione.

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 2 Nl/min. È opportuno saturare l'azoto con acqua mantenuta a temperatura di cella (si è utilizzata la temperatura di 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. Per alcune tipologie di celle a combustibile utilizzate è stato necessario aumentare lo scan rate fino a 75 mV/s per ragioni che verranno illustrate nei capitoli successivi. Il sistema fornisce in risposta una densità di corrente, il cui andamento in funzione della tensione applicata mostra un picco a bassi valori di tensione. Un esempio è dato dalla figura 2.6, in cui è messa in evidenza la zona di interesse.

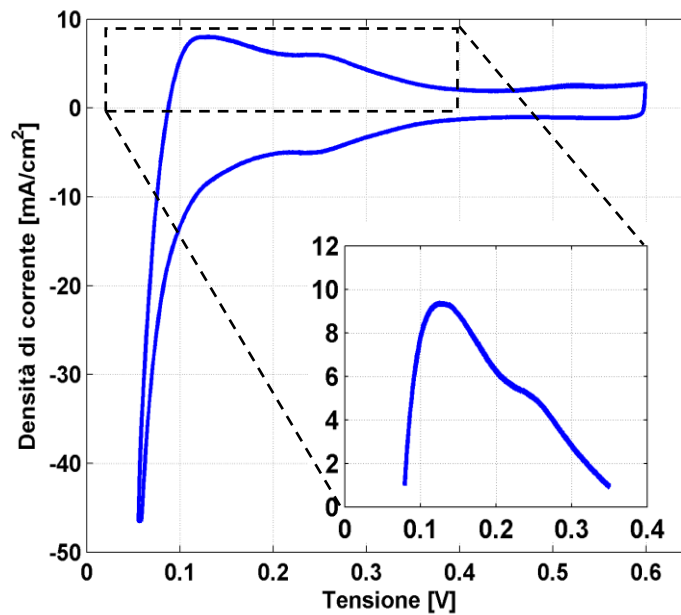


Figura 2.6 - Esempio di CV catodica eseguita su una generica DMFC

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 con la (2.20), integrando l'area sottesa al picco nella regione di adsorbimento dell'idrogeno [28]. Il valore dell'area sottesa al picco viene ricondotta alla superficie attiva del catalizzatore, basandosi sul valore di carica dell'adsorbimento di H<sub>2</sub> su Pt, nota per essere pari a 210 μC/cm<sup>2</sup>.

$$S_{attiva} = \frac{Area}{Catalizzatore} \quad (2.20)$$

Nell'equazione,  $S_{attiva}$  è espressa in m<sup>2</sup> di superficie attiva su grammo di catalizzatore, mentre  $Area$  in m<sup>2</sup> di superficie attiva specifica al cm<sup>2</sup> di superficie della cella. Infine, il parametro *Catalizzatore*, rappresenta il carico

catalitico sugli elettrodi in [ $g/cm^2$ ]. Nei prossimi capitoli come carico catalitico del catodo si assumerà il valore effettivo di  $1.2 \text{ mg/cm}^2$  mentre per la parte relativa agli elettrodi nanostrutturati questo valore sarà di  $0.14 \text{ mg/cm}^2$ .

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.

## Capitolo 3

### **Pd barrier: caratterizzazione e confronto**

La prima tecnologia testata per incrementare le prestazioni delle DMFC è quella delle barriere di palladio. Si sono sperimentate diverse configurazioni in funzione del trattamento subito dalla barriera. L'analisi effettuata si articola descrivendo le varie prove sperimentali effettuate sulle celle costruite: le polarizzazioni sia in assetto overall che anodico sono un indice delle prestazioni che possono fornire le celle, per analizzare le resistenze (al trasporto di massa, di ioni, cinetiche) si farà ricorso alle spettroscopie di impedenza, il crossover verrà misurato in ogni punto di funzionamento e confrontato con il caso base della cella di riferimento, da ultimo le CV daranno informazioni sull'area attiva degli elettrodi e il loro deterioramento durante la vita utile della cella.

### 3.1 Cella con palladio non trattato

La cella a combustibile è costituita da una membrana composita nella quale un sottile foglio di palladio è interposto a due strati di Nafion; il resto dei componenti della cella a combustibile, quali GDE e supporti di grafite sono i medesimi della cella di riferimento.

L'aggiunta del film di palladio all'interno della membrana polimerica mira a creare una barriera fisica al passaggio di materia, con l'intenzione di limitare sensibilmente il crossover del metanolo (che viene trasportato insieme alle molecole d'acqua che attraversano la membrana) da anodo a catodo. Il palladio è ideale per questo scopo essendo impermeabile all'acqua e quindi al metanolo, ma possedendo la peculiare proprietà di trasportare ioni  $H^+$ , permettendo quindi il funzionamento elettrochimico della cella a combustibile. I protoni, infatti, diffondono verso la superficie del metallo, vengono adsorbiti e diffondono nel volume del metallo stesso (*bulk*).

La complessa e delicata costruzione delle strutture è stata eseguita manualmente; particolarmente complesso è stato il corretto del film di palladio che, dato il suo piccolissimo spessore, è molto difficile da maneggiare; per questo motivo e per la presenza di uno strato ulteriore (palladio) la resistenza protonica è maggiore rispetto alle MEA fabbricate industrialmente.

#### 3.1.1 Configurazione *overall*

Si è svolta una caratterizzazione del funzionamento delle celle a combustibile in configurazione *overall* (si veda A1.1) assemblate al variare dei parametri operativi, per studiarne l'influenza sulle prestazioni e nell'ottica di comprendere in maniera completa i parametri da cui dipende il fenomeno del crossover. I parametri modificati sono i seguenti:

- Temperatura: sono state eseguite prove sperimentali 60°C e 80°C;
- Molarità della soluzione acqua-metanolo: 1M (4% in volume) e 2M (8% in volume).

Le curve di polarizzazione sono state confrontate prima a molarità costante (figura 3.1), isolando l'effetto della temperatura. Alle basse correnti il fenomeno limitante è la cinetica delle reazioni elettrochimiche; pertanto la curva di polarizzazione eseguita a temperatura maggiore presenta prestazioni migliori. Con il crescere della densità di corrente acquista importanza la penalizzazione dovuta al crossover di metanolo, che è favorito alle alte temperature (la reazione al catodo che produce  $CO_2$  dal metanolo di crossover ha cinetiche maggiori con le alte temperature), allora la curva a 60°C diventa favorita; la diminuzione di crossover viene confermata dall'aumento di potenziale in OCV (il potenziale aumenta in quanto si è ridotto il sovrapotenziale della reazione di ossidazione



del metanolo al catodo); con l'aumentare della corrente però acquistano importanza le perdite per trasporto di massa, per cui la presenza della barriera risulta penalizzante. La temperatura alle alte correnti nel caso di cella con barriera ha sempre un effetto positivo, perchè il *crossover* è molto limitato; la cella con barriera a 80°C è allora la migliore in termini di potenziale erogato.

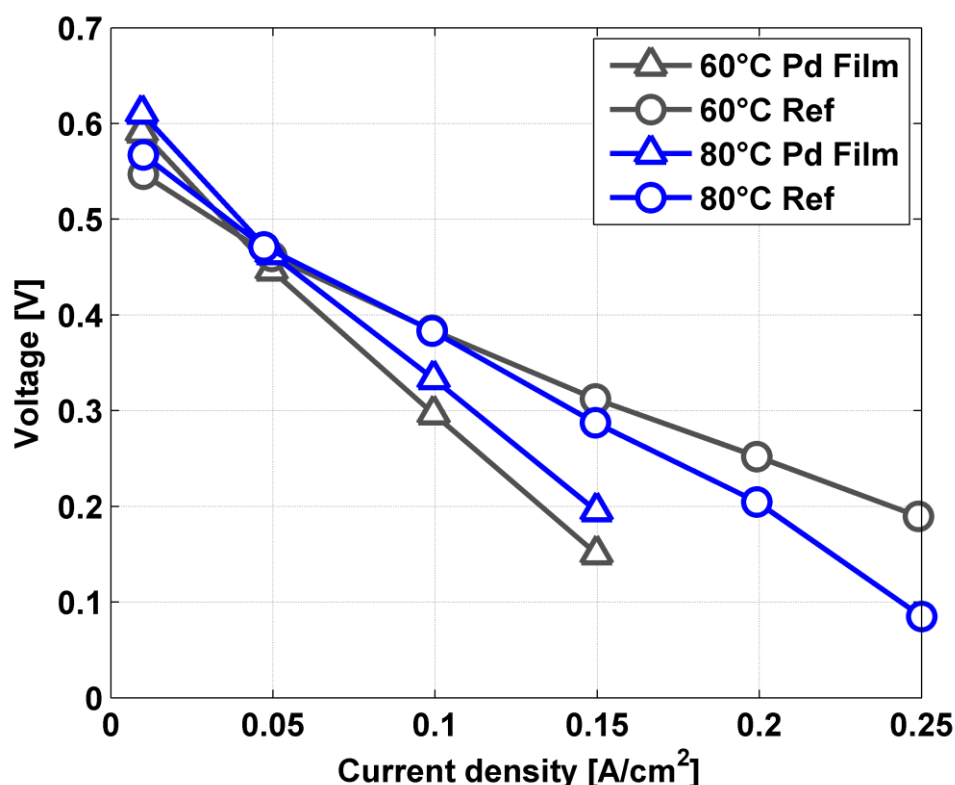


Figura 3.1 - Confronto tra curve di polarizzazione a 60 e 80°, 1M

Si considera ora l'effetto della concentrazione di metanolo sulle prestazioni nel caso di cella a combustibile di riferimento e con barriera. Alimentando con metanolo 2M (figura 3.2) la cella a combustibile di riferimento si comporta come nel caso precedente, con prestazioni migliori a 80°C per le basse correnti e peggiori alle alte. La cella con barriera mostra invece un cambiamento alle alte correnti, dove le prestazioni a 60°C sono migliori; questo è dovuto al fatto che il *crossover* con metanolo 2M è maggiore (circa il doppio rispetto al caso 1M, essendo il fenomeno controllato dal gradiente di concentrazione a cavallo della membrana) quindi, nonostante la presenza della barriera, gli effetti del *crossover* alle alte correnti sono ancora importanti; la diminuzione della temperatura comporta un effetto benefico maggiore (rallentando le cinetiche, anche quelle della reazione di ossidazione del metanolo al catodo) rispetto al beneficio che si avrebbe migliorando le cinetiche con temperature più alte.

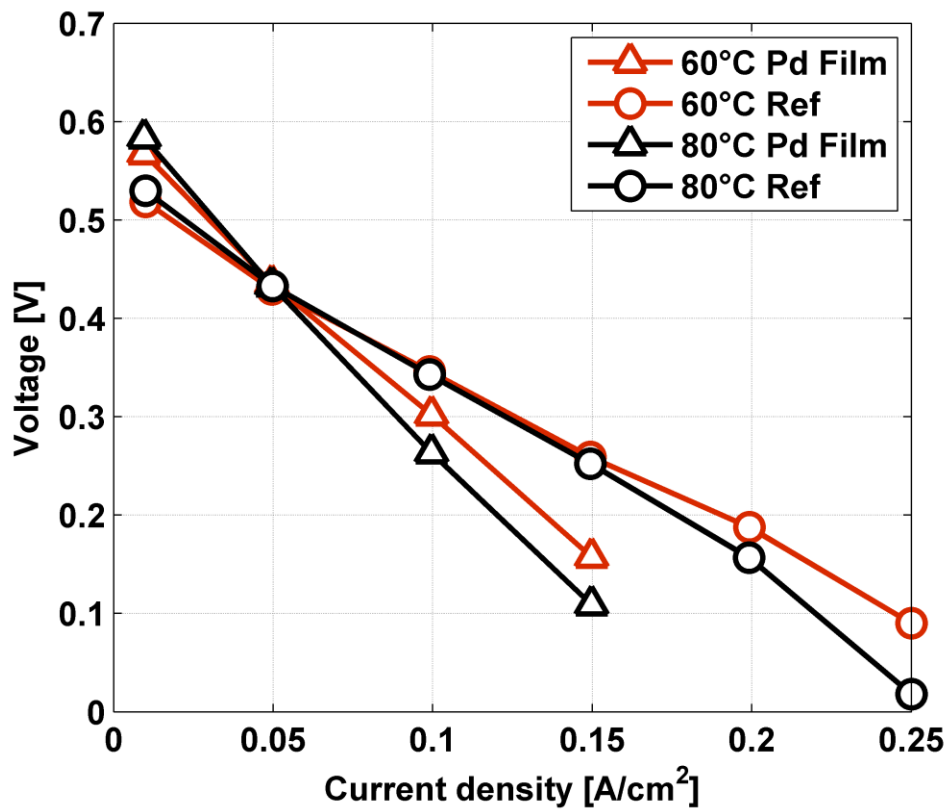


Figura 3.2 - Confronto tra curve di polarizzazione a 60 e 80°, 2M

Passando al confronto a temperatura costante (per isolare l'influenza sulle prestazioni del variare della concentrazione di metanolo) si può notare come le prestazioni relative a concentrazione 1M sono migliori rispetto alle 2M, dato che il crossover per le seconde è circa il doppio e penalizza maggiormente il potenziale; solo nel caso di cella con barriera si vede il vantaggio affievolirsi andando verso le alte correnti, poiché il *crossover* è presente ma in maniera ridotta e non ha più un peso determinante nel bilancio generale della prestazione. È sempre valido quanto detto relativamente alla vantaggio legato all'impiego di una soluzione con barriera alle basse densità di corrente; l'andamento si inverte aumentando la corrente, dal momento che la resistenza protonica (maggiore per le celle con barriera) incide di più nella prestazione. Alle alte correnti infatti risultano maggiormente penalizzanti gli effetti del trasporto di massa rispetto al solo crossover.

Nel caso base della *reference* la soluzione 1M offre prestazioni maggiori, come atteso (presentando meno *crossover*); un altro aspetto che si ripropone sono le migliori prestazioni delle celle con barriera alle basse correnti, che però non persistono alle alte correnti. La cella con barriera mostra infatti un

andamento particolare: la 1M mostra sempre prestazioni migliori; questo si spiega considerando che a temperature maggiori le cinetiche sono favorite, anche quelle della reazione di ossidazione del metanolo al catodo, perciò alle alte correnti, nonostante la barriera di palladio, il crossover è ancora una perdita importante e la miscela 2M risulta più penalizzata della 1M. In sintesi, quindi, alle alte temperature alimentare con miscela più concentrata è svantaggioso a causa del maggiore crossover, nonostante la presenza della barriera che non risulta particolarmente incisiva nel limitare il fenomeno. E' però dimostrato non essere inutile, come si vede dalle prestazioni in OCV ed alle basse correnti, alquanto maggiori in termini di potenziale.

### 3.1.2 Configurazione anodica

Con le prove in configurazione anodica (si veda A1.2) è possibile visualizzare il sovrapotenziale anodico e dividere le perdite di potenziale della cella a combustibile nei suoi vari contributi: anodico, resistenza di membrana e catodico; il primo viene proprio misurato con questa configurazione, il secondo è ricavabile dagli spettri di impedenza mentre l'ultimo è quindi ottenibile per differenza tra la tensione di cella e i due sovrapotenziali appena citati. È molto utile questo approccio sperimentale dal momento che rende possibile l'individuazione del componente della cella che genera le perdite maggiori e quindi quello passibile di maggiori miglioramenti.

Nel caso 1M (figura 3.3) si vedono principalmente tre effetti, già osservati nelle prove overall: le prove a 80°C forniscono prestazioni migliori rispetto alle 60°C grazie alle cinetiche favorite maggiormente; l'effetto della barriera è visibile particolarmente alle basse correnti, dove il power supply deve fornire meno energia per garantire il funzionamento, mentre alle alte correnti (quando il trasporto di massa diventa il fenomeno limitante), la resistenza aggiuntiva creata dalla barriera penalizza molto la cella e le prove perdono di significato poiché il sovrapotenziale anodico è maggiore della perdita di potenziale totale misurata nelle prove overall, cosa impossibile.

Il motivo di questo fenomeno è che alle alte correnti la richiesta di protoni da parte del catodo è maggiore e la barriera di palladio, bloccando questo flusso, non permette la corretta diffusione di  $H^+$  attraverso la membrana. In questo modo la reazione catodica che dovrebbe produrre un sovrapotenziale trascurabile diventa molto limitante e genera il sovrapotenziale mostrato dalle curve alle alte correnti. Per quanto riguarda il fenomeno del *crossover*, bisogna notare che mettendo il catodo in condizioni di riferimento (ossia facendo avvenire la reazione di ricombinazione dell'idrogeno, che genera sovrapotenziali molto bassi) l'unica perdita di crossover diventa il combustibile che non reagisce all'anodo, perché diffonde al catodo, mentre la reazione parassita

dell'ossidazione del metanolo al catodo non avviene e non genera sovrapotenziali penalizzanti; ciò detto, si comprende come in questo caso la reazione a T maggiore sia sempre favorita.

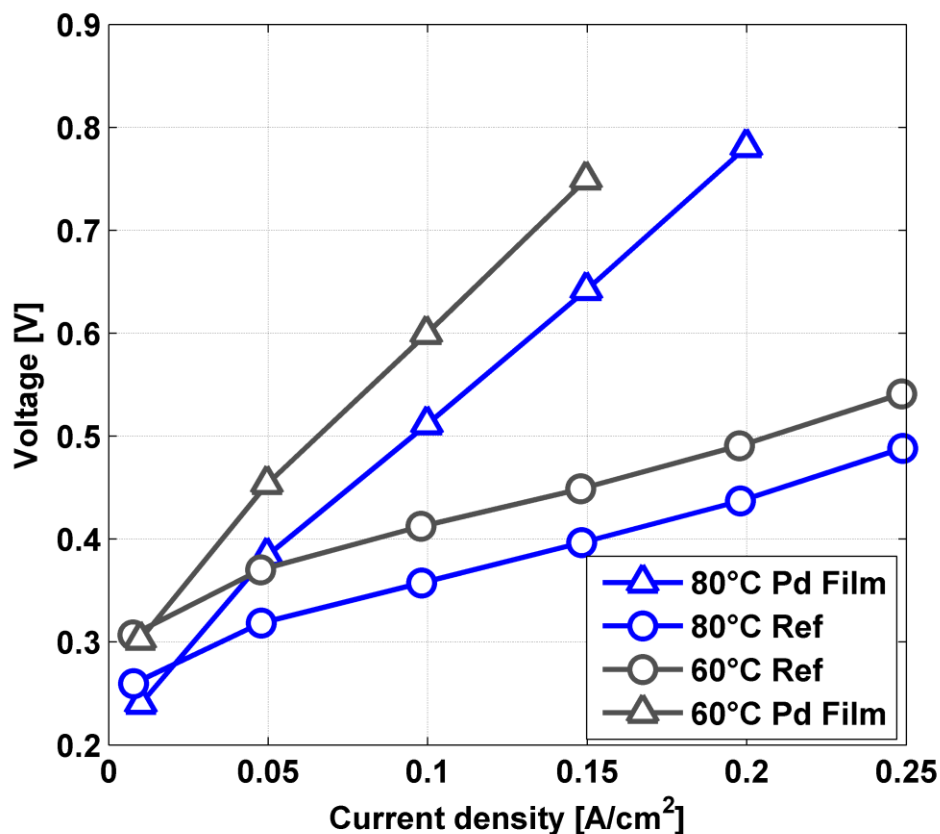


Figura 3.3 - Confronto tra curve di polarizzazione anodiche 1M

E' possibile concludere a questo punto che le prove anodiche effettuate sulla cella con barriera con palladio non sono significative, la barriera impedisce il corretto apporto di protoni al catodo alle alte correnti. Non verranno riportate, per questo motivo, le altre prove della *Pd Film* eseguite in anodica

### 3.1.3 Spettroscopie d'impedenza

Le spettroscopie d'impedenza, o EIS, permettono di ricavare importanti informazioni riguardo la resistenza al passaggio di protoni e la resistenza totale della cella. Si possono ricavare i contributi alla resistenza totale: i valori di resistenza ohmica della membrana, la resistenza protonica degli elettrodi e la resistenza dovuta alle cinetiche di reazione (correlata al carico catalitico).

Seguendo sempre lo schema delle sezioni precedenti, si analizzano le EIS, limitandosi al confronto di quelle effettuate a basse correnti data l'impossibilità della cella con barriera di lavorare in condizioni affidabili a correnti superiori a  $0.15\text{A}/\text{cm}^2$ .

Esaminando le EIS eseguite in concentrazione 1M si nota subito la forma anomala con barriera di palladio, che non sono di facile e sicura interpretazione; la presenza del palladio, un metallo, all'interno della membrana crea effetti di trasporto e di *double layer* che influenzano la misura d'impedenza. Si possono fare considerazioni sulle intercette dello spettro con l'asse reale: la prima, rappresentativa della resistenza della membrana, è come ci aspettiamo maggiore per le celle a combustibile con barriera. L'intersezione del loop induttivo anodico con l'asse delle ascisse fornisce il valore della resistenza totale delle *DMFC*, ancora più alta per quelle con barriera. Osservando il solo spettro delle celle a combustibile standard si vede come sia l'anodo che il catodo funzionino senza particolari limitazioni, infatti il *linear branch* (indicativo della resistenza protonica degli elettrodi) è limitato, così come la resistenza totale.

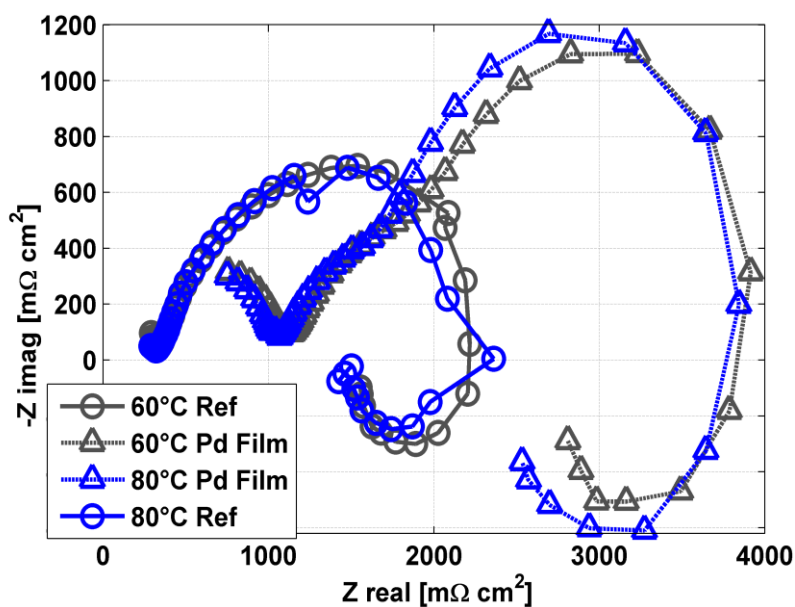


Figura 3.4 - EIS overall 1M, eseguite a  $0.05\text{ A}/\text{cm}^2$

Confrontando EIS a diverse temperature (figura 3.4) si vede invece come la resistenza totale sia minore a  $80^\circ\text{C}$  rispetto a  $60^\circ\text{C}$  (favorendo la cinetica delle reazioni principali); anche l'intersezione che indica la resistenza della membrana è spostata verso sinistra. Una possibile interpretazione dello spettro delle *DMFC* con barriera è di considerare la presenza di due tratti circolari, rappresentanti l'anodo e il catodo: saremmo portati a dire che l'anodo è il cerchio più grande sulla destra per la presenza dei fenomeni induttivi (che non avvengono al

catodo), ma questa ipotesi si scontra con la dimensione del loop, eccessivamente grande per essere attribuibile all'anodo, che in fase di funzionamento si comporta in modo accettabile.

Le EIS eseguite a concentrazione 2M (figura 3.5) confermano quanto visto con le polarizzazioni: le resistenze totali a 60°C sono minori poichè a questa temperatura il funzionamento è migliore sia per le DMFC standard sia per quelle con barriera.

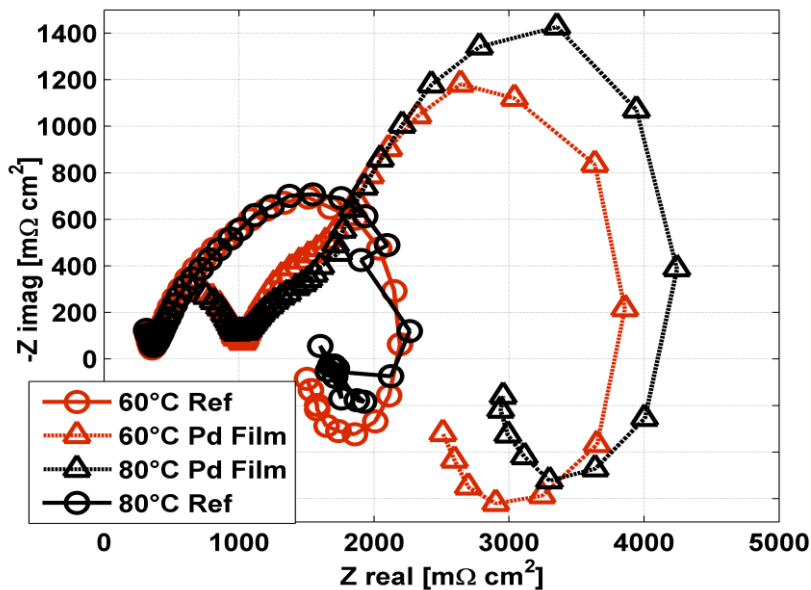


Figura 3.5 - EIS overall 2M, eseguite a 0.05 A/cm<sup>2</sup>

Si analizza ora il comportamento delle EIS eseguite in configurazione anodica, sempre al variare della molarità e della temperatura: si considerano solo le EIS eseguite a 0.05 A/cm<sup>2</sup> dove la cella a combustibile con barriera presenta ancora un funzionamento significativo. Come prima, gli spettri delle DMFC con barriera di palladio (figura 3.6 e 3.7) hanno una forma inusuale caratterizzata da un doppio cerchio, questa volta molto marcato.

In funzionamento anodico il catodo è alimentato in idrogeno, che ricevendo attraverso la membrana solo ioni H<sup>+</sup> non reagisce significativamente; con la presenza del palladio però si ha un aumento considerevole della resistenza protonica e il flusso protonico diminuisce. Avanzando l'ipotesi che il secondo cerchio alle basse frequenze rappresenti l'anodo, per verificarlo si possono confrontare le frequenze caratteristiche delle EIS sulla DMFC standard e quelle del cerchio alle basse frequenze degli spettri delle celle con barriera.

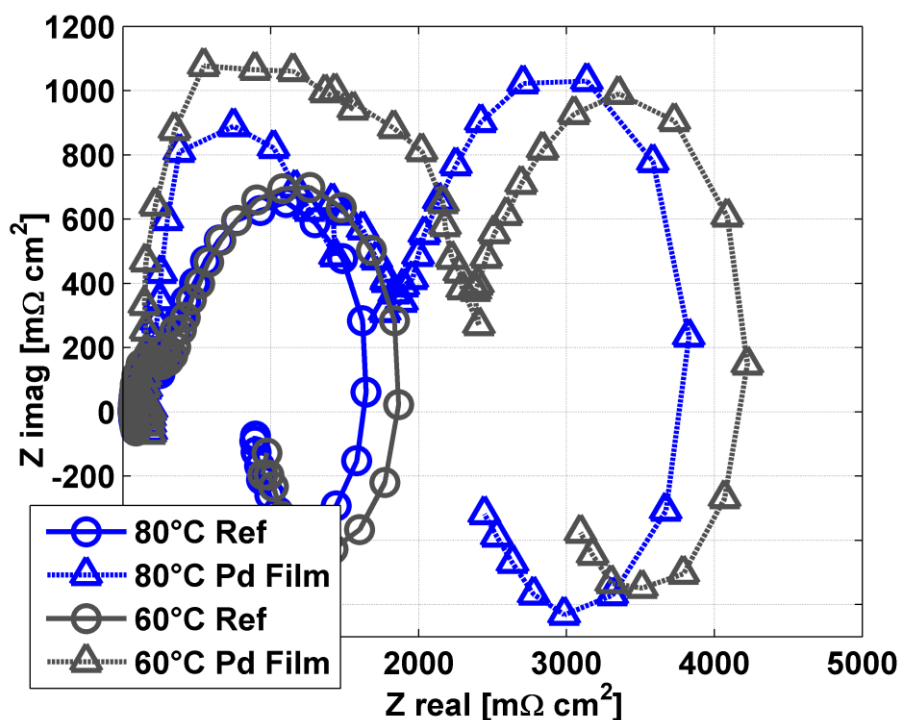


Figura 3.6 - EIS anodiche 1M, eseguite a 0.05 A/cm<sup>2</sup>

Effettivamente la frequenza dell'apice del cerchio e quella del loop induttivo coincidono nei due casi, portandoci ad affermare ragionevolmente che il cerchio menzionato rappresenti effettivamente l'anodo. Alla luce di quanto ipotizzato e verificato, quindi, il cerchio alle alte frequenze degli spettri anodici rappresenta probabilmente il sovrapotenziale della reazione elettrochimica che avviene a cavallo della barriera di platino: si crea un *double layer*, ovvero una differenza di carica a cavallo della barriera, poichè si ha adsorbimento di ioni H<sup>+</sup> sotto forma di molecola H<sub>2</sub> e desorbimento ancora sotto forma di ioni. Il fatto che questo cerchio rappresenti la barriera di palladio e non il catodo è plausibile anche perchè esso è molto esteso e di norma nelle *DMFC* il cerchio del catodo è più piccolo di quello riferito all'anodo (i fenomeni all'anodo sono più dissipativi per la natura liquida dell'alimentazione), inoltre il punto di minimo tra i due cerchi non si avrebbe se si trattasse del catodo. Si può osservare, a conferma di questa ipotesi, che anche lo spettro della cella di riferimento presenta un piccolo cerchio alle alte frequenze, ma è di dimensioni minori rispetto a quello anodico e non presenta un punto di minimo che lo separa nettamente del cerchio dell'anodo alle basse frequenze.

Osservando lo spettro delle *DMFC* standard è possibile notare il contributo anodico alla resistenza totale, dato dalla seconda intersezione dello spettro con l'asse delle ascisse.

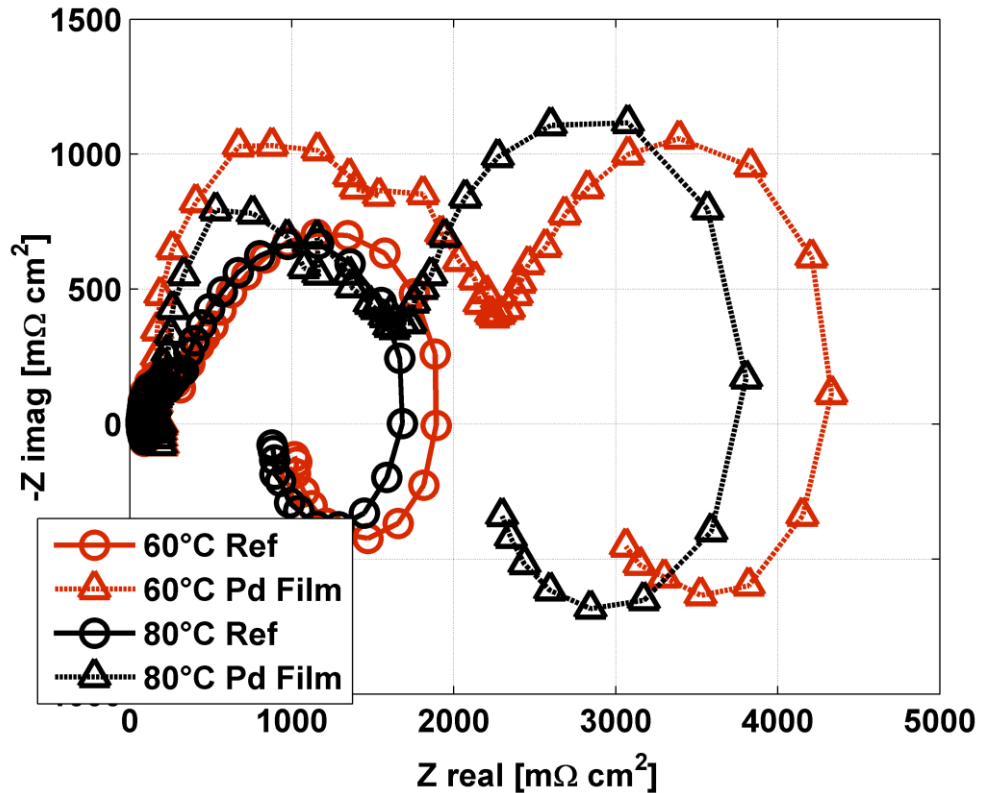


Figura 3.7 - EIS anodiche 2M, eseguite a 0.05 A/cm2

### 3.1.4 Crossover di metanolo

Vediamo adesso i dati che più interessano l'obiettivo della prima parte di questo lavoro, ovvero il crossover di metanolo.

Come ipotizzato nelle prove anodiche, effettivamente si ha una riduzione sensibile del flusso di  $CO_2$  in uscita dal catodo, direttamente indicativo del crossover. Quantitativamente la riduzione è di circa 2.5-3 volte il valore relativo alla cella a combustibile usata come reference, valore che cambia al variare dei parametri operativi. Il risultato è buono ma non ottimo come ci si potrebbe aspettare, considerando che il palladio dovrebbe essere completamente impermeabile al metanolo; la ragione è da ricercare nelle imperfezioni in fase di trattamento del palladio e in quella di montaggio della membrana della DMFC con barriera; esse sono infatti operazioni eseguite manualmente ed inevitabilmente imperfette, originando piccole crepe e imperfezioni sulla superficie del sottile film di palladio. Questo però non inficia il risultato sperimentale poichè l'obiettivo di sviluppare e testare sperimentalmente una



soluzione tecnologica atta a ridurre il crossover è stato raggiunto ed il processo di realizzazione potrà quindi essere in futuro migliorato.

Analizzando ora in dettaglio i risultati, nel caso di alimentazione 1M, illustrata in figura 3.8, la riduzione è più marcata a 80°C, temperatura alla quale il crossover è maggiore e quindi è possibile limitarne gli effetti più efficacemente.

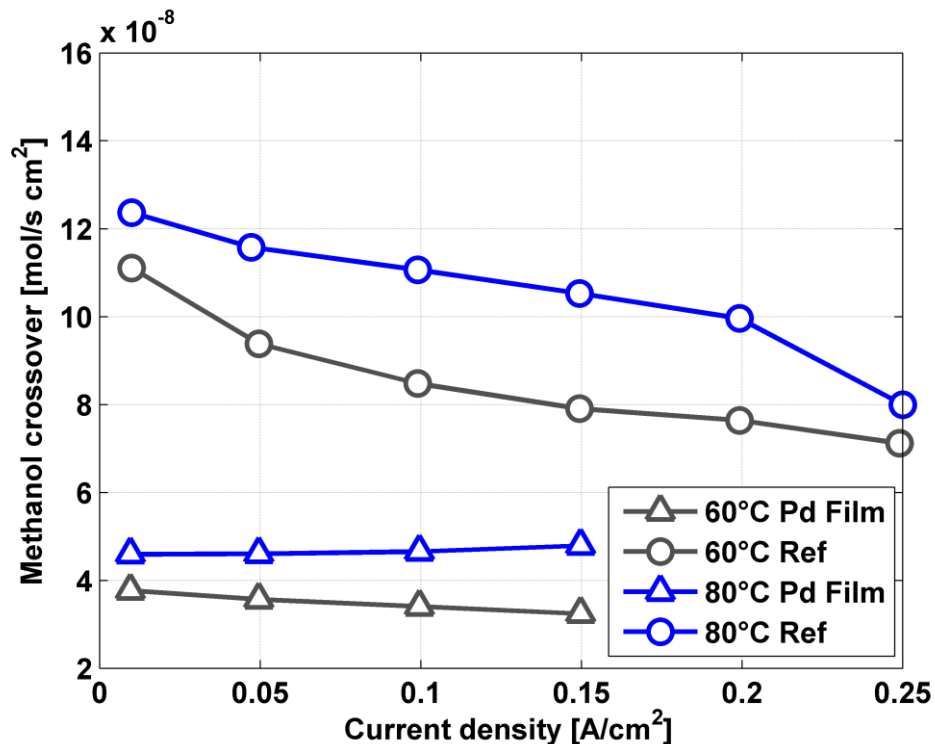


Figura 3.8 - Crossover di metanolo 1M

Alle basse densità di corrente la riduzione è più grande come si era già osservato dalle curve di polarizzazione, con l'aumentare della corrente intervengono le limitazioni del trasporto di massa che diminuiscono il contributo del crossover alla perdita di potenziale della *DMFC*. Un altro fenomeno interessante è che nella *DMFC* standard il flusso di crossover diminuisce all'aumentare della corrente: il crossover è dipendente da due fenomeni, il drag osmotico proporzionale alla corrente e la differenza di concentrazione di metanolo tra anodo e catodo (se questa diminuisce anche il flusso di crossover si riduce). Alle alte correnti il consumo di combustibile è maggiore e il profilo di concentrazione all'anodo è più inclinato, c'è meno metanolo disponibile a legarsi alle molecole d'acqua per diffondere verso il catodo, questo effetto prevale sull'aumento di corrente che favorisce il drag; nel complesso quindi il flusso di crossover diminuisce. Le cose cambiano in presenza della barriera di palladio:

l'andamento è circa costante con la corrente, questo probabilmente perchè il trasporto diffusivo acquista meno importanza essendo inibito dalla presenza della barriera.

Nel caso di alimentazione 2M, presente in figura 3.9, i valori di crossover sono maggiori, in quanto la concentrazione di metanolo all'anodo è doppia rispetto al caso precedente. Come prima, alle alte temperature il crossover è maggiore e gli andamenti in funzioni della corrente sono i medesimi; assume particolare interesse la curva eseguita con concentrazione 2M alla temperatura di 60 °C, dove la riduzione è di un fattore 4.

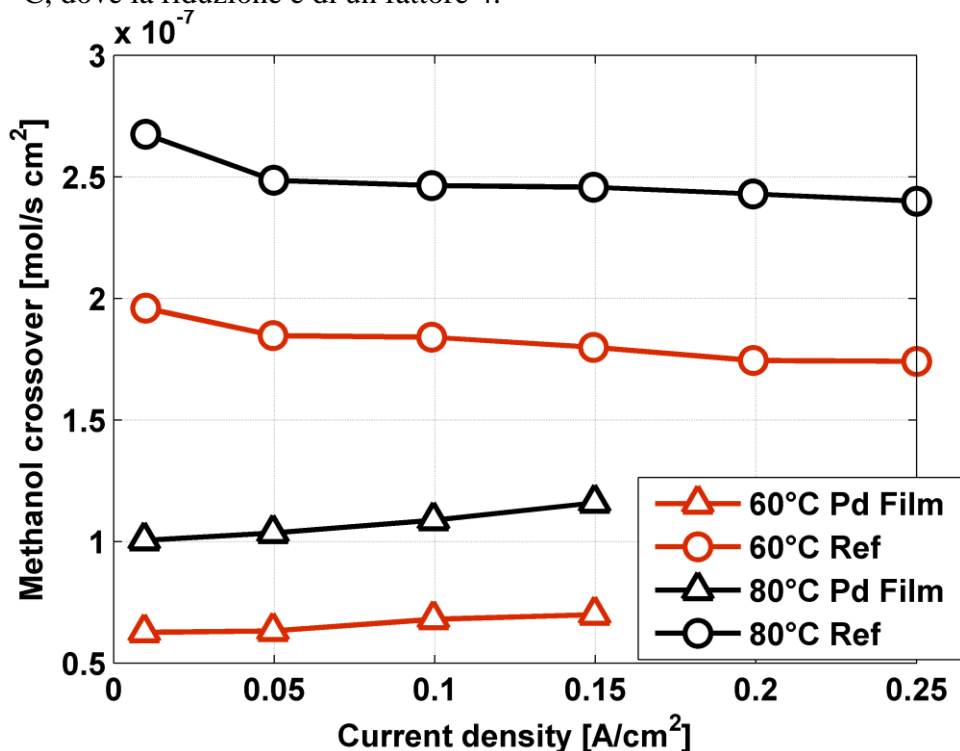


Figura 3.9 - Crossover di metanolo 2M

Confrontando a pari temperatura l'effetto della variazione della molarità della soluzione acqua-metanolo, si possono osservare diversi aspetti.

In figura 3.10 si osserva che la differenza tra i risultati del caso 1M e 2M è molto evidente nel caso di riferimento e la variazione è di un fattore 2, come ci si aspetta considerando che la molarità è raddoppiata dal caso 1M. Per le celle a combustibile con barriera, invece, la variazione è più contenuta e questo sembra confermare l'ipotesi che i fenomeni diffusivi, legati alla concentrazione di metanolo, in questo caso assumano un'importanza secondaria.

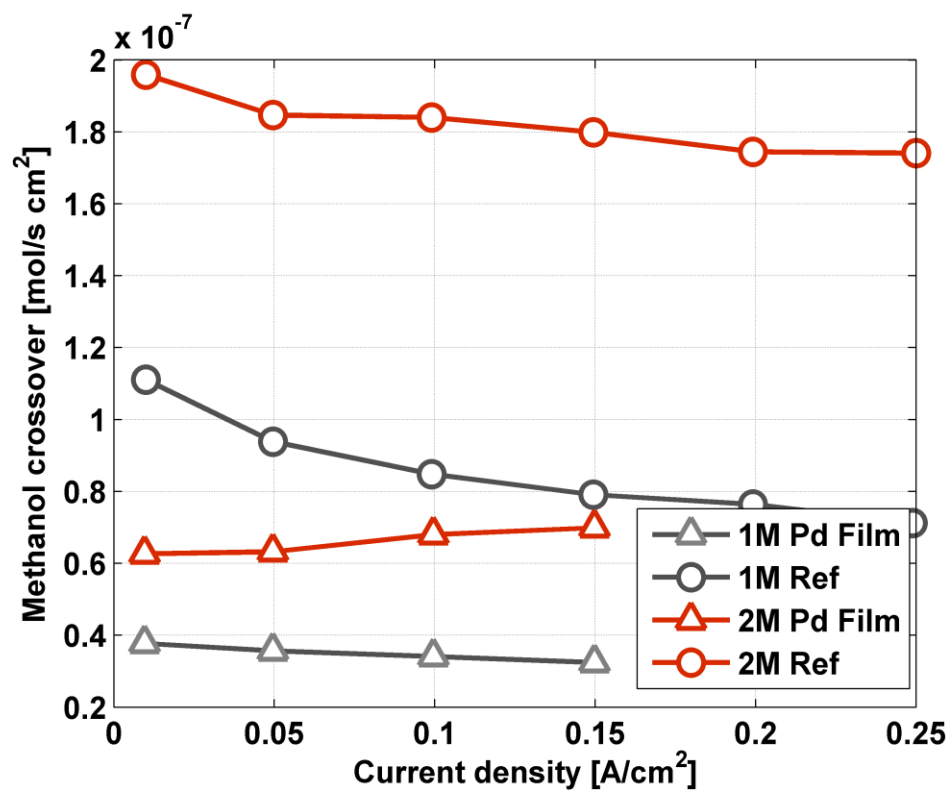


Figura 3.10- Crossover di metanolo 60°C

Nel caso 80°C, presente in figura 3.11, si possono osservare gli stessi fenomeni descritti per i casi precedenti, si nota però una diminuzione piuttosto contenuta per il caso 1M.

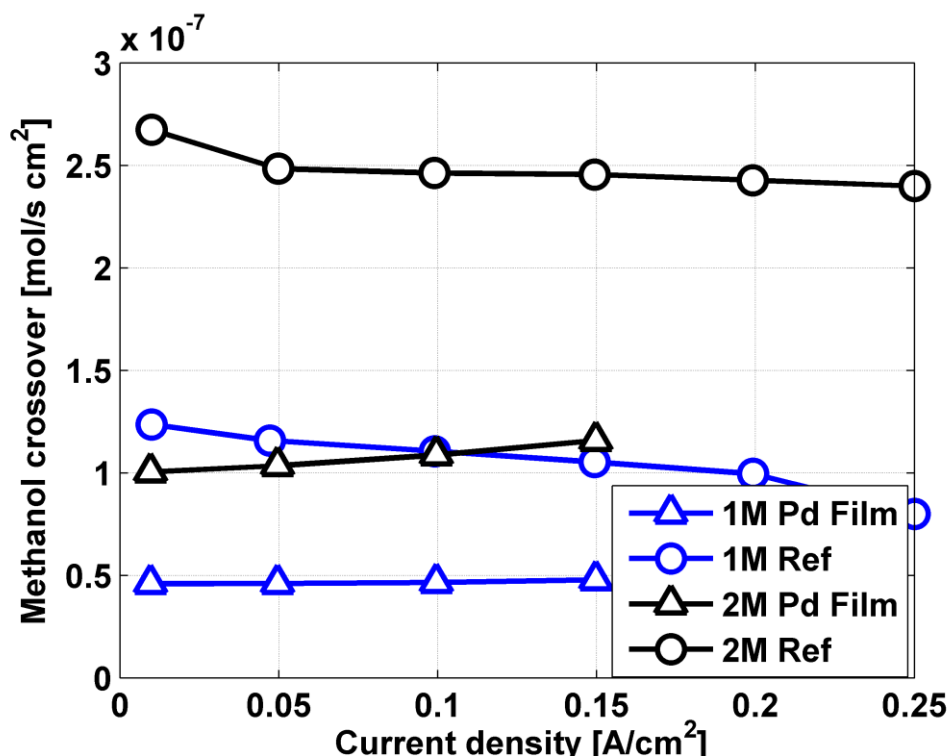


Figura 3.11 - Crossover di metanolo 80°C

### 3.2 Cella con annealing di palladio in argon

La seconda cella a combustibile assemblata prevede l'inserimento di un foglio di palladio trattato da IIT (Istituto Italiano Tecnologia): si è visto dai risultati della sezione 3.1 che il problema principale della cella a combustibile con barriere è la grande resistenza protonica causata dalla presenza del film di palladio tra le due membrane di Nafion. Per superare questo limite si è pensato di trattare il palladio in modo da aumentarne la conducibilità protonica lasciando, se possibile, inalterata la capacità di creare una barriera al passaggio dell'acqua e quindi del metanolo (scopo generale dell'analisi).

Un modo per aumentare la capacità di diffusione attraverso la barriera di palladio è riscaldarla ad alta temperatura (500 °C) per sfruttare la ricristallizzazione che avviene durante il successivo raffreddamento: i grani raffreddandosi si ridispongono in maniera più ordinata, creando canali preferenziali per il passaggio degli ioni. La tecnica metallurgica usata per trattare il palladio è chiamata *annealing* (ricottura), è un trattamento termico che consiste nel riscaldamento del metallo ad una temperatura solitamente inferiore a quella di fusione, seguito dalla permanenza a tale temperatura di durata

opportuna e da un lento raffreddamento. Si è scelto di effettuare il processo in un'atmosfera inerte di argon per evitare possibili reazioni di ossidazione con l'ossigeno, date le alte temperature di processo e l'alta reattività del metallo. Il trattamento è stato effettuato in un forno tubolare (tubo di quarzo); prima di iniziare è stato creato il vuoto (10 Pa) con una pompa e tre cicli di riempimento-svuotamento con un flusso di argon per assicurare l'assenza completa di ossigeno nel forno. Quindi è stata applicata una sovrappressione (1.2 bar) ed è stato acceso il forno con una rampa di 3°C/min fino alla temperatura di 500 °C (il riscaldamento del forno ha richiesto pertanto 3 ore). Si è mantenuto poi il campione di palladio alla temperatura raggiunta per due ore e infine è stato effettuato il raffreddamento con una rampa discendente alla velocità di 3°C/min. L'intero processo ha richiesto 8 ore e il risultato finale è stato un film di palladio con una struttura ricristallizzata più ordinata che si suppone essere più conduttiva.

Un ulteriore effetto di questo trattamento è ripulire la superficie del film di palladio dagli oli e dai lubrificanti utilizzati per la sua fabbricazione, che ostacolano il passaggio di protoni: alle alte temperature tali composti desorbono dalla superficie del metallo ed evaporano.

La cella a combustibile assemblata presente quindi, come unica differenza rispetto alla precedente, il trattamento subito dal palladio; si cercherà di capire attraverso le prove sperimentali se questo trattamento è efficace per gli obiettivi di questo lavoro di tesi e quali vantaggi possono derivare dall'utilizzo di questo trattamento di pirolizzazione in atmosfera inerte.

### 3.2.1 Configurazione overall

In questa sezione si effettua il confronto della nuova cella a combustibile sia con la *reference* sia con la DMFC con barriera di palladio non trattato, in modo da comprendere le differenze rispetto a tutte e due le precedenti soluzioni.

Le sigle usate per le celle a combustibile sono le seguenti:

- **Ref:** DMFC di riferimento, senza barriera.
- **Pd Film:** cella esaminata nella sezione 3.1, che presenta una barriera di palladio non trattato.
- **Pd Ar:** nuova cella sperimentata, con barriera di palladio riscaldato in argon.

Da questa cella a combustibile ci si aspetta un miglioramento della resistenza protonica e conseguentemente delle prestazioni, dato il processo subito dal palladio; l'obiettivo principale dell'analisi è analizzare come è cambiato il crossover rispetto alla prima DMFC con barriera per vedere se l'*annealing* in

argon favorisce o al contrario penalizza l'efficacia del film di palladio come barriera.

Si esaminano prima le polarizzazioni eseguite in configurazione overall 1M 80°C (figura 3.14): le prestazioni sono paragonabili alla *reference* quindi, probabilmente, l'effetto del trattamento di *annealing* è stato benefico, ma osservando il basso potenziale di *OCV* si intuisce che il crossover sia aumentato rispetto alla cella con barriera non trattata.

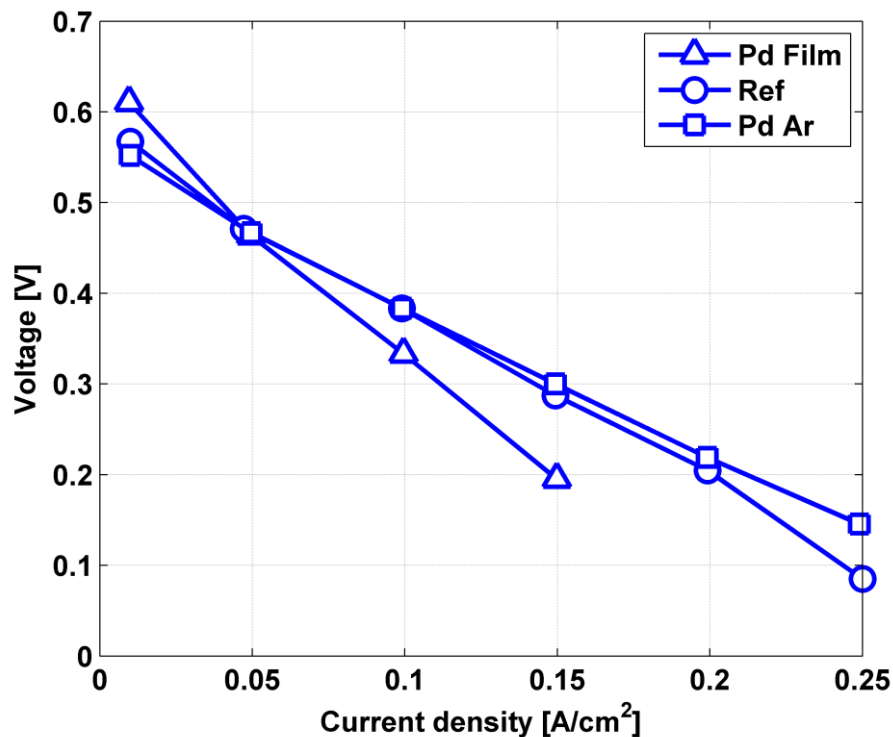


Figura 3.12 - Polarizzazioni overall 1M, 80 °C

L'ultimo tratto ad alte correnti è migliore rispetto alla *reference*: poiché si misura con un milliohmetro una resistenza protonica superiore alla *reference* la spiegazione potrebbe essere il minore crossover, questo aspetto verrà verificato presentando i dati relativi al crossover di metanolo.

In figura 3.15 è presente il caso con alimentazione 2M, in queste condizioni il flusso di crossover è circa doppio. Qui il vantaggio della cella con barriera in argon alle alte temperature è maggiore, poiché il crossover pesa di più nel bilancio delle prestazioni globali della DMFC. Per quest'ultimo caso le considerazioni fatte per il primo caso rimangono le medesime non essendoci nessun andamento particolare.

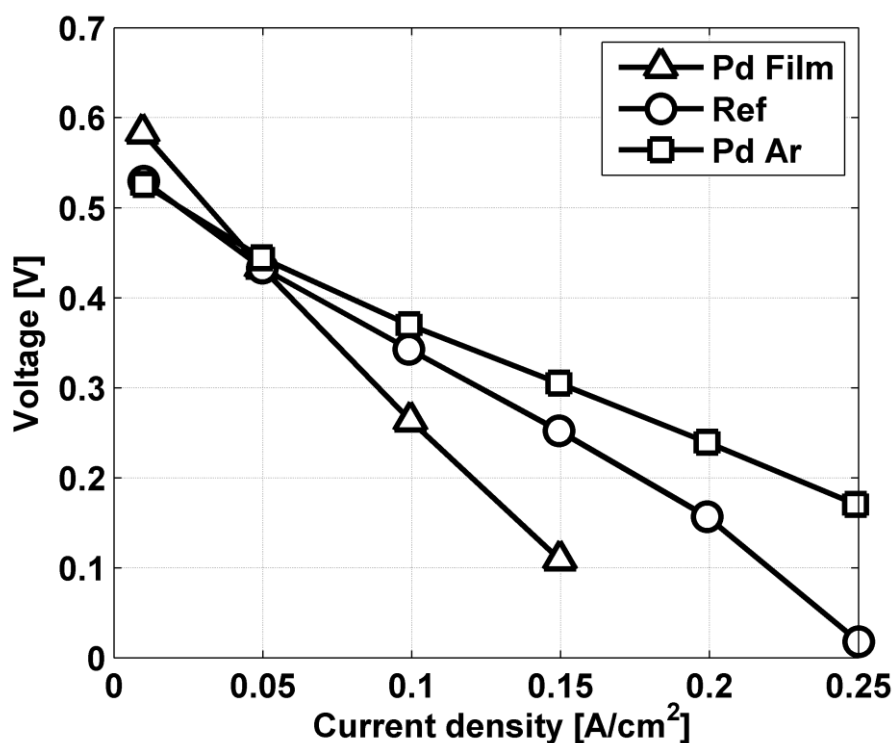


Figura 3.13 - Polarizzazioni overall 2M, 80°C

### 3.2.2 Configurazione anodica

Si passa ora ad analizzare le prove eseguite in assetto anodico: dopo le prove eseguite sulla DMFC con barriera non trattata e visto l'andamento della tensione, incompatibile con le prove *overall*, si è cercato una soluzione che garantisca una prova anodica fisicamente valida, che rispecchiasse il reale funzionamento dell'anodo.

L'ipotesi fatta è che la barriera di palladio, bloccando il passaggio dell'acqua, abbia deidratato l'elettrodo anodico, che non riceveva più l'apporto di acqua proveniente dall'anodo ma solo quello entrante con l'idrogeno umidificato, insufficiente considerando le basse portate di idrogeno erogato. In queste prove di conseguenza si è aumentata la portata di idrogeno al catodo per consentire l'adeguata idratazione dell'elettrodo e non far insorgere sovrapotenziali catodici troppo alti, e non rappresentativi del funzionamento *overall*, come nel caso della Pd Film.

Si vede che l'anodo ha circa lo stesso andamento della reference, cosa ragionevole poiché si è usata la stessa configurazione anodica.

In figura 3.16 si vede che alle alte correnti la tensione della *Pd Ar* subisce un leggero innalzamento, segno che con molta probabilità il catodo stava iniziando a deidratarsi.

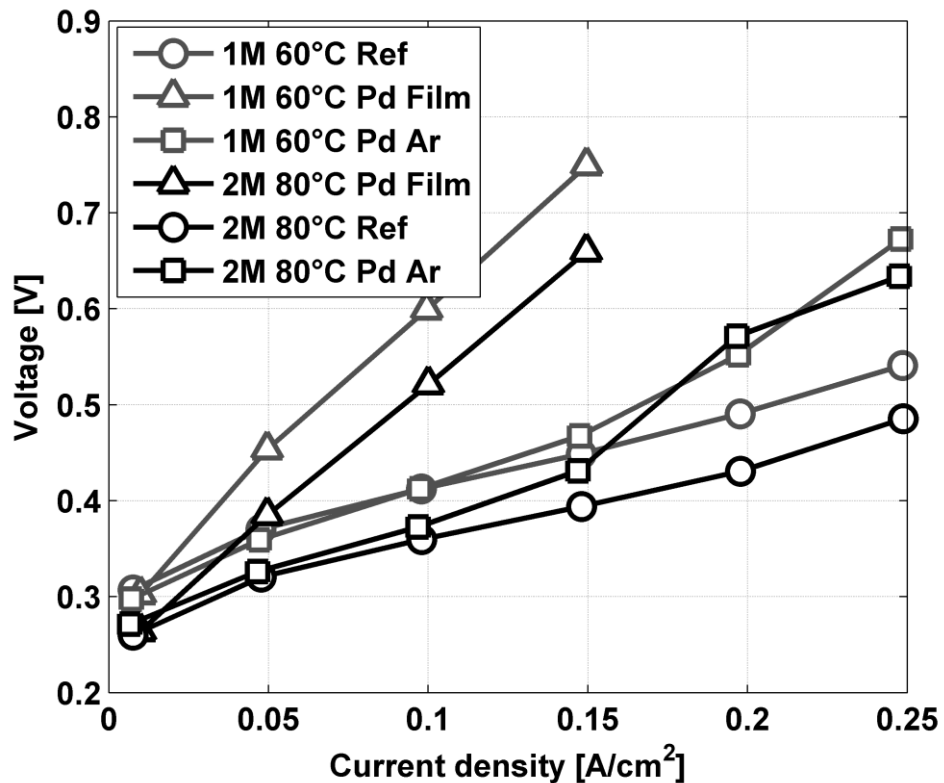


Figura 3.14 - Polarizzazioni anodiche 1M, 60°C e 2M, 80°C

Nel caso 2M questo peggioramento alle alte correnti è particolarmente evidente e conferma l'ipotesi che interviene anche il fenomeno limitante di carenza d'acqua al catodo (oltre alla già citata alta resistenza protonica): fino a correnti dell'ordine di 0.15 A/cm<sup>2</sup> la barriera non influisce sulla prestazione, i protoni pur avendo un flusso ridotto riescono a soddisfare la richiesta del catodo, ma oltre questa densità di corrente le prestazioni peggiorano in modo repentino e la prova perde di significato fisico.

Rispetto alle prove anodiche della cella con barriera non trattata, dove la curva ha una pendenza costante ed è quindi probabile che tale andamento sia dovuto a un fenomeno di conduttività di membrana, qui avendo un cambio di pendenza si può ipotizzare che la causa sia dovuta al difficoltoso trasporto di massa (che incide di più alle alte correnti), in particolare si potrebbe pensare a una carenza di acqua al catodo poichè il palladio blocca anche tale flusso.



### 3.2.3 Spettroscopie d'impedenza overall

Come di consueto si analizzano gli spettri per separare i contributi di perdita delle celle a combustibile testate.

In figura 3.17 sono presenti le EIS eseguite a 80°C con miscela 1M: la resistenza protonica è molto maggiore per la *Pd Film*, la *Pd Ar* ha un valore di poco superiore alla cella di riferimento. Questi dati sono quelli ipotizzati poichè il palladio non trattato penalizza molto la conduttività protonica nel caso della *Pd Film*, mentre grazie al trattamento subito dal palladio della *Pd Ar* si è riusciti effettivamente a mantenere la resistenza protonica entro valori prossimi a quelli della cella di riferimento.

Il tratto di *linear branch* è simile per le celle con barriera mentre è minore per la *Ref*. La resistenza totale è come abbiamo ipotizzato maggiore per la *Pd Film*, intermedia per la palladio-argon e bassa per la *reference*, come si vede prolungando il tratto finale degli spettri fino a intersecare l'asse delle ascisse.

Nonostante le basse correnti si nota una grande resistenza al trasporto di massa per le due celle a combustibile con barriere (cerchio molto grande rispetto a quello della *reference*). In sintesi gli spettri confermano quanto visto con le polarizzazioni, evidenziando come principale causa di perdita la resistenza al trasporto di massa della membrana.

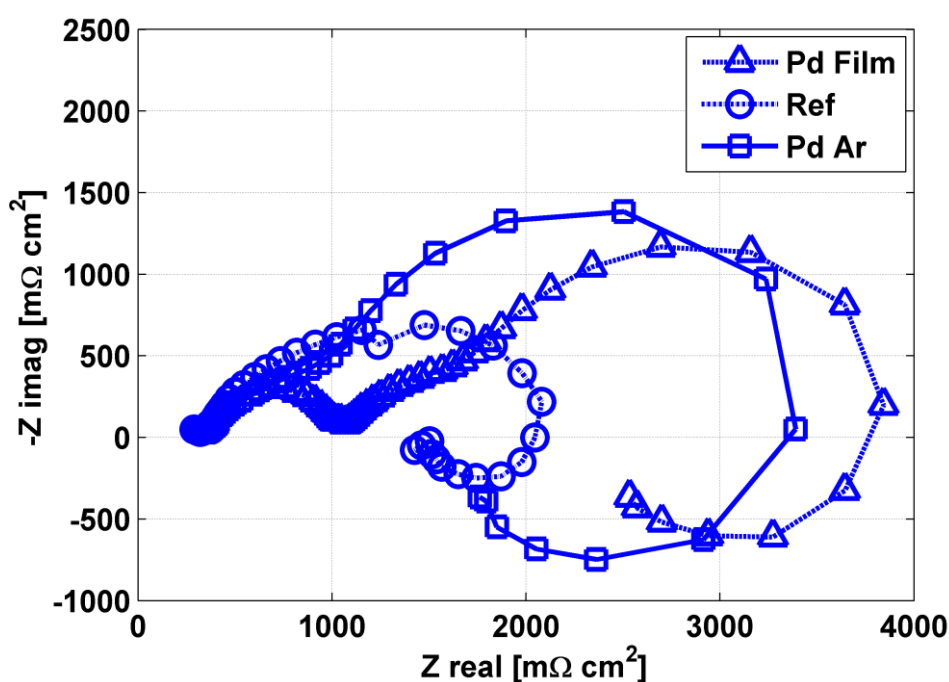


Figura 3.15 - EIS overall 1M, 80°C eseguite a 0.05 A/cm<sup>2</sup>

Considerazioni identiche possono essere fatte osservando gli spettri eseguiti a 60°C con alimentazione 1M (figura 3.18), dove però la differenza tra la resistenza totale delle celle con barriera trattata in argon e la cella di riferimento si assottiglia rispetto al caso precedente, infatti alle basse temperature la diffusività diminuisce, quindi mentre nella cella di riferimento la membrana è meno conduttiva, nelle celle con barriera, dove è proprio questa il fattore limitante, la situazione in termini di diffusività non subisce sostanziali modificazioni. Gli andamenti fin qui descritti sono confermati anche nelle prove con alimentazione 2M che perciò non vengono riportate.

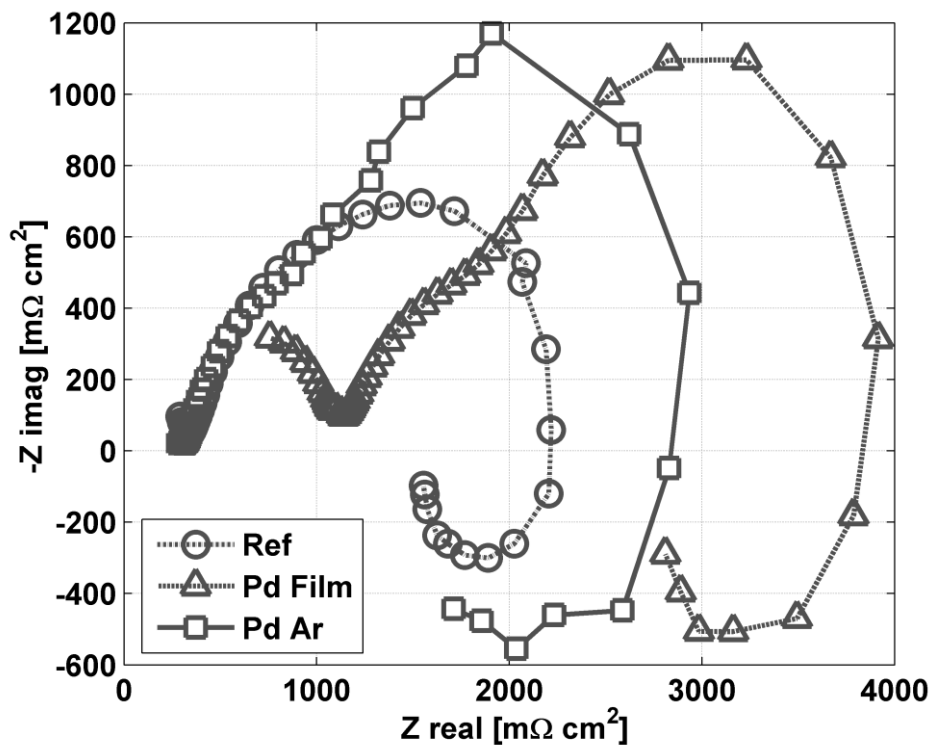


Figura 3.16 - EIS overall 1M, 60°C eseguite a 0.05 A/cm<sup>2</sup>

### 3.2.4 Spettroscopie d'impedenza anodiche

Si esaminano ora gli spettri anodici che riguardano il comportamento dell'anodo e della membrana. In figura 3.19 si presentano le curve a 60°C 1M; un aspetto importante è l'assenza del cerchio alle alte frequenze, che si presenta di dimensioni molto contenute rispetto a quanto visto precedentemente (si veda paragrafo 2.1.3) per la EIS della cella con barriera trattata in argon. Si è quindi illustrato attraverso una prova sperimentale quanto affermato osservando le polarizzazioni: la resistenza di membrana è minore, è aumentata la conducibilità

protonica grazie all'*annealing* in argon; questo è un vantaggio perché, essendo la resistenza al trasporto di massa più bassa rispetto alla *Pd Film*, paragonabile alla *reference*, si hanno prestazioni migliori ma è anche la ragione per cui il crossover non subisce la stessa riduzione.

La resistenza totale è di nuovo crescente con il diminuire della conducibilità protonica, come nelle spettroscopie overall.

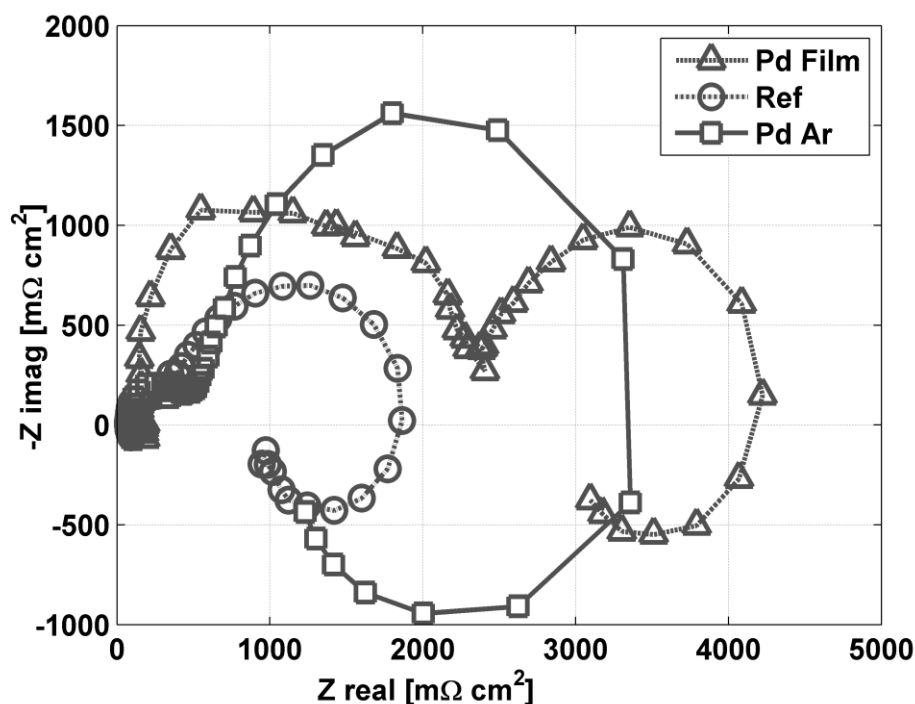


Figura 3.17 - EIS anodiche 1M, 60°C, eseguite a 0.05 A/cm<sup>2</sup>

### 3.2.5 Crossover di metanolo

Si analizzano ora i dati relativi al crossover di metanolo per capire se l'obiettivo principale perseguito utilizzando il trattamento sulla barriera di palladio è stato raggiunto.

Come si vede da figura 3.20, il crossover è diminuito ma in maniera molto minore rispetto a quanto accadeva per la cella con barriera di palladio non trattato; il motivo è da ricercare proprio nell'*annealing* del palladio ed in generale alla nuova struttura cristallina. Come detto in precedenza la ricristallizzazione del palladio durante il raffreddamento ha fatto in modo che i grani fossero disposti in maniera più ordinata, creando canali preferenziali per il passaggio delle molecole di idrogeno attraverso il film di metallo, si è però ridotta anche l'impermeabilità della barriera, rendendola da un lato più

performante per il funzionamento delle DMFC ma dall'altro limitando il suo scopo principale, la riduzione del *crossover*.

Anche l'andamento decrescente al crescere della densità di corrente è un indicatore di come in questo caso ci sia in parte passaggio di acqua (e di conseguenza di metanolo) attraverso la barriera di palladio: alle alte correnti il metanolo ossidato all'anodo è maggiore quindi il flusso di *crossover* diminuisce; se la barriera fosse impermeabile all'acqua questa differenza, legata al consumo di metanolo nell'elettrodo anodico, sarebbe meno pronunciata e il flusso di *crossover* sarebbe costante lungo tutto il campo di funzionamento della DMFC.

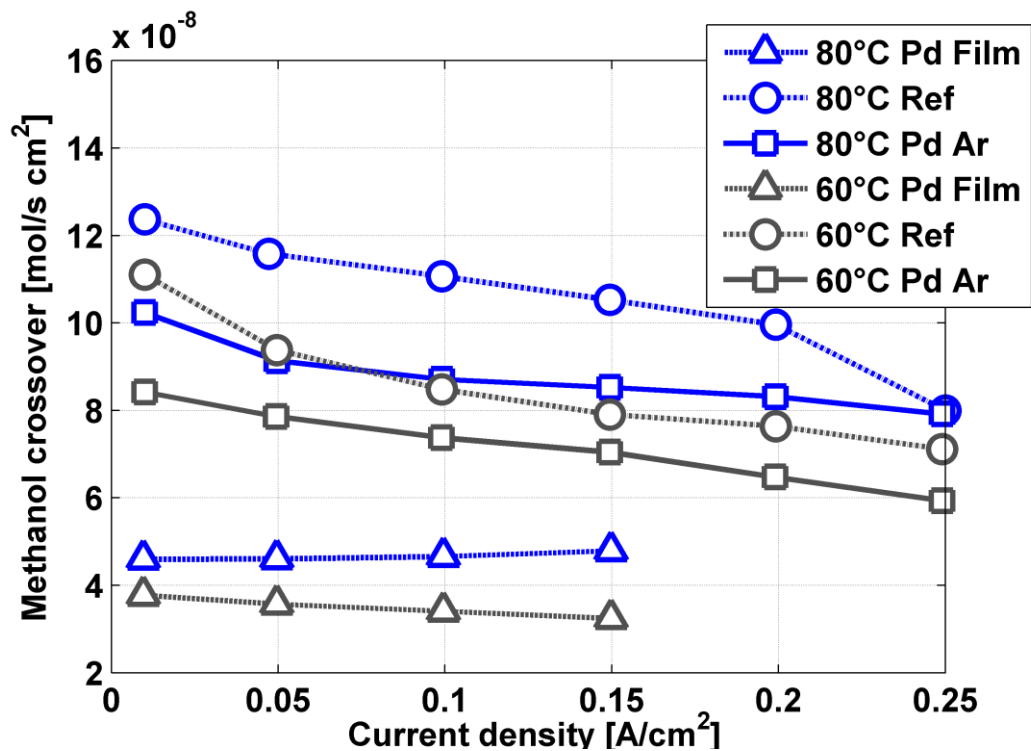


Figura 3.18 - Crossover di metanolo 1M, 60°C e 80°C

Nel caso a temperatura minore (60 °C) il flusso di crossover diminuisce, infatti la reazione che genera  $\text{CO}_2$  al catodo è penalizzata a temperature minori, ma la riduzione di crossover data dalla barriera in argon anche in questo caso non è soddisfacente, segno che l'efficacia della barriera non dipende dalle condizioni operative (temperatura) ma è una proprietà intrinseca della membrana che dipende dalla sua struttura microscopica. La dipendenza dalla densità di corrente, seppur minore rispetto alla *reference*, è visibile.

Da ultimo esaminiamo il flusso di *crossover* nel caso di alimentazione 2M (figura 3.21), ricordandoci che in questo modo il metanolo alimentato è pari al

doppio rispetto al caso 1M e pertanto anche il crossover aumenterà in pari misura.

L'effetto di riduzione sul crossover dato dalla barriera trattata in argon appare comunque modesto, si può allora concludere che neanche la molarità influenza il funzionamento del film di palladio; il trattamento di annealing in atmosfera inerte di argon effettuato sul film di palladio è da considerarsi svantaggioso nel complesso, poichè il crossover subisce una riduzione limitata, non soddisfacente mentre le prestazioni paiono analoghe a quella della DMFC presa come riferimento. Solo alle alte correnti il potenziale si presenta di poco superiore ma, nonostante l'attenzione a lavorare a pari condizioni eccezion fatta la barriera, potrebbero intervenire altre varianti non controllabili che non rendono significativo questo guadagno.

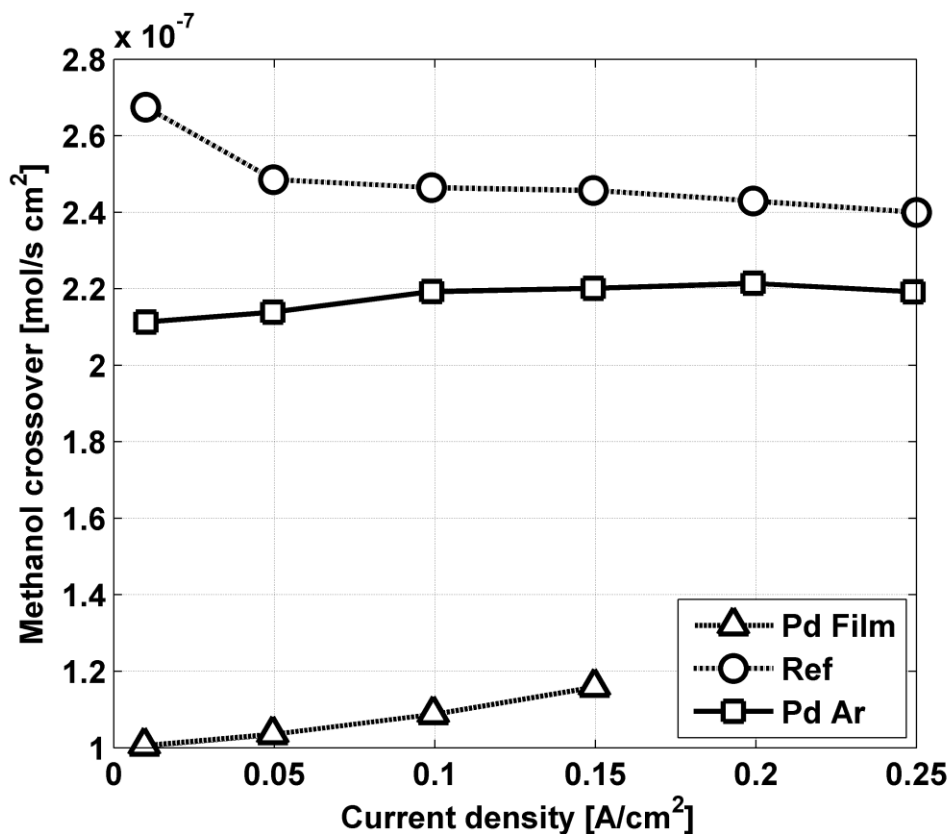


Figura 3.19 - Crossover di metanolo 2M, 80°C

Abbiamo dimostrato però che il trattamento di annealing ha incrementato la conducibilità protonica della barriera di palladio e della membrana in generale, risolvendo il grande svantaggio emerso dall'uso del palladio tal quale. Si cercherà quindi di proseguire in questa direzione, applicando al palladio un

trattamento che riordini la sua struttura cristallina ma che al tempo stesso, se possibile, non ne comprometta l'impermeabilità al trasporto di massa.

### 3.3 Cella con annealing di palladio in argon-idrogeno

La terza cella a combustibile analizzata è stata assemblata utilizzando una barriera di palladio trattata diversamente, con lo scopo di aumentare ulteriormente la conducibilità protonica, mantenendo inalterata l'impermeabilità al trasporto di massa.

Si è effettuato un *annealing* del film di palladio alla temperatura di 500 °C, come per la barriera in argon, ma in atmosfera costituita al 97% argon e 3% idrogeno in volume. Lo scopo di un riscaldamento in un'atmosfera ricca di idrogeno è di caricare la matrice metallica di atomi di idrogeno, in modo da facilitare la diffusione attraverso il film dei protoni  $H^+$  provenienti dall'elettrodo anodico. Per la configurazione adottata in fase di processo la quantità di idrogeno presente nel film di palladio è diversa tra le due facce del film: il trattamento è avvenuto posizionando il sottile foglio di palladio in orizzontale, con dei fermi di materiale vetroso (resistenti alle alte temperature di processo) per vincolare il materiale e non fargli subire sollecitazione durante i cicli di pressurizzazione e depressurizzazione; la parte di materiale più esposta all'atmosfera di idrogeno è quindi quella superiore. Ipotizzando che la parte ricca di idrogeno sia quella più conduttiva per i protoni, durante l'assemblaggio della cella a combustibile essa è stata rivolta verso l'anodo, per avere il contatto migliore tra protoni e parte del film più efficace ai fini del trasporto di massa dell'idrogeno.

La parte rimanente della *DMFC* (come GDE, guarnizioni, canaline di carbonio) è rimasto invariato così da poter confrontare la diverse celle costruite a parità di condizioni. Lo scopo è di migliorare quanto ottenuto con la cella con barriera trattata in argon che aveva delle prestazioni inferiori alla riferimento.

#### 3.3.1 Configurazione overall

Si inizia con il presentare le polarizzazioni in configurazione *overall*, in figura 3.22, dove la nuova cella a combustibile con barriera trattata in idrogeno è indicata con l'abbreviazione *Pd H2*. Analizzando i potenziali dei vari punti di funzionamento si può notare come le prestazioni siano molte buone, addirittura superiori a quelle della cella di riferimento; alle basse correnti il valore di tensione erogata è il medesimo tra le due ma con l'aumentare della corrente imposta la forbice che separa le due curve aumenta gradualmente; è possibile

ipotizzare quindi che le perdite per trasporto di massa nella nuova cella siano molto minori rispetto alle altre celle.

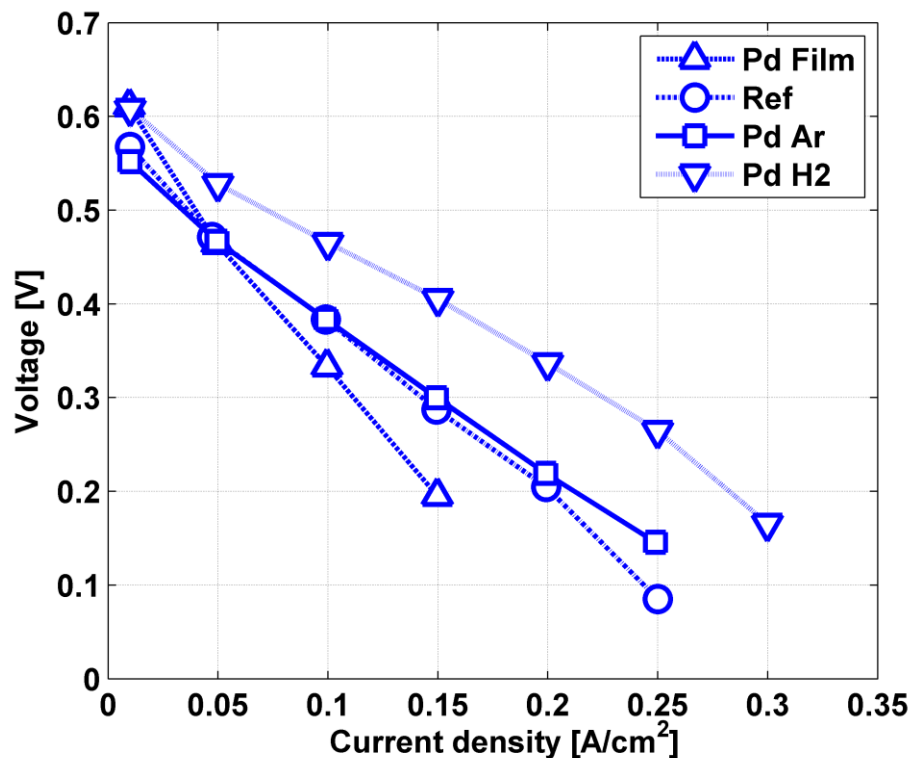


Figura 3.20 - Polarizzazioni overall 1M, 80°C

Questo è ragionevole pensando al trattamento apportato alla barriera di palladio, ma un aspetto particolarmente interessante è che le prestazioni siano migliori non solo, come ragionevolmente attendibile, delle celle a combustibile con barriera ma anche della cella di riferimento.

Ci sono due particolari comportamenti che aiutano a comprendere l'entità del crossover di metanolo di una *DMFC*: il primo è il potenziale di OCV che aumenta con il decrescere del crossover. Osservando i valori di OCV della *Pd H2* si nota un incremento rispetto alla cella di riferimento molto modesto (0.78-0.8 V, con un crossover molto basso si avrebbe un OCV di circa 0.9 V o superiore). L'altro comportamento da osservare è la caduta di potenziale che si ha quando, trovandosi in funzionamento di OCV, si interrompe l'alimentazione di aria: nelle celle alimentate a metanolo la tensione si porta velocemente (5-10 sec) a un valore molto basso (0.1-0.15) poiché il metanolo alimentato all'anodo diffonde verso il catodo dove consuma l'ossigeno rimasto nelle canaline di alimentazione; nelle celle alimentate a idrogeno, non essendoci crossover, il

potenziale si mantiene ai valori di OCV anche interrompendo l'alimentazione d'aria, poichè l'ossigeno non si consuma data l'assenza di crossover di idrogeno al catodo. L'ossigeno rimane al catodo dove, in presenza di platino, si crea un potenziale di circa 1V. Si può affermare quindi che la velocità di decrescita del potenziale è un indice dell'intensità del flusso di crossover, nella cella con barriera di palladio non trattata, infatti, la rampa di discesa era molto graduale, con durata di 20 s.

Nel caso della cella *Pd H2* la decrescita di tensione è molto rapida, quindi probabilmente il crossover è ancora molto importante.

### 3.3.2 Configurazione anodica

In figura 3.23 sono presenti le polarizzazioni anodiche, eseguite con alimentazione 1M a 80°C. La curva *Pd H2* è quasi coincidente con la *Pd Ar* ed entrambe presentano valori leggermente migliori rispetto alla cella a combustibile di riferimento. Tralasciando le curva relativa alla cella con palladio non trattato che, come spiegato precedentemente, non è rappresentativa del funzionamento dell'anodo della *Pd Film*, si può affermare che le prestazioni anodiche sono soddisfacenti e non presentano peggioramenti, nonostante la presenza di una barriera metallica tra le due membrane polimeriche di Nafion.



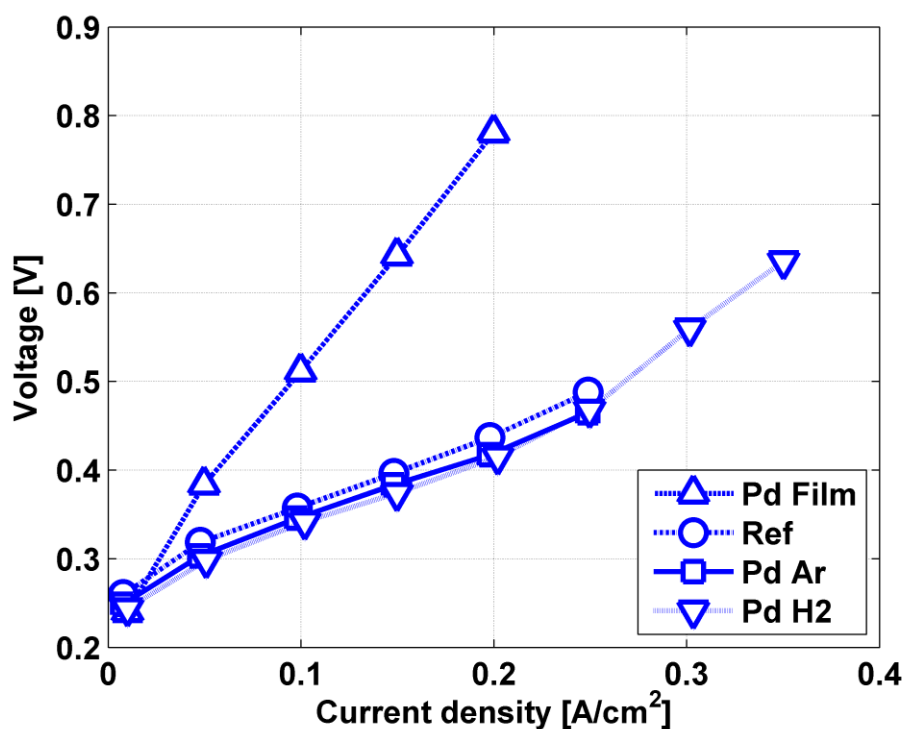


Figura 3.21 - Polarizzazioni anodiche 1M, 80°C

### 3.3.3 Polarizzazioni in idrogeno e hydrogen pumping

Visto il risultato apparentemente soddisfacente ottenuto, sono state a questo punto introdotte misure aggiuntive atte ad permettere un livello di dettaglio maggiore all'interno dei diversi meccanismi. La prima è un polarizzazione eseguita in idrogeno (figura 3.24), sia per avere un sovrapotenziale anodico praticamente nullo, sia per eliminare il crossover di metanolo, concentrando l'attenzione sulle prestazioni del solo elettrodo catodico e sulla membrana/barriera. Naturalmente le prestazioni sono maggiori rispetto a quelle overall a metanolo, la ossidazione dell'idrogeno è una reazione più semplice rispetto a quella del metanolo, perciò il potenziale risultante è maggiore. Alle alte correnti la pendenza della curva aumenta poiché aumentano le perdite per trasporto di massa.

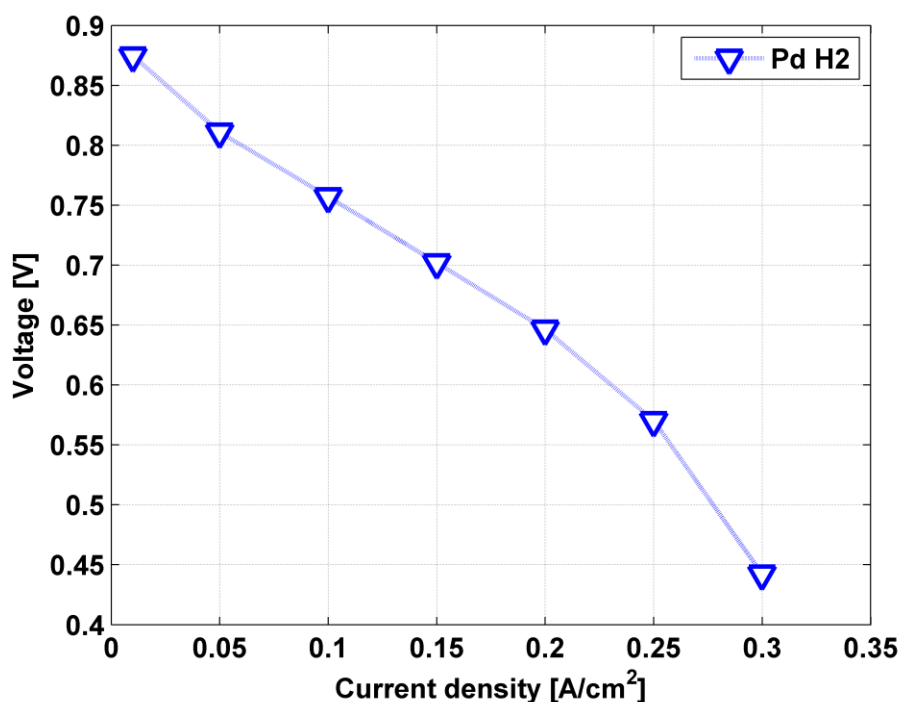


Figura 3.22 - Polarizzazione in idrogeno 80°C, configurazione overall

La seconda prova eseguita è detta *Hydrogen Pumping*: consiste essenzialmente nell'alimentare entrambi i lati della cella con idrogeno puro, creando una simmetria e quindi un potenziale nullo tra i due elettrodi [15]. Alimentando una corrente si forza il passaggio di protoni da un lato all'altro della DMFC, "pommando" idrogeno da un lato all'altro della cella a combustibile; il risultato è la visualizzazione della resistenza ohmica della membrana e la resistenza delle cinetiche che avvengono sui due elettrodi. Effettuando una EIS in queste condizioni si ottiene un grafico di Nyquist diverso da quello ottenibile con alimentazione di metanolo, che può essere così interpretato: il primo punto di intersezione con l'asse reale rappresenta la resistenza ohmica della membrana, il primo cerchio rappresenta l'anodo con la HOR (*Hydrogen Oxidation Reaction*) mentre il secondo cerchio rappresenta la cinetica della reazione di ricombinazione dell'idrogeno che coinvolge il catodo [16], la seconda curva è di poco interesse perché non rappresenta il reale funzionamento dell'elettrodo catodico.

In figura 3.25 è presente la prova effettuata sulla cella *Pd H2*, che mostra potenziali piuttosto bassi, essendo rappresentativi solo della resistenza della membrana al flusso di idrogeno. Questa prova è però molto utile per il lavoro svolto, al fine di valutare la conducibilità dell'idrogeno attraverso il palladio con *annealing* in idrogeno; dalla curva si vede come fino a valori di corrente anche

al di fuori del campo di funzionamento, le resistenza della membrana sia bassa, confermando che effettivamente il trattamento del palladio in idrogeno ha confermato la capacità dell'intera membrana di condurre protoni, l'inserimento della barriera non aggiunge perdite di conduttività protonica.

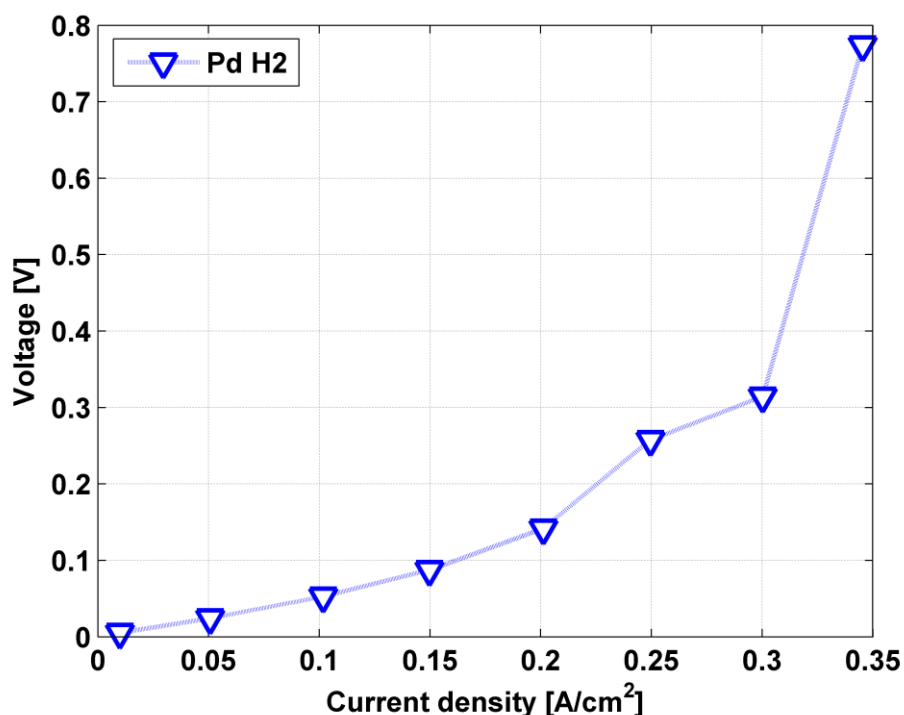


Figura 3.23 - Polarizzazione anodica in idrogeno 80°C

### 3.3.4 Spettroscopie d'impedenza

Esaminiamo gli spettri eseguiti alla densità di corrente di 0.05 A/cm<sup>2</sup>, durante il funzionamento overall con alimentazione 1M a 80 °C (figura 3.26).

La resistenza di membrana ha valori simili alla cella di riferimento e alla *Pd Ar*, minori della cella con palladio non trattato. La resistenza totale è invece minore rispetto alla *Pd Film* ma maggiore sia di quella della cella di riferimento sia di quella della cella con palladio trattato in idrogeno. Si può notare come il cerchio alle basse frequenze, rappresentativo del catodo, sia molto esteso e più grande anche di quello della *Pd Film*, mentre il *linear branch* appare importante.

Non è più presente il cerchio alle alte frequenze come accadeva per la *Pd Film*, poiché probabilmente non si hanno più fenomeni particolarmente limitanti nella membrana come accadeva nella prima cella con barriera.

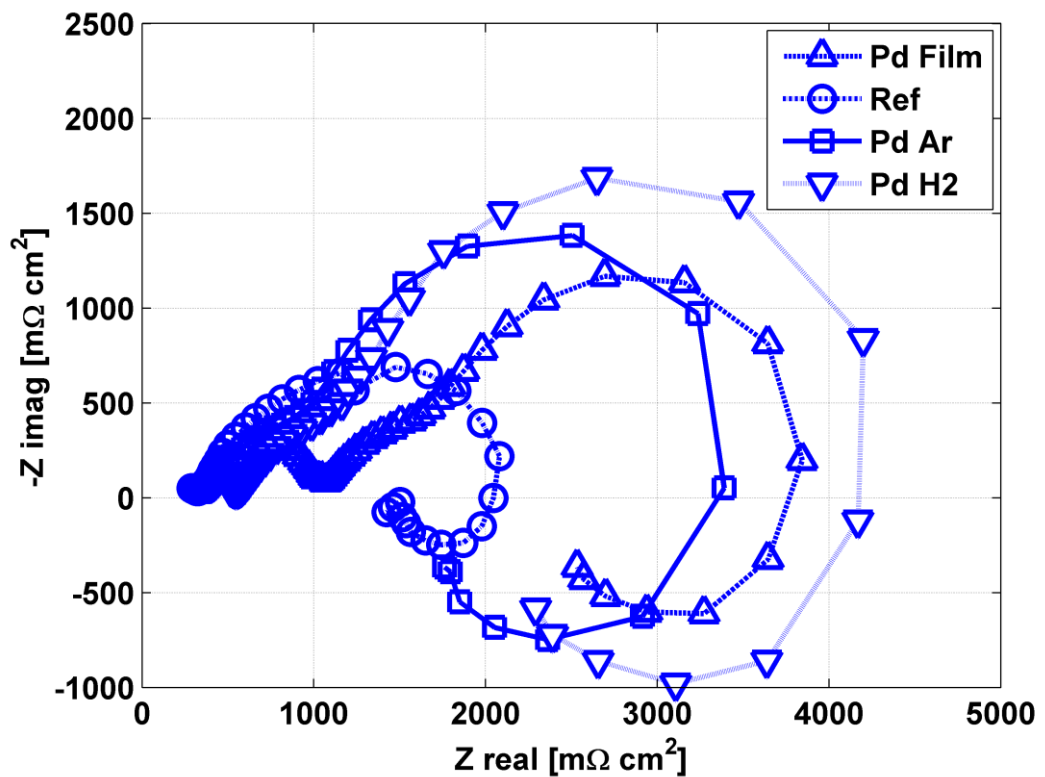


Figura 3.24 - Spettri overall 1M, 80°C eseguite a 0.05 A/cm<sup>2</sup>

Le EIS eseguite in configurazione anodica (figura 3.27) dovrebbero aiutare la comprensione del comportamento anodico. È presente il solo cerchio relativo all'anodo (a basse frequenze) nel caso della cella *Pd H2* che è però molto ampio, come già si poteva intuire osservando le EIS overall. I valori di resistenza totale sono intermedi tra la cella *Pd Ar* e la *Pd Film*; il valore della resistenza totale è di circa 1500 mOhm cm<sup>2</sup>, giustamente inferiore a quello rilevato in configurazione overall.

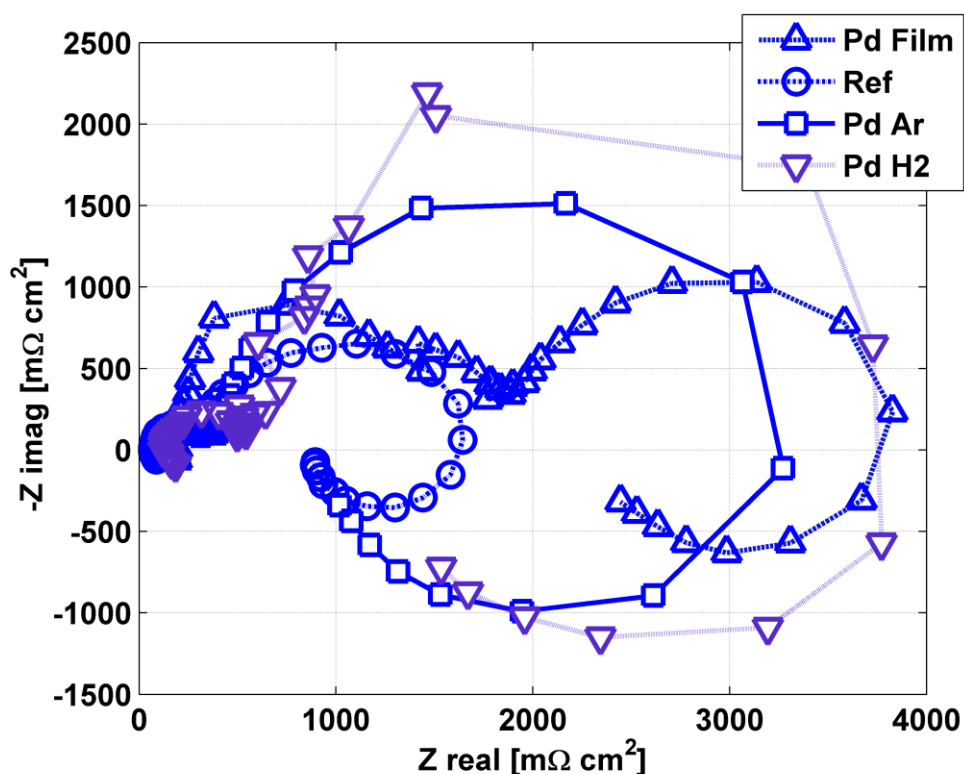


Figura 3.25 - EIS anodiche 1M, 80°C eseguite a 0.05 A/cm<sup>2</sup>

### 3.3.1 Crossover di metanolo

Il *crossover* di metanolo è illustrato con le curve presenti in figura 3.28: si vede che come ipotizzato il *crossover* è presente, l'andamento è molto simile alle celle di riferimento. Quindi il trattamento di *annealing* in idrogeno ha inibito la capacità del palladio di bloccare le molecole d'acqua. In conclusione l'obiettivo di migliorare le resistenza protonica della membrana è stato pienamente raggiunto, la membrana è migliorata anche rispetto alla cella di riferimento. Tuttavia lo scopo di eliminare il *crossover* non è stato raggiunto con questa particolare barriera, bisognerebbe concentrare in un'unica tecnologia gli effetti positivi della barriera non trattata (limitante il *crossover*) e di quella trattata in idrogeno (con ridotta resistenza protonica).

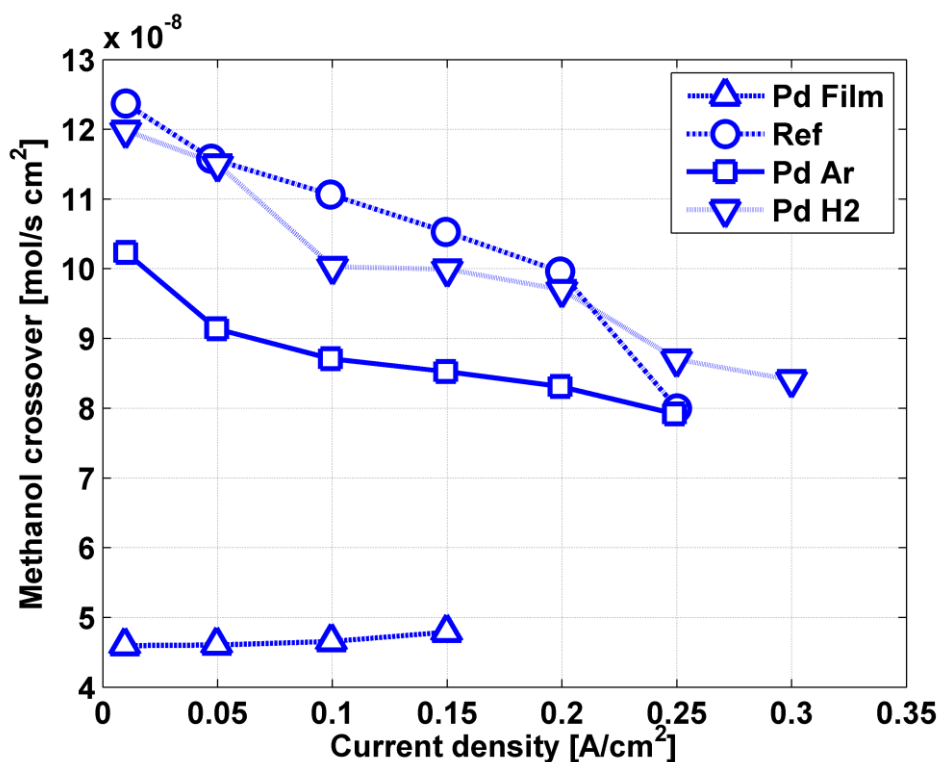


Figura 3.26 - Crossover di metanolo 1M, 80 °C

### 3.4 Conclusioni

Si è qui presentato uno studio preliminare di tre tipi di cella a combustibile con barriera al palladio. Grazie alle prove sperimentali effettuate, ai dati raccolti e alla loro rielaborazione si può effettuare un bilancio del lavoro fin qui svolto: in relazione all'obiettivo primario di questa sezione, ovvero studiare l'effetto di riduzione del crossover di metanolo della soluzione in oggetto, la *DMFC* con barriera non trattata ha raggiunto questo scopo: il flusso di crossover è diminuito di tre volte rispetto alla cella a combustibile di riferimento. Al contempo si è però osservato il problema dell'aumento della resistenza protonica che ha penalizzato in maniera sensibile le prestazioni della cella in termini di potenziale (e quindi di potenza elettrica) erogato.

Per superare questo svantaggio, dovuto all'inserimento della barriera di palladio, sono state assemblate due celle a combustibile con palladio trattato, nell'ottica che la perdita di conduttività della membrana fosse minore rispetto alla prima cella sperimentata. I risultati in questo senso sono stati positivi per entrambe le *DMFC* costruite: la prima, con palladio trattato in argon, mostra

delle prestazioni minori rispetto alla cella di riferimento ma superiori rispetto alla cella con palladio non trattato. La seconda cella, con *annealing* del palladio in idrogeno, riesce a lavorare in condizioni analoghe a quelle della cella di riferimento. L'aumento di conduttività protonica ha però compromesso l'effetto della barriera, la cella trattata in argon mostrava una diminuzione molto del crossover di metanolo pari solamente al 20-30%, mentre la *DMFC* con palladio in idrogeno non presentava diminuzione del crossover, il palladio dopo il trattamento subito è diventato permeabile all'acqua (e di conseguenza al metanolo).

In definitiva la sperimentazione effettuata è stata utile come studio preliminare per capire quali strade seguire per ridurre il crossover di metanolo: l'idea di inserire una barriera di palladio è stato dimostrato essere valida, ma ulteriori approfondimenti sono necessari al fine di migliorare le caratteristiche del materiale per non avere perdite di prestazioni eccessive e poter sfruttare i vantaggi legati alla diminuzione del crossover (uso di soluzioni di acqua-metanolo più concentrate, assenza di CO<sub>2</sub> in uscita dal catodo). Fondamentali e molto influenti sulle prestazioni sono risultati inoltre essere i diversi trattamenti cui il film di palladio viene sottoposto prima di essere inserito all'interno della membrana polimerica, ed anch'essi richiederanno un dedicato studio.

## **Capitolo 4**

### **Elettrodi nanostrutturati: analisi**

#### **preliminare**

Uno degli obiettivi principali della ricerca nell'ambito delle DMFC è la riduzione del carico catalitico, dal momento che l'utilizzo del platino, un metallo molto costoso, incide molto pesantemente sul costo complessivo delle celle a combustibile.

In questo capitolo si presenteranno i risultati ottenuti sperimentando un elettrodo catodico sul quale è stato depositato uno strato di catalizzatore, variando per ogni cella i parametri del processo di deposizione. Si confronteranno le prestazioni di queste celle con una cella di riferimento, verificando che utilizzando un carico catalitico minore ma strutturato in modo diverso dalle configurazioni standard, le prestazioni delle celle a combustibile, pur essendo minori, rimangono accettabili.





## 4.1 Introduzione

Per riuscire a ridurre il carico catalitico presente negli elettrodi delle DMFC una strada possibile è quella di aumentare l'area attiva di catalizzatore, ossia incrementare la superficie di platino che partecipa effettivamente alla reazione. Oggi, grazie a tecniche di trattamento dei materiali sempre più precise ed efficaci, è possibile caricare gli elettrodi delle fuel cells con particelle catalitiche, creando strutture di supporto al catalizzatore (in carbonio) atte a massimizzare l'area attiva di catalizzatore.

Si è scelto di sostituire l'elettrodo catodico, essendovi presente solo il platino come catalizzatore (non il rutenio che è presente nell'elettrodo anodico), con un elettrodo che presenta sulla sua superficie una nanostruttura di carbonio e platino. L'IIT (Istituto Italiano Tecnologia) ha eseguito le deposizioni utilizzando la tecnica dello *sputtering* per depositare il platino e la PLD (Pulsed Laser Deposition) per il carbonio. Il carbonio nei confronti del catalizzatore ha funzione di supporto, costituendo una matrice carboniosa su cui sono disperse delle nanoparticelle di catalizzatore, in modo da poter avere una superficie esposta ai reagenti (in questo caso all'ossigeno) maggiore rispetto agli elettrodi tradizionali.

Sono state testate tre celle a combustibile con diversi elettrodi catodici nanostrutturati, le cui prestazioni sono state confrontate con una apposita cella di riferimento con GDE standard. Mantenendo costante il carico catalitico, si è variata la frequenza di deposizione della PLD in modo da modificare il rapporto C/Pt (carbonio-platino). Gli elettrodi catodici realizzati hanno le seguenti caratteristiche:

- **No carbon:** si è effettuata la sola deposizione del platino sul GDL dell'elettrodo, con la tecnica dello *sputtering*, si ottiene un elettrodo "no carbon", ossia privo di carbonio depositato, che presenta solamente le particelle di catalizzatore agglomerate in uno strato di platino compatto con spessore di 25 nm.
- **20 Hz:** co-deposizione di carbon-platino, frequenza della PLD di 20 Hz, ad ottenere una nanostruttura di 100 nm di spessore. Pressione della PLD bassa (9.3 Pa), si genera una struttura densa.
- **50 Hz:** co-deposizione carbon-platino con PLD a frequenza di 50 Hz (stessa pressione del caso precedente, struttura densa) che massimizza il rapporto C/Pt, poichè il laser colpisce il target di carbonio più frequentemente nell'unità di tempo, ottenendo così una quantità maggiore depositata sull'elettrodo. Lo spessore, in questo caso di 200 nm, aumenta rispetto al caso precedente.

Il carico catalitico di platino deposto è molto basso, circa  $0.054 \text{ mg/cm}^2$  contro il valore di  $1.4 \text{ mg/cm}^2$  tipico di un elettrodo catodico standard, al fine di sperimentare il caso più limitante, con il carico di platino più basso possibile.

Una stima di verifica del platino depositato si può ottenere moltiplicando lo spessore dello strato *no carbon*, composto quindi da solo platino, per la densità del metallo prezioso, ottenendo il numero riportato precedentemente.

Analizzando le prestazioni si dovrà tener conto di questa differenza e si verificherà che, anche abbassando il carico catalitico, ma utilizzando un elettrodo nanostrutturato che comporta vantaggi in termini di superficie attiva, le prestazioni non decadono eccessivamente rispetto alla DMFC di riferimento.

L'assemblaggio della struttura, sempre eseguito manualmente, prevede per cella di riferimento due GDE standard (uguali a quelli utilizzati per la prima parte del lavoro) ed una membrana formata da un solo foglio di Nafion 117 (180  $\mu\text{m}$  di spessore), non avendo più la necessità di prevedere l'inserimento di un film di palladio tra le membrane polimeriche. Per le celle nanostrutturate si è sostituito il catodo con elettrodi prodotti in collaborazione con IIT. L'analisi si articolerà, come nel capitolo precedente, con il confronto di ogni cella a combustibile che presenta un catodo nanostrutturato con la cella di riferimento, per comprendere i fenomeni che intervengono nel funzionamento e stabilire quale sia il trattamento migliore per l'elettrodo catodico. Se le prestazioni si mostreranno accettabili si potrà proseguire la ricerca verso la riduzione del carico catalitico attraverso questa tecnica.

## 4.2 Analisi delle prestazioni

Per capire se le modifiche apportate alla struttura delle *DMFC* sono efficaci e vantaggiose bisogna prima di tutto eseguire un confronto delle curve di polarizzazione a parità di condizioni, sia di funzionamento (temperatura, portata d'aria, molarità della miscela di combustibile) che costruttive (area degli elettrodi, carico catalitico, schema costruttivo generale); per questo motivo oltre a fissare le condizioni operative e le caratteristiche costruttive (l'unica modifica apportata alla cella di riferimento è la sostituzione dell'elettrodo catodico) si è tenuto in considerazione anche il differente carico catalitico: è impossibile ipotizzare che le prestazioni della cella nanostrutturata, che presenta un carico di platino più di venti volte inferiore rispetto alle *DMFC* standard, siano confrontabili in termini assoluti con la cella a combustibile di riferimento.

Si presenterà quindi, unitamente alla classica curva di polarizzazione tensione-densità di corrente, anche una serie di curve in funzione della densità corrente specifica all'unità di massa di catalizzatore ( $\text{A/g}$ , grammo di platino presente sia sul catodo che sull'anodo), sia in assetto *overall* (per descrivere il funzionamento complessivo di anodo e catodo), sia eliminando in successione i vari contributi di perdita della cella a combustibile. Rappresentando il sovrapotenziale catodico, infatti, in funzione della corrente per unità di carico catalitico, si evidenzia la cinetica del catodo. Il sovrapotenziale catodico è pari

alla differenza tra il potenziale reversibile (1.21 V), e la somma del contributo anodico e overall, considerando trascurabile il sovrapotenziale di membrana.

Alimentando l'anodo con idrogeno, infine, è possibile eliminare il contributo penalizzante del crossover di metanolo, ottenendo una curva rappresentativa solamente dell'elettrodo catodico.

#### 4.2.1 Prestazioni Overall

In figura 4.1 sono presenti le curve di polarizzazione della DMFC scelta come riferimento e delle tre varianti nanostrutturate realizzate: "no carbon", "20 Hz" e "50 Hz" con riferimento alla distinzione fatta nel paragrafo 4.1.

Appare subito evidente che le prestazioni delle celle modificate sono nettamente inferiori a quelle ottenibili con un catodo standard, la tensione si abbassa rispetto alla cella di riferimento di circa un terzo, ma bisogna ricordare che il carico catalitico è circa 26 volte inferiore; quindi riuscire a utilizzare un catodo che presenta un così basso carico catalitico può essere considerato un risultato soddisfacente, meritevole di essere approfondito poiché un elettrodo standard con un carico di platino così esiguo non permetterebbe il funzionamento della cella a combustibile; si cercheranno le ragioni che permettono il funzionamento anche in queste condizioni.

Confrontando le prestazioni delle celle con catodo nanostrutturato, si nota che la migliore sia la 20 Hz, ovvero quella con un carico di carbonio e uno spessore minori. La spiegazione probabilmente è la diversa area attiva esposta dal catalizzatore: con meno carbonio, questo si potrà trovare raramente ad avvolgere le nanoparticelle di platino al punto da limitarne il contatto con i reagenti, e queste risulteranno quindi più libere. La nanostruttura a 50 Hz è stata costruita nell'ottica di aumentare il quantitativo di carbonio per favorirne la relativa dispersione del platino, favorendo quindi l'omogeneità dell'elettrodo in termini di presenza di platino e rendendo il raggiungimento dei siti attivi da parte dei reagenti più facile. Questo effetto però pare mascherato dal carico molto ridotto di platino usato: in questo caso, essendo molto ridotta la quantità complessiva di platino, il parametro determinante diventa l'area attiva del platino (ed il suo eventuale mascheramento da parte del carbonio) e non la sua dispersione all'interno della matrice carboniosa.

Il motivo delle basse prestazioni generali, oltre che il basso carico catalitico, si può comprendere anche osservando le immagini eseguite al SEM (Scanning Electron Microscope) dei campioni di elettrodo nanostrutturato a 20 Hz in figura

4.2:

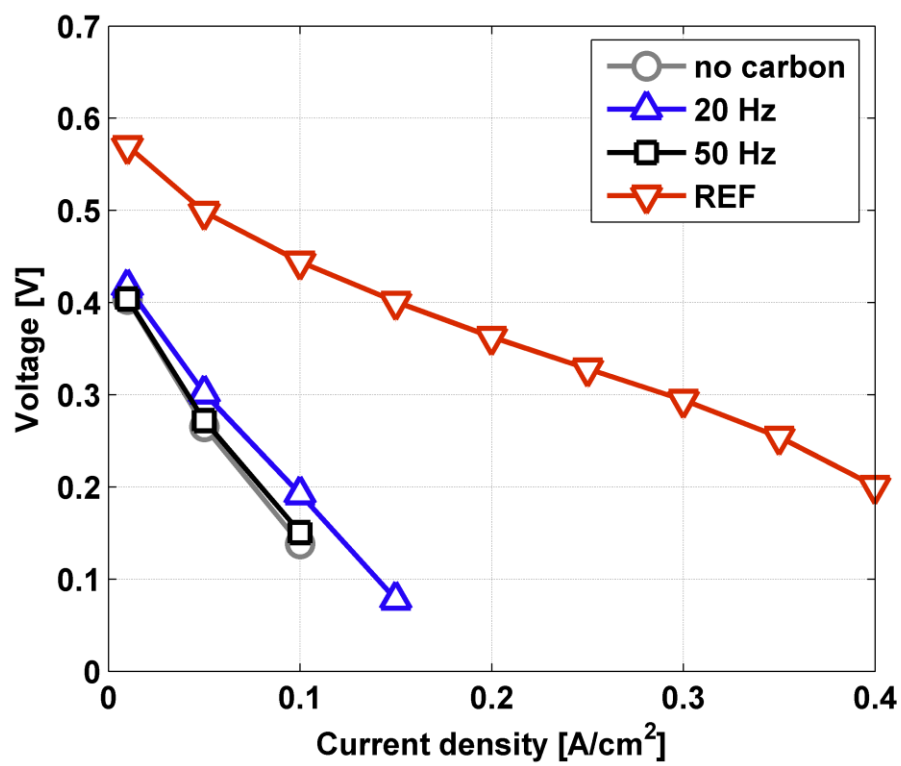
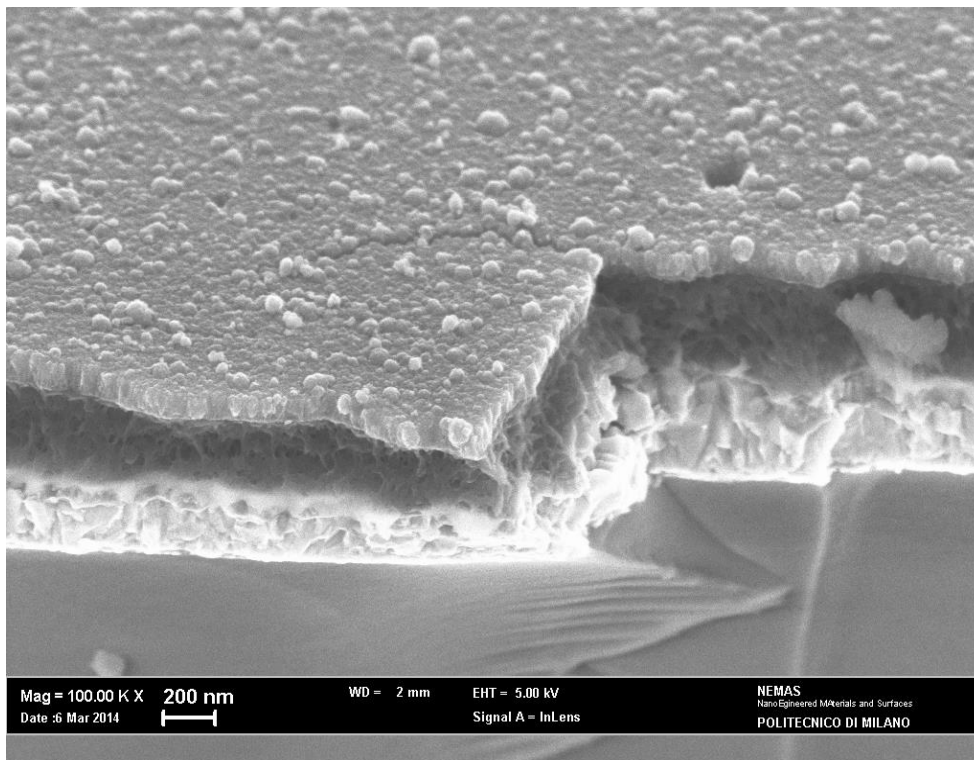


Figura 4.1 - Curve di polarizzazione eseguite a 60°C, 1M



**Figura 4.2 - Prospettiva della nanostruttura carbon-platino 20 Hz**

Per esigenze di supporto l'immagine mostra vari strati, dei quali lo strato di carbon-platino depositato sull'elettrodo in oggetto è quello superiore. La struttura appare densa, come atteso date le basse pressioni utilizzate durante la PLD (cfr. sezione 2.2); i pori sono dell'ordine del nanometro di diametro, troppo piccoli per permettere il passaggio dell'ossigeno, che necessiterebbe di pori di almeno 100 nm per poter diffondere attraverso le porosità del materiale; durante le prove sperimentali si è infatti osservato che con l'aumentare della portata d'aria in ingresso le prestazioni tendono a migliorare (figura 4.3) e questo probabilmente è dovuto alla difficoltà dei reagenti a diffondere nel denso film della nanostruttura, per questo motivo aumentando la portata aumenta la pressione parziale dell'ossigeno nelle canaline di distribuzione del catodo e questo favorisce la diffusione (governata dalla differenza di concentrazione) verso i siti attivi di platino, incrementando il potenziale. Si è scelto allora di operare con il massimo flusso d'aria possibile (stechiometria 180) per massimizzare le prestazioni.

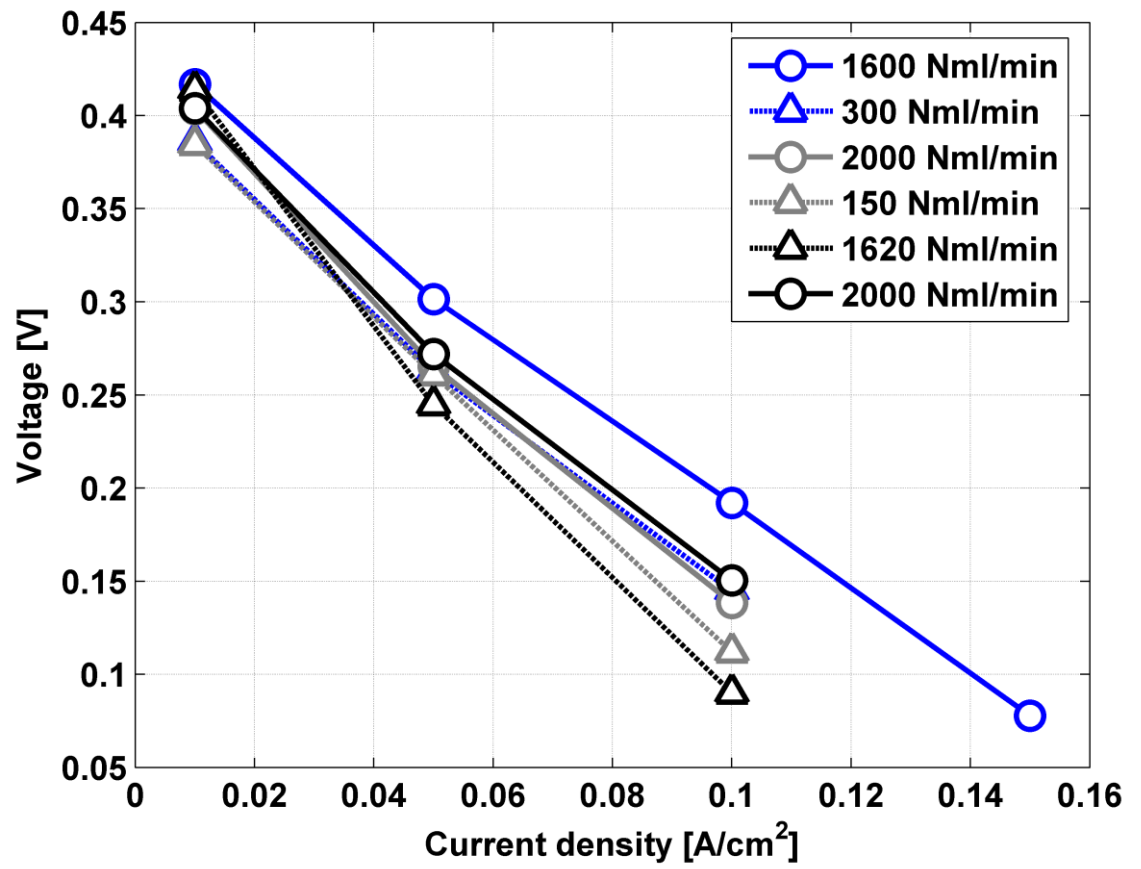
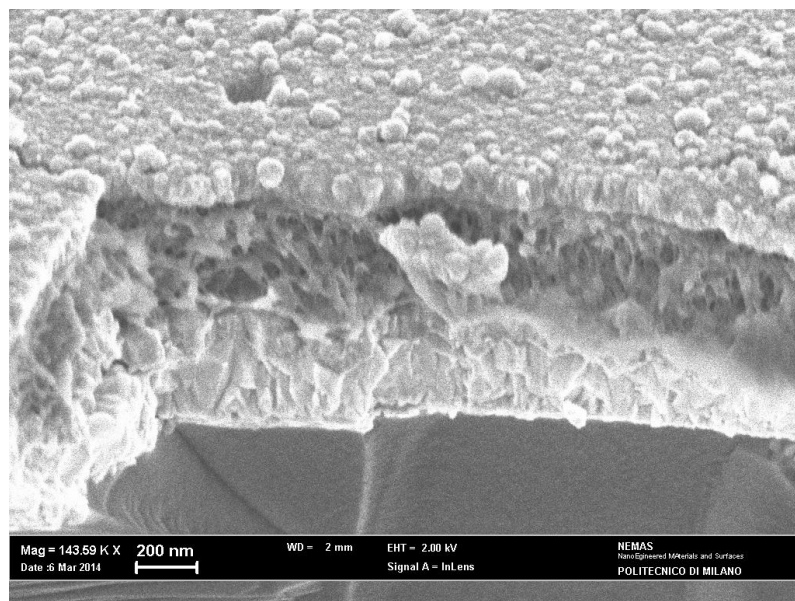


Figura 4.3 - Polarizzazioni celle con nanostruttura a diverse portate d'aria

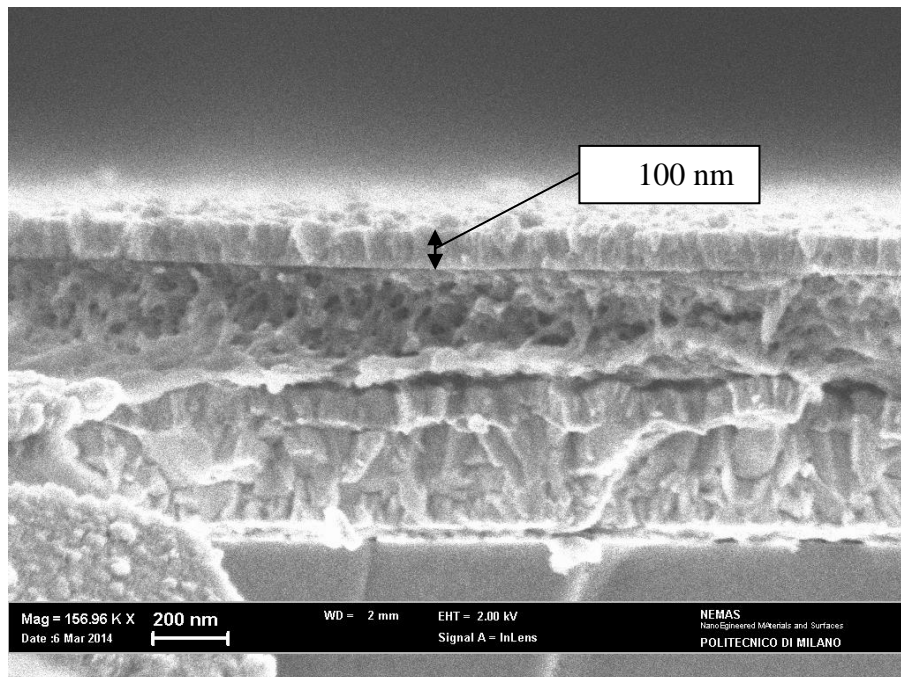
In figura 4.4 è presente sempre un particolare della scansione SEM della nanostruttura con PLD a 20 Hz di fig. 4.2: si possono notare come le particelle di platino, di colore più chiaro, siano disperse nella matrice di carbonio. E' immediato notare come gran parte della superficie delle particelle sia disponibile per ossidare l'ossigeno; questo permette di ridurre al minimo il carico catalitico, massimizzando la corrispondente superficie attiva esposta. Si vede bene però anche il grosso limite di questa soluzione tecnologica ovvero la matrice densa che non permette una ottimale diffusione dell'ossigeno dalle canaline dell'alimentazione alla membrana polimerica;



**Figura 4.4 - Particolare della nanostruttura a 20 Hz dell'elettrodo catodico**

In figura 4.5 è presente la scansione della sezione della nanostruttura: si può notare lo spessore dello strato depositato pari a circa 100 nm.

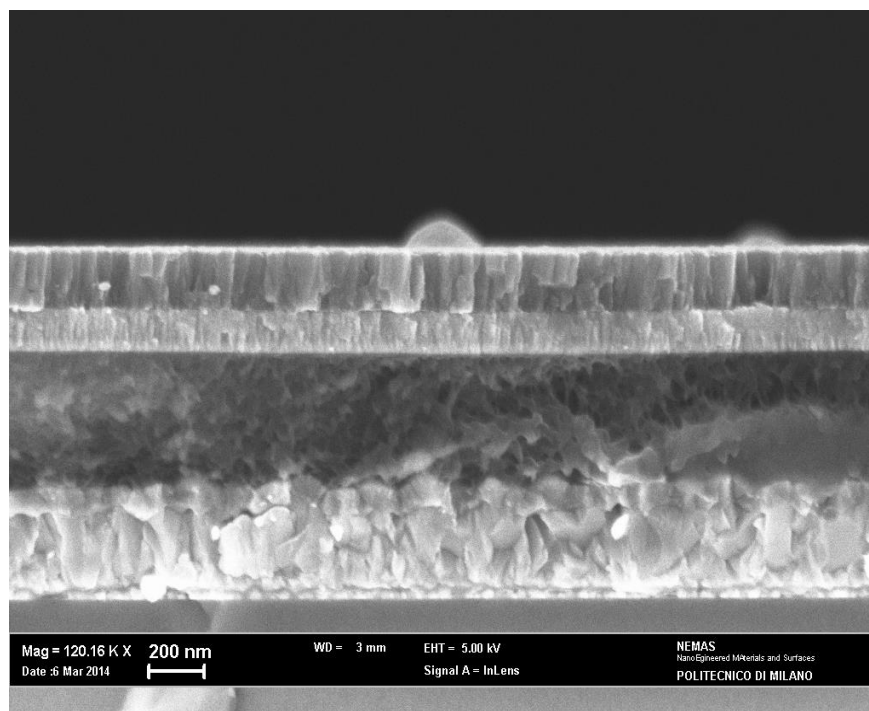




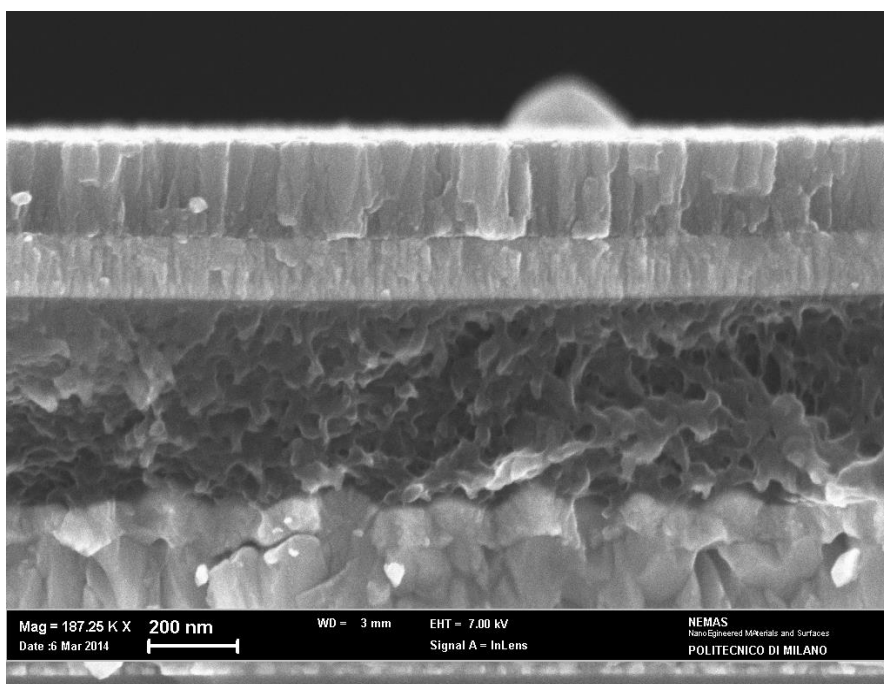
**Figura 4.5 - Sezione trasversale della nanostruttura a 20 Hz**

Osservando invece l'elettrodo *no carbon*, come evidenzia la scansione effettuata al SEM di figura 4.6, si ha uno strato compatto di platino, di spessore pari a 25 nm, che costituisce una limitazione al funzionamento della cella a combustibile poichè le particelle, essendo coese tra di loro, limitano vicendevolmente la superficie attiva, facendo sì che le prestazioni siano peggiori rispetto agli altri casi in cui è presente la matrice di carbonio a supporto delle particelle di platino.

In figura 4.7 si vede un particolare della struttura *no carbon*: essa è molto densa, quasi compatta; si capisce allora il ruolo e l'importanza della nanostruttura generata con la PLD: un supporto che riesca a distribuire in modo più distribuita le particelle di platino è essenziale per poter lavorare a bassi carichi catalitici pur garantendo una elevata superficie attiva.



**Figura 4.6 - Sezione della struttura *no carbon* (strato superiore)**



**Figura 4.7 - Particolare della struttura *no carbon* (strato superiore)**

È stata anche effettuata la misura della  $\text{CO}_2$  uscente dal catodo per ricavare il *crossover*, si è visto che contrariamente a quanto ci si aspettava, il crossover non presenta diminuzioni, rimanendo invariato rispetto alla cella di riferimento.

Ora si vuole mettere in evidenza il vantaggio derivante dall'uso di elettrodi nanostrutturati prescindendo dalla limitata quantità di platino che si è scelto di deporre, mediante un'analisi specifica al carico catalitico, così da considerare solo gli effetti della struttura dell'elettrodo e dalla superficie attiva disponibile. In figura 4.8 sono presenti le curve di polarizzazione overall in funzione della corrente per grammo di catalizzatore presente (sia al catodo che all'anodo). Le celle a combustibile nanostrutturate appaiono sempre sfavorite, ma il gap è minore e considerando che il catodo dispone di circa venti volte meno carico catalitico, questo è un buon risultato. In condizioni standard, con elettrodo catodico normale ma con un così basso carico catalitico, la DMFC potrebbe addirittura non riuscire a funzionare.

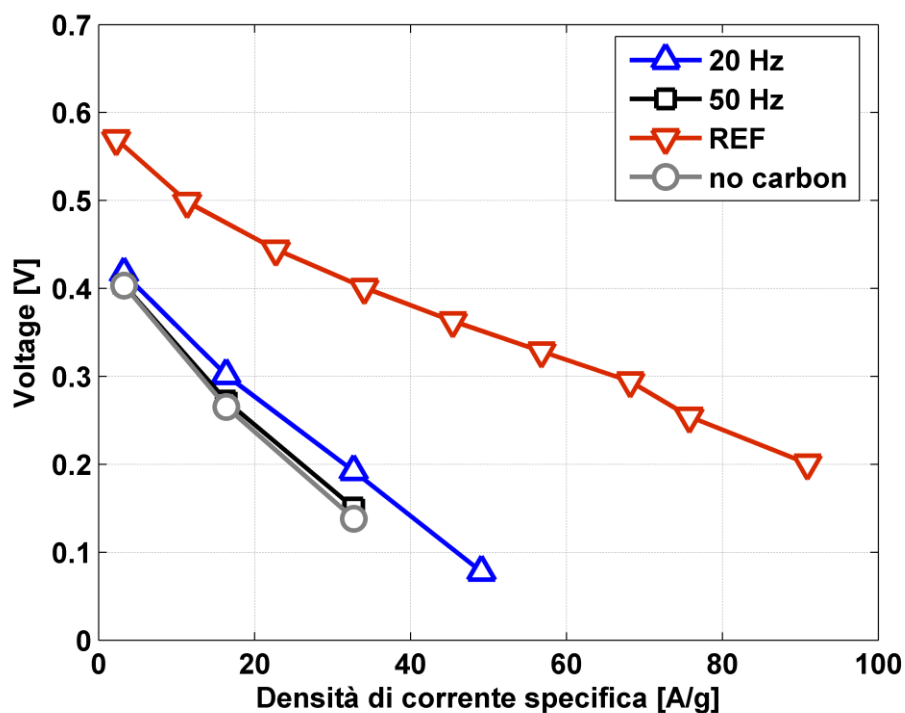


Figura 4.8 - Polarizzazione overall in funzione del carico catalitico totale (1M, 60°C)

Le considerazioni fatte sulle differenze dei trattamenti applicati rimangono invariate come ci si può ragionevolmente aspettare. Nel tentativo di distinguere i contributi, per concentrarsi sul solo funzionamento del catodo e delle membrana, è possibile ricavare il sovrapotenziale catodico. Osservando la curva di polarizzazione del sovrapotenziale catalitico specifica al carico catalitico

totale (figura 4.9), si può notare come le celle nanostrutturate riescano a raggiungere valori superiori di corrente specifica. Solo la cella no carbon ha delle prestazioni inferiori per i problemi di trasporto di massa attraverso lo strato denso di platino.

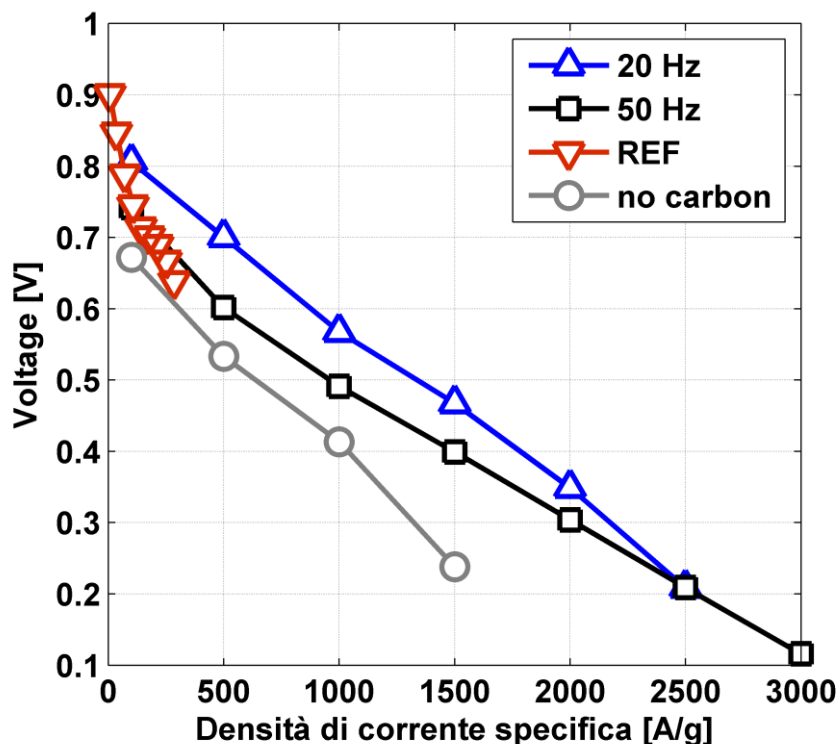


Figura 4.9 - Sovrapotenziale catodico in funzione del carico catalitico del catodo

Per eliminare anche la perdita del crossover si deve alimentare l'anodo con una portata di idrogeno, mentre il catodo rimane alimentato con aria. Si ha così un funzionamento della DMFC come una PEM (cella a combustibile ad idrogeno) che permette di analizzare il funzionamento del solo catodo, eliminando il sovrappotenziale anodico, molto basso nel caso di ossidazione dell'idrogeno, e il crossover che non è presente poiché l'idrogeno viene alimentato allo stato gassoso e non diffonde attraverso la membrana polimerica.

In figura 4.10 i risultati della polarizzazione in idrogeno sono stati rappresentati in funzione del carico catalitico: si vede che la perdita di prestazione delle celle nanostrutturate si è ridotta rispetto al caso overall, soprattutto alle basse correnti, mentre alle alte, sempre per i motivi enunciati in precedenza legati al trasporto di massa, l'elettrodo co-depositato non riesce ad ottenere i risultati sperati. Confrontando 20 Hz e 50 Hz si vede che alle alte correnti il primo peggiora molto rapidamente mentre il secondo sembra non mostrare segni di un peggioramento legato alla scarsa diffusione nel layer:

questo probabilmente è legato alla più alta porosità e dispersione che si ottiene a 50 Hz, condizione in cui si ha più carbonio e lo spessore del *layer* raddoppia, consentendo un trasporto di materia migliore rispetto al caso di catodo 20 Hz.

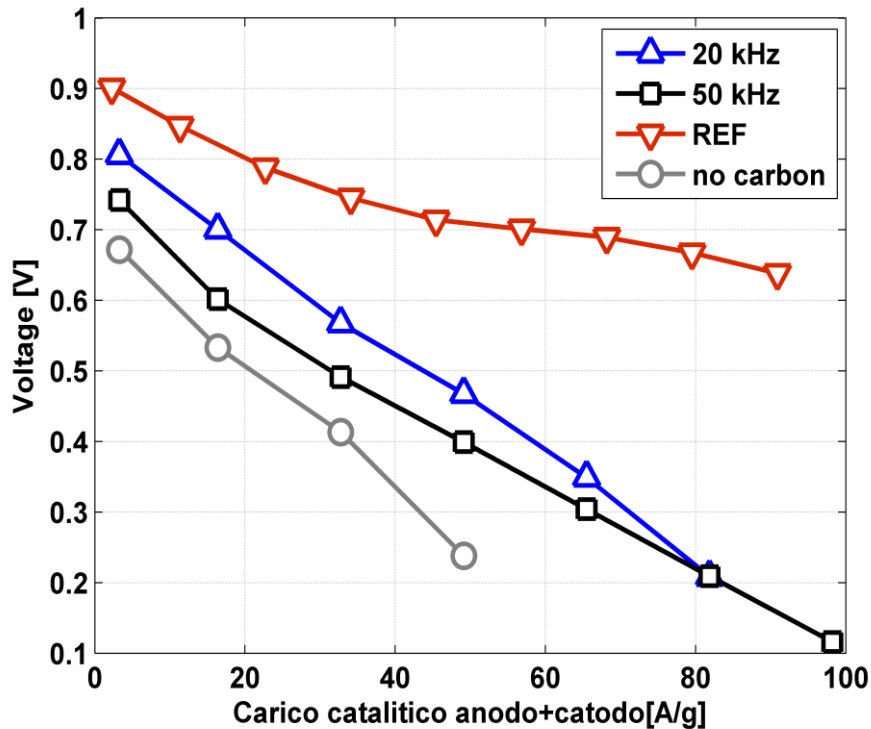


Figura 4.10 - Polarizzazione in idrogeno in funzione del carico catalitico totale 60°C

#### 4.2.2 Prestazioni Anodiche

Dopo un'analisi dettagliata del funzionamento complessivo della cella a combustibile e del comportamento dell'elettrodo catodico nanostrutturato ora si vuole verificare che il funzionamento dell'elettrodo anodico si discosti poco dal normale andamento della reference poichè non sono state apportate modifiche a questa parte del dispositivo ed è importante avere la conferma che tutto l'analisi è fatta a parità di condizioni cambiando solo la parte di struttura relativa al catodo.

In figura 4.11 sono mostrate le curve di polarizzazioni anodiche sia della *DMFC* di riferimento sia delle tre celle a combustibile con catodo nanostrutturato, si nota una leggera differenza di prestazione segno che probabilmente la struttura del catodo influenza comunque il funzionamento anodico: la ricombinazione dei protoni  $H^+$  al catodo ha una cinetica più lenta poichè la struttura densa dell'elettrodo ostacola il loro trasporto, quindi

l'*overpotential* della reazione catodica non è più nullo e si crea un sovrapotenziale che determina il maggior potenziale delle prestazioni anodiche.

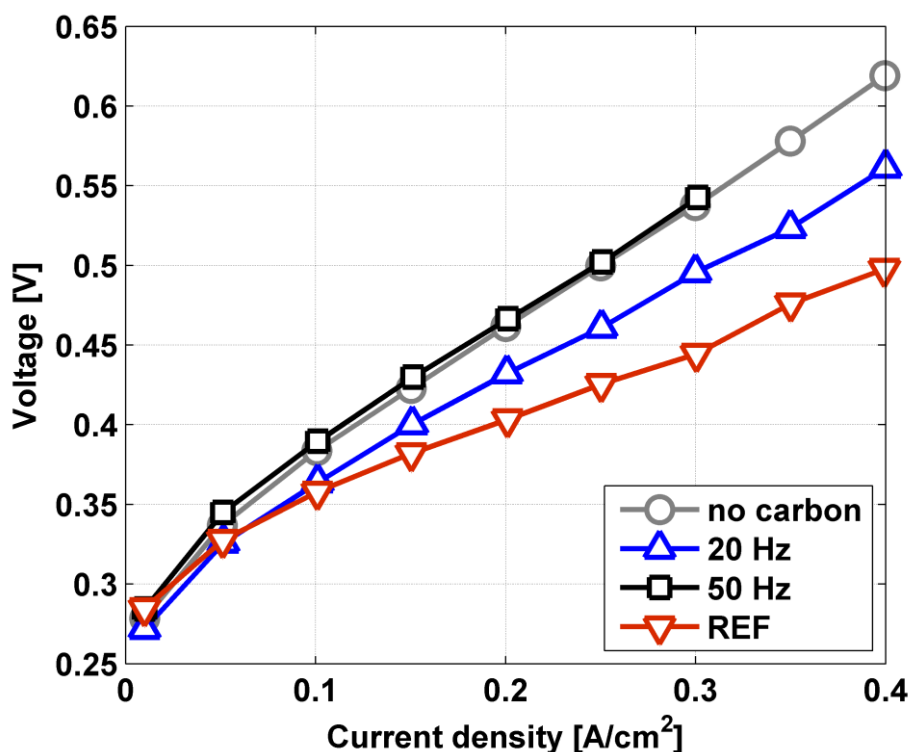


Figura 4.11 - Polarizzazioni anodiche 1M, 60°C

Confrontando i vari step di corrente si comprende che anche in configurazione anodica il trasporto di massa nel catodo influenza la prestazione, infatti a basse correnti le prestazioni sono molto vicine tra loro, mentre alle alte densità di corrente c'è un peggioramento spiegabile, come per il caso di funzionamento overall, con la difficoltà di diffusione dei reagenti, in questo caso dell'idrogeno, al catodo e ancora considerando la cinetica più lenta della ricombinazione dell'idrogeno al catodo; alle alte correnti la reazione catodica non riesce ad avvenire rapidamente come la reazione anodica e la differenza di prestazioni risulta ancora più evidente..

### 4.2.3 Prestazioni in idrogeno

In figura 4.14 sono rappresentate le curve di polarizzazione eseguite a 60°C, saturando sia l'aria che l'idrogeno ad una temperatura leggermente inferiore di quella di cella (58 °C), per evitare il rischio di flooding dell'elettrodo: se si

alimentasse aria saturo si avrebbe acqua in uscita poichè ci sarebbe anche il contributo dell'acqua prodotta dalla reazione catodica.

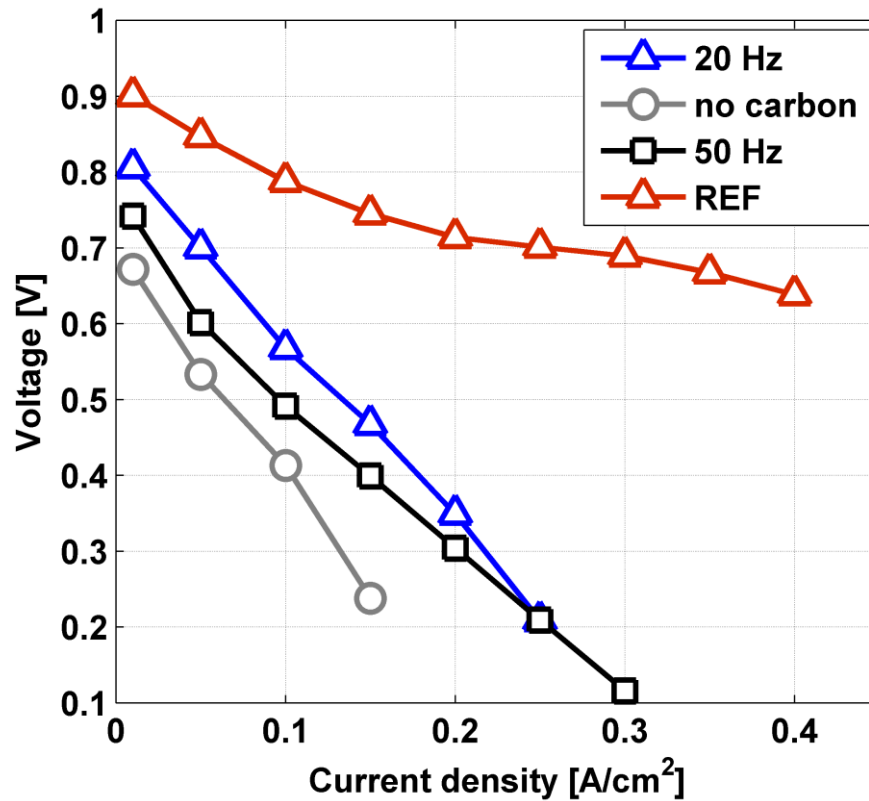


Figura 4.12 - Polarizzazioni in idrogeno, 60°C

Come per le polarizzazioni overall si usa un ampio eccesso d'aria (2 NI/min, stechiometria 180) e di idrogeno (0.05 NI/min, stechiometria 7 riferita alla corrente di 0.1 A/cm<sup>2</sup>) nell'ottica di porsi in condizioni favorevoli per la diffusione dei reagenti, e quindi per massimizzare le prestazioni. L'andamento delle curve è simile al caso overall ma in questo caso le differenze, almeno nella parte a basse densità di corrente, sono meno accentuate. Inoltre, come nelle altre configurazioni di impianto, interviene la limitazione del trasporto di massa e le prestazioni delle DMFC modificate decadono rapidamente. Confrontando le tipologie di catodi nanostrutturati utilizzati vale quanto detto nei paragrafi precedenti, confermando che la soluzione migliore resta la 20 Hz per la maggiore area attiva resa disponibile dal catalizzatore presente.

#### 4.2.4 Spettroscopie d'impedenza overall

Per comprendere le cause dei comportamenti fin qui descritti è utile analizzare gli spettri d'impedenza. Per le prove overall si presentano i soli spettri a bassa corrente in quanto non si è riusciti a lavorare a correnti alte a causa delle forti instabilità di funzionamento e delle limitazioni dovute al mass transport, difficoltoso alle alte correnti.

In figura 4.15 sono rappresentate le curve eseguite a bassa densità di corrente ( $0.05 \text{ A/cm}^2$ ): lo spettro riferito alla cella di riferimento mostra un andamento tradizionale con un secondo cerchio, alle basse frequenze, rappresentante l'anodo, di dimensioni limitate.

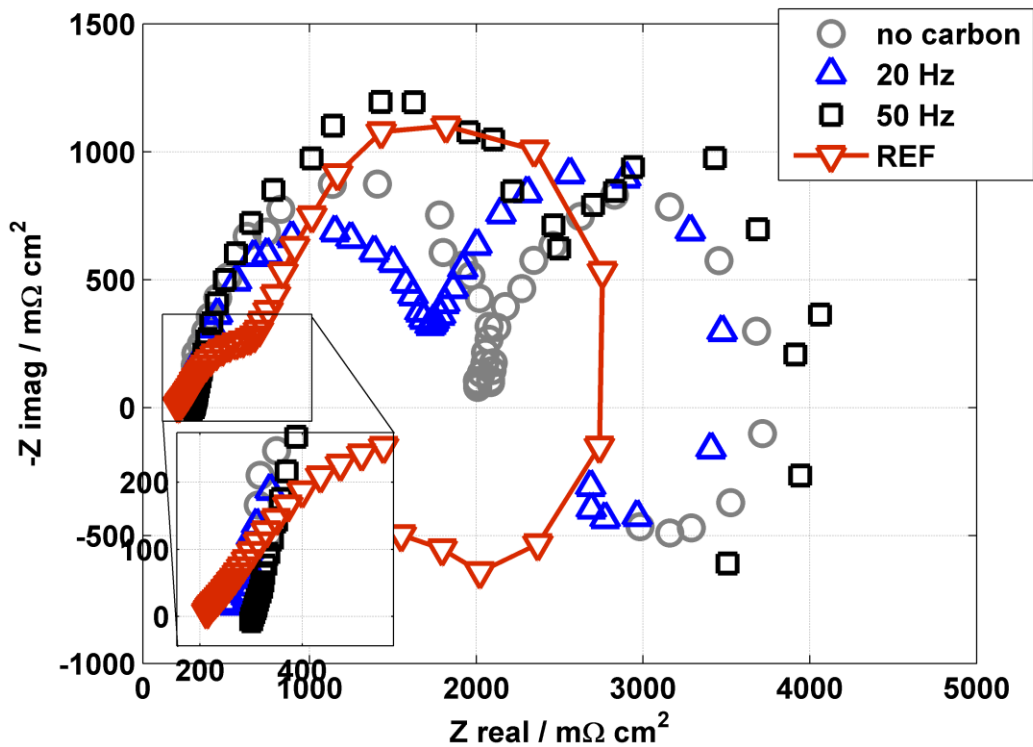


Figura 4.13 - Spettroscopie d'impedenza overall eseguite a  $0.05 \text{ A/cm}^2$

Diversamente, gli spettri delle celle a combustibile con elettrodo catodico nanostrutturato sono alquanto differenti: il valore della resistenza della sola membrana (rappresentato dall'ascissa della prima intersezione con l'asse reale) è simile, risultato ragionevole se si considera che la membrana in entrambi i casi è la stessa; la resistenza totale si presenta invece molto maggiore (rappresentato dall'ascissa dell'ultima intersezione con l'asse reale) e probabilmente pesa il contributo del catodo che essendo poco poroso ostacola il trasporto di massa. La cosa più importante è la presenza di un secondo cerchio; confrontando le



frequenze delle EIS anodiche (descritte nel paragrafo 4.2.6) con le frequenze del cerchio alle alte frequenze si vede che coincidono quindi si può concludere che esso è rappresentativo dell'anodo.

In figura 4.14 è rappresentata la parte immaginaria degli spettri *overall* e anodici, sia della *reference* sia della *20 Hz*, si può osservare che alle basse frequenze i massimi coincidono (sono alla stessa frequenza) sia nel caso della *Ref* sia per la *20 Hz*; questo dimostra che negli spettri *overall* il cerchio alle basse frequenze è proprio l'anodo. La differente ampiezza mostra come nella *20 Hz* intervengano fenomeni diversi che si sovrappongono alla base della *reference*. Questo grafico fornisce un'informazione importante per poter interpretare l'andamento delle EIS alle alte frequenze.

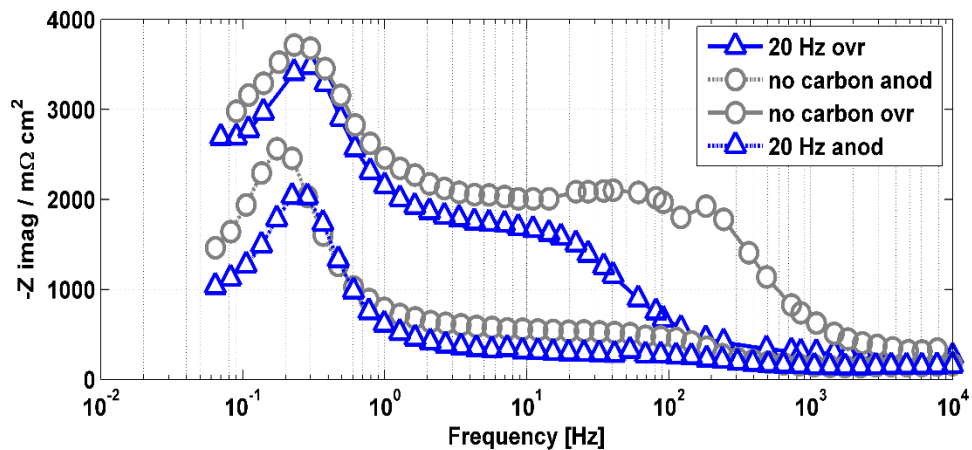


Figura 4.14 - Diagramma di Bode *Ref* e *20 Hz*, parte immaginaria

Il cerchio alle alte frequenze è quindi, coerentemente con quanto visto precedentemente nelle prove di polarizzazione, rappresentativo della barriera al trasporto di massa creata dalla nanostruttura catodica; si vede come la *20 Hz* sia inferiore rispetto alla *50 Hz* e alla *no carbon*; questo a conferma dell'ipotesi che il relativo catodo vada a penalizzare effettivamente la cella a combustibile in termini di trasporto di massa.

#### 4.2.5 Spettroscopia d'impedenza anodiche

Esaminiamo ora gli spettri effettuati in modalità anodica presenti nelle figure 4.15 e 4.16. Alle basse correnti si possono vedere gli effetti limitanti delle cinetiche di reazione, nel caso di spettri anodici però, considerando che tutte le celle presentano la stessa configurazione, si dovrebbero avere curve coincidenti.

Ci sono differenze dovute a imprecisioni della misura e della conduzione della prova sperimentale.

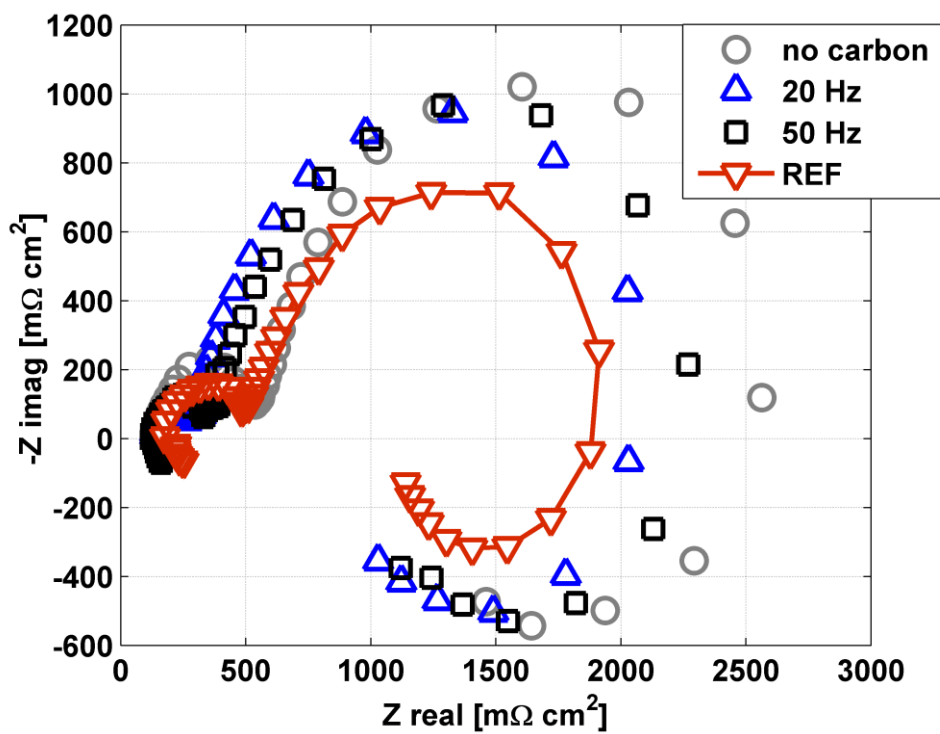


Figura 4.15 - EIS anodiche 1M, 60 °C, eseguite a 0.05 A/cm<sup>2</sup>

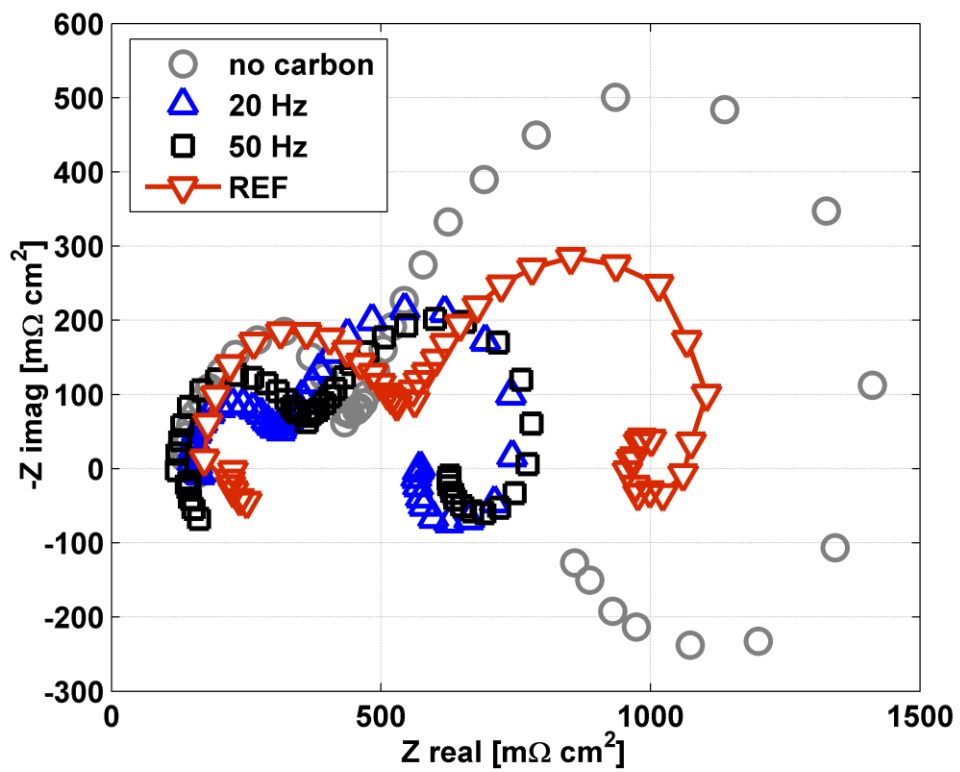


Figura 4.16 - EIS anodiche 1M, 60 °C, eseguite a 0.15 A/cm<sup>2</sup>

#### 4.2.6 Spettroscopie d'impedenza in idrogeno

Le spettroscopie d'impedenza eseguite con alimentazione in idrogeno permettono di analizzare le perdite della cella a combustibile rispetto al potenziale reversibile, prescindendo dal sovrapotenziale anodico e dal crossover; in sostanza sono rappresentative del solo elettrodo catodico e possono quindi risultare utili per incentrarsi sul confronto tra gli effetti delle diverse soluzioni costruttive per l'elettrodo catodico.

Gli spettri a bassa densità di corrente (0.05 A/cm<sup>2</sup>), maggiormente influenzati dalla cinetica di reazione, sono rappresentati in figura 4.17:

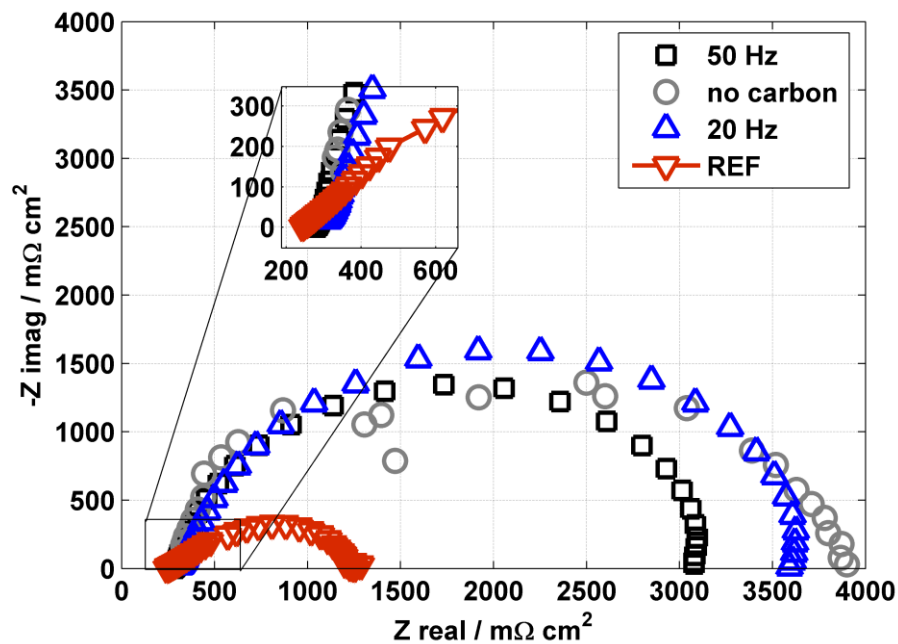


Figura 4.17 - Spettroscopia d'impedenza in idrogeno a 0.05 A/cm<sup>2</sup>

La resistenza di membrana, data dalla prima intersezione con l'asse delle ascisse, è la stessa per tutti e quattro i casi analizzati, come ci si attende avendo utilizzato lo stesso tipo di membrana per tutte le varianti di cella. Si nota un tratto di *linear branch*, ovvero il tratto lineare alle medie frequenze che rappresenta la resistenza protonica degli elettrodi, di dimensioni sensibilmente maggiori per le celle a combustibile con catodo nanostrutturato, a causa della bassa conduttività protonica dell'elettrodo che genera un alto *overpotential* al catodo. La seconda intersezione con le ascisse, ovvero la resistenza totale della cella, si presenta molto maggiore per le DMFC nanostrutturate, a conferma dell'ipotesi fatta analizzando le polarizzazioni, ossia che il trasporto di massa nell'elettrodo catodico è l'aspetto critico di queste soluzioni costruttive. Confrontando le celle in base al trattamento effettuato al catodo si nota che la peggiore in termini di trasporto risulta essere la *no carbon* poichè lo strato, anche se di spessore minore (25 nm), è il più denso e ostacola maggiormente la diffusione dei reagenti. La 50 Hz presenta una resistenza minore poichè i grani sono più distanziati, creando una porosità maggiore; questo vantaggio nel trasporto di massa è vanificato dalla minore area attiva di catalizzatore che si ottiene deponendo più carbonio (che tende a "coprire" le sfere di palladio).

In figura 4.18 si presentano le EIS eseguite a media densità di corrente (0.15 A/cm<sup>2</sup>): le considerazioni fatte per gli spettri a bassa densità di corrente rimangono valide ma in questo caso le differenze dovute al trasporto di massa sono, intuitivamente, enfatizzate: la *no carbon* presenta una resistenza totale e

un tratto lineare di dimensioni molto maggiori, che ne pregiudicano il funzionamento; questo è infatti l'ultimo step di densità di corrente della curva di polarizzazione che la cella a combustibile è in grado di garantire con prestazioni accettabili.

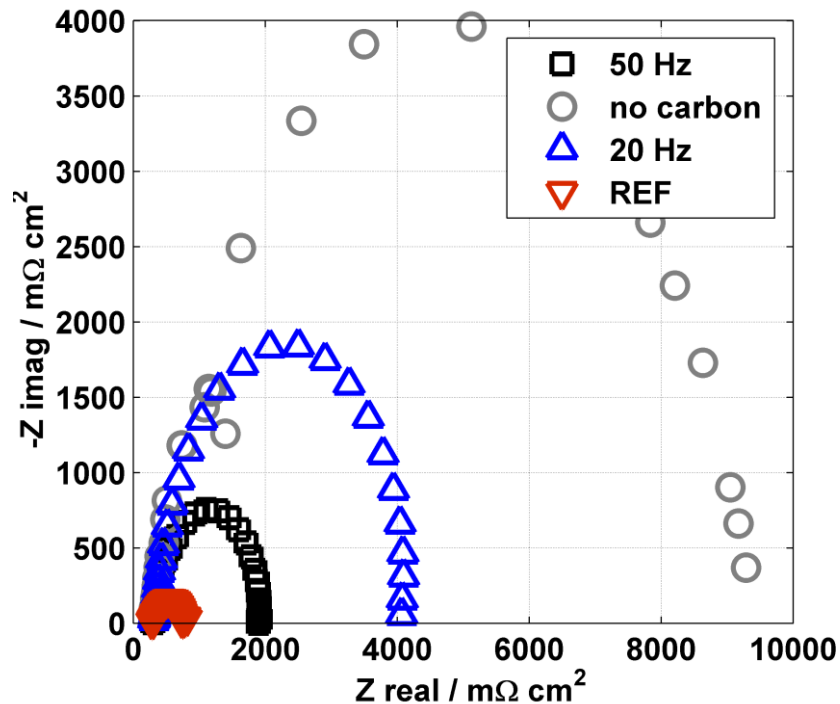


Figura 4.18 - Spettroscopia d'impedenza in idrogeno a  $0.15 \text{ A/cm}^2$

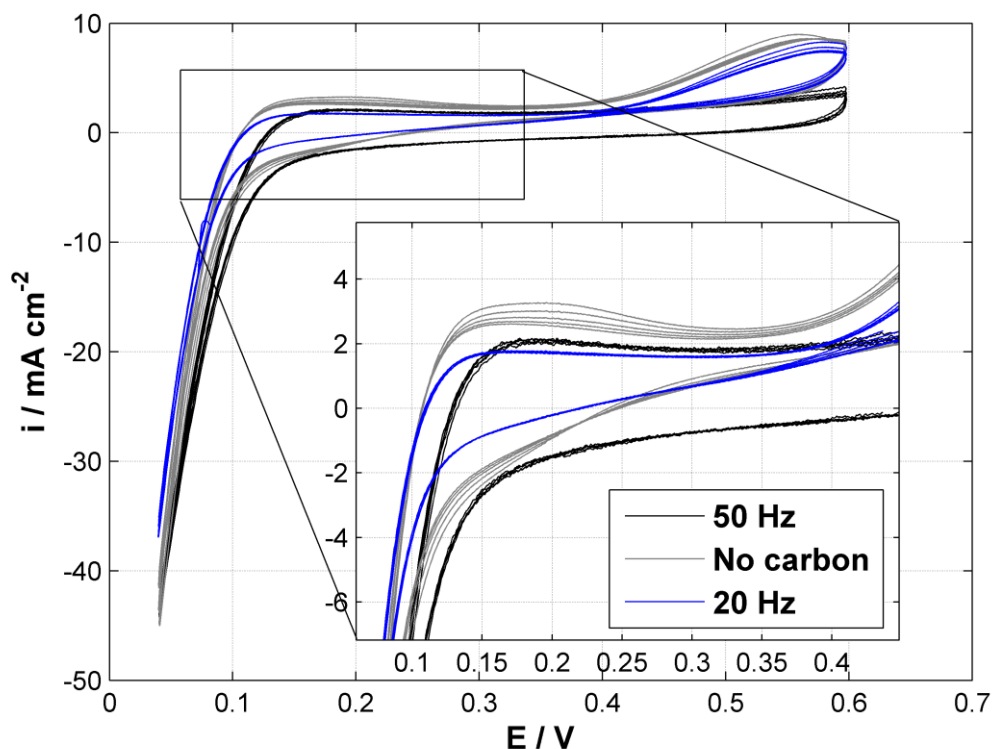
La 50 Hz e la 20 Hz hanno valori ancora accettabili ma si vede chiaramente come la seconda presenti una grossa perdita dovuta proprio alla minore diffusione dell'ossigeno che si riesce a garantire nell'elettrodo catodico.

#### 4.2.7 Voltammetria ciclica

Bisogna ora calcolare quantitativamente l'area attiva di catalizzatore, essendo questo il parametro più importante che influenza le prestazioni della cella a combustibile nel caso di un basso carico catalitico. Si vuole verificare che nonostante il basso carico di platino l'area attiva di catalizzatore sia tale, come visto nelle prove di funzionamento precedenti, da garantire il funzionamento della DMFC.

Si è provato prima di tutto a eseguire delle CV a velocità di scansione standard ( $25 \text{ mV/s}$ ), ottenendo risultati non accettabili, a causa di un picco di desorbimento dell'idrogeno adsorbito molto basso, come ragionevolmente

attendibile se considerato il limitato carico catalitico di cui gli elettrodi in analisi dispongono. Alla velocità standard di conseguenza la misura risulta non indicativa; ci si è orientati verso velocità di scansione maggiori fino a 75 mV/s. A questa velocità i risultati cambiano (figura 4.19) e il picco, pur rimanendo di piccole dimensioni, ha consentito il calcolo analitico dell'area attiva, dando però valori comunque molto limitati.



**Figura 4.19 - CV effettuate a 80 °C con scan rate di 75 mV/s**

Il carico catalitico totale al catodo è 25 volte inferiore rispetto a un elettrodo standard (1.4 di Pt mg/cm<sup>2</sup>), ma per il funzionamento osservato l'area attiva dovrebbe essere probabilmente circa un ordine di grandezza inferiore; i risultati delle prove a 75 mV/s sono stati, invece, di due ordini di grandezza inferiori alla *reference*. La soluzione potrebbe essere trovata incrementando di 30 volte, per poter operare nelle condizioni standard, lo *scan rate*, essendo il rapporto atteso tra le aree attive di 1 a 30, tuttavia con le strumentazioni disponibili non è stato possibile effettuare prove a velocità così alte.

Le prove fatte dimostrano però la maggiore area attiva dei catodi nanostrutturati.

### 4.3 Conclusioni

Come è stato fatto al termine del terzo capitolo, si traccia un bilancio del lavoro svolto in questa sezione: l'obiettivo di questa parte del lavoro sugli elettrodi nanostrutturati era di ridurre il carico catalitico di platino e verificare se uno strato denso depositato sul GDL catodico prima dell'elettrodo potesse bloccare l'afflusso di metanolo, impedendo la reazione al catodo con l'ossigeno.

Sono state a tal fine assemblate tre celle a combustibile con un elettrodo catodico nanostrutturato raggiungendo dei risultati interessanti: in tutti i casi il carico catalitico del catodo era circa 26 inferiore al carico standard ( $0.054 \text{ mg/cm}^2$  contro i  $1.4 \text{ mg/cm}^2$  dei GDE normalmente impiegati); le prestazioni delle DMFC sono state peggiori rispetto alla cella a combustibile di riferimento in termini assoluti, ma effettuando un confronto specifico al carico catalitico è emerso che la nanostruttura dell'elettrodo catodico, permettendo di avere un'area attiva maggiore rispetto alla cella di riferimento, è in grado di garantire prestazioni comparabili.

La cella con nanostruttura di solo platino presentava gli svantaggi di una ridotta area attiva e di una struttura troppo densa (poiché composta solo da platino); la cella con co-deposizione di carbon-platino con PLD a 50 Hz (quantità maggiore di carbonio e spessore maggiore) ha prestazioni migliori rispetto alla cella con solo platino per la struttura che si crea, che consente di avere una superficie attiva delle sfere di platino, inserite in una matrice di supporto carboniosa, maggiore rispetto alla cella di riferimento. La variante carbon-platino con PLD a 20 Hz (quantità di carbonio e spessore intermedi) è però risultata essere il miglior compromesso poiché nonostante la minor dispersione delle particelle di platino, il minor quantitativo di carbonio ha permesso, visti i risultati e i test effettuati, di avere una superficie attiva del platino ancora maggiore e di conseguenza prestazioni migliori (poiché il fattore limitante è risultato essere la quantità di platino non la sua distribuzione).

Gli aspetti da migliorare sono due: il primo è la porosità della nanostruttura depositata, che essendo densa, presenta pori con diametro troppo piccolo per permettere una corretta diffusione dell'ossigeno nel catodo. Il secondo aspetto è la quantità di platino presente al catodo: in questo lavoro si è scelto di operare nel caso più sfavorito, negli sviluppi futuri sarebbe utile sperimentare soluzioni intermedie per non avere prestazioni eccessivamente limitate.

L'obiettivo di dimostrare che lavorando sulla micro-struttura dell'elettrodo per ridurre il carico catalitico è possibile incrementare le prestazioni delle DMFC è stato raggiunto e la co-deposizione di carbon-platino è una strada promettente poiché i processi usati sono molto flessibili ed è possibile scegliere sia il carico catalitico da usare, sia determinare la struttura dell'elettrodo (densa, colonnare, porosa). Il crossover invece non ha subito riduzioni quindi, sebbene

riuscire a ridurlo senza modificare la membrana polimerica sia un'intuizione promettente.



## Conclusioni

Nell'ambito di questo lavoro sono stati indagati e approfonditi i meccanismi che generano e influenzano il crossover e si è effettuata un'analisi preliminare di elettrodi nanostrutturati. Gli obiettivi fissati all'inizio del lavoro erano ottenere una diminuzione del crossover e rendere possibile una riduzione del carico catalitico di platino, che sono due dei principali aspetti sui quali si può operare per migliorare l'efficienza delle celle a combustibile a metanolo e per ridurre i costi iniziali.

Per il primo obiettivo si è svolta un'analisi completa sia del fenomeno del crossover sia dell'effetto dell'aggiunta di una barriera di palladio, valutando quali trattamenti siano efficaci per massimizzare le prestazioni della barriera. Si è giunti alle seguenti conclusioni:

- L'uso di una barriera di palladio non trattato è ottimale per ridurre il crossover, effettivamente si ha un forte decremento della quantità di metanolo diffusa al catodo. Si ha però lo svantaggio della perdita di conducibilità protonica della membrana che penalizza le prestazioni della cella a combustibile.
- I trattamenti applicati al palladio si sono rivelati adatti a incrementare la sua capacità di condurre protoni  $H^+$ , specialmente l'annealing in atmosfera di idrogeno-argon. Tuttavia proprio questi trattamenti hanno compromesso l'impermeabilità del film di palladio.

I possibili sviluppi futuri di questa parte di lavoro devono concentrarsi sulla prima soluzione (palladio non trattato) poichè è stata l'unica a raggiungere pienamente lo scopo di ridurre il crossover, ma cercare soluzioni per migliorare la conduttività protonica della barriera al fine di garantirne al contempo prestazioni interessanti.

Per quanto riguarda la riduzione del carico catalitico, si sono sperimentate delle celle con elettrodi catodici nanostrutturati. In questa parte del lavoro è stato importante capire come la diversa struttura dell'elettrodo influenzasse il funzionamento delle celle a combustibile. Si è arrivati ai seguenti risultati:

- In generale, per tutte e tre le celle sperimentate, è emerso che è possibile utilizzare un carico di platino molto inferiore al nominale (fino a 25 volte) mantenendo prestazioni (specifiche al carico catalitico) confrontabili;

- La migliore struttura sperimentata risultata essere quella di carbon-platino con PLD a 20 Hz: essa presenta una conformazione con caratteristiche intermedie tra la struttura con solo platino, troppo densa e poco porosa, con un'area attiva penalizzata dalla coesione di particelle di platino tra loro, e la struttura di carbon-platino con PLD a 50 Hz che presenta spessore elevato e contenuto di carbonio alto che ricopre le sfere di catalizzatore in modo più importante rispetto alla 20 Hz.

Considerati i vantaggi emersi da questa sperimentazione si può pensare di proseguire il lavoro cercando di limitare gli aspetti più critici di questi elettrodi nanostrutturati:

- Usare pressioni maggiori in fase di deposizione per aumentare la porosità del supporto di carbonio, con effetti positivi sia sulla diffusione dell'ossigeno attraverso l'elettrodo, sia sull'area attiva che in questo caso sarebbe maggiore.
- Dimostrato che un carico catalitico estremamente basso, con elettrodi nanostrutturati, garantisce in relazione comunque prestazioni accettabili, sarà opportuno proseguire le sperimentazioni spostandosi su carichi catalitici del catodo leggermente superiori, in modo che non si lavori più in forte difetto di catalizzatore; questo potrà essere utile nell'ottica di studiare anche l'effetto della dispersione del platino nella matrice carboniosa, capendo se l'avere particelle di platino più isolate può essere effettivamente un vantaggio oppure se l'effetto della dispersione è trascurabile, come suggerisce l'analisi fin qui effettuata.

# Appendice

## A1 Impianti sperimentali

Per condurre la campagna di sperimentazione atta ad analizzare le prestazioni delle celle a combustibile costruite, è stata necessaria la realizzazione di un'apposita struttura impiantistica, la cui configurazione è stata di volta in volta modificata al fine di permettere indagini mirate dei fenomeni di interesse. Nonostante la tendenza intrinseca delle postazioni di prova ad una continua evoluzione, la base concettuale dell'approccio impiegato è stata sempre generalmente basata su una configurazione *overall*, ovvero di cella in funzionamento galvanico, alla quale ne è stata affiancata una seconda in configurazione anodica, dove solo uno dei due elettrodi fosse realmente operativo. Durante il lavoro di tesi si è fatto ricorso anche ad una terza configurazione, alimentando la DMFC direttamente ad idrogeno: si alimenta la cella in idrogeno così da avere sovrapotenziali relativi a questo elettrodo molto più bassi rispetto a quelli di una DMFC poichè la reazione di ossidazione dell'idrogeno è molto meno complessa di quella del metanolo. Si possono analizzare così solo le prestazioni del catodo, inoltre non essendoci il crossover il comportamento della cella in queste condizioni non è influenzato da questo fenomeno. L'innovativo affiancamento di queste tre modalità operative al fine di separare i contributi, pur non essendo approfondito in letteratura, ha permesso di arrivare ad interessanti conclusioni.

Gli impianti sono stati pensati, costruiti e modificati volta per volta appositamente per le sperimentazioni da eseguire, al fine di permettere la maggior flessibilità di intervento possibile unitamente ad un accurato controllo delle variabili di processo.

Si descrive pertanto nel seguito, per gli approcci “*overall*” e “anodico”, la struttura più completa degli impianti sperimentali, sulla quale sono state operate le diverse modifiche nel corso delle indagini.

### A1.1 Configurazione *overall*

La cella in configurazione *overall* opera in maniera completa, con alimentazione anodica di metanolo, in miscela con acqua, e catodica di aria; lo schema semplificato della configurazione principale è riportato in A.1. Si collega la cella ad un carico per smaltire la produzione di energia elettrica.

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

All'ingresso del catodo è posizionato un saturatore a temperatura regolabile per umidificare l'aria e mantenere la membrana elettrolitica umidificata. Il refluco catodico viene inviato prima ad un sensore di umidità che misura sia l'umidità relativa, sia la temperatura e la pressione per poter quantificare il flusso d'acqua uscente dalla cella (questa struttura è posta a 90 °C). Infine il flusso d'aria viene raccolto in un recipiente cilindrico sigillato dove si affaccia un sensore di CO<sub>2</sub> che misura la concentrazione di anidride carbonica e permette di risalire al metanolo di crossover. Queste misure saranno poi elaborate con i bilanci di massa per l'acqua e per la CO<sub>2</sub>, che verranno presentati nel corso di questo capitolo nei paragrafi 2.1.3 e 2.1.4.

La temperatura operativa della cella a combustibile è mantenuta grazie ad un sistema di riscaldamento elettrico, comandato da *PID*, costituito da una termocoppia, posta sul lato anodico, e due cartucce riscaldanti collegate alla rete elettrica mediante un relè. La corrente della cella a combustibile viene regolata dal già citato 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. I dati di incertezza riferiti alla scheda d'acquisizione e al carico elettronico:

- **Scheda di acquisizione NI 6210**  
Incertezza sulla lettura: 1 mV
- **Carico elettronico Chroma DC Electronic Load 63600 2**  
Modalità: Lettura tensione  
Range di impiego: 0 ÷ 10 V (Lowscale)  
Risoluzione: 0.001 V  
Incertezza sulla lettura:  $\pm 0.5\% \pm 0.0005$  V

L'impianto è completato da 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 di idratazione della *MEA*.

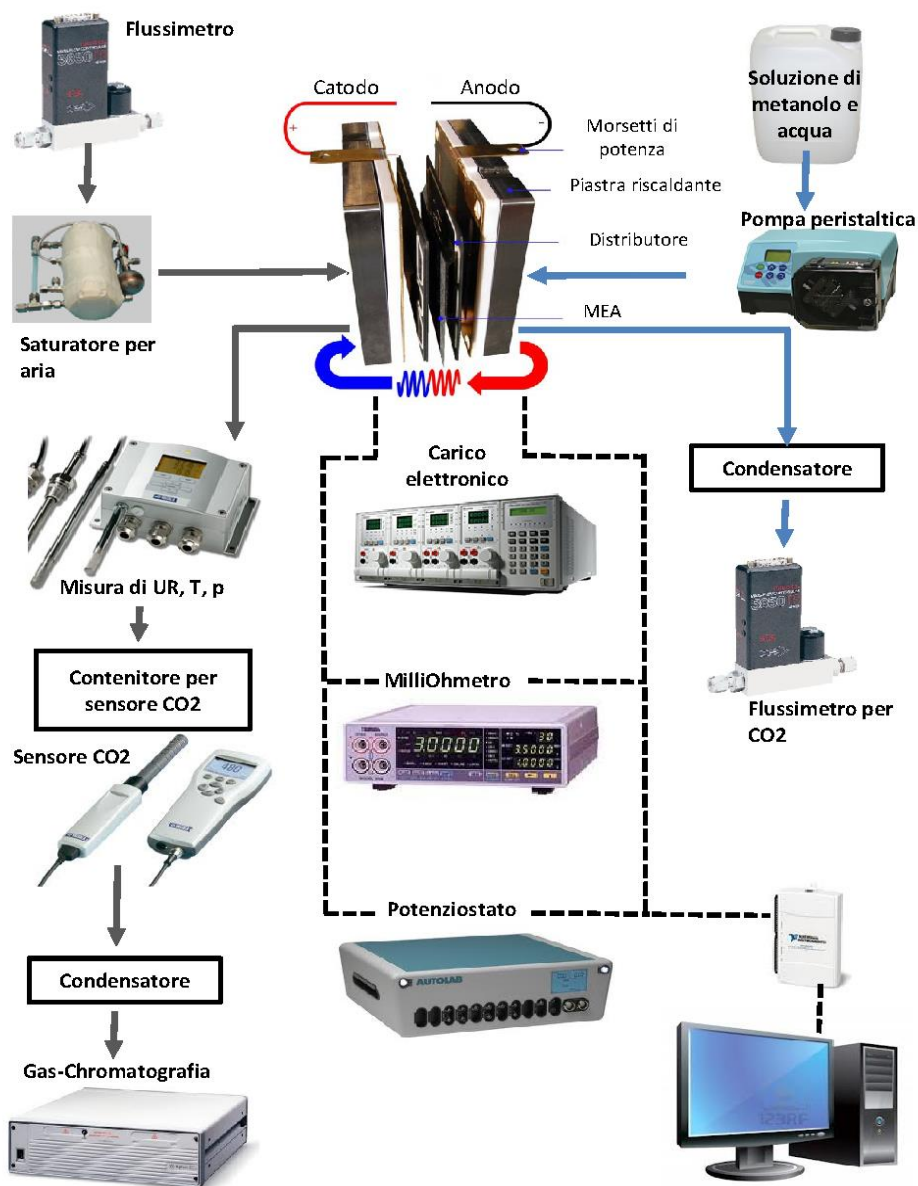
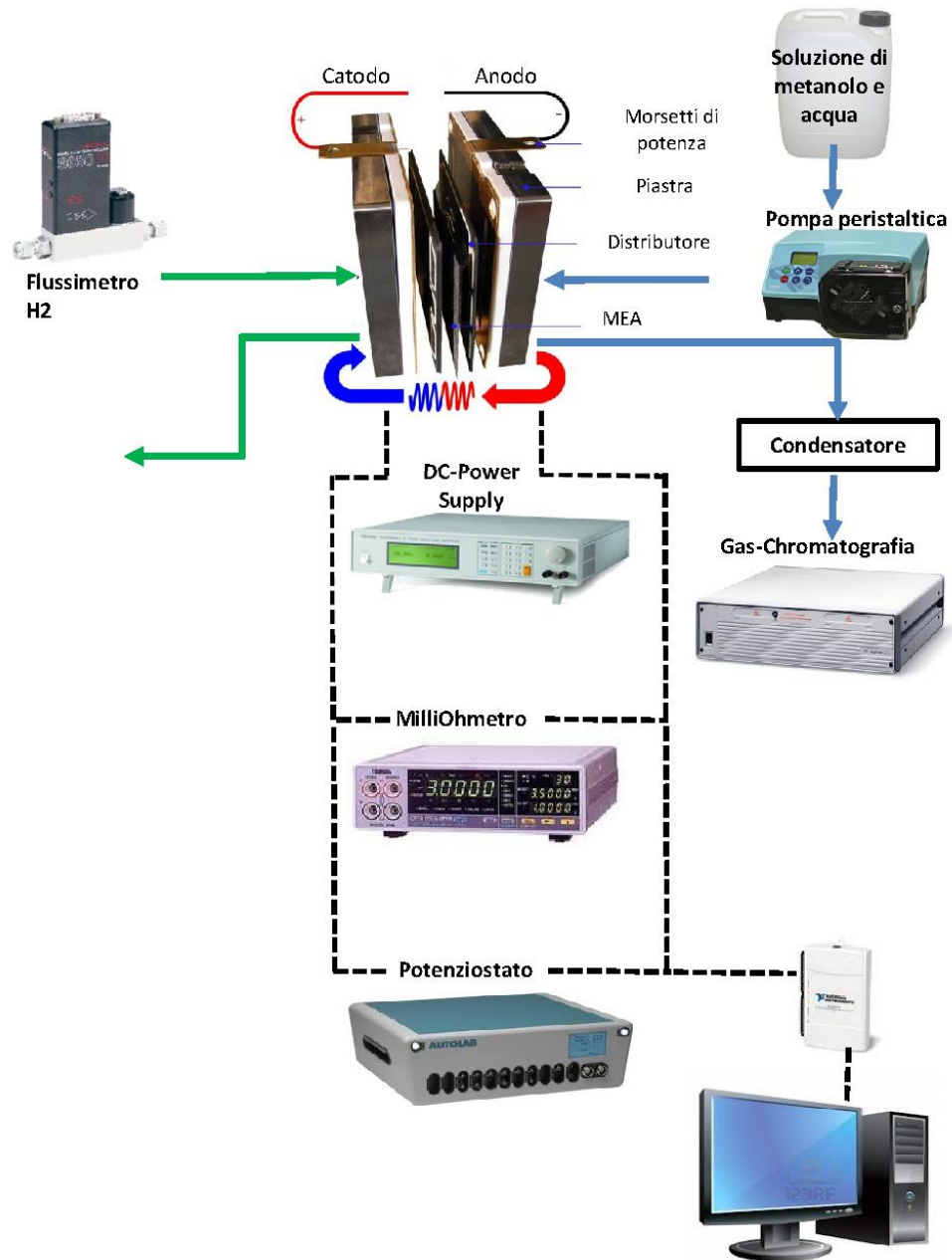


Figura A.1 - Configurazione overall. Linee continue: flussi, linee tratteggiate: segnali

### A1.2 Configurazione anodica

La configurazione anodica, riportata in A.2, prevede alimentazione di metanolo all'anodo e idrogeno al catodo perché quest'ultimo lavori in condizioni di riferimento (*DHE* o *Dynamic Hydrogen Electrode*, ossia con

sovrapotenziale nullo). È una configurazione più semplice ma meno studiata rispetto alla overall.



**Figura A.2- Configurazione anodica. Linee continue: flussi, linee tratteggiate: segnali**

Si può allora indagare separatamente il funzionamento dell'anodo identificando l'entità delle perdite che introduce, dal momento che non fornendo ossigeno al

catodo si inibisce la sua reazione. Le variazioni di tensione misurate in queste condizioni sono attribuibili ai sovrapotenziali dovuti alla reazione anodica ed alla membrana. Sottraendo questo al potenziale della prova overall analoga, si ricava il potenziale catodico. 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.

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 essendoci reazione catodica risultano non necessari i sensori in uscita dalla cella (umidità e CO<sub>2</sub>), mentre viene mantenuto il milliohmometro per avere indicazioni sullo stato della membrana elettrolitica.

## **A2 Acquisizione ed interpretazione dati**

Dopo aver descritto le configurazioni d'impianto e le modalità di costruzione delle singole celle a combustibile impiegate, si procede con la descrizione della tipologia e della struttura delle prove, i dati che possono essere acquisiti e la loro rielaborazione. Si potrà così comprendere la successiva analisi del lavoro sperimentale, esposta nei capitoli successivi.

### **A2.1 Procedure di conduzione delle DMFC**

Esistono delle tecniche apposite per la prima attivazione delle celle, per il loro funzionamento a regime e per le inevitabili sospensioni di funzionamento. Rispetto a queste sono state introdotte delle modifiche: la prima è di portare le celle a una temperatura elevata, 90 °C, per circa 12 ore subito dopo l'assemblaggio. Si alimenta acqua all'anodo che viene poi fatta fluire al catodo, il tutto con lo scopo di far diminuire le resistenze di contatto causate dall'assemblaggio manuale e di idratare il più possibile la membrana polimerica prima dell'attivazione.

Al fine di consentire una piena comprensione di quanto nel seguito verrà descritto, si presenta la procedura di *condizionamento*, evidenziando le eventuali migliorie:

- CONDIZIONAMENTO

La procedura è fondamentale per la corretta inizializzazione di una nuova cella a combustibile, condizionandone 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 [3].

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

L'intera procedura di condizionamento viene eseguita con la cella portata già alla temperatura nominale di operazione; durante il transitorio di riscaldamento della stessa si procede in modo differente in ciascuno dei tre giorni. In particolare il primo giorno, per assicurare un ottimale grado di idratazione alla nuova membrana polimerica, nel riscaldamento si flussa una piccola portata di acqua distillata ( $0.33 \text{ g/min}$ ) come già detto precedentemente. Per i successivi due giorni di condizionamento, il riscaldamento avverrà in configurazione operativa; si alimenterà direttamente miscela (a bassa portata,  $0.33 \text{ g/min}$ ) attraverso l'alimentazione anodica, con canalina catodica sigillata per impedire penetrazioni di ossigeno.

## A2.2 Acquisizione dei dati

Durante lo svolgersi delle prove sperimentali sono numerosi i parametri di funzionamento che devono essere misurati e memorizzati, al fine di essere rielaborati per lo studio sistematico dei fenomeni. In ciascuna stazione le misure sono acquisite 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*).

Per poter visualizzare e registrare tutte le informazioni acquisite sull'elaboratore elettronico è stata adattata un'interfaccia in ambiente *LabView*<sup>®</sup>,



con frequenza di acquisizione di 0.5 Hz. Un'altra sua funzione è quella di controllare le variabili operative della DMFC: si controlla la temperatura, la portata dei flussimetri, la tensione e la correnti imposte dal carico. La regolazione della pompa è invece manuale.

Vengono generati allora file di registro con frequenza oraria che riportano l'andamento temporale delle varie grandezze: la tensione e la corrente, la resistenza protonica (che fornisce informazioni sul grado di idratazione della membrana), la concentrazione di CO<sub>2</sub> in uscita dal catodo (che permette di calcolare il valore del flusso di metanolo al catodo), il valore percentuale di apertura dei flussimetri, la temperatura, l'umidità relativa in uscita dal catodo, la temperatura e la pressione sempre in uscita dal catodo (quest'ultime volte a calcolare il flusso d'acqua in uscita al catodo che fornisce informazioni sul bilancio d'acqua catodico). Tutti questi parametri unitamente alle prove di diagnostica di inizio e fine vita forniscono il materiale completo per lo studio che si vuole affrontare nei prossimi capitoli.

## Lista degli acronimi

Si elencano di seguito gli acronimi impiegati nel presente lavoro:

- DMFC** – *Direct methanol fuel cell*
- MOR** - *Methanol Oxidation Reaction*
- ORR** – *Oxygen Reduction Reaction*
- GDL** – *Gas Diffusion Layer*
- CL** - *Catalist Layer*
- MPL** – *Micro Porous Layer*
- PEM** – *Proton exchange membrane*
- PTFE** – *politetrafluoroetilene*
- PLD** – *Pulsed Laser Deposition*
- PEMFC** - *Proton exchange membrane fuel cell*
- MEA** – *Membrane Electrode Assembly*
- EIS** – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*
- CV** – *Cyclic Voltammetry*
- OCV** – *Open Circuit Voltage*
- ECSA** – *Electrochemical Surface Area*
- HOR** - *Hydrogen Oxidation Reaction*
- IIT** - *Istituto Italiano Tecnologia*

# Bibliografia

- [1] Hoogers, **Fuel Cell Technology Handbook**, CRC Press, (2003).
- [2] EG&G Technical Services, **Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)**, November (2004).
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] A. Casalegno, R. Marchesi., **DMFC performance and methanol crossover: experimental analysis and model validation**, Journal of Power Sources (2008), 185, 318-330.
- [6] Mahmoud Ahmed, Ibrahim Dincer, **A review on methanol crossover in direct methanol fuel cells: challenges and achievements**, 2011.
- [7] L.D. D. K. G. H. K. G. A. M. D. D. D. K. P. H. J. H. He, **Stability of a hydrogen molecule in a vacancy of palladium hydrides**, *Hydrogen Energy*, 2012.
- [8] G. L. Holleck, **Diffusion and Solubility of Hydrogen in palladium and palladium-silver alloys**, 1969.
- [9] T. H. Y. A. S. I. Pyun, **Hydrogen absorption and diffusion in palladium: impedance analysis under impermeable boundary conditions**, *Electrochimico Acto*, 1994.
- [10] T. Genjiro, **Rate of permeation and diffusin coefficient**, 1958
- [11] E. Serra, **Hydrogen and titanium kinetics in function reactor material**.
- [12] E. Antonini, **Platinum-based ternary catalyst for low temperature fuel cells**, 2007.
- [13] B. Zajec , **Hydrogen permeation barrier e Recognition of detective**, *Hydrogen energy*, 2011.

- [14] Casalegno A, et al., **Nanostructured Pd barrier for low methanol crossover DMFC**, *International Journal of Hydrogen Energy* (2013).
- [15] Di Fonzo et al., **Growth regimes in pulsed laser deposition of aluminum oxide films**, *Catalysis Today*, 2006.
- [16] R. Palmiero, **Advanced coating materials for high temperature operation of steels in heavy liquid metals: an assessment of mechanical properties**, Tesi di laurea, 2013.
- [17] P.J. Kelly, R.D. Arnell, **Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications**, *Vacuum*, 1999.
- [18] C. Santoro, **Trasporto di massa in celle a combustibile a metanolo diretto**, Tesi di Laurea A.A. 2008/09.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] M. Orazem, B. Tribollet, **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, John Wiley & Sons, 2008.
- [24] 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.
- [25] 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).

[26] S.H. Yang, C.Y. Chen, W.J. Wang, **An impedance study for the anode micro-porous layer in an operating direct methanol *fuel cell***, Journal of Power Sources 2010, 195, 3536.

[27] M. Zago, **DMFC modelling: mass transport phenomena and eletrochemical impedance spectroscopy**, Tesi di dottorato A.A. 2013.

[28] H. Wang, X.Yuan, H. Li, **PEM Fuel Cell Durability Handbook**, CRC Press, 2012.