

Politecnico di Milano

SCUOLA DI INGEGNERIA INDUSTRIALE E DELL'INFORMAZIONE
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica



**Indagine dell'impedenza catodica
di DMFC
tramite lo sviluppo di modelli fisici**

Candidato:
Michele Alberti
Matricola 799589

Relatore:
Dott. Matteo Zago
Correlatori:
Prof. Andrea Casalegno
Ing. Andrea Baricci

ANNO ACCADEMICO 2013-2014

**Indagine dell'impedenza catodica
di DMFC
tramite lo sviluppo di modelli fisici**

Michele Alberti

Dicembre 2014

*Dietro ogni traguardo c'è una nuova partenza.
Dietro ogni risultato c'è un'altra sfida.
Finché sei vivo, sentiti vivo.*

Vai avanti, anche quando tutti si aspettano che lasci perdere.

INDICE

Abstract	xiii
Abstract (italiano)	xv
1 Celle a combustibile a metanolo diretto	1
1.1 Breve storia delle pile a combustibile	1
1.2 Tecnologia, principi di funzionamento e principali fenomeni fisici	2
1.2.1 Tipologie di celle a combustibile	2
1.2.2 Reazioni principali (DMFC)	5
1.2.3 Crossover (DMFC)	6
1.2.4 Trasporto di massa e flooding nel GDL (DMFC)	7
1.3 Vantaggi e problematiche (DMFC)	9
1.4 Panoramica sul degrado di una fuel cell	11
1.5 Obiettivi	12
2 Modello FAM per l'elettrodo catodico	15
2.1 Prove diagnostiche sperimentali	15
2.1.1 Polarizzazione	15
2.1.2 Spettroscopia d'impedenza elettrochimica	18
2.2 Modello del CCL di una DMFC	21
2.2.1 Modello per lo stato stazionario con FAM	22
2.2.2 Modello EIS	27
2.3 Sviluppo di crossover e flooding	29
2.3.1 Mixed potential per il crossover	29
2.3.2 Descrizione del flooding	33
2.4 Modelli studiati e principali proprietà	36
3 Calibrazione del modello	39
3.1 Procedura di fitting	39
3.2 Influenza della descrizione FAM	42
3.2.1 Effetto diretto del FAM	42
3.2.2 Risultati di un modello senza FAM	43

3.3	Confronto fra DMFC YZ 1.3 e DMFC YZ 2.0	50
3.4	Risultati	57
4	Analisi di sensitività e aspetti numerici	59
4.1	Analisi di sensitività	59
4.2	Aspetti numerici del codice	66
4.2.1	Criticità	67
4.2.2	Miglioramenti: la parallelizzazione del codice	69
5	Conclusioni	73
5.1	Riepilogo	73
5.2	Sviluppi futuri	75
	Appendice	77
A	EIS catodiche	77
B	Grafici di Bode	81
B.1	Grafici di Bode: FAM vs elettrodo omogeneo	81
B.2	Grafici di Bode: DMFC YZ 1.3 vs DMFC YZ 2.0	84
	Nomenclatura	87
	Bibliografia	93

ELENCO DELLE FIGURE

1.1	Fuel cell assembly	3
1.2	Fuel cell: vista esplosa	4
1.3	Schema concettuale di una DMFC	5
1.4	Flooding nel GDL	9
1.5	Degrado temporaneo e permanente	12
2.1	Perdite di polarizzazione	16
2.2	EIS overall con descrizione dei principali fenomeni evidenziati	19
2.3	Esempio di EIS catodica	20
2.4	Cordinate di riferimento	22
2.5	Rappresentazione di un agglomerato	23
2.6	Elettrodo catodico, vista frontale	24
2.7	Elettrodo catodico, vista in sezione	24
2.8	Andamento di ξ_2 al variare di Th	26
2.9	Flussi di acqua attraverso la cella	33
3.1	Risultati della procedura di fitting semplificata	40
3.2	Polarizzazione del modello DMFC YZ 1.3 con e senza FAM (senza regressione)	43
3.3	Confronto sperimentale fra EIS anodica e overall a $0,1 \text{ A/cm}^2$.	45
3.4	Grafico di Bode a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M, con e senza FAM (con regressione)	46
3.5	Polarizzazioni 1M per il modello DMFC YZ 1.3 con e senza FAM (con regressione)	47
3.6	Polarizzazioni 2M per il modello DMFC YZ 1.3 con e senza FAM (con regressione)	47
3.7	Spettroscopia d'impedenza a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M, con e senza FAM (con regressione)	48
3.8	Spettroscopia d'impedenza a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 2M, con e senza FAM (con regressione)	48

3.9	Spettroscopia d'impedenza a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M, con e senza FAM (con regressione)	49
3.10	Spettroscopia d'impedenza a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 2M, con e senza FAM (con regressione)	49
3.11	Profili di corrente nel catodo per i modelli DMFC YZ 1.3 e 2.0 (inizio canalina)	51
3.12	Grafico di Bode a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M, modello DMFC YZ 1.3 e 2.0 (con regressione)	52
3.13	Risposta del modello EIS (DMFC YZ 2.0) al variare della condizione al contorno sul metanolo ($0,1 \text{ A/cm}^2$)	53
3.14	Risposta del modello EIS (DMFC YZ 2.0) al variare della condizione al contorno sul metanolo ($0,25 \text{ A/cm}^2$)	53
3.15	Polarizzazioni 1M per il modello DMFC YZ 1.3 e 2.0 (con regressione)	54
3.16	Polarizzazioni 2M per il modello DMFC YZ 1.3 e 2.0 (con regressione)	54
3.17	Spettroscopia d'impedenza a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M, modello DMFC YZ 1.3 e 2.0 (con regressione)	55
3.18	Spettroscopia d'impedenza a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 2M, modello DMFC YZ 1.3 e 2.0 (con regressione)	55
3.19	Spettroscopia d'impedenza a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M, modello DMFC YZ 1.3 e 2.0 (con regressione)	56
3.20	Spettroscopia d'impedenza a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 2M, modello DMFC YZ 1.3 e 2.0 (con regressione)	56
4.1	DMFC YZ 1.3: EIS al variare della corrente	59
4.2	DMFC YZ 1.3: polarizzazioni al variare del raggio dell'agglomerato	60
4.3	DMFC YZ 1.3: EIS al variare del raggio dell'agglomerato	61
4.4	Influenza della capacità del double layer	61
4.5	EIS lungo la canalina (miscela 1M), influenza GDL e diffusività	64
4.6	EIS lungo la canalina (miscela 2M), influenza GDL e diffusività	64
4.7	EIS lungo la canalina (miscela 1M), analisi del crossover	65
4.8	EIS lungo la canalina (miscela 2M), analisi del crossover	65
4.9	Schema del codice con calcoli in serie	66
4.10	Spessore dell'anodo virtuale	68
4.11	Differenze fra calcoli in serie e in parallelo	70
A.1	EIS catodiche dei modelli DMFC YZ 1.3 (con e senza FAM) e DMFC YZ 2.0, a $0,1 \text{ A/cm}^2$	79

A.2	EIS catodiche dei modelli DMFC YZ 1.3 (con e senza FAM) e DMFC YZ 2.0, a $0,25 \text{ A/cm}^2$	79
B.1	Grafico di Bode a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M, con e senza FAM (con regressione)	81
B.2	Grafico di Bode a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 2M, con e senza FAM (con regressione)	82
B.3	Grafico di Bode a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M, con e senza FAM (con regressione)	82
B.4	Grafico di Bode a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 2M, con e senza FAM (con regressione)	83
B.5	Grafico di Bode a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M, modello DMFC YZ 1.3 e 2.0 (con regressione)	84
B.6	Grafico di Bode a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 2M, modello DMFC YZ 1.3 e 2.0 (con regressione)	85
B.7	Grafico di Bode a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M, modello DMFC YZ 1.3 e 2.0 (con regressione)	85
B.8	Grafico di Bode a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 2M, modello DMFC YZ 1.3 e 2.0 (con regressione)	86

ELENCO DELLE TABELLE

2.1	Caratteristiche dei vari modelli	36
2.2	Proprietà geometriche e termodinamiche	37
3.1	Fitting del modello DMFC YZ 1.3, con e senza FAM	43
3.2	Fitting dei modelli DMFC YZ 1.3 e 2.0	50

ABSTRACT

Direct methanol fuel cells (DMFC) are fed with a liquid mixture of methanol and water, which reacts electrochemically with air. Fuel cells are an emerging technology and the heart of an intense research activity: in fact they could achieve good fuel to energy conversion.

DMFCs are compact and with an high power density, though they have quite more weaknesses than hydrogen-fed fuel cells (PEMFC), among which lower efficiency, methanol crossover and performance degradation. One of the largest problems in DMFC technology is cathode degradation.

The models developed in this works simulate the cathode behavior by reproducing the overall polarization curve and the cathode electrochemical spectroscopy (EIS). These experiments are essential to evaluate performances and fuel cell degradation.

Two models with flooded agglomerate model (FAM) are investigated: the above mentioned FAM models differ in the description of methanol oxidation. In the first model methanol oxidizes at the interface between membrane and electrode, while in the second the spatial distribution of methanol oxidation is taken into account.

Agglomerates influence analysis is achieved and then the best fitting model is evaluated.

The feeding mixture molarity is changed during the experiments and the data obtained are then used to calibrate the models.

Both models fit well the polarization curve, but only the one with methanol oxidation at the interface between membrane and electrode, reproduces EIS curves with good accuracy.

Sensitivity analysis reports that major losses at the end of the channel, are due to gas diffusion layers and to methanol crossover.

In the end Matlab® code optimization and improvement are shown. The whole code has been parallelized, in order to take advantage of the multi-core architecture of modern personal computers: time consumption is reduced.

ABSTRACT

Le celle a metanolo diretto (DMFC) sono celle a combustibile alimentate con una miscela liquida di acqua e metanolo, fatta reagire elettrochimicamente con aria prelevata dall'ambiente. A causa degli elevati rendimenti che teoricamente possono raggiungere, le celle a combustibile sono al centro di un'intensa attività di ricerca. Le DMFC sono un dispositivo compatto, con una buona densità di potenza, ma presentano notevoli svantaggi rispetto alla celle a combustibile con membrana polimerica, alimentate a idrogeno. Fra questi si sottolineano il rendimento più basso, il crossover di metanolo e il degrado delle prestazioni, in particolare al catodo.

I modelli presentati in questo lavoro riproducono il comportamento del catodo di una DMFC, simulando la prova di polarizzazione (overall) e la spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS) catodica. Queste prove sono fondamentali per l'analisi delle prestazioni e del degrado di una cella a combustibile.

Vengono proposti due modelli con elettrodo ad agglomerati (FAM): nel primo il metanolo di crossover si ossida fra membrana ed elettrodo, mentre nel secondo l'ossidazione avviene all'interno dell'elettrodo. Oltre ad analizzare l'influenza data dalla presenza degli agglomerati, si valuta quale sia il modello che riproduce meglio i dati sperimentali.

Le prove sperimentali utilizzate per valutare i risultati sono state realizzate variando la molarità della miscela di acqua e metanolo alimentata.

Dopo aver effettuato la procedura di fitting, tutti i modelli proposti riproducono bene le curve di polarizzazione, ma solo il modello in cui tutto il metanolo di crossover si ossida fra membrana ed elettrodo, simula bene le EIS.

L'analisi di sensitività effettuata su questo modello indica che, verso la fine del canale, grandi perdite sono causate dagli strati diffusivi, anteposti all'elettrodo, e dal crossover di metanolo.

Infine vengono presentati i principali aspetti numerici e le migliorie apportate al codice in Matlab®. Il codice è stato "parallelizzato" per sfruttare l'architettura multi-core dei moderni personal computer: il tempo di calcolo si è più che dimezzato.

CELLE A COMBUSTIBILE A METANOLO DIRETTO

In questo capitolo è presentata una panoramica generale sulle celle a combustibile. Se ne descrive brevemente la storia per poi passare all'analisi delle varie tipologie costruttive. Le ultime sezioni sono dedicate ad aspetti esclusivi delle celle a metanolo diretto, ai vantaggi e alle problematiche di questa tecnologia. Si presenta infine l'obiettivo del presente lavoro.

1.1 Breve storia delle pile a combustibile

Le celle a combustibile sono una tecnologia che è spesso associata ad applicazioni d'avanguardia, tuttavia le sue origini risalgono alla prima metà dell'800. William Grove e Christian Friedrich Schönbein furono i primi ricercatori a teorizzare il funzionamento di una pila a combustibile; Grove costruì per primo un prototipo funzionante, in grado di produrre quantità limitate di energia elettrica.[1]

Nel 1939 l'ingegnere Francis Thomas Bacon riuscì a perfezionarne la tecnologia e sviluppò una cella a combustibile da 5 kW per applicazioni stazionarie. Il suo progetto è alla base delle pile a combustibile che negli anni '60 alimentarono le navicelle NASA, Gemini e Apollo, producendo energia elettrica per la strumentazione di bordo e acqua per l'equipaggio. Queste prime celle a combustibile venivano alimentate con idrogeno e ossigeno, compressi e stivati in appositi serbatoi.[2]

Esistono diverse tipologie di fuel cell e la maggior parte sono alimentate con idrogeno o con combustibili gassosi, ad eccezione delle direct methanol fuel cell (DMFC) che prevedono l'uso di metanolo in soluzione acquosa come combustibile. La possibilità di alimentare il carburante sotto forma liquida ha notevoli vantaggi (analizzati nella sezione 1.3) e rende particolarmente interessanti le DMFC per applicazioni nel settore dei trasporti.

1.2 Tecnologia, principi di funzionamento e principali fenomeni fisici

In questa sezione sono inizialmente descritte le principali tipologie di celle a combustibile e le caratteristiche comuni alle varie tecnologie. Si analizzano in seguito le reazioni elettrochimiche, la struttura e i fenomeni fisici di maggiore interesse delle DMFC.

In letteratura molti modelli, fra cui [3, 4, 5], tengono in considerazione i meccanismi descritti in questa sezione.

1.2.1 Tipologie di celle a combustibile

Le celle a combustibile sono solitamente distinte in celle a combustibile ad alta e bassa temperatura, in base alla temperatura operativa. La principale differenza costruttiva fra queste due categorie è il materiale che costituisce la *membrana* interposta fra i due elettrodi (visibile nelle fig. 1.1 e 1.2). Lo scopo di questo elemento è separare le cariche ioniche trasportate al suo interno, dagli elettroni che circolano nel circuito esterno e garantire la differenza di potenziale fra i due elettrodi: è dunque fondamentale che la *membrana* sia impermeabile agli elettroni.

L'energia del combustibile è estratta per via elettrochimica e in una DMFC sono le reazioni chiamate *MOR* (methanol oxydation reaction) e *ORR* (oxygen reduction reaction) a permettere il funzionamento del dispositivo.

Il flusso di elettroni generato dalla MOR all'anodo, viene separato dai protoni ed è fatto fluire attraverso un circuito esterno, producendo così energia elettrica; i protoni e gli elettroni si riuniscono al catodo dove sono consumati dalla ORR (si veda fig. 1.3).

Le altre tipologie di celle a combustibile separano un flusso di elettroni e uno di protoni in modo analogo, la differenza sostanziale è che le reazioni elettrochimiche non coinvolgono il metanolo ma l'idrogeno. La cinetica delle reazioni che avvengono all'interno di una DMFC (MOR e ORR), saranno analizzate nella sezione 1.2.2.

La resistenza meccanica e termica del materiale che costituisce la membrana pone dei limiti alle condizioni di esercizio del dispositivo. Mentre per celle a combustibile ad alta temperatura si usano carbonati fusi o ossidi solidi, che lavorano a temperature superiori ai 500 °C, l'elettrolita utilizzato per la membrana delle celle a combustibile a bassa temperatura è un polimero come il Nafion. In alcuni casi, sempre a basse temperature, si utilizza il polibenzimidazolo (PBI) dopato con acido fosforico, che resiste a temperature superiori rispetto al Nafion, ma non è comunque utilizzabile per applicazioni

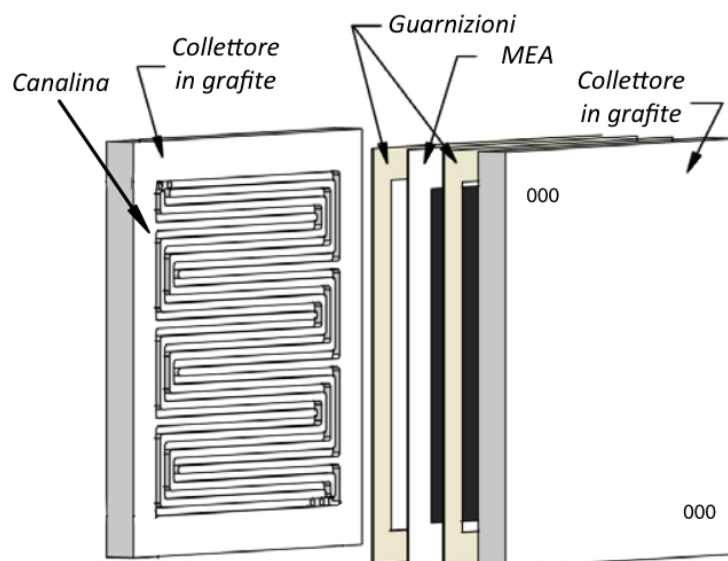


Figura 1.1 – l'immagine mostra le varie componenti di una cella a combustibile; sono visibili i collettori in cui sono incise le canaline (chiamate anche canale), la MEA e le guarnizioni di tenuta.[1]

al di sopra dei 200 °C.[6, 7]

Il Nafion, per funzionare correttamente, necessita di una buona idratazione e non può essere quindi usato al di sopra dei 100 °C: il PBI lo sostituisce nelle celle a combustibile alimentate a idrogeno e con temperature operative comprese fra i 100 °C e i 200 °C.

Nonostante le celle a combustibile ad alta temperatura riscuotano un ampio interesse nell'ambito della ricerca, non saranno oggetto di questo lavoro che si concentrerà sulle celle a metanolo diretto.

La struttura delle celle a combustibile a bassa temperatura, di cui sono parte anche le DMFC, è ricorrente: il nucleo centrale è la *MEA* o "membrane electrode assembly", costituito dall'insieme di gas diffusion layer (o GDL), anodo, membrana e catodo. La *MEA* è inserita fra due collettori di corrente, solitamente in grafite, in cui sono incise le canaline di alimentazione dei reagenti. Uno schema di cella a combustibile è visibile nelle fig. 1.1 e 1.2.

Gli elettrodi sono elementi porosi in cui si realizza un contatto trifase fra il polimero che costituisce la *membrana*, il *carbonio* e il *platino*.

Il polimero garantisce il trasporto dei protoni ai *siti attivi*, mentre il carbonio consente l'afflusso di elettroni.

I *siti attivi*, costituiti dal platino, sono sede delle reazioni elettrochimiche che consentono il funzionamento della cella a combustibile: il contatto tra le tre

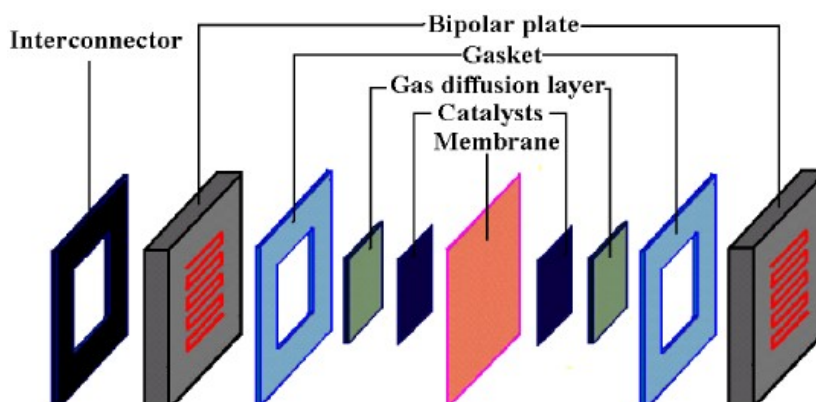


Figura 1.2 – vista esplosa di una cella a combustibile che mostra tutte le componenti interposte fra due collettori.

fasi è necessario perché i reagenti, i protoni e gli elettroni devono essere presenti contemporaneamente. Se il catalizzatore non è a contatto con carbonio e polimero, rimane inattivo e non promuove le reazioni elettrochimiche. La porosità del catalyst layer (CL) deve essere adeguata a garantire il trasporto delle specie reagenti e dei prodotti di reazione, senza ostacolarne eccessivamente la diffusione.

Per rendere più omogenea la distribuzione dei reagenti agli elettrodi, sia all'anodo che al catodo sono anteposti degli elementi porosi detti *gas diffusion layer* (GDL), a cui talvolta si aggiunge un altro elemento detto *micro porous layer* (MPL). L'MPL è altamente idrofobico e, se posto in successione con il GDL, migliora la gestione dell'acqua in alcune condizioni operative.

Questo aspetto sarà ripreso nella sezione 1.2.4.

Le fuel cell per applicazioni a bassa temperatura sono:

- PEMFC: celle a combustibile con membrana polimerica (Nafion)
- PAFC: celle a combustibile con membrana in PBI (dopato con acido fosforico)
- DMFC: celle a combustibile alimentate con metanolo in soluzione acquosa invece che con idrogeno, ma simili nella struttura alle PEMFC; la membrana è in Nafion

Le celle a combustibile con membrana polimerica e le celle a metanolo diretto (DMFC) differiscono per la tipologia di combustibile alimentato e per lo spessore degli elettrodi. Un elettrodo più spesso agevola, all'anodo, la lenta

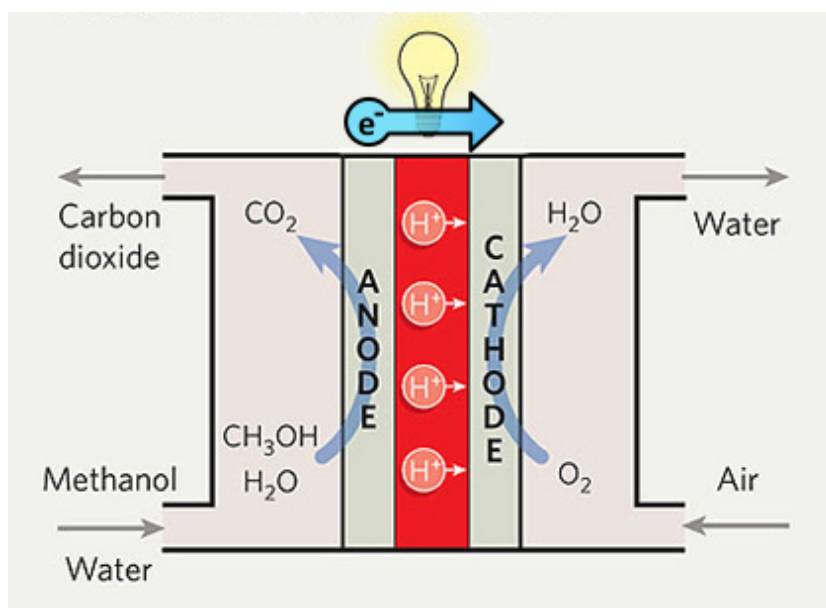


Figura 1.3 – schema concettuale di una DMFC; la freccia azzurra rappresenta il circuito esterno che trasporta gli elettroni dall’anodo al catodo.

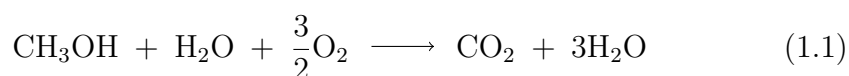
reazione di ossidazione del metanolo, mentre al catodo riduce gli effetti negativi creati dalla presenza dello stesso metanolo. Il catodo delle DMFC è infatti soggetto a fenomeni di *crossover di metanolo* attraverso la membrana, che ne peggiorano notevolmente le prestazioni.

Nelle prossime sezioni ci si concentrerà proprio sulle celle a metanolo diretto.

1.2.2 Principali reazioni elettrochimiche in una DMFC

La reazione di ossidazione del metanolo e quella di riduzione dell’ossigeno evolvono in parallelo e permettono di generare il flusso di elettroni e protoni che circola nella DMFC: in fig. 1.3 è rappresentato lo schema esemplificativo di una cella a metanolo diretto.

Nel complesso la cella a combustibile realizza la reazione indicata nell’eq. (1.1), consumando il metanolo alimentato all’anodo e producendo acqua e anidride carbonica.



Le eq. (1.2) e (1.3) descrivono invece le reazioni elettrochimiche che hanno sede rispettivamente all' anodo (MOR) e al catodo (ORR).



I reagenti sono metanolo in soluzione acquosa all'anodo e aria (o ossigeno) al catodo, alimentati tramite le rispettive canaline. La reazione anodica produce elettroni e protoni, mentre quella catodica li converte nuovamente in specie elettricamente neutre: si ha dunque un flusso di CO_2 verso il canale anodico, di acqua verso quello catodico e una corrente che circola da una semicella all'altra, come indicato in fig. 1.3. Si può notare che nel canale dell'anodo il flusso è bifase, dato che sono presenti sia la soluzione contenente metanolo, non reagita, che la CO_2 sviluppata dalla MOR.

L'ossidazione del metanolo all'anodo è particolarmente lenta rispetto a quella delle PEMFC: la formazione di ioni H^+ avviene a partire dal metanolo invece che dall'idrogeno. La maggior complessità della molecola richiede una *energia di attivazione* maggiore e, di conseguenza, le perdite aumentano. Il refluo al catodo invece contiene principalmente acqua, ossigeno non reagito e l'azoto inerte; si rileva anche CO_2 generata dall'ossidazione del flusso di crossover del metanolo, analizzato poi nella sezione 1.2.3.

Il catalizzatore anodico è Pt-Ru, mentre quello del catodo è il solo Pt; la ORR è analoga a quella delle PEMFC e presenta minori perdite rispetto alla MOR: è dunque necessario un carico minore di catalizzatore.

Le prestazioni di una cella a combustibile sono rappresentate dalla *curva di polarizzazione*, uno strumento importante per analizzare il comportamento e i meccanismi di perdita del dispositivo al variare del suo punto di funzionamento. Descrive come si modifica la tensione della cella al crescere della corrente: verrà analizzata con maggior dettaglio nella sezione 2.1.1.

1.2.3 Crossover di metanolo

La membrana non è un elemento perfettamente selettivo e, a causa di alcuni fenomeni che avvengono al suo interno (elencati in seguito), non è in grado di impedire che parte del metanolo sia trasportato dall'anodo verso il catodo. Il flusso di CH_3OH che si instaura a cavallo della membrana prende il nome di *methanol crossover* ed è un effetto indesiderato, penalizzante per le prestazioni della cella.

Il metanolo nell'elettrodo catodico (in inglese *cathode catalyst layer*, spesso abbreviato con CCL) si ossida come indicato nell'eq. (1.2), cioè una MOR

analoga a quella anodica; questa reazione produce elettroni e protoni che non danno un effetto utile perché generati direttamente al catodo, senza transitare attraverso il circuito esterno. Il flusso di crossover riduce le prestazioni per due motivi: è una perdita di combustibile all'anodo, mentre al catodo bisogna alimentare più ossigeno per ossidare il metanolo (extra-flusso di ossigeno).

I meccanismi che consentono il trasporto del metanolo attraverso la membrana sono tre:

- la diffusione dovuta al *gradiente di concentrazione*
- la permeazione legata al *gradiente di pressione*
- l'effetto di *drag elettro-osmotico*

I primi due producono rispettivamente un flusso diffusivo e uno avvevivo, mentre l'*elettro-osmosi* è un fenomeno di tipo elettrico.

Il moto dei protoni attraverso la membrana avviene ad opera di alcune molecole d'acqua che sono molto affini anche al metanolo: si genera così il flusso di crossover di natura elettrica, trascinato dagli stessi protoni.[5]

I tre fenomeni hanno differente importanza a seconda della condizione operativa della cella; ad alte correnti sarà preponderante l'effetto di *drag elettro-osmotico*, mentre per basse densità di corrente si manifesterà un forte flusso *diffusivo*. Per limitare la diffusione del metanolo si alimentano all'anodo miscele a bassa concentrazione, tipicamente uno o due molar, anche se ciò non è sufficiente ad eliminare il flusso di *crossover*.

Nel cathode catalyst layer le due reazioni, la ORR e la MOR "parassita", si sviluppano contemporaneamente: questo fenomeno è conosciuto come *mixed potential*, dove il "*mixed*" si riferisce alla perdita di potenziale al catodo, che dipende da entrambe le reazioni (e non solo da quella di riduzione dell'ossigeno).[8]

Con perdita di potenziale ci si riferisce alla condizione di funzionamento di una cella reale: il suo potenziale è *inferiore* a quello massimo, teoricamente consentito dall'analisi termodinamica delle reazioni.

Si veda la sezione 2.1.1 a pagina 15.

1.2.4 Trasporto di massa e flooding nel GDL

Trasporto di massa

Il termine *trasporto di massa* (o *mass transport*) è riferito ai fenomeni diffusivi che interessano il trasporto delle specie reagenti verso i siti catalitici, oppure quello dei prodotti di reazione verso il canale (anodico o catodico).

Le prestazioni di una cella a combustibile possono peggiorare notevolmente se il trasporto delle specie reagenti/reagite è il fattore limitante: questa condizione si può verificare quando le reazioni chimiche si sviluppano più rapidamente di quanto i reagenti possano venire trasportati verso il CCL. In tal caso la cella subisce grandi perdite di potenziale causate da GDL e MPL, che ostacolano la diffusione verso il *catalyst layer*.

Grande importanza assumono quindi la diffusività e la porosità di questi due elementi, legate dall'eq. (1.4).

$$\mathcal{D}_{\text{eff}} = \mathcal{D} \cdot \varepsilon^{1,5} \quad (1.4)$$

Dove \mathcal{D}_{eff} è la *diffusività effettiva* della generica specie chimica nel mezzo poroso, calcolata correggendo la diffusività binaria \mathcal{D} (della specie considerata rispetto al gas che riempie i pori) con la porosità ε del mezzo considerato.

A seconda del punto di funzionamento e delle proprietà di GDL e MPL, la cella a combustibile sarà più o meno penalizzata dai fenomeni diffusivi: le prove sperimentali riprodotte dal modello cambiano radicalmente se si modificano i meccanismi di trasporto all'interno della cella.

Flooding

Un altro fenomeno di particolare interesse è il *flooding*. La reazione di riduzione dell'ossigeno (eq. (1.3)) infatti produce acqua che, in determinate condizioni, può condensare provocando l'allagamento del catodo e della canalina.

La gestione dell'acqua in una DMFC è particolarmente complessa: si vuole mantenere la membrana idratata per non aumentarne eccessivamente la resistenza, ma senza incorrere nell'allagamento del catodo.

Il *flooding* è facilmente osservabile ad alte correnti, quando la produzione di acqua da parte della ORR è maggiore, ma in alcuni casi si può presentare anche a basse correnti.[9]

Se i moti diffusivi non sono sufficienti a smaltire sia il flusso d'acqua in arrivo dalla membrana, che quello prodotto all'interno dell'elettrodo, la quantità di vapore nel canale cresce fino a saturare l'elettrodo. A questo punto l'acqua in fase vapore inizia a condensare e si assiste ad un progressivo allagamento del CCL e del GDL: inizialmente il condensato non viene smaltito e la sua pressione aumenta finché, superata una certa pressione limite, l'acqua liquida inizia a permeare verso il canale. Il trasporto permeativo è legato al gradiente di pressione, a differenza del trasporto diffusivo che invece dipende dal gradiente di concentrazione.

Se la cella opera a basse temperature o con un flusso minimo di aria (al catodo) il canale si saturerà rapidamente di vapore e, come già detto, si potrebbe assistere al *flooding* già a basse correnti.

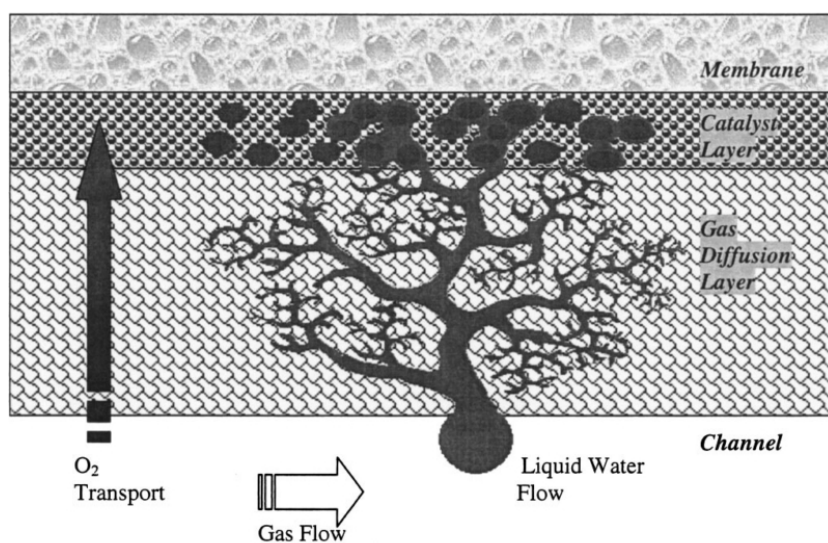


Figura 1.4 – rappresentazione della struttura ramificata che forma il condensato all'interno del GDL.[9]

L'acqua liquida riempie il GDL formando una struttura ramificata,[9] rappresentata in fig. 1.4, fino a raggiungere il canale del catodo. Il condensato forma poi delle gocce sulla superficie del GDL e allaga progressivamente anche la canalina.

È stato dimostrato che l'MPL, in alcune condizioni, riduce significativamente il problema dell'allagamento perché diminuisce il flusso di acqua che transita fra il CCL e il canale, tuttavia peggiora anche il *trasporto delle specie reagenti* verso il catodo.[10]

1.3 Vantaggi e problematiche delle DMFC

In generale tutte le celle a combustibile presentano alcuni vantaggi rispetto ai metodi tradizionali di produzione dell'energia elettrica. Sono un dispositivo che converte l'energia immagazzinata nel combustibile con un processo elettrochimico, non impedito dai vincoli delle tradizionali trasformazioni termomeccaniche.

Le tecnologie tradizionali liberano l'energia del combustibile grazie ad una reazione di combustione: la formazione di una fiamma è un processo fortemente irreversibile e comporta grandi perdite di rendimento.

Tutti i cicli termodinamici che evolvono fra due sorgenti termiche hanno rendimenti inferiori al ciclo ideale di Carnot, la cui formula è indicata nell'

eq. (1.5).

$$\eta = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad (1.5)$$

Per avere alti rendimenti bisogna raggiungere elevate temperature della sorgente calda (T_{\max}), sottoponendo i materiali a grandi sollecitazioni. La resistenza dei materiali è uno dei più grandi ostacoli che limita i rendimenti dei cicli termodinamici tradizionali, attualmente disponibili, al di sotto del 60 % (valore raggiunto dai cicli combinati).

Le celle a combustibile non presentano questo problema e soprattutto non sono limitate dal rendimento di Carnot, dato che la conversione dell'energia avviene sfruttando le reazioni elettrochimiche descritte nella sezione 1.2.2.

Il miglior rendimento attualmente raggiungibile da una DMFC è circa del 40%, inferiore ai rendimenti delle celle a combustibile (a bassa temperatura) alimentate con idrogeno (PEMFC e PAFC).[2]

Un ulteriore vantaggio è che, diversamente dalle le tecnologie tradizionali, il rendimento delle celle a combustibile ai carichi parziali aumenta. Inoltre hanno una grande densità di potenza, sono modulari e facilmente assemblabili in stack.

Lo stack garantisce flessibilità, ma presenta nuove problematiche rispetto alla singola unità, in particolare lo smaltimento del calore. L'insieme di celle a combustibile rende più difficile il raffreddamento e una cattiva gestione del calore in eccesso rischia di surriscaldare e degradare in modo prematuro le componenti.[1]

Una peculiarità delle DMFC è l'alimentazione con metanolo in soluzione acquosa, un combustibile liquido che può essere facilmente immagazzinato in serbatoi di semplice costruzione. Le fuel cell come le PEMFC necessitano invece di bombole in grado di contenere idrogeno in pressione, caratteristica che complica la possibilità di un'eventuale applicazione nel settore automotive. Il metanolo liquido rende le DMFC una sorgente di energia *compatta*, non limitata dai grandi volumi necessari ad immagazzinare un combustibile gassoso: ciò le rende adatte per applicazioni nel campo della trazione e anche a sostituire le batterie agli ioni di litio (quest'ultima applicazione sembra essere la più vicina ad un'efficace realizzazione commerciale).[1]

I principali svantaggi dovuti all'utilizzo del metanolo sono due: il crossover di metanolo e la cinetica anodica.

La reazione anodica (eq. (1.2)) è più lenta di quella che avviene nelle PEMFC ed è sede di irreversibilità che riducono notevolmente il rendimento; inoltre la produzione di CO_2 all'anodo è considerevole e genera bolle che disturbano il campo di moto nel canale anodico.[1] Per ridurre quindi le

perdite dovute alla reazione elettrochimica si usano elettrodi più spessi, con maggiore carico catalitico; uno svantaggio rispetto alle PEMFC.

Un altro fattore che riduce molto le prestazioni è il crossover di metanolo: parte del metanolo liquido raggiunge la membrana e la oltrepassa grazie a meccanismi diffusivi ed elettrosmotici. Una volta raggiunto il catodo il flusso di metanolo si ossida con una reazione parassita, analoga all'eq. (1.2), che riduce drasticamente il rendimento della cella.

L'eq. (1.3) presenta una produzione di acqua maggiore rispetto alla reazione catodica delle PEMFC, rendendo l'elettrodo più sensibile ai fenomeni di allagamento (o flooding).

I fenomeni appena descritti riducono il vantaggio dato da un'alimentazione liquida, penalizzando il rendimento delle celle a metanolo diretto rispetto alle PEMFC alimentate a idrogeno.

1.4 Meccanismi di degrado delle prestazioni in una fuel cell

Le DMFC non sono penalizzate solo dalla presenza dei fenomeni citati nella sezione 1.3: durante l'esercizio le prestazioni della fuel cell peggiorano progressivamente, fino a rendere inutilizzabile la cella.

Parte del degrado può essere recuperato interrompendo il funzionamento della cella e per questo viene detto *reversibile*: l'accumulo dei prodotti di reazione negli elettrodi, il peggioramento progressivo dei fenomeni di trasporto e l'ossidazione parziale della superficie del catalizzatore vengono spesso indicati come cause della *degradazione temporanea*. [11] Le procedure proposte dai produttori per eliminare le perdite causate dalla degradazione reversibile hanno in comune il funzionamento discontinuo della cella; l'interruzione del flusso di ossigeno è cruciale per ottenere un buon risultato.

Questo fenomeno è visibile in fig. 1.5 dove è evidente che la cella a combustibile peggiora nel tempo le sue prestazioni (curva nera) e recupera parte della perdita dopo un interruzione del funzionamento.

Le motivazioni che stanno alla base del recupero di prestazioni non sono ancora del tutto chiare, anche perché il fenomeno è l'esito di una serie di eventi non ancora pienamente compresi. In letteratura vengono proposte diverse interpretazioni e l'argomento è al centro di un'intensa attività di ricerca.

Al contrario il degrado *permanente* delle prestazioni non può essere ripristinato ed è riconducibile a fenomeni irreversibili a cui la cella è soggetta, che

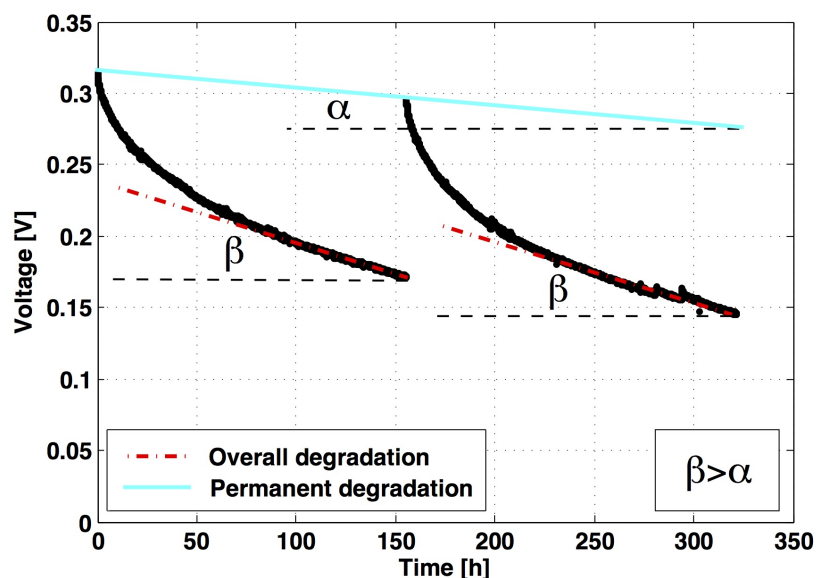


Figura 1.5 – degrado temporaneo e permanente di una DMFC.

ne alterano da un punto di vista chimico-fisico le componenti. In fig. 1.5 è rappresentato dalla retta azzurra, che evidenzia la perdita di potenziale non recuperata dopo l'interruzione. Il catalizzatore subisce delle modifiche nel tempo: le particelle più piccole di platino si dissociano e vanno ad aumentare le dimensioni di quelle più grandi, secondo un meccanismo detto di *Ostwald ripening*.^[12] Questo fenomeno modifica l'elettrodo peggiorando le prestazioni della cella. Inoltre parte del platino può precipitare all'interno della membrana, eliminando il contatto trifase tra carbonio, catalizzatore e ionomero. Lo strato di platino precipitato impedisce la catalisi delle reazioni.

All'anodo è presente, insieme al platino, anche una rilevante quantità di rutenio: l'elemento Ru produce radicali OH che completano l'ossidazione del monossido di carbonio, evitando così l'avvelenamento del platino. Il catalizzatore Pt-Ru non è stabile dal punto di vista termodinamico e tende a decomporsi, provocando il distacco del rutenio dal supporto carbonioso.^[11]

1.5 Obiettivo di questo lavoro

Le prestazioni del catodo di una DMFC hanno un ruolo importante nel determinare le condizioni di funzionamento della cella a combustibile e le perdite a cui il dispositivo è soggetto. Infatti, per quanto riguarda i fenomeni di degrado, il catodo di una DMFC è il componente più penalizzato perché le

sue prestazioni peggiorano notevolmente nel tempo.

Prima che le DMFC raggiungano la maturità necessaria per un'efficace applicazione commerciale, sarà importante comprendere a fondo i meccanismi che influenzano l'evoluzione delle prestazioni nel corso della loro vita utile. Il presente lavoro si propone di costruire e validare un modello affidabile per l'elettrodo catodico, che sia in grado di riprodurre nel migliore dei modi la fisica di questo componente.

La spettroscopia d'impedenza elettrochimica è l'unica tecnica di analisi *in situ* adatta a misurare le perdite della cella, senza interromperne il funzionamento. Per questa ragione è molto utilizzata: fermare completamente una DMFC ne cambia il comportamento (si veda la sezione 1.4) e, ai fini dell'analisi delle prestazioni, è necessario raccogliere i dati sperimentali in condizioni stabili. Interrompere il funzionamento del dispositivo per effettuare le misurazioni potrebbe modificare lo stato della cella a combustibile.

Le EIS consentono inoltre di comprendere quali meccanismi di perdita, o di degrado, intervengono nelle condizioni operative a cui viene effettuata la spettroscopia. Vista l'importanza di questa prova, e la grande quantità di informazioni che se ne può ricavare, si è scelto di introdurla nel modello.

È stata valutata anche l'influenza delle equazioni che descrivono l'ossidazione del metanolo: a tal proposito si è studiato l'impatto sul modello di una descrizione che comprenda gli effetti del *mixed potential* (si veda la sezione 2.4 a pagina 36).

Si è preferita una descrizione rigorosa dal punto di vista fisico, adottando il modello conosciuto come flooded agglomerate model (FAM) che tiene conto della struttura ad agglomerati dell'elettrodo: l'obiettivo del lavoro è quindi creare e valutare le potenzialità di un modello che riproduca al meglio le curve di polarizzazione e le spettroscopie elettrochimiche d'impedenza. Questi aspetti saranno trattati in dettaglio nel capitolo 2.

In letteratura non vengono proposti modelli che simulano contemporaneamente entrambe le prove sperimentali appena citate, in presenza di agglomerati e *mixed potential*. L'approccio utilizzato in questo lavoro non è mai stato tentato: Kulikovsky ha proposto un modello con *mixed potential* per il catodo di una DMFC, ma senza introdurre una descrizione di tipo FAM.[8, 13] Gerteisen et al. hanno sviluppato un modello FAM, che riproduce anche le spettroscopie elettrochimiche d'impedenza, ma solo per PEMFC.[14] Altri autori hanno proposto modelli simili per le PEMFC e per le PAFC (alimentate a idrogeno); per le DMFC la descrizione degli agglomerati è stata usata nel lavoro di Yang e Zhao, che tuttavia non include le spettroscopie elettrochimiche d'impedenza.

I modelli analizzati in questo lavoro potrebbero essere il primo passo verso un modello FAM per l'analisi del degrado di una DMFC.

FLOODED AGGLOMERATE MODEL PER L'ELETTRODO CATODICO

In questo capitolo vengono esposte nel dettaglio le caratteristiche matematiche del modello sviluppato.

Si è scelto di adottare sia un approccio stazionario, che uno tempo-variante, per migliorare le capacità del modello di riprodurre il comportamento di una DMFC: descrivere correttamente due prove sperimentali, polarizzazione e spettroscopia d'impedenza elettrochimica (analizzate nella sezione 2.1), indica una buona comprensione dei fenomeni analizzati.

2.1 Prove diagnostiche sperimentali

Il confronto con i valori ottenuti in laboratorio è un problema centrale nella validazione del modello ed è importante riprodurre gli esiti delle prove eseguite sulla cella a combustibile.

I dati disponibili, utilizzati per verificare l'affidabilità dei risultati, si riferiscono a due tipologie di prove: la *polarizzazione* e la *spettroscopia d'impedenza* (detta anche *electrochemical impedance spectroscopy* o EIS).

2.1.1 Polarizzazione

La curva di polarizzazione descrive come varia la tensione misurata ai capi della cella a combustibile al variare della corrente di cella e rappresenta la curva caratteristica del dispositivo. L'eq. (2.1) permette di ricavare il valore ideale della *tensione a circuito aperto* (OCV dall'inglese open circuit voltage) che rappresenta il massimo potenziale che la cella sarebbe in grado di erogare, se operasse in modo reversibile.

$$V_{OC} = -\frac{\Delta G}{n_e \cdot F} \quad (2.1)$$

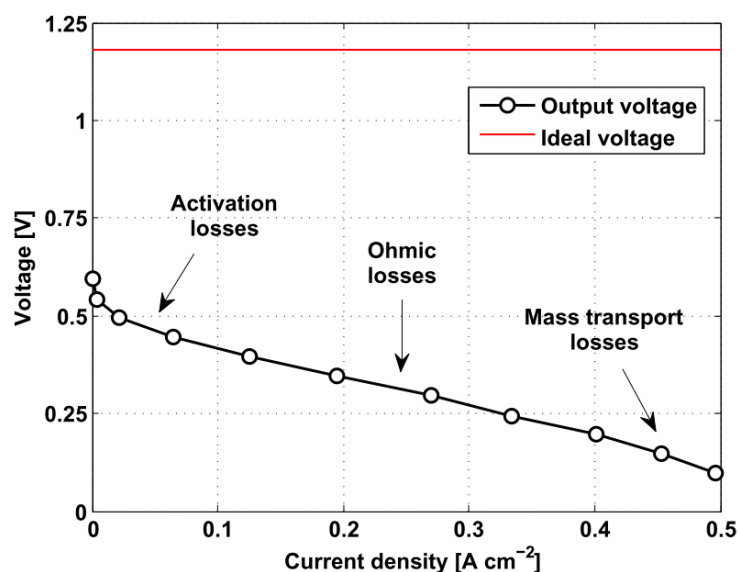


Figura 2.1 – grafico di una curva di polarizzazione, con indicate le tre zone principali; è visibile anche la retta del potenziale reversibile.[15]

Dove ΔG è l'energia libera di Gibbs per la cella alle sue condizioni operative, n_e è il numero di elettroni generati per una mole di combustibile alimentato (pari a 6 per una DMFC) mentre F è la *costante di Faraday*, pari a 96 485,3 C/mol. Utilizzando le tabelle dei potenziali termodinamici, si ricava dall'eq. (2.1) $V_{OC} = 1,23$ V, che è il valore ideale della tensione a circuito aperto, in *condizioni standard*. [1] Il potenziale di OCV si riduce, rispetto al valore ideale termodinamico, a causa delle perdite presenti nel sistema reale: ogni fattore di perdita può essere visto come una diminuzione del potenziale a circuito aperto.

Quando si collega un carico al dispositivo, le reazioni elettrochimiche non sono più all'equilibrio e la corrente indotta nella cella causa a sua volta delle perdite di potenziale che sono visibili sulla curva di polarizzazione. Osservando una curva di polarizzazione, come quella di fig. 2.1, si possono distinguere tre zone con un andamento diverso, in funzione della tipologia di perdita dominante che interviene in quella particolare condizione di funzionamento.

L'*overpotential*, in italiano sovratensione, rappresenta la perdita di potenziale che la semicella (anodo o catodo) introduce nel sistema complessivo (cioè il dispositivo), come indicato nell' eq. (2.2). [1]

$$V_{\text{cell}} = E_0 - \eta_a - \eta_c - \eta_{\text{ohm}} \quad (2.2)$$

E_0 è il potenziale reversibile, pari a 1,21 V e calcolato come $E_0^{\text{catodo}} - E_0^{\text{anodo}}$, mentre η_a e η_c sono gli *overpotential* di anodo e catodo. η_{ohm} è la *perdita ohmica*.

Il contributo di ognuna di queste perdite determina l'andamento della curva di polarizzazione di fig. 2.1.

Perdite di attivazione

Le *perdite di attivazione* influenzano molto il primo tratto della curva, a basse densità di corrente, quando la cinetica delle reazioni elettrochimiche è ancora lenta. L'energia necessaria all'attivazione delle reazioni rappresenta un "ostacolo" che i reagenti devono superare, attingendo al potenziale reversibile della cella.

Nella zona prossima all'asse delle ordinate (basse correnti), in fig. 2.1, le *perdite di attivazione* crescono rapidamente al crescere della densità di corrente, per poi mantenersi all'incirca costanti. Le DMFC hanno una forte perdita all'anodo, che invece nelle PEMFC è trascurabile: ancora una volta la causa è la complessità della reazione di ossidazione del metanolo.

Le perdite di attivazione riducono il potenziale reversibile e, sia all'anodo che al catodo, contribuiscono per il 25 % al totale delle perdite della DMFC.

Perdite ohmiche

Come tutti i dispositivi in cui circola una corrente, anche una cella a combustibile è soggetta a una caduta di tensione di tipo ohmico. Tale perdita si manifesta a correnti intermedie con un andamento lineare della curva di polarizzazione, che in questo tratto segue la legge $V = R \cdot j$. La resistenza dell'elettrolita e degli elettrodi al moto dei protoni, e quella dei collettori e degli elettrodi nei confronti degli elettroni, provocano una caduta di potenziale che peggiora le prestazioni della DMFC.

L'entità della perdita dipende dalla resistenza della membrana, ed è quindi influenzata dalla temperatura operativa della cella e dal grado di idratazione della stessa: il trasporto dei protoni attraverso il polimero è possibile grazie alla presenza di alcune molecole d'acqua che formano ioni di grandi dimensioni. Questi si dissociano a dare nuovamente molecole neutre e permettono così ai protoni di muoversi con un meccanismo a catena.[1]

Una membrana disidratata aumenta fortemente la sua resistenza al flusso di protoni, penalizzando il rendimento della cella.[14]

Perdite di concentrazione

Le perdite di concentrazione intervengono ad alte densità di corrente, quando il *trasporto dei reagenti* verso il CL diventa limitante per il funzionamento della cella. In queste condizioni le reazioni chimiche non sono particolarmente penalizzate dalla cinetica, ma dalla diffusione dei reagenti dal *bulk* del canale verso l'elettrodo.

Inoltre nelle DMFC il trasporto richiede un *sovrapotenziale maggiore* rispetto alle PEMFC, perché il metanolo viene alimentato in soluzione acquosa e ha quindi una diffusività inferiore di tre ordini di grandezza rispetto a quella dell'idrogeno.

Anche la fluidodinamica bifase del canale anodico è fonte di grandi perdite: le bolle di CO₂ disturbano fortemente il campo di moto e impediscono l'accesso del metanolo ai siti attivi del catalizzatore, complicando ulteriormente il trasporto delle specie reagenti.

2.1.2 Spettroscopia d'impedenza elettrochimica

La *spettroscopia d'impedenza elettrochimica*, o *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS), è un importante strumento di analisi *in situ* e consente di stabilire, al variare delle condizioni operative della DMFC, quali meccanismi di perdita siano più influenti.

La prova consiste nel misurare l'impedenza di un sistema elettrochimico a cui viene imposto un segnale di corrente sinusoidale, con un'ampiezza di oscillazione sufficientemente piccola. Se la frequenza del segnale viene fatta variare su un intervallo abbastanza ampio, vengono sollecitati fenomeni con *tempi caratteristici* diversi.

Questa variazione si traduce in una differente risposta del sistema alla corrente oscillante: l'impedenza cambia al variare della frequenza e si ottiene un grafico come quello in fig. 2.2.

Vengono fissate le condizioni di funzionamento in stato stazionario ed è quindi possibile effettuare una EIS per ogni punto della curva di polarizzazione.

$$Z = \left. \frac{\tilde{V}}{\tilde{j}} \right|_{x=0} \quad (2.3)$$

L'eq. (2.3) è la formula usata per calcolare l'impedenza (Z) al catodo: \tilde{V} è l'oscillazione della tensione, mentre \tilde{j} è l'oscillazione del segnale di corrente. L'impedenza viene valutata in $x = 0$, cioè all'interfaccia fra membrana e cathode catalyst layer.

La spettroscopia d'impedenza è una prova molto versatile, usata per analizzare le prestazioni delle celle a combustibile. La curva risultante è data

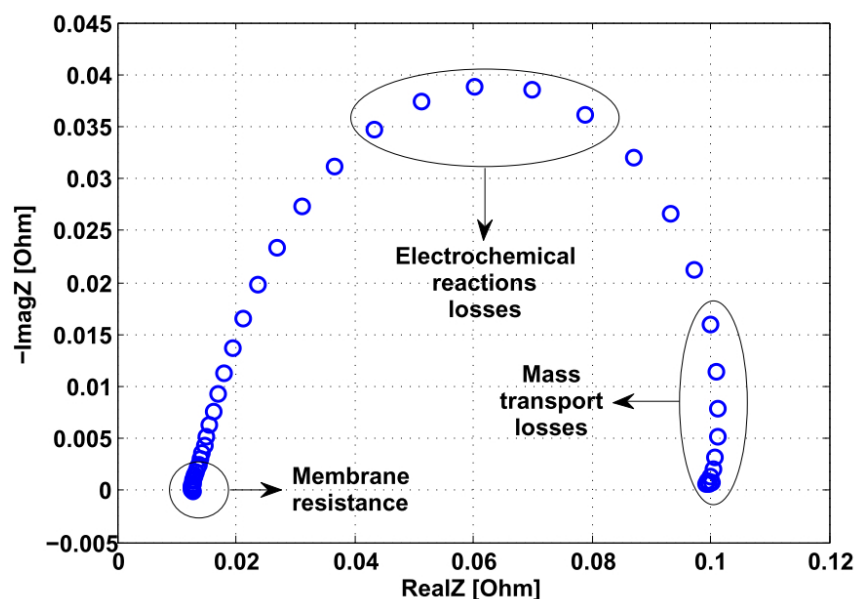


Figura 2.2 – EIS overall in cui sono stati evidenziati i principali fenomeni fisici osservabili.[15]

dal contributo di ogni componente (anodo, catodo e membrana), anche se, a volte, questo contributo è difficilmente distinguibile (come per esempio in fig. 2.2). Le EIS permettono di verificare se, in certe condizioni operative, fenomeni come flooding o crossover siano particolarmente penalizzanti. Si possono anche confrontare fra loro diverse configurazioni della cella e valutare quale sia la migliore: nel capitolo 4, per esempio, si confrontano le spettroscopie prodotte dal modello per indagare l'effetto del GDL sulle prestazioni. Confrontando le EIS di una DMFC a cui è stato rimosso il GDL con quelle di una a cui non è stato tolto, si può comprendere l'entità delle perdite date dallo strato diffusivo.

La spettroscopia d'impedenza di una DMFC può essere fatta sia sulla cella a combustibile completa, e in tal caso è detta *overall*, oppure solo sull'anodo. Le EIS *overall* delle PEMFC misurano direttamente l'impedenza del catodo, perché l'anodo, a cui viene alimentato idrogeno, si comporta da elettrodo di riferimento.[16] Nelle DMFC invece all'anodo si alimenta metanolo in soluzione acquosa e non è quindi possibile misurare direttamente la EIS catodica. Per isolare il comportamento dell'anodo, senza disturbarne il funzionamento, si alimenta idrogeno al catodo: si valutano così le prestazioni della sola semicella anodica, dato che il catodo è utilizzato come elettrodo di riferimento. Infine

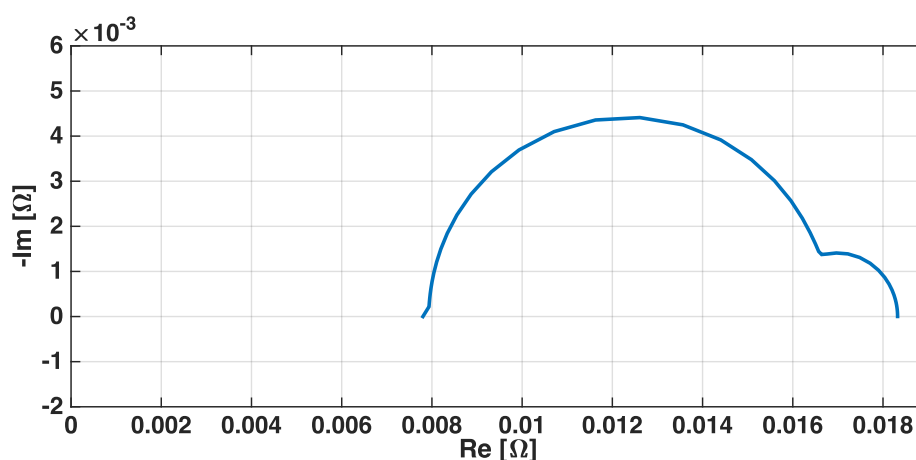


Figura 2.3 – esempio di EIS catodica, simulata da uno dei modelli proposti.

le EIS *catodiche* sono ricavate sottraendo le EIS *anodiche* dalle *overall*. [17] In questo modo si ottengono le spettroscopie che descrivono ogni elemento della DMFC.

La spettroscopia in fig. 2.2 presenta le principali caratteristiche di una EIS overall. Considerato che la frequenza decresce spostandosi da sinistra verso destra nel grafico, si possono evidenziare tre andamenti tipici di fenomeni con *tempi caratteristici* diversi. È appena visibile un tratto rettilineo ad alta frequenza dovuto alla conduttività ionica degli elettrodi; il punto di intersezione con l'asse reale ad alte frequenze è invece la resistenza della membrana. A frequenze medio alte è presente la zona del semicerchio che rappresenta l'impedenza delle reazioni chimiche, mentre a basse frequenze è segnalata la parte della curva interessata dai fenomeni di mass transport. [16]

In fig. 2.3 è invece presentata una EIS catodica: sono evidenti un primo semicerchio, dovuto alle perdite elettrochimiche delle reazioni che hanno luogo al catodo, e un secondo semicerchio più piccolo, legato alle perdite date dal trasporto di massa. Ad alte frequenze è appena visibile un tratto rettilineo, tanto più esteso quanto più è elevata la resistenza dell'elettrodo catodico. Anche in questo caso l'intersezione con l'asse reale, ad alta frequenza, è la resistenza della membrana.

Una DMFC è un sistema elettrochimico articolato e l'interpretazione delle EIS non è semplice. Riprodurre analiticamente prove così complesse, che descrivono un'ampia gamma di fenomeni, è altrettanto difficile. Una soluzione semplice è quella di utilizzare una descrizione a "circuito equivalente". Si associa ad ogni elemento della cella a combustibile una combinazione di

resistenze, induttanze e capacità, al fine di riprodurre gli spettri ottenuti sperimentalmente: il metodo è efficace ma fornisce dei risultati prevalentemente qualitativi; è infatti possibile riprodurre gli stessi spettri con circuiti differenti.

Esiste un'alternativa ai "circuiti equivalenti", nota come *approccio fenomenologico*. Si descrive la prova con un sistema di equazioni che faccia uso di proprietà fisiche. In questo modo è possibile comprendere le relazioni esistenti fra i parametri del modello (diffusività, dimensioni geometriche, ecc.) e le caratteristiche principali delle spettroscopie d'impedenza. L'ampiezza dei semicerchi, la loro forma, ecc. vengono modificati dai parametri utilizzati: sbagliare di molto il valore di una proprietà del modello si traduce nell'incapacità di riprodurre correttamente le EIS sperimentali. La descrizione analitica della spettroscopia d'impedenza elettrochimica non è solo uno strumento per analizzare le prestazioni di una DMFC, ma fornisce anche indizi sul valore delle proprietà fisiche usate nel modello (vantaggio che i "circuiti equivalenti" non garantiscono).

Il modello EIS descritto nella sezione 2.2.2, è di tipo *fenomenologico*.

2.2 Modello del cathode catalyst layer di una DMFC

In questa sezione verrà descritta l'evoluzione del modello oggetto del presente lavoro.

Inizialmente si è effettuata un'analisi dei modelli di DMFC, esistenti in letteratura, per valutare lo stato dell'arte. Un buon punto di partenza è stato fornito dal lavoro di Yang e Zhao[4], già dotato di una descrizione del cathode catalyst layer di tipo FAM: le equazioni proposte per descrivere il catodo in [4] sono state quindi adattate e inserite nel modello preesistente del gruppo *MRT fuel cell* del Politecnico di Milano.[3, 18]

Il modello presentato in [3, 18] utilizza un approccio che analizza l'andamento delle grandezze studiate in due domini distinti: l'evoluzione delle variabili lungo la canalina, considerata 1D, fornisce le condizioni al contorno per il sistema di equazioni che descrive il problema nella MEA, anch'essa considerata 1D. Per tale ragione ci si riferisce a questa tipologia di modelli con il nome di 1D+1D.[1]

In fig. 2.4 è visibile il sistema di riferimento usato nella rappresentazione 1D+1D del CCL.

La descrizione del CCL, ripresa da Yang e Zhao, è *monodimensionale* nei confronti della ORR e *zero-dimensionale* per la MOR; quindi la reazione di

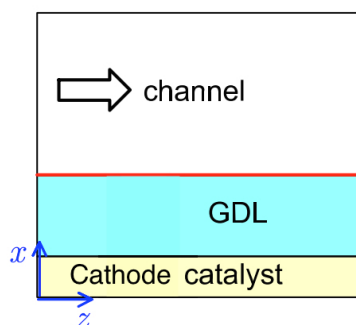


Figura 2.4 – il sistema di riferimento è orientato come indicato dalle frecce blu: z è la coordinata per il problema nel canale, mentre x è la coordinata per le equazioni che descrivono il cathode catalyst layer.[1]

riduzione dell'ossigeno si sviluppa per tutto lo spessore del catodo, mentre la MOR è "confinata" all'interno di uno *strato infinitesimo* interposto fra la membrana e l'elettrodo. Gli autori non hanno però introdotto nessuna equazione che descrivesse la spettroscopia d'impedenza.

Come già detto le EIS rivestono un ruolo chiave nell'analisi delle prestazioni della cella perché permettono di ricavare molte informazioni sulle celle a metanolo diretto. Inoltre erano già disponibili da lavori precedenti svariate misurazioni effettuate su DMFC in diverse condizioni operative. Si è quindi deciso di inserire nel nuovo modello il codice necessario per simulare tale prova.

L'approccio usato nella scrittura del sistema di equazioni che implementa la EIS è descritto in [19] per una cella a combustibile di tipo PEMFC, ma può essere adattato alle DMFC.[13] Si veda in merito la sezione 2.2.2.

Per studiare più a fondo l'effetto del crossover di metanolo si è poi aggiunta una descrizione più complessa in grado di simulare il fenomeno del *mixed potential* come proposto da Kulikovsky.[8, 13]

Infine si è valutata la possibilità di aggiungere una relazione che collegasse gli agglomerati e la presenza di acqua nell'elettrodo catodico al peggioramento delle prestazioni, osservabile in caso di flooding.

2.2.1 Modello per lo stato stazionario con flooded agglomerate model

In molti modelli di calcolo per le fuel cell si è soliti considerare l'elettrodo come omogeneo: ¹ secondo questo approccio si ipotizza che il catodo sia un

¹chiamato in inglese *macrohomogeneous approach*

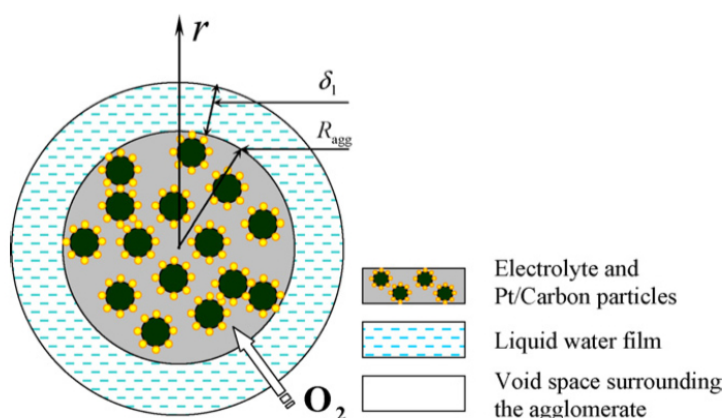


Figura 2.5 – rappresentazione di un agglomerato; sono visibili l'elettrolita, le particelle Pt-C e il film di acqua che circonda l'agglomerato.[4]

componente omogeneo, anche se nella realtà sia il carbonio che il polimero al suo interno hanno una struttura porosa, come dimostrano le fig. 2.6 e 2.7.

L'ipotesi di omogeneità non ha una giustificazione rigorosa, ma è una semplificazione accettabile che permette comunque di rappresentare bene i risultati sperimentali, riducendo i tempi di calcolo.[1]

Nei modelli macro-omogenei la velocità della reazione ORR viene descritta dall'eq. (2.4), nota anche come legge di Tafel.

$$R_{\text{ORR}} = j_{\text{ox}} \cdot \left(\frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{ox}}^{\text{ref}}} \right) \cdot e^{\frac{\eta_{\text{ox}}}{b_{\text{ox}}}} \quad (2.4)$$

Le variabili sono le stesse usate nell'eq. (2.5) e sono descritte più avanti.

In letteratura è citato anche il *flooded agglomerate model* (FAM), in cui è previsto che l'elettrodo sia costituito da agglomerati di platino, carbonio ed elettrolita.[4, 14, 20, 21] Questo modello ha dato buoni risultati, in particolare per le celle a combustibile a membrana polimerica (PEMFC); il suo utilizzo per modelli dell'elettrodo catodico nelle DMFC è ancora ridotto e infatti in letteratura si trovano pochi esempi.[4]

Gli agglomerati sono strutture sferiche che contengono i siti catalitici (si veda fig. 2.5); gli spazi presenti fra gli agglomerati costituiscono i pori dell'elettrodo (detti anche *pori primari*), mentre le cavità degli agglomerati, riempite di elettrolita, sono i pori dell'agglomerato (o *pori secondari*).

L'utilizzo di un fattore correttivo (indicato nelle equazioni con ξ_2) e di alcune proprietà, permettono di ricondurre la velocità di reazione della ORR di un modello con catodo omogeneo, a quella effettiva di un catodo con

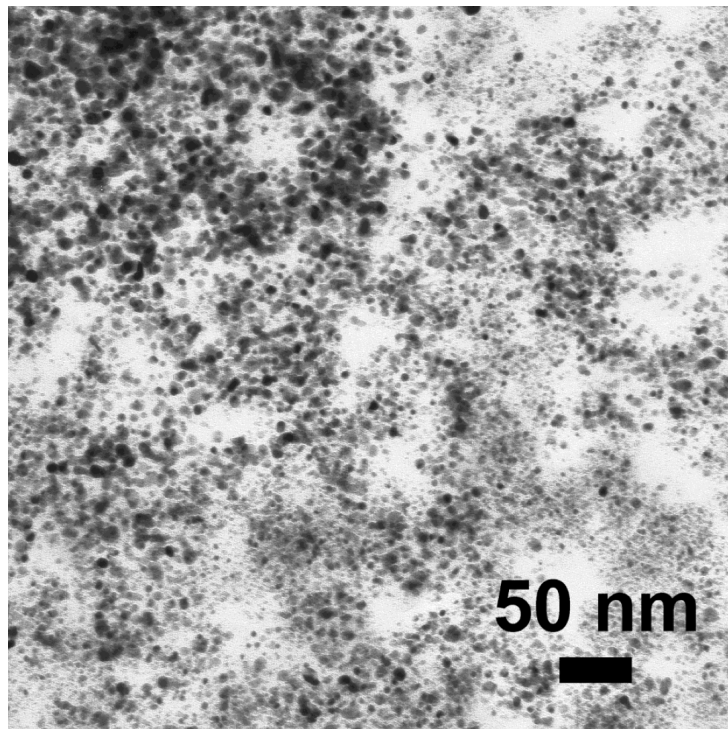


Figura 2.6 – in colore scuro sono visibili le zone in cui si accumulano platino e carbonio; l'elettrodo non è quindi omogeneo.

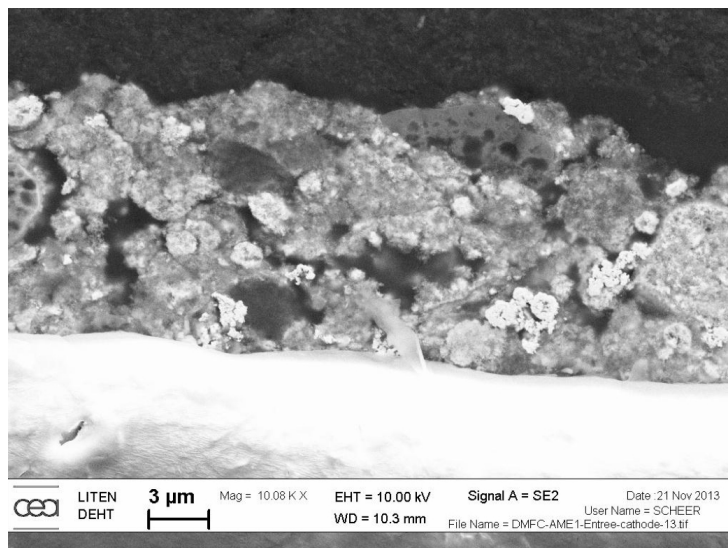


Figura 2.7 – il CCL è lo strato centrale in grigio; è visibile la porosità.

agglomerati.

Nell'eq. (2.5) è indicata la legge di Tafel in cui sono stati introdotti gli elementi necessari per riprodurre la presenza degli agglomerati, caratteristica peculiare del sistema di equazioni FAM che descrive lo stato stazionario.

$$R_{\text{ORR}} = j_{\text{ox}} \cdot \varepsilon_{\text{Pt-C}} \cdot \left(\frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{ox}}^{\text{ref}} \cdot k_H} \right) \cdot e^{\frac{\eta_{\text{ox}}}{b_{\text{ox}}}} \cdot \xi_2 \quad (2.5)$$

j_{ox} e $C_{\text{ox}}^{\text{ref}}$ sono rispettivamente corrente volumetrica e concentrazione di riferimento dell'ossigeno per la ORR, mentre η_{ox} e C_{ox} sono overpotential e concentrazione dell'ossigeno lungo il catodo. $\varepsilon_{\text{Pt-C}}$, k_H e ξ_2 sono i fattori correttivi tipici di un modello FAM e saranno ora analizzati nel dettaglio.

Per passare da un catodo omogeneo ad uno contenente agglomerati bisogna tenere conto della differente distribuzione del catalizzatore nel CCL: la grandezza $\varepsilon_{\text{Pt-C}}$ è la *frazione volumetrica* di platino e carbonio nel cathode catalyst layer; il volume di elettrodo con funzionalità catalitiche è quindi ridotto dalla presenza degli agglomerati ($\varepsilon_{\text{Pt-C}}$ è infatti compreso fra 0 e 1). k_H invece è la *costante di Henry*, usata per descrivere il trasporto dell'ossigeno nell'agglomerato. Il rapporto fra C_{ox} e k_H rappresenta la concentrazione di ossigeno all'interno dei pori secondari, cioè è la concentrazione effettiva dei reagenti in prossimità del sito catalitico.

ξ_2 è l'*effectiveness factor*² ed è una funzione dell'overpotential catodico η_{ox} .

$$\xi_2 = \frac{3}{Th^2} \cdot [Th \cdot \coth(Th) - 1] \quad (2.6)$$

$$Th = R_{\text{agg}} \cdot \sqrt{\frac{j_{\text{ox}} \cdot \varepsilon_{\text{Pt-C, agg}}}{4 \cdot F \cdot \mathcal{D}_{\text{O}_2, \text{agg}}^{\text{eff}} \cdot C_{\text{ox}}^{\text{ref}}} \cdot e^{\frac{\eta_{\text{ox}}}{b_{\text{ox}}}}} \quad (2.7)$$

L'eq. (2.6) è la formula che definisce ξ_2 , mentre l'eq. (2.7) è conosciuta con il nome di *modulo di Thiele* ed esplicita la dipendenza di ξ_2 dall'overpotential catodico. $\mathcal{D}_{\text{O}_2, \text{agg}}^{\text{eff}}$ è calcolata come indicato nell'eq. (1.4) partendo dalla diffusività binaria dell'ossigeno nel Nafion, mentre $\varepsilon_{\text{Pt-C, agg}}$ è la *frazione volumetrica* di platino e carbonio nell'agglomerato, ricavata come in [4].

Il modulo di Thiele è un *numero adimensionale* che rappresenta il rapporto fra la velocità della reazione superficiale e la velocità di diffusione nell'agglomerato. Più il numero di Thiele è piccolo, maggiore sarà l'effectiveness factor calcolato con l'eq. (2.6): in tal caso la diffusione dell'ossigeno nell'agglomerato non è il fenomeno limitante e quindi l'elettrodo è ben approssimato dall'approccio omogeneo. La fig. 2.8 è la rappresentazione grafica di quanto appena affermato.

²il pedice 2 è utilizzato per coerenza con la reference [4]

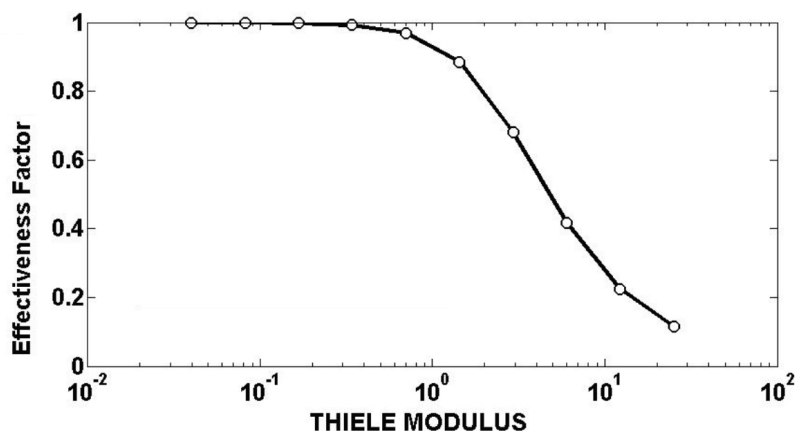


Figura 2.8 – andamento dell'effectiveness factor al variare del modulo di Thiele.

Equazioni e condizioni al contorno per lo stato stazionario

Il sistema utilizzato per risolvere il modello in condizioni stazionarie include le eq. da (2.8a) a (2.8d).

$$\begin{cases} \frac{\partial j}{\partial x} = -R_{\text{ORR}} & (2.8a) \\ \frac{\partial \eta_{\text{ox}}}{\partial x} = -\frac{j}{\sigma_t} & (2.8b) \\ \frac{\partial N_{\text{ox}}}{\partial x} = -\frac{R_{\text{ORR}}}{4 \cdot F} & (2.8c) \\ \frac{\partial C_{\text{ox}}}{\partial x} = -\frac{N_{\text{ox}}}{\mathcal{D}_{\text{ox}}} & (2.8d) \end{cases}$$

x è la coordinata di riferimento ed è orientata come in fig. 2.4 (a pagina 22): vale zero all'interfaccia membrana / CCL ed è pari a l (spessore del CCL) all'interfaccia CCL / GDL.

Le variabili risolte dal modello sono la densità di corrente j , l'overpotential catodico della ORR (η_{ox}), il flusso di ossigeno N_{ox} e la concentrazione di O_2 (C_{ox}). R_{ORR} è definita come nell'eq. (2.5) mentre σ_t e \mathcal{D}_{ox} sono rispettivamente la conducibilità elettrica dell'elettrodo e la diffusività dell'ossigeno.

Nell'elenco seguente viene descritto il ruolo di ogni equazione del sist. (2.8):

- eq. (2.8a): la densità di corrente diminuisce con x tanto più velocemente, quanto più è rapida la reazione di riduzione dell'ossigeno

- eq. (2.8b): la relazione fra la derivata del sovrapotenziale e la densità di corrente è una legge di tipo ohmico.
- eq. (2.8c): il flusso di ossigeno nell'elettrodo varia lungo x e decresce rapidamente se la ORR ha una velocità elevata; il fattore $4 \cdot F$ converte R_{ORR} da A/cm² a mol/s
- eq. (2.8d): è una legge di Fick e mette in relazione la derivata di C_{ox} e il flusso di ossigeno

Le condizioni al contorno sono invece indicate nel sist. (2.9):

$$\left\{ \begin{array}{l} j(0) = j_{\text{protoni}} + j_{\text{cx}} \\ j(l) = 0 \\ N_{\text{ox}}(0) = 0 \\ C_{\text{ox}}(l) = C_{\text{ox}, l} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (2.9a) \\ (2.9b) \\ (2.9c) \\ (2.9d) \end{array}$$

Dove l è lo spessore del catodo, j_{protoni} è la densità della *corrente di protoni* che attraversa la membrana, j_{cx} è la densità della corrente generata dall'*ossidazione del metanolo* al catodo e $C_{\text{ox}, 1}$ è la concentrazione di ossigeno all'interfaccia CCL / GDL (ottenuta dal modello indicato in [3]). Quest'ultima rappresenta la condizione al contorno data dall'eq. (2.9d).

L'eq. (2.9a) è la traduzione analitica di quanto affermato in precedenza: all'interfaccia fra membrana e CCL il metanolo si ossida completamente all'interno di uno strato di spessore infinitesimo. La condizione al contorno per la densità di corrente è dunque il flusso di protoni in arrivo dall'anodo, a cui si sommano quelli prodotti dalla reazione MOR dovuta al crossover.

L'eq. (2.9b) impone che la corrente sia nulla all'interfaccia fra elettrodo e GDL, mentre la condizione (2.9c) annulla il flusso di ossigeno a contatto con la membrana.

I sistemi (2.8) e (2.9) sono stati risolti in Matlab®, si veda il capitolo 4 per maggiori dettagli.

2.2.2 Simulazione degli spettri d'impedenza

In letteratura non si trovano modelli FAM di una cella a metanolo diretto che descrivano anche la spettroscopia d'impedenza elettrochimica del catodo: questo lavoro è quindi un primo tentativo di introdurre nello stesso modello di una DMFC, sia un flooded agglomerate model, che la simulazione delle EIS.

In accordo con quanto indicato nelle reference [22, 23] le equazioni risolte dal modello sono ricavate dal sist. (2.8) (stato stazionario) e sono indicate nel sist. (2.10).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \tilde{j}}{\partial x} = -R_{\text{ORR}} \cdot \left(\frac{\tilde{C}_{\text{ox}}}{C_{\text{ox}}^0} + \frac{\tilde{\eta}_{\text{ox}}}{b_{\text{ox}}} + \frac{\tilde{\eta}_{\text{ox}}}{b_{\text{ox}}} \cdot \frac{\tilde{\xi}_2}{\xi_2^0} \right) - C_{DL} \cdot i \cdot \omega \cdot \tilde{\eta}_{\text{ox}} \end{array} \right. \quad (2.10a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \tilde{\eta}_{\text{ox}}}{\partial x} = -\frac{\tilde{j}}{\sigma_t} \end{array} \right. \quad (2.10b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \tilde{N}_{\text{ox}}}{\partial x} = -\frac{R_{\text{ORR}}}{4 \cdot F} \cdot \left(\frac{\tilde{C}_{\text{ox}}}{C_{\text{ox}}^0} + \frac{\tilde{\eta}_{\text{ox}}}{b_{\text{ox}}} + \frac{\tilde{\eta}_{\text{ox}}}{b_{\text{ox}}} \cdot \frac{\tilde{\xi}_2}{\xi_2^0} \right) - \varepsilon \cdot i \cdot \omega \cdot \tilde{C}_{\text{ox}} \end{array} \right. \quad (2.10c)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \tilde{C}_{\text{ox}}}{\partial x} = -\frac{\tilde{N}_{\text{ox}}}{\mathcal{D}_{\text{ox}}} \end{array} \right. \quad (2.10d)$$

Le grandezze del sist. (2.10) sono ottenute sostituendo ad ogni variabile del sist. (2.8) la sovrapposizione del segnale *stazionario* e di quello *tempo-variante*.

$$v' = v + \tilde{v} \cdot e^{i\omega t} \quad (2.11)$$

Nell'eq. (2.11) v' è la generica variabile del modello stazionario, a cui viene sostituito il valore medio ricavato dal modello stazionario stesso (v) e il termine oscillante $\tilde{v} \cdot e^{i\omega t}$. Il sistema stazionario così modificato, viene *linearizzato* e si ottiene il sist. (2.10) per la simulazione delle EIS.[23]

\tilde{j} , \tilde{C}_{ox} , $\tilde{\eta}_{\text{ox}}$ e \tilde{N}_{ox} rappresentano i termini oscillanti delle variabili definite nella sezione 2.2.1; C_{DL} è invece la capacità del *double layer*, dove con *double layer* si intende l'interfaccia fra membrana e elettodo. ε è la porosità dell'elettrodo catodico, mentre $\tilde{\xi}_2$ risulta dalla linearizzazione del sistema stazionario ed è definito come indicato nell'eq. (2.12).

$$\tilde{\xi}_2 = \frac{\partial Th}{\partial \eta_{\text{ox}}} \cdot \frac{\partial \xi_2}{\partial Th} = \frac{3}{Th^2} + \frac{3}{2} \cdot \left[1 - \coth^2(Th) - \frac{3}{2 \cdot Th} \cdot \coth(Th) \right] \quad (2.12)$$

Per meglio distinguere l'effectiveness factor calcolato nel modello stazionario dall' $\tilde{\xi}_2$ del sistema EIS, si modifica la scrittura di ξ_2 in ξ_2^0 : le due diciture coincidono e vengono dunque calcolate usando la stessa equazione, cioè l'eq. (2.6). C_{ox}^0 è invece la concentrazione di ossigeno ricavata dal modello stazionario, anche in questo caso l'aggiunta dell'apice 0 distingue il valore stazionario da quello oscillante. Infine i è l'unità immaginaria.

La condizione al contorno per la corrente all'interfaccia con il GDL, e per il flusso di ossigeno lato membrana, è un'oscillazione nulla (condizioni (2.13a) e (2.13c)).

L'eq. (2.13b) è il segnale in tensione imposto per eseguire la spettroscopia d'impedenza. Perché valgano le ipotesi delle reference [22, 23] $\tilde{\eta}_{\text{ox}, l}$ deve assumere un valore sufficientemente piccolo.

La condizione (2.13d) è invece data dalla *channel impedance*: si ricava analiticamente, per ogni punto della canalina, il valore dell'oscillazione $\tilde{C}_{\text{ox}, l}$ all'interfaccia fra CCL e GDL.

Il calcolo è effettuato suddividendo il canale in volumi sufficientemente piccoli e utilizzando l'oscillazione della concentrazione di O_2 del volumetto precedente per ricavare quella del tratto considerato. Il primo volumetto all'inizio della canalina (inlet) è risolto ipotizzando che qui l'oscillazione della concentrazione di ossigeno sia nulla.

Segue il sist. (2.13) per le boundary conditions, ottenuto linearizzando le condizioni al contorno del sistema stazionario, dopo aver effettuato la sostituzione indicata nell'eq. (2.11).

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{j}(l) = 0 \\ \tilde{\eta}_{\text{ox}}(l) = \tilde{\eta}_{\text{ox}, l} \\ \tilde{N}_{\text{ox}}(0) = 0 \\ \tilde{C}_{\text{ox}}(l) = \tilde{C}_{\text{ox}, l} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (2.13a) \\ (2.13b) \\ (2.13c) \\ (2.13d) \end{array}$$

2.3 Sviluppo di crossover e flooding

In questa sezione viene proposto un miglioramento nella descrizione del crossover, la cui efficacia sarà discussa nel capitolo 3, e si forniscono alcune formule per integrare flooding e FAM (non utilizzate in questo elaborato).

2.3.1 Descrizione "mixed potential" per il crossover

Il crossover descritto come fenomeno zero-dimensionale è una semplificazione di ciò che accade nella realtà. È lecito supporre che il metanolo non si ossidi all'interfaccia fra membrana e CL ma all'interno di uno strato ben definito dell'elettrodo. Passare ad un modello più dettagliato potrebbe portare alla luce comportamenti non ben descritti dall'approssimazione 0D del crossover. A tal proposito si è deciso di implementare una descrizione di tipo *mixed potential*, come indicato nelle reference [8, 13].

Nel modello proposto da Kulikovskiy la reazione di ossidazione del metanolo e quella di riduzione dell'ossigeno si sviluppano in parallelo: nella regione dell'elettrodo più prossima alla membrana, la MOR è più rapida della ORR. Questa zona del catodo prende il nome di *anodo virtuale* perché qui il catalizzatore converte il flusso di metanolo in arrivo in protoni ed elettroni,

esattamente come avviene all'anodo. Le cariche generate dall'*anodo virtuale* saranno poi convertite in acqua nella regione dominata dalla ORR.

L'equazione che descrive la reaction rate della MOR è indicata nell'eq. (2.14) ed è una Tafel senza correzione FAM. Quindi, secondo questa descrizione, la reazione di ossidazione del metanolo non avviene all'interno degli agglomerati, ma nell'intero volume dell'elettrodo: si è preferito un approccio più semplice dal punto di vista computazionale ad uno più completo sotto l'aspetto fisico. In pratica è come se la MOR avvenisse direttamente sulla superficie dell'agglomerato, senza che i reagenti diffondano al suo interno. Al catodo la presenza di alti potenziali e di ossigeno favoriscono l'ossidazione rispetto alla riduzione: in queste condizioni l'approssimazione proposta non dovrebbe risultare eccessiva.

$$R_{\text{MOR}} = j_{\text{met}} \cdot \left(\frac{C_{\text{met}}}{C_{\text{met}}^{\text{ref}}} \right) \cdot e^{\frac{\eta_{\text{met}}}{b_{\text{met}}}} \quad (2.14)$$

Le variabili dell'eq. (2.14) sono analoghe a quelle descritte per l'eq. (2.5) (R_{ORR}), ma fanno riferimento al metanolo, anziché all'ossigeno.

Le equazioni utilizzate nelle simulazioni sono quindi differenti e prevedono la presenza del metanolo all'interno del CCL.

Il sist. (2.15) contiene le equazioni per il catodo in stato stazionario, con *mixed potential*.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial j}{\partial x} = -R_{\text{ORR}} + R_{\text{MOR}} \end{array} \right. \quad (2.15a)$$

$$\frac{\partial \eta_{\text{ox}}}{\partial x} = -\frac{j}{\sigma_t} \quad (2.15b)$$

$$\frac{\partial N_{\text{ox}}}{\partial x} = -\frac{R_{\text{ORR}}}{4 \cdot F} \quad (2.15c)$$

$$\frac{\partial C_{\text{ox}}}{\partial x} = -\frac{N_{\text{ox}}}{\mathcal{D}_{\text{ox}}} \quad (2.15d)$$

$$\frac{\partial N_{\text{met}}}{\partial x} = -\frac{R_{\text{MOR}}}{6 \cdot F} \quad (2.15e)$$

$$\frac{\partial C_{\text{met}}}{\partial x} = -\frac{N_{\text{met}}}{\mathcal{D}_{\text{met}}} \quad (2.15f)$$

Le eq. da (2.15b) a (2.15d) rimangono invariate rispetto al sist. (2.8). All'eq. (2.15a) è stato aggiunto il termine R_{MOR} che descrive la maggior produzione di protoni ed elettroni all'interno dell'anodo virtuale: la reazione di riduzione dell'ossigeno consuma gli elettroni presenti nel catalyst layer ($-R_{\text{ORR}}$), mentre la reazione di ossidazione del metanolo li produce ($+R_{\text{MOR}}$). Le eq. (2.15e) e (2.15f) sono equivalenti alle eq. (2.15c) e (2.15d), ma descrivono l'evoluzione della concentrazione e del flusso di metanolo. Il fattore $6 \cdot F$ nell'eq. (2.15e) converte R_{MOR} da A/cm^2 a mol/s .

Così come è scritto il sist. (2.15) ha 6 equazioni e 7 variabili perché in R_{MOR} è inclusa la variabile η_{met} ; per ridurne il numero si effettua la sostituzione indicata nell'eq. (2.16).[8, 13]

$$\eta_{\text{met}} = V_{\text{ox}}^{\text{eq}} - V_{\text{met}}^{\text{eq}} - \eta_{\text{ox}} \quad (2.16)$$

Dove $V_{\text{ox}}^{\text{eq}}$ e $V_{\text{met}}^{\text{eq}}$ sono i potenziali all'equilibrio delle reazioni ORR e MOR.

Nel sist. (2.17) si possono leggere le nuove condizioni al contorno per lo stato stazionario.

$$\left\{ \begin{array}{l} j(0) = j_{\text{protoni}} \\ j(l) = 0 \\ N_{\text{ox}}(0) = 0 \\ C_{\text{ox}}(l) = C_{\text{ox}, l} \\ N_{\text{met}}(0) = N_{\text{cross}} \\ C_{\text{met}}(l) = 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (2.17a) \\ (2.17b) \\ (2.17c) \\ (2.17d) \\ (2.17e) \\ (2.17f) \end{array}$$

La modifica principale è l'eliminazione del termine j_{cx} dall'eq. (2.9a): la MOR non si sviluppa più all'interfaccia fra membrana e catalyst layer, si ottiene dunque l'eq. (2.17a). Le eq. (2.17e) e (2.17f) impongono rispettivamente che il flusso di metanolo, una volta ossidato, sia quello necessario a produrre la corrente di crossover e che la concentrazione di metanolo sia nulla all'interfaccia CCL / GDL.

Si passa ora a descrivere le modifiche apportate al sistema che riproduce le spettroscopie d'impedenza elettrochimiche per adattarlo alla descrizione con *mixed potential*.

Per ricavare la condizione al contorno sul flusso di metanolo nel sistema della EIS, è importante conoscere la formula che descrive N_{cross} , indicata nell'eq. (2.18).

$$N_{\text{cross}} = \frac{\mathcal{D}_{\text{met}}}{l_{\text{m}}} \cdot C_{\text{met liq}}^{\text{a}} + n_{\text{dx}} \cdot \frac{C_{\text{met liq}}^{\text{a}}}{C_{\text{tot H}_2\text{O}}} \cdot \frac{j}{F} \quad (2.18)$$

I fenomeni che influenzano il crossover sono indicati nella sezione 1.2.3 a pagina 6 e sono considerati negli addendi della formula: il primo termine descrive il trasporto diffusivo, il secondo riproduce gli effetti del drag elettro-osmotico.[3] Per semplicità si è supposto che la concentrazione di metanolo in soluzione al catodo sia trascurabile, in questo modo il gradiente di concentrazione a cavallo della membrana può essere rappresentato come $\frac{C_{\text{met liq}}^{\text{a}}}{\Delta x}$, una semplificazione del rapporto incrementale $\frac{\Delta C}{\Delta x}$.

l_{m} è la lunghezza della membrana, $C_{\text{met liq}}^{\text{a}}$ è la concentrazione di metanolo liquido all'anodo e n_{dx} è il coefficiente rappresentativo del drag elettro-osmotico. Infine $C_{\text{tot H}_2\text{O}}$ è la concentrazione di acqua liquida all'anodo.

Il sistema e le equazioni al contorno per la simulazione delle EIS si ricavano come indicato nella sezione 2.2.2: si ottengono i sist. (2.19) e (2.20).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \tilde{j}}{\partial x} = -R_{\text{ORR}} \cdot \left(\frac{\tilde{C}_{\text{ox}}}{C_{\text{ox}}^0} + \frac{\tilde{\eta}_{\text{ox}}}{b_{\text{ox}}} + \frac{\tilde{\eta}_{\text{ox}}}{b_{\text{ox}}} \cdot \frac{\tilde{\xi}_2}{\xi_2^0} \right) \\ \quad + R_{\text{MOR}} \cdot \left(\frac{\tilde{C}_{\text{met}}}{C_{\text{met}}^0} + \frac{\tilde{\eta}_{\text{met}}}{b_{\text{met}}} \right) - C_{\text{DL}} \cdot i \cdot \omega \cdot \tilde{\eta}_{\text{ox}} \end{array} \right. \quad (2.19a)$$

$$\frac{\partial \tilde{\eta}_{\text{ox}}}{\partial x} = -\frac{\tilde{j}}{\sigma_t} \quad (2.19b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \tilde{N}_{\text{ox}}}{\partial x} = -\frac{R_{\text{ORR}}}{4 \cdot F} \cdot \left(\frac{\tilde{C}_{\text{ox}}}{C_{\text{ox}}^0} + \frac{\tilde{\eta}_{\text{ox}}}{b_{\text{ox}}} + \frac{\tilde{\eta}_{\text{ox}}}{b_{\text{ox}}} \cdot \frac{\tilde{\xi}_2}{\xi_2^0} \right) - \varepsilon \cdot i \cdot \omega \cdot \tilde{C}_{\text{ox}} \end{array} \right. \quad (2.19c)$$

$$\frac{\partial \tilde{C}_{\text{ox}}}{\partial x} = -\frac{\tilde{N}_{\text{ox}}}{\mathcal{D}_{\text{ox}}} \quad (2.19d)$$

$$\frac{\partial \tilde{N}_{\text{ox}}}{\partial x} = -\frac{R_{\text{MOR}}}{6 \cdot F} \cdot \left(\frac{\tilde{C}_{\text{met}}}{C_{\text{met}}^0} + \frac{\tilde{\eta}_{\text{met}}}{b_{\text{met}}} \right) - \varepsilon \cdot i \cdot \omega \cdot \tilde{C}_{\text{met}} \quad (2.19e)$$

$$\frac{\partial \tilde{C}_{\text{met}}}{\partial x} = -\frac{\tilde{N}_{\text{met}}}{\mathcal{D}_{\text{met}}} \quad (2.19f)$$

Anche in questo caso viene effettuata la sostituzione indicata nell'eq. (2.16); l'apice ⁰ evidenzia i valori ottenuti dal modello stazionario, mentre il simbolo $\tilde{}$ quelli ricavati dal modello EIS.

L'eq. (2.20e) si ricava dall'eq. (2.18), come indicato in [13]: nel caso di una EIS catodica il termine oscillante $\tilde{N}_{\text{met}}(0)$ dipende esclusivamente dall'oscillazione della corrente all'interfaccia membrana / CCL e non dalla concentrazione di metanolo all'anodo (che in questo caso non oscilla). Nella condizione al contorno (2.20e) non compare dunque un termine analogo al primo addendo dell'eq. (2.18).

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{j}(l) = 0 \end{array} \right. \quad (2.20a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{\eta}_{\text{ox}}(l) = \tilde{\eta}_{\text{ox}, l} \end{array} \right. \quad (2.20b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{N}_{\text{ox}}(0) = 0 \end{array} \right. \quad (2.20c)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{C}_{\text{ox}}(l) = \tilde{C}_{\text{ox}, l} \end{array} \right. \quad (2.20d)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{N}_{\text{met}}(0) = n_{\text{dx}} \cdot \frac{C_{\text{met liq}}^a}{C_{\text{tot H}_2\text{O}}} \cdot \frac{j|_{x=0}}{F} \end{array} \right. \quad (2.20e)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{C}_{\text{met}}(l) = 0 \end{array} \right. \quad (2.20f)$$

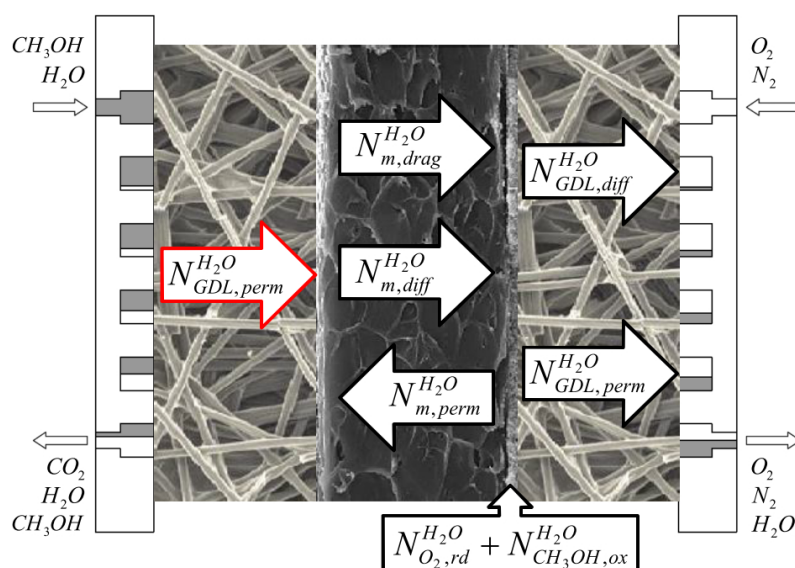


Figura 2.9 – rappresentazione schematica dei flussi di acqua attraverso la cella.[15]

2.3.2 Descrizione del flooding

L'influenza del flooding sulle prestazioni della cella suggerisce che una descrizione dettagliata di questo fenomeno sia importante per riprodurre al meglio i dati sperimentali. Il modello 1D+1D[3, 18] di partenza ricava gli effetti dell'allagamento del GDL grazie ad un bilancio globale sulla cella.

L'acqua presente nel GDL anodico permea verso la membrana e da qui, grazie al drag elettro-osmotico e al trasporto diffusivo (si veda la sezione 1.2.4), raggiunge l'interfaccia fra membrana e CCL. Il trasporto nel GDL catodico dipende invece dal trasporto diffusivo e da quello permetativo, due meccanismi connessi fra loro. Per valutare l'influenza dei due fenomeni di trasporto si risolve un bilancio di massa sulla DMFC: la fig. 2.9 evidenzia i flussi di acqua considerati nella descrizione adottata.

Tutta l'acqua che dall'anodo oltrepassa la membrana sfrutta il meccanismo di *drag* elettro-osmotico e il trasporto diffusivo (questi flussi sono indicati con $N_{m,drag}^{H_2O}$ e $N_{m,diff}^{H_2O}$) e raggiunge l'interfaccia fra membrana e CCL. A questa si aggiunge l'acqua prodotta al catodo dall'ossidazione del metanolo e dalla ORR ($N_{O_2,rd}^{H_2O}$ e $N_{CH_3OH,ox}^{H_2O}$).

Se nel canale il flusso d'aria non è saturo di vapore, il trasporto avviene esclusivamente per via diffusiva ($N_{GDL,diff}^{H_2O}$). Quando viene raggiunta la

saturazione l'acqua comincia a condensare prima nel CCL e poi nel GDL, allagandolo progressivamente: il condensato riempie le cavità fino a raggiungere una pressione sufficiente a sbloccare il trasporto permeativo verso il canale ($N_{\text{GDL, perm}}^{\text{H}_2\text{O}}$).

Nelle equazioni proposte in [18] è considerata anche la possibilità che l'acqua presente all'interfaccia fra membrana e elettrodo catodico possa permeare verso l'anodo ($N_{\text{m, perm}}^{\text{H}_2\text{O}}$). Tale condizione potrebbe verificarsi se non è stata raggiunta la pressione necessaria al condensato per permeare attraverso il GDL catodico.

Per una descrizione completa delle equazioni usate per il bilancio sul GDL si rimanda alla reference [15].

Per meglio integrare il bilancio globale appena descritto con il modello FAM del catodo, si può introdurre un nuovo *effectiveness factor* per riprodurre gli effetti del condensato sull'agglomerato. Al crescere della quantità di acqua liquida nell'elettrodo, si forma un film d'acqua sull'agglomerato che peggiora il trasporto delle specie reagenti verso i siti catalitici. Si può collegare lo spessore del film d'acqua alla saturazione, grandezza che può essere ricavata introducendo alcune equazioni nel sistema risolto dal modello (sia in presenza che in assenza di mixed potential). Con saturazione si intende il volume dei pori dell'elettrodo occupato da acqua liquida.

Yang e Zhao propongono le eq. (2.21) e (2.22) per calcolare il nuovo effectiveness factor (indicato con ξ_1 nelle formule³).

$$\xi_1 = \frac{1}{1 + \left[\frac{\delta_1}{\delta_1 + R_{\text{agg}}} \right] \cdot \left(\frac{\mathcal{D}_{\text{O}_2, \text{agg}}^{\text{eff}}}{\mathcal{D}_{\text{O}_2, \text{w}}} \right) \cdot [Th \cdot \coth(Th) - 1]} \quad (2.21)$$

$$\delta_1 = R_{\text{agg}} \cdot \left(\sqrt[3]{\frac{1 - (1 - s) \cdot \varepsilon}{1 - \varepsilon}} - 1 \right) \quad (2.22)$$

Dove δ_1 è lo spessore del film d'acqua che circonda l'agglomerato, s la saturazione dell'elettrodo catodico, $\mathcal{D}_{\text{O}_2, \text{w}}$ è la diffusività dell'ossigeno nell'acqua e ξ_1 il nuovo fattore correttivo, da inserire nell'eq. (2.5).

La saturazione si può ricavare da funzioni come la *Leverette function*, riportata nell'eq. (2.23). Come riferimento per calcolare s si è utilizzato l'articolo di Pasaogullari e Wang, da cui è presa la stessa eq. (2.23).[9] Altri autori usano funzioni leggermente diverse per ricavare lo spessore del

³il pedice 1 è utilizzato per coerenza con la reference [4]

film, ma comunque legate al *grado di saturazione*. [24]

$$s^3 \cdot (1,417 - 4,240 \cdot s + 3,789 \cdot s^2) \cdot \frac{\partial s}{\partial x} = \frac{j}{2 \cdot F} \cdot N_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\nu}{\sigma \cdot \cos(\theta_c) \cdot (\varepsilon \cdot K)^{1/2}} \quad (2.23)$$

ν è la viscosità cinematica, σ è la tensione superficiale dell'acqua, θ_c è l'angolo di contatto fra acqua e elettrodo, ε è la porosità dell'elettrodo e infine K è la permeabilità dell'elettrodo.

Il termine $N_{\text{H}_2\text{O}}$ rappresenta il flusso di acqua nell'elettrodo, la cui derivata lungo x è indicata nell'eq. (2.24): si considera il contributo dato dalla reazione di riduzione dell'ossigeno e dalla reazione "*parassita*" di ossidazione del metanolo (le cui cinetiche sono descritte rispettivamente nelle eq. (1.2) e (1.3)).

$$\frac{\partial N_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial x} = \frac{R_{\text{ORR}}}{(2 \cdot F)} - \frac{R_{\text{MOR}}}{(6 \cdot F)} \quad (2.24)$$

L'eq. (2.24) assume tale forma se il metanolo si ossida all'interno dell'elettrodo e non all'interfaccia fra membrana e catalyst layer. In quest'ultimo caso il termine $R_{\text{MOR}}/(6 \cdot F)$ viene omissso perché la variazione del flusso d'acqua dovuta alla reazione di ossidazione del metanolo viene inserita come condizione al contorno.

Per calcolare il grado di saturazione è necessario aggiungere le eq. (2.23) e (2.24) ai sist. (2.8) e (2.15); una volta noto il profilo di s lungo il catodo si può procedere a calcolare lo spessore del film di acqua e quindi ξ_1 .

L'*ipotesi semplificativa*, implicita in questa particolare descrizione del flooding, è che l'acqua presente nel CCL sia tutta liquida. Utilizzando solo la *Leverette function* per descrivere il flusso di acqua si ipotizza la presenza di un unico meccanismo di trasporto, quello permeativo: affinché ciò sia possibile è necessario che l'acqua sia in forma liquida almeno nel catalyst layer, dove si applicano le eq. (2.23) e (2.24).

L'interfaccia fra membrana e CCL non è perfettamente delineata: lo ionomero si protende all'interno dell'elettrodo creando una zona di contatto fra Nafion e CCL. La membrana è particolarmente ricca di acqua liquida, è quindi lecito supporre che nell'elettrodo ci sia una forte presenza di acqua liquida, proveniente dalla membrana.

Durante il lavoro di tesi il codice in Matlab® è stato predisposto per poter calcolare i profili di *saturazione* e del *flusso di acqua*, ma questa nuova descrizione del flooding non è stata poi utilizzata.

Le DMFC studiate sono tutte dotate di MPL e quindi il *flooding*, se anche fosse presente, sarebbe molto limitato. Inoltre inserire altre due equazioni nei

sist. (2.8) e (2.15) avrebbe aumentato considerevolmente il tempo di calcolo, aspetto già critico e trattato nella sezione 4.2.

2.4 Modelli studiati e principali proprietà

Per meglio studiare l'efficacia delle equazioni proposte in questo capitolo, si è deciso di confrontare più modelli con i dati sperimentali. Non è possibile stabilire a priori quale delle due descrizioni proposte sia meglio adottare per riprodurre gli effetti del crossover. È stato necessario procedere per gradi, confrontando fra loro un modello con ossidazione del metanolo confinata all'interfaccia fra membrana e CCL, e uno con *mixed potential*. Nella tabella 2.1 sono indicati gli step effettuati durante lo svolgimento del lavoro: l'apice ^s evidenzia i due modelli scelti per il confronto con i dati sperimentali.

Le equazioni implementate nei modelli sono quelle descritte nella sezione 2.2, con le relative *boundary conditions*: il modello DMFC YZ 1.3 risolve il sist. (2.10) e il sist. (2.13), mentre nel modello DMFC YZ 2.0 vengono risolti il sist. (2.19) e il sist. (2.20). L'assenza della *channel impedance* annulla la condizione al contorno del sistema EIS, indicata nelle eq. (2.13d) e (2.20d).

I modelli DMFC YZ 1.3 e DMFC YZ 2.0 sono stati predisposti per descrivere il flooding come indicato nella sezione 2.3.2.

In tabella 2.2 sono indicate le principali proprietà utilizzate nei modelli.

Nome	Metanolo	EIS	Ch. Impedance	Caratteristiche
DMFC YZ 1.0	0D	No	No	Modello stazionario (base)
DMFC YZ 1.1	0D	Sì	No	Simulazione delle EIS
DMFC YZ 1.2	0D	Sì	Sì	Come 1.1 ma con calcoli in parallelo, si veda la sezione 4.2.2
DMFC YZ 1.3 ^s	0D	Sì	Sì	EIS con channel impedance (calcoli in parallelo)
DMFC YZ 2.0 ^s	1D	Sì	Sì	Mixed potential per il crossover e EIS con ch. impedance (calcoli in parallelo)

Tabella 2.1 – caratteristiche dei vari modelli.

Tabella 2.2 – proprietà geometriche e termodinamiche usate nei modelli.

Simbolo	Valore	Descrizione
A_{cella}	25 cm ²	Area attiva della MEA
C_{DL}	31,5 F/cm ³	Capacità del double layer
$C_{\text{met}}^{\text{ref}}$	1×10^{-3} mol/cm ³	Concentrazione di riferimento per il metanolo
$C_{\text{ox}}^{\text{ref}}$	$7,250 \times 10^{-6}$ mol/cm ³	Concentrazione di riferimento per l'ossigeno
$\mathcal{D}_{\text{O}_2, \text{Nafion}}$	$1,844 \times 10^{-6}$ cm ² /s	Diffusività binaria dell'ossigeno nel Nafion[4]
\mathcal{D}_{ox}	6×10^{-4} cm ² /s	Diffusività dell'ossigeno al catodo
\mathcal{D}_{met}	$5,138 \times 10^{-5}$ cm ² /s	Diffusività del metanolo al catodo
ε	0,3	Porosità del catodo[4]
$\varepsilon_{\text{Pt-C}}$	0,3	Frazione volumetrica di platino e carbonio nel CCL[4]
$\varepsilon_{\text{Pt-C, agg}}$	0,43	Frazione volumetrica di platino e carbonio nell'agglomerato[4]
$\varepsilon_{\text{N, CCL}}$	0,4	Frazione volumetrica del Nafion nel CCL[4]
hc	0,08 cm	Altezza del canale catodico
k_H	67,77	Costante di Henry per la solubilità dell'ossigeno nel Nafion[4]
L	52 cm	Lunghezza della canalina
l	0,001 cm	Spessore dell'elettrodo catodico
l_m	0,0127 cm	Lunghezza della membrana
n_{dx}	1,063	Coefficiente di crossover
$\tilde{\eta}_{\text{ox}, l}$	1×10^{-5} V	Oscillazione di tensione imposta alla EIS
R_{agg}	180 nm	Raggio dell'agglomerato
σ_t	0,1 V cm A ⁻¹	Conduttività protonica del CCL
$V_{\text{met}}^{\text{eq}}$	0,028 V	Potenziale della reazione MOR all'equilibrio
$V_{\text{ox}}^{\text{eq}}$	1,23 V	Potenziale della reazione ORR all'equilibrio

CALIBRAZIONE DEL MODELLO

In questo capitolo si discute la procedura di fitting utilizzata e l'influenza della rappresentazione FAM su polarizzazione e EIS. Si confrontano inoltre i modelli DMFC YZ 1.3 e DMFC YZ 2.0, che adottano una differente descrizione del crossover, per stabilire quale dei due riproduca meglio i dati sperimentali. Vengono infine commentati i risultati ottenuti dal modello scelto.

Nelle legende dei grafici viene utilizzata una nomenclatura sintetica per riferirsi alle condizioni operative della prova sperimentale, per esempio MM nM Aa Cc 75.

- MM indica le fuel cell con GDL e MPL sia all'anodo che al catodo.
- nM indica la molarità della miscela di acqua e metanolo alimentata, dove n è un numero e può essere 1 o 2.
- Aa è la stechiometria dell'anodo, dove a è un numero e può essere 3 o 6.
- Cc è la stechiometria del catodo, dove c è un numero e può essere 3 o 6.
- 75 è la temperatura a cui è operata la DMFC, in gradi centigradi.

Le prove sperimentali sono indicate dalla sigla (exp), mentre le curve ottenute dal modello presentano la sigla (mod); la pressione operativa è 112 000 Pa.

3.1 Procedura di fitting dei dati sperimentali

Prima di confrontare fra loro i modelli disponibili si è effettuata una procedura di *fitting* non lineare dei dati sperimentali, avvalendosi della funzione *nlinfit* di Matlab®. Il processo è stato eseguito solo per la curva di polarizzazione, ma non per la EIS, confrontando le simulazioni del modello con i risultati

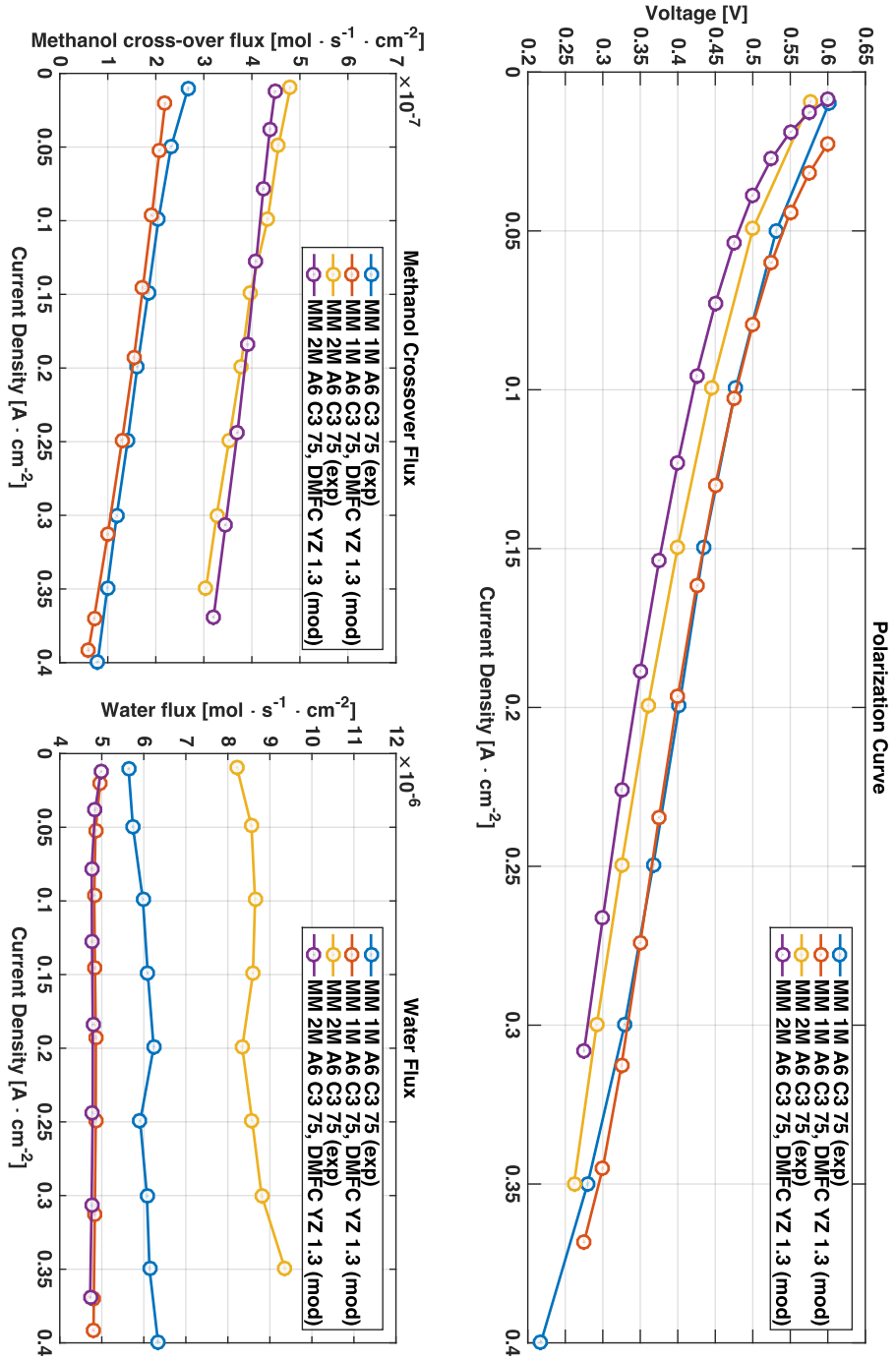


Figura 3.1 – risultati della procedura di fitting sul modello DMFC YZ 1.3 per miscele sia 1M che 2M. Si possono vedere anche il grafico del flusso di acqua attraverso il GDL e del metanolo attraverso la membrana.

di esperimenti precedentemente eseguiti. Una descrizione dettagliata della procedura sperimentale e dell'apparecchiatura è fornita in [11].

Dal punto di vista del calcolo numerico la procedura di regressione è particolarmente onerosa e per renderla attuabile sono state apportate delle migliorie all'implementazione del modello (si veda il capitolo 4).

Per massimizzare la rapidità di esecuzione del codice, si è effettuato il fitting prima sul modello DMFC YZ 1.3, senza mixed potential e quindi numericamente meno oneroso. I *parametri* ottenuti per il modello DMFC YZ 1.3 sono stati poi utilizzati anche come base per la procedura di fitting del modello DMFC YZ 2.0.

Il modello riproduce, oltre alle curve di polarizzazione ed EIS, il flusso di crossover del metanolo e il trasporto di acqua. Anche queste grandezze hanno subito una procedura di fitting dedicata: i dati sul flusso d'acqua e di metanolo, prodotti dal modello, sono stati confrontati con quelli sperimentali e alcuni parametri (descritti in seguito) sono stati variati per migliorarne le curve.

Aver effettuato una procedura di fitting senza avvalersi solamente delle curve di polarizzazione è un vantaggio: si cerca di riprodurre un dato sperimentale sulla base di una misurazione nota (il flusso di acqua o di metanolo), assegnando un valore opportuno alle proprietà che fisicamente ne influenzano l'andamento. In questo modo, quando si cerca di correggere una differenza fra modello e dato sperimentale, è più difficile attribuire ad una proprietà un valore errato.

I parametri variati da *nlinfit* sono j_{ox} e b_{ox} per correggere la cinetica catodica e riprodurre al meglio la curva di polarizzazione. La *diffusività del metanolo nella membrana* e il *coefficiente di drag* sono stati variati per migliorare i risultati riguardanti il flusso di crossover di metanolo.

Infine si è effettuata una procedura di fitting anche sul flusso d'acqua, variando il relativo coefficiente di drag.

Per rendere più precisi i risultati si è utilizzata una descrizione *4 step* della cinetica anodica, descritta in [25]. Non viene commentata ulteriormente in questo elaborato perché, pur influenzando il processo di *fitting*, non ha un forte impatto sul modello del catodo.

Come si può vedere in fig. 3.1 i risultati sono soddisfacenti e il modello DMFC YZ 1.3 riproduce bene le curve di polarizzazione, il flusso di acqua e quello di crossover. La distanza che si osserva fra la curva sperimentale e quella simulata, quando si alimenta una miscela di metanolo 2M, potrebbe dipendere dal contributo che l'ossidazione del flusso di crossover del metanolo dà alla corrente locale. Per semplicità la corrente prodotta dall'ossidazione del metanolo di crossover viene sommata direttamente alla corrente di protoni proveniente dalla membrana, come indicato nell'eq. (2.9a).[4] In realtà il contributo dato dalla MOR "parassita" alla corrente locale potrebbe non avere

lo stesso peso del flusso di protoni proveniente dall'anodo.

Partendo dai risultati ottenuti con il modello DMFC YZ 1.3 sono state variate le grandezze j_{met} e b_{met} , per riprodurre le curve di polarizzazione con il modello DMFC YZ 2.0.

3.2 Influenza del flooded agglomerate model

Prima di procedere a confrontare fra loro i risultati dei due modelli, è bene verificare quale sia l'influenza del FAM.

La presenza degli agglomerati produce un risultato coerente con i fenomeni fisici che questi devono rappresentare?

Un modello senza agglomerati riprodurrebbe altrettanto bene i dati sperimentali?

Le sezioni 3.2.1 e 3.2.2 analizzano queste problematiche, confrontando fra loro il modello DMFC YZ 1.3 e il suo equivalente con catodo omogeneo. Il confronto del modello DMFC YZ 2.0, con e senza FAM, avrebbe meno significato per quanto si dirà nella sezione 3.3.

3.2.1 Effetto diretto del flooded agglomerate model

Gli effetti legati alla presenza degli agglomerati sono stati studiati rimuovendo il termine correttivo ξ_2 dall'eq. (2.5): con queste modifiche la velocità della reazione di riduzione dell'ossigeno torna ad essere una *Tafel* "tradizionale". Il modello macro-omogeneo così ottenuto è stato sottoposto ad una procedura di fitting analoga a quella descritta nella sezione 3.1.

I parametri ricavati da questa regressione sono stati poi inseriti nel modello con agglomerati e utilizzati per un confronto con il modello DMFC YZ 1.3: nelle due rappresentazioni tutte le proprietà coincidono, l'unica differenza è la presenza del FAM.

In fig. 3.2 sono visibili le due curve di polarizzazione: il FAM simula una condizione di funzionamento peggiore rispetto ad un modello con elettrodo omogeneo, perché introduce le perdite legate ai fenomeni di trasporto dei reagenti verso i siti attivi degli agglomerati. Il peggioramento risulta più evidente nella curva con miscela 2M.

Pur facendo riferimento alle medesime condizioni operative del modello senza FAM, la curva di polarizzazione del modello DMFC YZ 1.3 è penalizzata dal processo di trasporto dei reagenti verso i siti attivi degli agglomerati. Le curve di polarizzazione del modello con agglomerati sono infatti più basse rispetto alle curve del modello con catodo omogeneo, sia per miscele 1M che per miscele 2M.

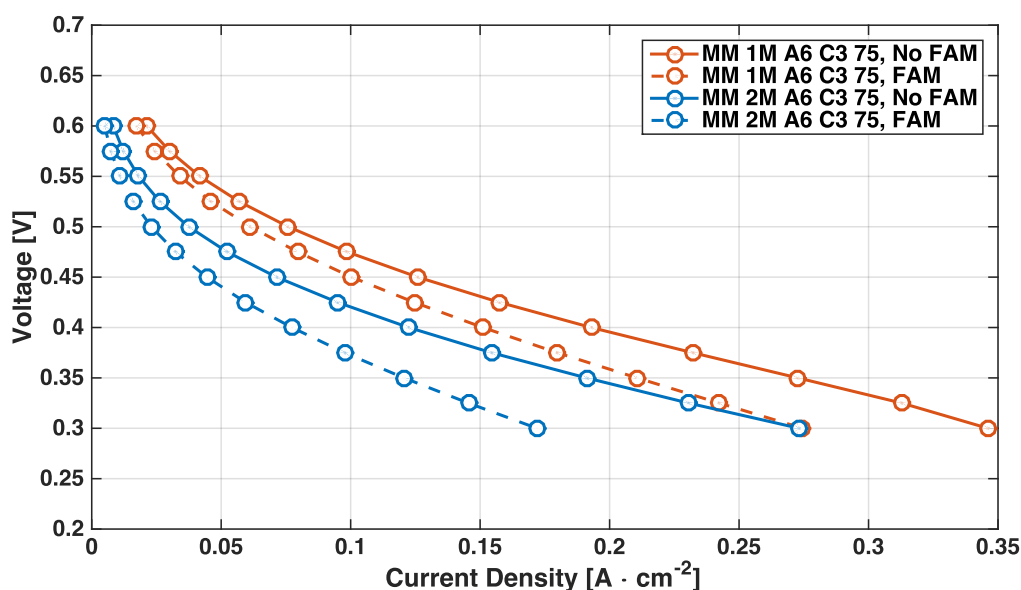


Figura 3.2 – curva di polarizzazione del modello DMFC YZ 1.3 con e senza flooded agglomerate model.

3.2.2 Risultati di un modello senza FAM

Si è effettuato il fitting del modello DMFC YZ 1.3 (con agglomerati), come descritto nella sezione 3.1, e di un modello analogo ma con elettrodo omogeneo. Entrambi i modelli, con catodo omogeneo e con agglomerati, hanno subito un processo di fitting indipendente.

Nella tabella 3.1 è indicato il valore dei *parametri di fitting*, coerenti con quelli presenti in letteratura.

Si può notare che i parametri risultanti dal *fitting* differiscono molto fra i due modelli: è dunque importante comprendere quale rappresentazione approssimi meglio la realtà, perché le descrizioni adottate nei modelli influenzano fortemente il valore dei parametri (e quindi il loro significato fisico).

Si vedrà che entrambi i modelli simulano curve di polarizzazione simili fra

Nome	j_{ox} [A/cm ³]	b_{ox} [V]
DMFC YZ 1.3 (FAM)	144,1	0,0598
DMFC YZ 1.3 (senza FAM)	221,6	0,0666

Tabella 3.1 – parametri di fitting del modello DMFC YZ 1.3, con e senza FAM.

loro, ma ci sono delle differenze nelle EIS.

Come si è visto nella sezione 2.1.2, per le DMFC non è possibile ottenere direttamente una EIS catodica. Si è scelto di *sommare* alle EIS catodiche *del modello* le EIS anodiche *sperimentali*, ricavandone così delle EIS overall. In questo modo si riducono al minimo i disturbi provocati dalle differenze fra EIS anodica e EIS overall, presenti alle basse frequenze.

In teoria il funzionamento dell'anodo non dovrebbe variare, ma i due esperimenti potrebbero non essere effettuati esattamente nelle stesse condizioni: leggere variazioni ai parametri operativi, oppure uno stato di idratazione differente della membrana, potrebbero dare come risultato una EIS anodica che non riproduce esattamente il contributo anodico misurato nella EIS overall. Solitamente si sottrae dalla EIS overall sperimentale, la EIS anodica (sempre sperimentale) ricavata nelle stesse condizioni operative, ma in questo modo si rischia di introdurre degli errori alle basse frequenze.

Il confronto fra i dati sperimentali, il modello DMFC YZ 1.3 e il modello con catodo omogeneo è presentato nelle fig. da 3.5 a 3.10. Si può notare che entrambi i modelli riescono a riprodurre con buona approssimazione la curva di polarizzazione: per ottenere questo risultato è stato necessario compensare l'assenza degli agglomerati nel catodo omogeneo, riducendo la diffusività dell'ossigeno nell'elettrodo, che è passata dal valore indicato in tabella 2.2 ($6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$) ad un valore di $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Nonostante le polarizzazioni siano molto simili, nelle EIS overall ci sono delle differenze.

In tutte le spettroscopie overall sono visibili due semicerchi. Il primo, più piccolo, si riferisce al catodo, mentre il secondo, più grande, è quello dell'anodo. Il modello proposto va quindi a modificare il primo semicerchio, dato che la forma del secondo è da attribuire principalmente all'anodo. Si nota che il modello DMFC YZ 1.3 riproduce bene le EIS sperimentali e la distanza maggiore si ha nelle curve con miscela 2M.

In questi casi un primo errore è dovuto alla resistenza della membrana. Per semplicità il suo valore è mantenuto costante, quando invece, nella realtà, le proprietà della membrana si modificano al variare delle condizioni operative. Questa approssimazione si traduce nel diverso punto di intersezione fra EIS e asse reale visibile nelle curve con miscela 2M. Bisognerebbe, anche per la membrana, utilizzare un modello 1D per descriverne il comportamento: in letteratura questo argomento è ancora oggetto di indagine, e, dato che il modello proposto è il primo nel suo genere, si è preferito un approccio più semplice.

In fig. 3.8 si nota invece una notevole differenza fra il secondo semicerchio della curva sperimentale e quello riprodotto dai modelli. In questo caso l'errore è dato dalla spettroscopia anodica sperimentale che viene sommata alla EIS catodica del modello: si è notato infatti che la EIS anodica e il secondo

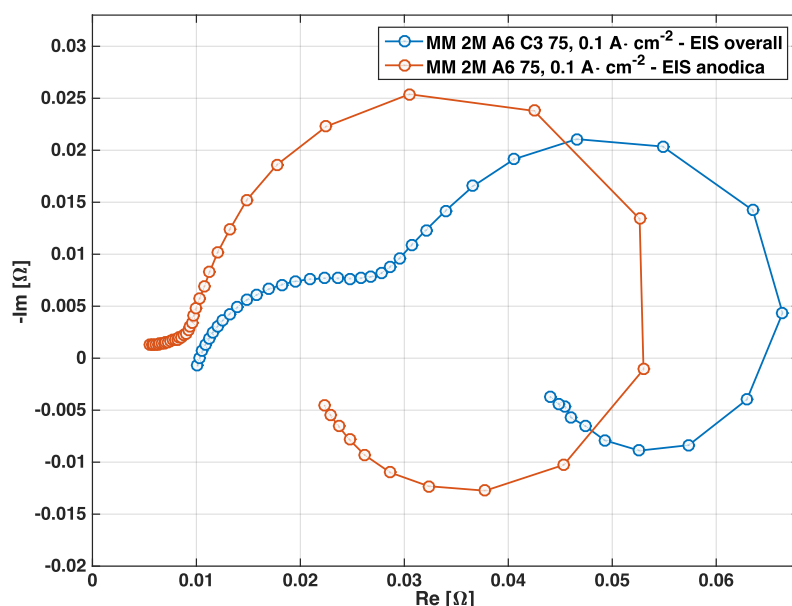


Figura 3.3 – confronto sperimentale fra EIS anodica e overall a $0,1 \text{ A/cm}^2$; la differenza fra il semicerchio anodico della EIS overall (quello più grande) e la EIS anodica indica che nelle due prove non sono state riprodotte esattamente le stesse condizioni operative. Dovrebbero avere la stessa grandezza (a meno della traslazione).

semicerchio della EIS overall (quindi quello anodico), a correnti di $0,1 \text{ A/cm}^2$ e con miscela 2M, differiscono molto fra loro già a livello sperimentale (si veda fig. 3.3). La ragione di questa discrepanza è di origine sperimentale e non è ancora stata chiarita, ma non interessa direttamente il catodo. Sulla base dei dati disponibili è quindi accettabile che in fig. 3.8 il secondo semicerchio di entrambi i modelli sovrastimi quello sperimentale.

In fig. 3.10 si può vedere che le curve riprodotte dai modelli sono, già ad alte frequenze, al di sopra di quelle sperimentali: questa sovrastima della componente immaginaria è dovuta ancora alla EIS anodica sperimentale che, in queste condizioni, alle alte frequenze assume valori più elevati rispetto ai casi precedenti. Sommata alle EIS catodiche comporta una traslazione delle EIS overall verso l'alto.

Come già affermato, il modello con FAM (DMFC YZ 1.3) riproduce bene le EIS overall, avvicinandosi molto al risultato degli esperimenti. Il modello con elettrodo omogeneo invece sovrastima il contributo catodico; ciò accade perché, per riuscire a riprodurre con precisione la polarizzazione è stata ridotta la diffusività dell'ossigeno nell'elettrodo. Di conseguenza la

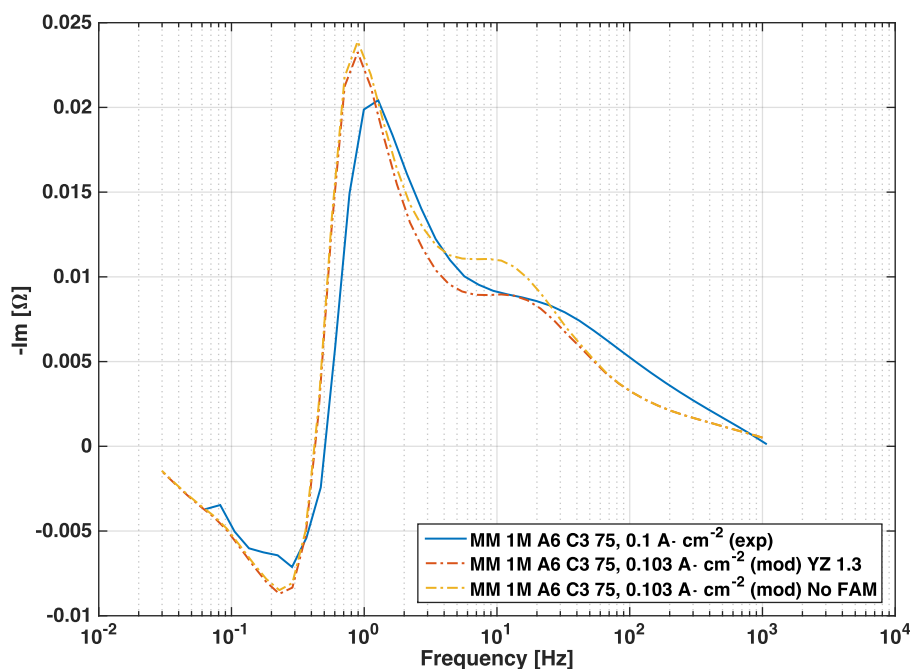


Figura 3.4 – grafico di Bode a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M; in legenda YZ 1.3 indica i risultati del modello DMFC YZ 1.3, mentre "No FAM" quelli del modello senza agglomerati.

risposta del modello macro-omogeneo risulta differente da quella del modello con agglomerati.

Come si può vedere dai grafici presentati nell'appendice A, il modello senza FAM sovrastima entrambe le perdite rappresentate nella EIS catodica. La presenza di un elettrodo omogeneo dà come risultato maggiori perdite causate dalle reazioni elettrochimiche e un contributo più elevato da parte delle perdite riconducibili al trasporto di massa.

Il grafico di Bode riportato in fig. 3.4 evidenzia come entrambi i modelli riproducano il funzionamento della cella rispettandone i tempi caratteristici. In questo grafico è riportata la frequenza sulle ascisse e la parte immaginaria dell'impedenza sulle ordinate. I picchi rappresentano le frequenze caratteristiche delle varie componenti del dispositivo. La parte negativa a basse frequenze è il *loop* che si vede al termine del secondo semicerchio. Il picco a frequenze medio-basse è dato dal semicerchio anodico, mentre il secondo picco (poco marcato) intorno ai 10 Hz è attribuibile al catodo.

Per completezza i grafici di Bode relativi alle EIS presentate in questa sezione (fig. da 3.7 a 3.10) sono riportati nell'appendice B (nelle fig. da B.1 a B.4).

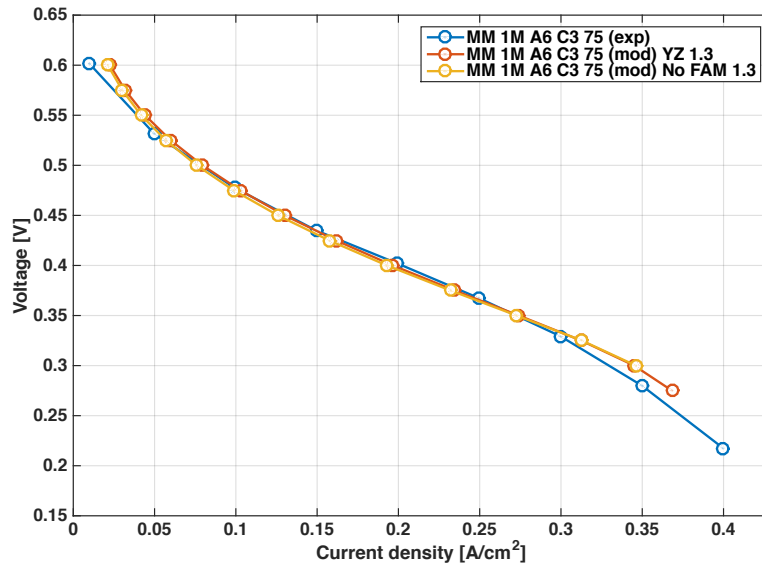


Figura 3.5 – polarizzazioni 1M per il modello DMFC YZ 1.3 con e senza FAM; in legenda YZ 1.3 indica i risultati del modello DMFC YZ 1.3, mentre "No FAM" quelli del modello senza agglomerati.

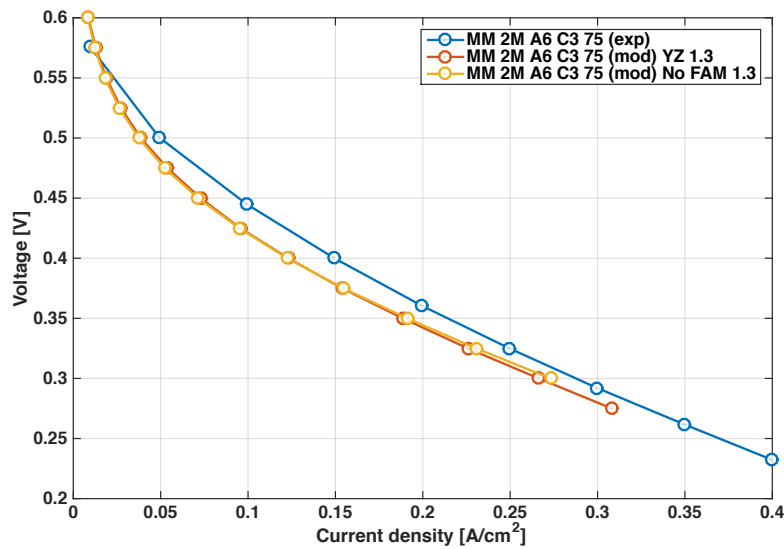


Figura 3.6 – polarizzazioni 2M per il modello DMFC YZ 1.3 con e senza FAM; in legenda YZ 1.3 indica i risultati del modello DMFC YZ 1.3, mentre "No FAM" quelli del modello senza agglomerati.

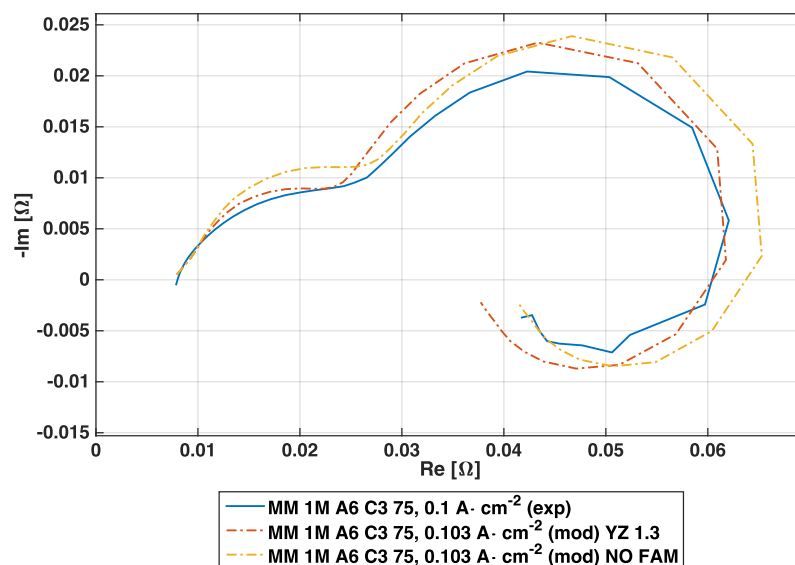


Figura 3.7 – spettroscopia d'impedenza a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M; in legenda YZ 1.3 indica i risultati del modello DMFC YZ 1.3, mentre "No FAM" quelli del modello senza agglomerati.

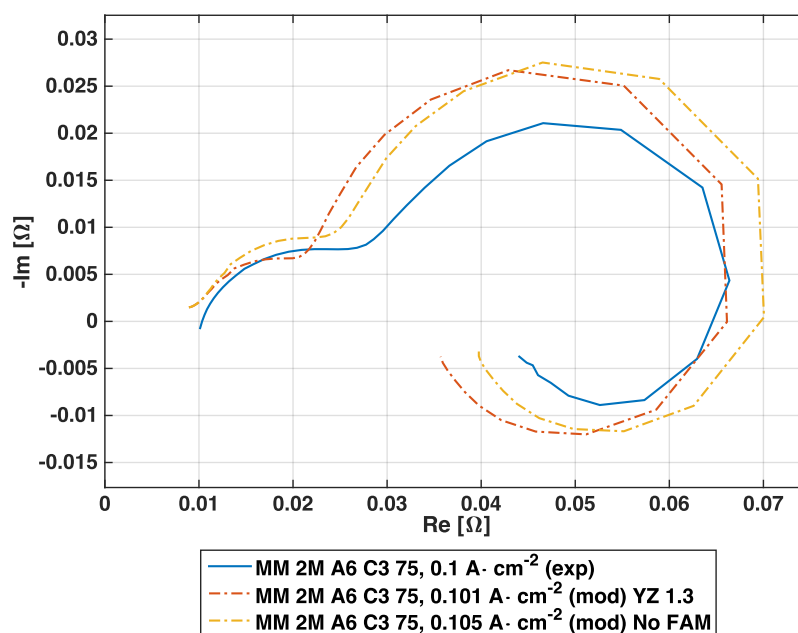


Figura 3.8 – spettroscopia d'impedenza a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 2M; in legenda YZ 1.3 indica i risultati del modello DMFC YZ 1.3, mentre "No FAM" quelli del modello senza agglomerati.

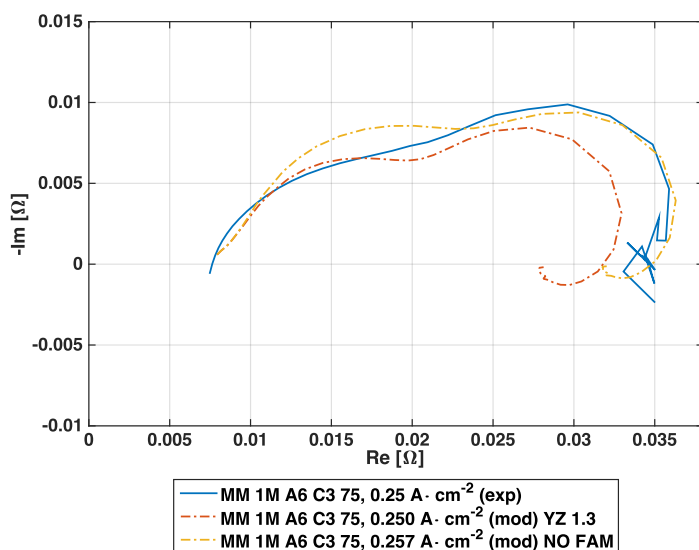


Figura 3.9 – spettroscopia d'impedenza a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M; in legenda YZ 1.3 indica i risultati del modello DMFC YZ 1.3, mentre "No FAM" quelli del modello senza agglomerati.

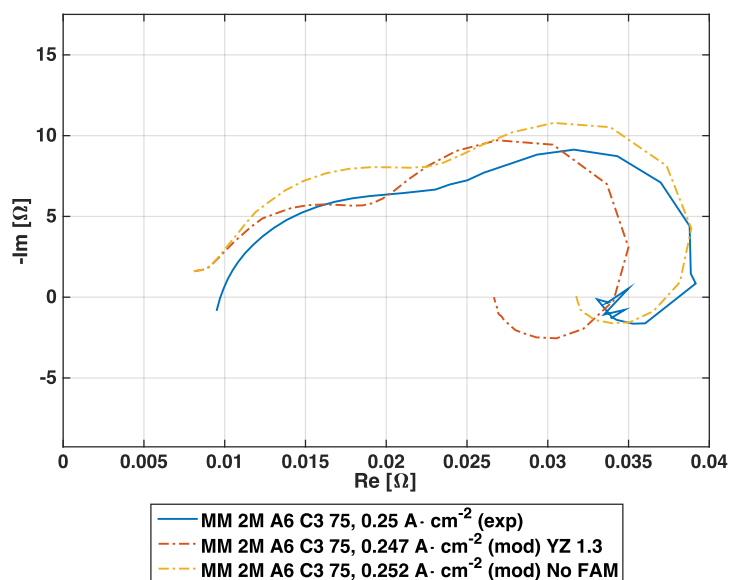


Figura 3.10 – spettroscopia d'impedenza a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 2M; in legenda YZ 1.3 indica i risultati del modello DMFC YZ 1.3, mentre "No FAM" quelli del modello senza agglomerati.

Nome	j_{ox} [A/cm ³]	b_{ox} [V]	j_{met} [A/cm ³]	b_{met} [V]
DMFC YZ 1.3	144,1	0,0598	-	-
DMFC YZ 2.0	192,1	0,0598	40	0,0666

Tabella 3.2 – parametri di fitting dei modelli DMFC YZ 1.3 e DMFC YZ 2.0.

3.3 Confronto fra DMFC YZ 1.3 e 2.0

Il confronto fra i due modelli scelti è stato fatto sulla base dei dati sperimentali disponibili: dopo aver effettuato la procedura di fitting descritta nella sezione 3.1, si sono confrontate le curve di EIS e polarizzazione dei due modelli.

Nella tabella 3.2 sono indicati i valori dei *parametri di fitting*, coerenti con quelli riportati in letteratura.

Come si può vedere nelle fig. da 3.16 a 3.20, il confronto fra i due modelli DMFC YZ 1.3 e 2.0 rivela che, pur riproducendo entrambi con precisione la curva di polarizzazione, la descrizione con *mixed potential* sottostima le EIS. Il primo semicerchio risultante dal modello DMFC YZ 2.0 è evidentemente più piccolo di quello sperimentale, si deduce che il contributo del catodo viene sottostimato.

Nell'appendice A sono riportati i grafici delle sole EIS catodiche: si può vedere che, rispetto al modello DMFC YZ 1.3, il modello DMFC YZ 2.0 sottostima entrambi i semicerchi della EIS catodica. Di conseguenza al catodo, sia la perdita legata alla cinetica delle reazioni elettrochimiche, che la perdita dovuta al trasporto di massa, avranno un'entità minore nel modello DMFC YZ 2.0. La ragione potrebbe essere legata al differente profilo di corrente e di overpotential nei due casi.

Infatti a parità di lunghezza dell'elettrodo, il modello DMFC YZ 2.0 assume valori differenti per queste due grandezze perché in $x = 0$ (cioè all'interfaccia fra membrana e CCL) l'ossidazione del metanolo non è ancora completa. La EIS fa oscillare il segnale e lo sovrappone allo stato stazionario: dato che in $x = 0$, passando dal modello DMFC YZ 1.3 al 2.0, i profili di overpotential e di corrente nello stato stazionario cambiano notevolmente, anche la spettroscopia ne risentirà.

In fig. 3.11 si può vedere come varia, passando da un modello all'altro, il profilo di corrente all'inizio della canalina: il valore di j_{ox} all'interfaccia fra membrana e CCL cambia molto e potrebbe influenzare la forma delle EIS. Il picco che si osserva nella curva relativa al modello DMFC YZ 2.0 è una conseguenza dell'ossidazione del metanolo, la cui reazione produce protoni che non vengono immediatamente eliminati dalla ORR. Nel modello DMFC

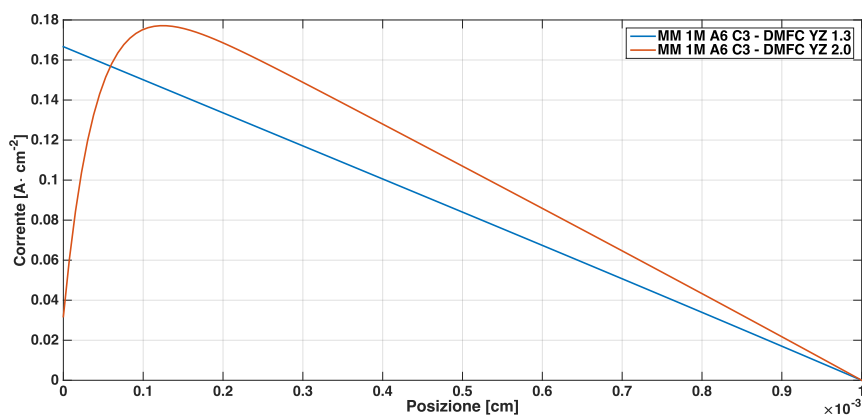


Figura 3.11 – profili di corrente nel catodo per i modelli DMFC YZ 1.3 e 2.0 all'inizio della canalina.

YZ 1.3 invece il profilo di corrente parte da valori molto più elevati perché i protoni prodotti dalla MOR "parassita" vengono introdotti come condizione al contorno. I profili riprodotti dal modello con *mixed potential* sono coerenti con quelli descritti in [8, 13].

Al variare di j_{met} le spettroscopie prodotte dal modello DMFC YZ 2.0 non sembrano variare sensibilmente. Per aumentare il raggio dei semicerchi delle fig. da 3.17 a 3.20 bisognerebbe far crescere lo spessore dell'*anodo virtuale*, che si viene a formare durante l'ossidazione del metanolo di crossover. Riducendo j_{met} si può aumentare la zona del catodo dove avviene la MOR (come si vedrà nella sezione 4.2.1), ma non si riescono a riprodurre EIS simili a quelle del modello DMFC YZ 1.3 prima di avere del metanolo in canalina. La cinetica della reazione diventa così lenta da non ossidare più tutto il metanolo. La presenza di CH_3OH nel canale catodico non si osserva sperimentalmente e non è quindi accettabile un modello che preveda questa eventualità.

I parametri ottenuti dalla regressione effettuata sul modello DMFC YZ 1.3 sono stati utilizzati tal quali anche per il modello DMFC YZ 2.0; è stato necessario modificare j_{ox} per riprodurre la curva di polarizzazione, ma altri parametri e altre proprietà non sono state modificate. Per ottenere risultati migliori, e forse più completi, bisognerebbe prevedere una procedura di fitting completamente indipendente da quella usata per il modello DMFC YZ 1.3. Prove sperimentali che evidenzino il fenomeno del crossover aiuterebbero a determinare quale descrizione sia migliore per il crossover di metanolo.

Osservando il grafico di Bode rappresentato in fig. 3.12 si nota che, anche in questo caso, entrambi i modelli rispettano le frequenze caratteristiche di oscillazione: i picchi coincidono con una buona approssimazione. Anche da

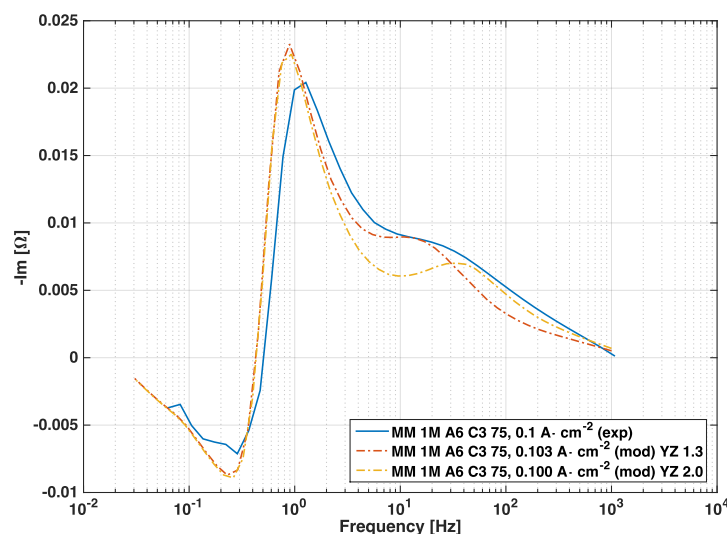


Figura 3.12 – grafico di Bode a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M; in legenda YZ 1.3 e YZ 2.0 indicano i due modelli.

questo grafico si nota che, nella zona di influenza del catodo, il modello DMFC YZ 2.0 sottostima i dati sperimentali.

I grafici di Bode relativi alle EIS presentate in questa sezione (fig. da 3.17 a 3.20) sono riportati nell'appendice B (nelle fig. da 3.12 a B.8).

Si è verificato inoltre che la condizione al contorno sul flusso di metanolo, rappresentata dall'eq. (2.20e) è molto importante per determinare la forma delle EIS. Come si può vedere nelle fig. 3.13 e 3.14, variando questa condizione si possono ottenere grandi variazioni nel primo semicerchio. Aumentando questo termine di dieci volte si passa addirittura da sottostimare, a sovrastimare l'impedenza catodica. Questa condizione al contorno, in accordo con [13], è stata ottenuta ritenendo oscillante solo la componente del flusso di metanolo attribuibile al *drag elettro-osmotico*.

La componente legata all'oscillazione della concentrazione di metanolo all'anodo è difficile da determinare: richiederebbe infatti un sistema di equazioni in grado di descrivere l'oscillazione del flusso e della concentrazione di metanolo all'anodo. Inoltre la possibilità che il metanolo si accumuli nella membrana, complica ulteriormente tale descrizione. La condizione al contorno utilizzata potrebbe non riprodurre la reale oscillazione che si instaura all'interfaccia fra membrana ed elettrodo catodico.

Anche in questo modello si notano in fig. 3.18 e 3.20, gli stessi effetti, già descritti nella sezione 3.2.2, dovuti alle EIS anodiche sperimentali.

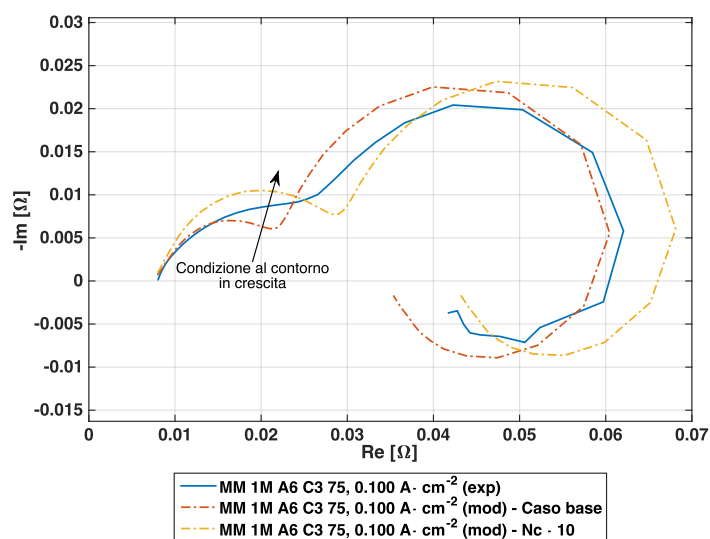


Figura 3.13 – il grafico riporta come varia la EIS del modello DMFC YZ 2.0 al variare della condizione al contorno sull'oscillazione del flusso di metanolo; nella legenda $Nc \cdot 10$ è la prova con oscillazione del metanolo al contorno aumentata. In tal caso il modello sovrastima il contributo del catodo nella EIS; la prova è effettuata a $0,1 \text{ A/cm}^2$.

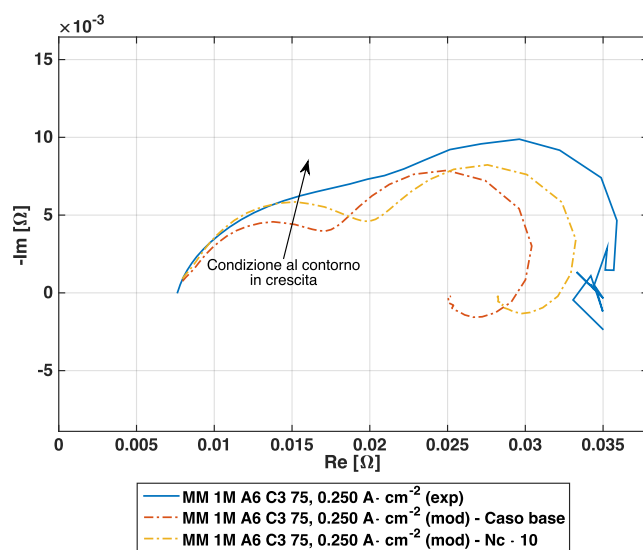


Figura 3.14 – stessa prova della fig. 3.13, ma è effettuata a $0,25 \text{ A/cm}^2$; aumentando l'oscillazione del metanolo all'interfaccia membrana / CCL il modello riproduce meglio la EIS.

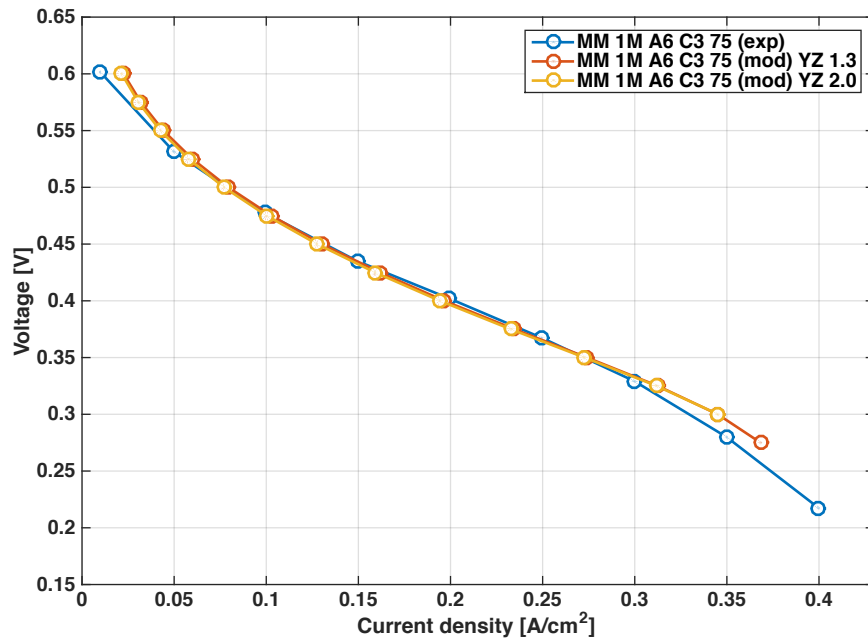


Figura 3.15 – polarizzazioni 1M per il modello DMFC YZ 1.3 con e 2.0; in legenda YZ 1.3 e YZ 2.0 indicano i due modelli.

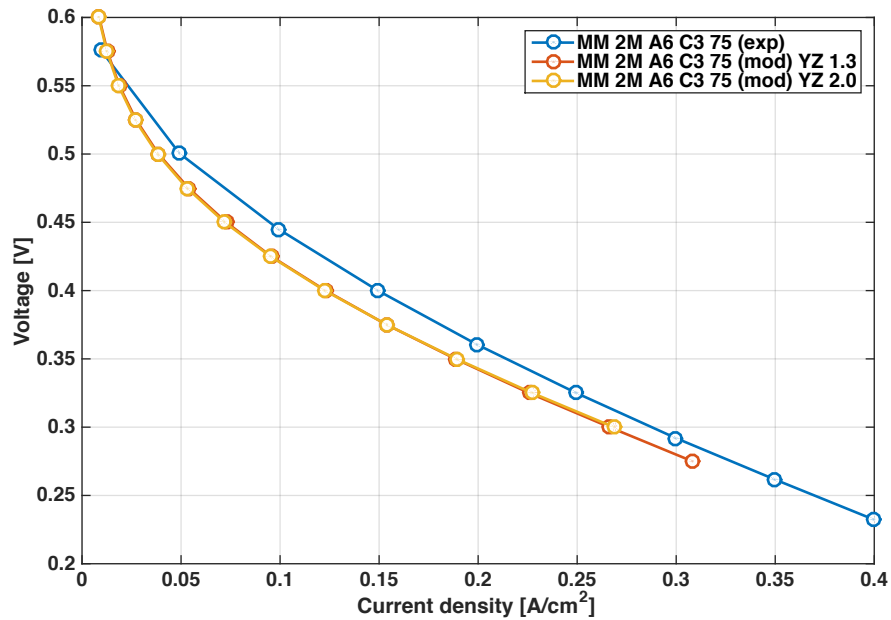


Figura 3.16 – polarizzazioni 2M per il modello DMFC YZ 1.3 con e 2.0; in legenda YZ 1.3 e YZ 2.0 indicano i due modelli.

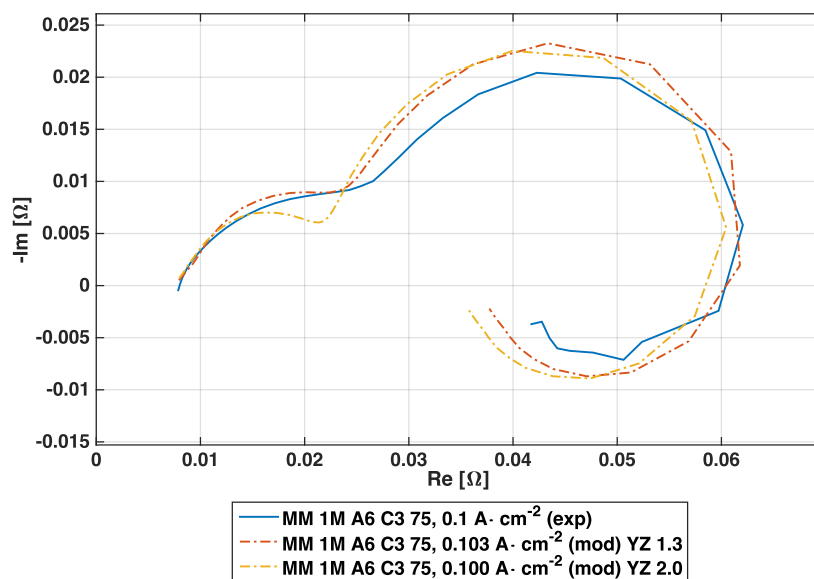


Figura 3.17 – spettroscopia d'impedenza a 0,1 A/cm² con miscela 1M; in legenda YZ 1.3 e YZ 2.0 indicano i due modelli.

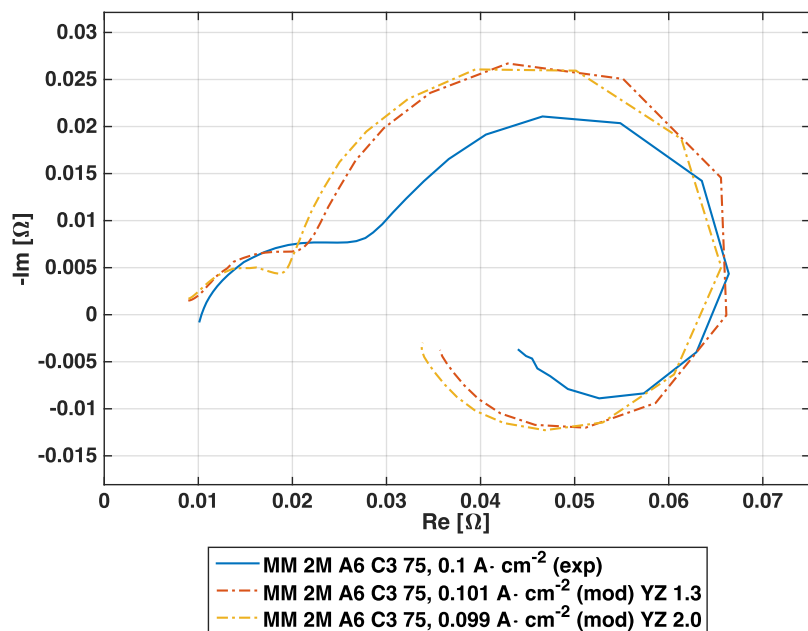


Figura 3.18 – spettroscopia d'impedenza a 0,1 A/cm² con miscela 2M; in legenda YZ 1.3 e YZ 2.0 indicano i due modelli.

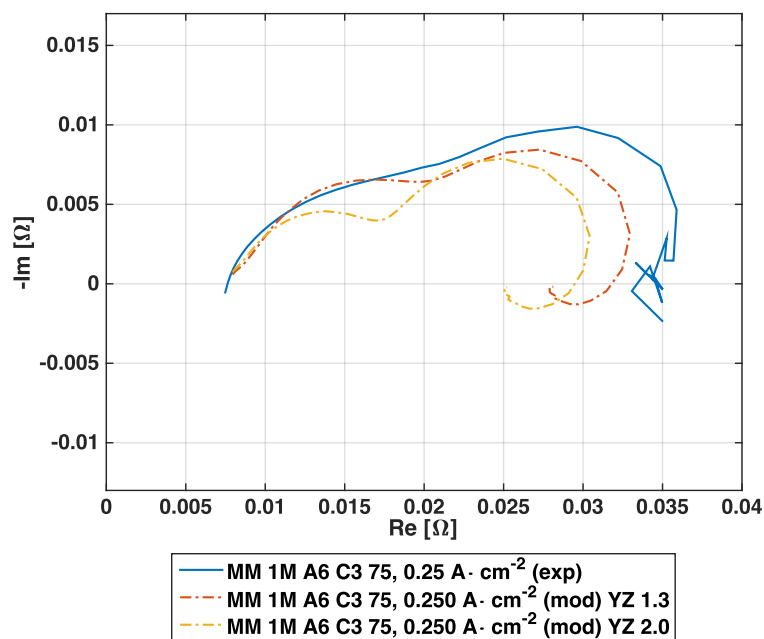


Figura 3.19 – spettroscopia d'impedenza a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M; in legenda YZ 1.3 e YZ 2.0 indicano i due modelli.

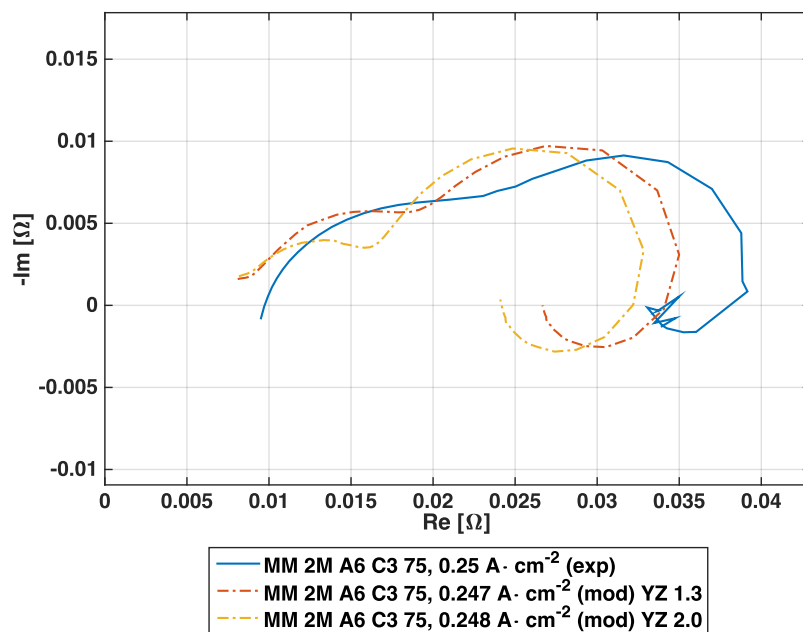


Figura 3.20 – Spettroscopia d'impedenza a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 2M; in legenda YZ 1.3 e YZ 2.0 indicano i due modelli.

3.4 Risultati

Le prove di confronto effettuate hanno evidenziato come sia il flooded agglomerate model, sia il modello macro-omogeneo, riproducano bene le curve di polarizzazione. I risultati sono simili, ma nel caso del modello con elettrodo omogeneo l'assenza del FAM è stata compensata da una minore diffusività dell'ossigeno nell'elettrodo catodico. Le EIS sono differenti e quelle riprodotte dal modello FAM appaiono migliori. Il modello macro-omogeneo sovrastima invece il contributo del catodo.

Il modello con ossidazione del metanolo all'interfaccia membrana / CCL (DMFC YZ 1.3), fra i due proposti, sembra riprodurre meglio i dati sperimentali ed è quindi preferibile al modello con *mixed potential* (DMFC YZ 2.0). Si potrebbe cercare di stabilire quale dei due modelli riproduca meglio il meccanismo di ossidazione del metanolo al catodo, confrontando le simulazioni con esperimenti che esaltino il fenomeno del crossover.

Inoltre è stato dimostrato che il termine imposto come condizione al contorno per l'oscillazione del flusso di metanolo (utilizzato anche in [13]) influisce molto sulla forma delle spettroscopie d'impedenza. Ulteriori indagini sarebbero necessarie per confermare la validità di questo approccio.

Il *mixed potential* potrebbe essere comunque una rappresentazione valida per descrivere le reazioni che interessano il crossover di metanolo, ma, nelle condizioni operative studiate, sembra più probabile che la reazione di ossidazione avvenga solo in una minima parte dell'elettrodo, all'interfaccia fra membrana e CCL.

In letteratura non sono presenti modelli che simulano contemporaneamente le curve di polarizzazione ed EIS, in presenza di agglomerati, per il catodo di una DMFC.

Il modello DMFC YZ 1.3, oltre a riprodurre curve di polarizzazione e spettroscopie d'impedenza elettrochimica concordanti con i dati sperimentali, simula correttamente il flusso di crossover del metanolo a cavallo della membrana e il flusso di acqua attraverso il GDL. Inoltre nel riprodurre le EIS il modello rispetta le frequenze caratteristiche di oscillazione misurate sperimentalmente, come si è visto nei grafici di Bode.

Il fatto che il modello proposto, pur non avvalendosi di un supporto approfondito dato dalla letteratura, riesca a riprodurre contemporaneamente tutte le prove sopracitate, rappresenta senza dubbio un risultato soddisfacente.

ANALISI DI SENSITIVITÀ E ASPETTI NUMERICI

In questo capitolo verrà presentata l'analisi di sensitività del modello DMFC YZ 1.3, studiato nel capitolo 3. Si passerà poi ad una rapida descrizione, dal punto di vista numerico, del codice utilizzato, analizzando le criticità riscontrate durante lo sviluppo del modello e alcune modifiche apportate alla logica di programmazione precedentemente adottata.

4.1 Analisi di sensitività del modello scelto

Il modello DMFC YZ 1.3, analizzato nel capitolo 3, può essere utilizzato per studiare come si modificano le spettroscopie d'impedenza e le polarizzazioni, al variare di alcuni parametri.

Il primo semicerchio di una EIS catodica rappresenta le perdite causate dalle reazioni elettrochimiche (quindi nel modello DMFC YZ 1.3 la ORR), il

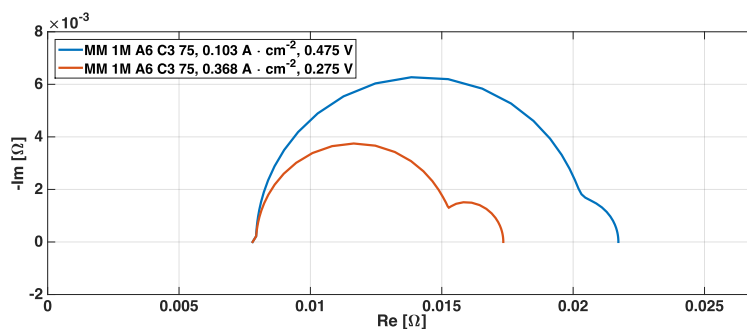


Figura 4.1 – evoluzione delle EIS al variare della densità di corrente; il primo semicerchio si riduce al crescere della corrente, mentre il secondo cresce.

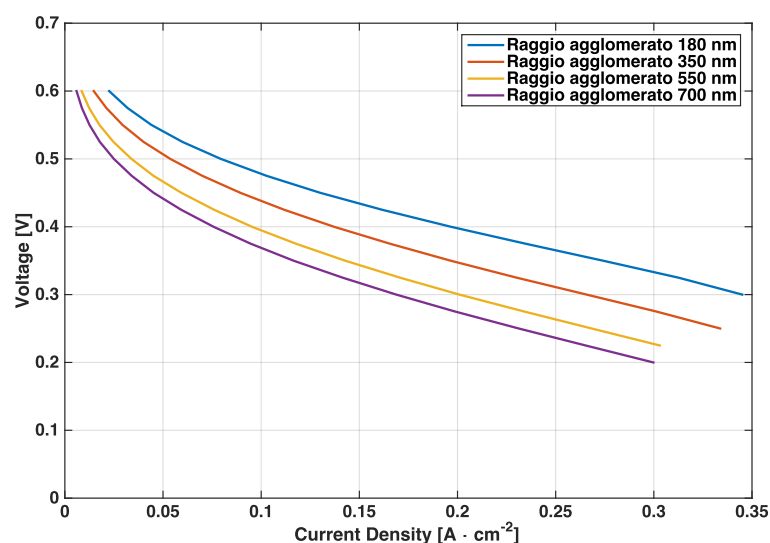


Figura 4.2 – evoluzione della curva di polarizzazione del modello DMFC YZ 1.3 al variare del raggio dell’agglomerato; in legenda è indicato il raggio degli agglomerati in nanometri per le singole prove; le condizioni operative sono MM 1M A6 C3 75.

secondo invece è dovuto alle perdite che derivano dal trasporto dei reagenti verso i siti attivi. Al crescere della corrente operativa il primo semicerchio di una EIS catodica si riduce, mentre il secondo aumenta di dimensioni, come si può vedere in fig. 4.1.

La variazione del raggio dell’agglomerato produce gli effetti visibili nelle fig. 4.2 e 4.3: al crescere delle sue dimensioni acquistano peso le perdite dovute ai meccanismi di trasporto dei reagenti verso i siti attivi e anche alla cinetica della ORR. Aumentare il raggio degli agglomerati influisce quindi negativamente su reazioni elettrochimiche e trasporto di massa. Di conseguenza le polarizzazioni hanno una pendenza via via crescente, perché la cella a combustibile ha perdite maggiori, e i semicerchi delle EIS crescono di dimensioni all’aumentare del raggio dell’agglomerato.

La *capacità del double layer* ha un effetto sulle spettroscopie d’impedenza perché influenza la risposta della DMFC al segnale di tensione oscillante imposto al sistema. Come si può vedere in fig. 4.4, la variabile C_{DL} modifica la forma della curva di impedenza rendendo più o meno distinguibile il secondo semicerchio. Questo andamento è noto in letteratura ed è legato all’influenza che la *capacità del double layer* ha sui *tempi caratteristici* della cella a combustibile.[14]

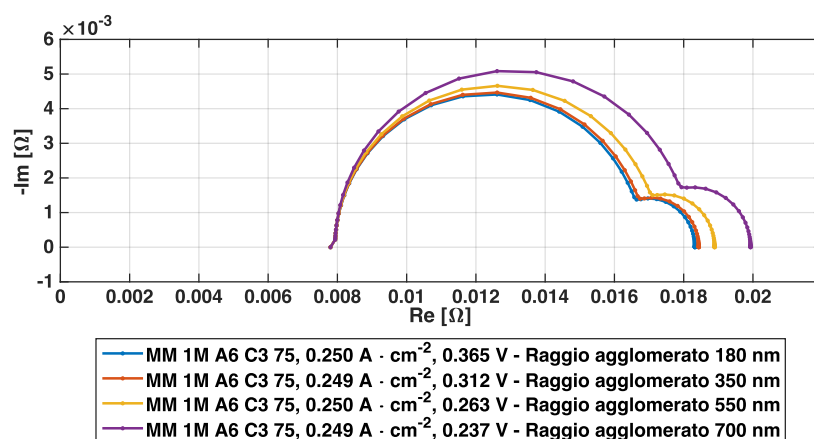


Figura 4.3 – evoluzione delle EIS catodiche del modello DMFC YZ 1.3 al variare del raggio dell’agglomerato; la corrente è circa di 0,25 A/cm²; in legenda è indicato il raggio degli agglomerati in nanometri per le singole prove.

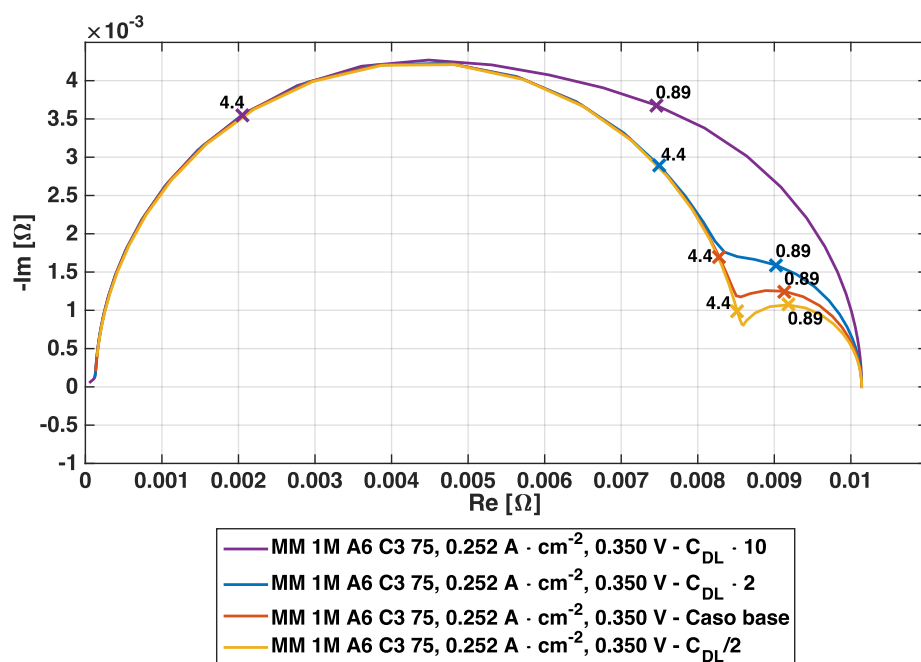


Figura 4.4 – influenza della capacità del double layer sulle EIS; sono riportati i risultati del modello DMFC YZ 1.3 (indicato come caso base) e quelli dei modelli con C_{DL} modificata (aumentata di due o dieci volte, oppure dimezzata, come indicato in legenda); le croci evidenziano lo spostamento delle frequenze a 4,4 Hz e 0,89 Hz.

Altre proprietà modificano il profilo delle EIS: osservando l'evoluzione delle spettroscopie lungo la canalina si può comprendere quali elementi siano limitanti per le prestazioni della DMFC e in che punto del canale acquistano maggiore influenza.

Per questa ragione si è deciso di simulare il comportamento della cella a combustibile senza GDL / MPL e di modificare la diffusività dell'elettrodo catodico; in queste prove si è utilizzata una corrente abbastanza elevata, intorno ai $0,35 \text{ A/cm}^2$, per evidenziare al meglio le perdite dovute ai meccanismi di trasporto.

In fig. 4.5 la presenza del GDL / MPL con miscela 1M influisce negativamente sulle prestazioni, in particolare verso la fine del canale, dove la concentrazione dei reagenti è minore. Qui il *trasporto* delle specie chimiche verso i siti attivi del catalizzatore è un fattore critico, infatti la curva relativa alla cella senza GDL si distanzia da quella riferita ad una cella a combustibile con GDL, in particolar modo il secondo semicerchio.

Stesso ragionamento vale per le prove 2M dove il secondo semicerchio, in presenza di GDL e MPL, diventa molto più marcato rispetto alla cella senza strati diffusivi. In fig. 4.6 sono riportate le EIS con miscela di metanolo 2M: il crossover di metanolo è molto più marcato a causa della maggior concentrazione della miscela e, verso il termine della canalina, si osservano grandi perdite di trasporto, che si riducono con la rimozione del GDL e dell'MPL. Si può notare che, nel caso con miscela 1M, la differenza fra il modello con e senza strati diffusivi è minima finché non si raggiunge la fine della canalina: in questo punto la resistenza totale del dispositivo si riduce del 15% circa passando dal modello con GDL e MPL a quello senza strati diffusivi. Nel resto della canalina la variazione si mantiene intorno all'8%. Nel caso con miscela 2M la differenza alla fine del canale risulta maggiore.

Anche la diffusività influisce in modo importante sulle prestazioni della cella: si può vedere nelle fig. 4.5 e 4.6 che aumentando il valore di \mathcal{D}_{ox} , cioè la diffusività dell'ossigeno nell'elettrodo catodico, le curve di impedenza migliorano notevolmente. La porosità dell'elettrodo è un fattore importante per determinare la diffusività nel cathode catalyst layer e, per ottenere minori perdite dovute al trasporto. Infatti aumentare la porosità migliora la diffusività, tuttavia un elettrodo più poroso ha solitamente una minore area attiva. La difficoltà è quindi aumentare gli spazi vuoti all'interno dell'elettrodo, senza però diminuire il numero di siti attivi disponibili per le reazioni elettrochimiche.

Le curve relative agli elettrodi con diffusività maggiore hanno semicerchi leggermente più piccoli rispetto alle EIS delle DMFC senza elementi diffusivi: aumentare \mathcal{D}_{ox} di un ordine di grandezza sembra portare gli stessi benefici di una riduzione delle perdite date da GDL e MPL. Anche in questo caso, con

alimentazione 1M, la resistenza totale del dispositivo si riduce circa del 15% al termine della canalina. Nel caso con miscela 2M, vista la maggior influenza del metanolo di crossover, la differenza alla fine del canale è molto maggiore.

Nelle fig. 4.7 e 4.8 invece è stato eliminato il flusso di crossover del metanolo: sono evidenti, soprattutto nella curva con miscela 2M, le perdite causate da questo fenomeno verso la fine della canalina. In entrambe le figure il secondo semicerchio è più grande in presenza di metanolo, quindi le perdite riconducibili al maggior consumo di ossigeno, che ossida il flusso di crossover, sono molto influenti.

Differente è l'andamento del primo semicerchio, che in entrambi i grafici, all'inizio della canalina, è più piccolo in presenza di crossover: i protoni prodotti dall'ossidazione del metanolo aumentano la densità di corrente locale e quindi il raggio del semicerchio risulterà minore.

Limitare il crossover di metanolo attraverso la membrana è sicuramente un modo valido per ridurre le perdite causate dai fenomeni di trasporto, in particolar modo verso la fine della canalina.

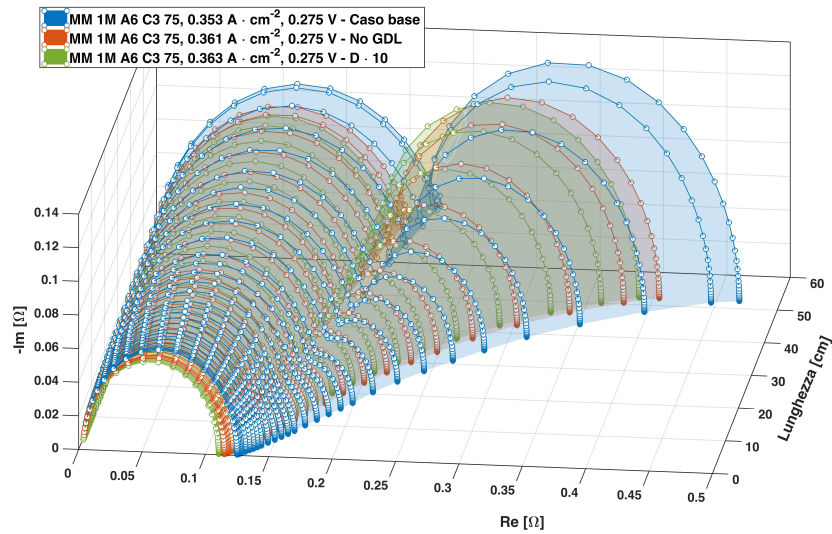


Figura 4.5 – evoluzione delle EIS lungo il canale, la miscela alimentata è 1M; le curve rappresentate sono ottenute dal modello DMFC YZ 1.3 (indicato come caso base), da un modello senza GDL e MPL (indicato con il nome di "No GDL") da un modello con diffusività dell'elettrodo aumentata di dieci volte ($D \cdot 10$).

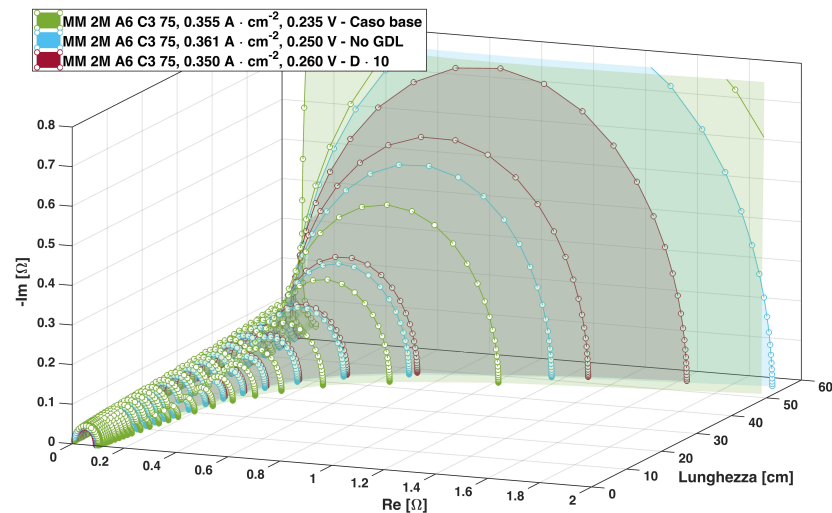


Figura 4.6 – evoluzione delle EIS lungo il canale, la miscela alimentata è 2M; le curve rappresentate sono ottenute dal modello DMFC YZ 1.3 (indicato come caso base), da un modello senza GDL e MPL (indicato con il nome di "No GDL") da un modello con diffusività dell'elettrodo aumentata di dieci volte ($D \cdot 10$).

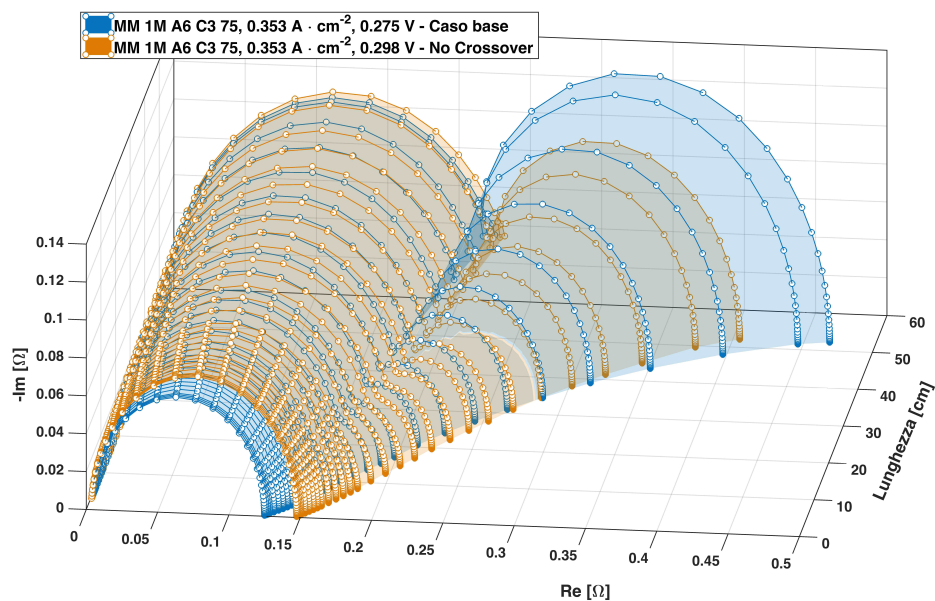


Figura 4.7 – evoluzione delle EIS lungo il canale, la miscela alimentata è 1M; le curve rappresentate sono ottenute dal modello DMFC YZ 1.3 (indicato come caso base) e da un modello senza flusso di crossover del metanolo.

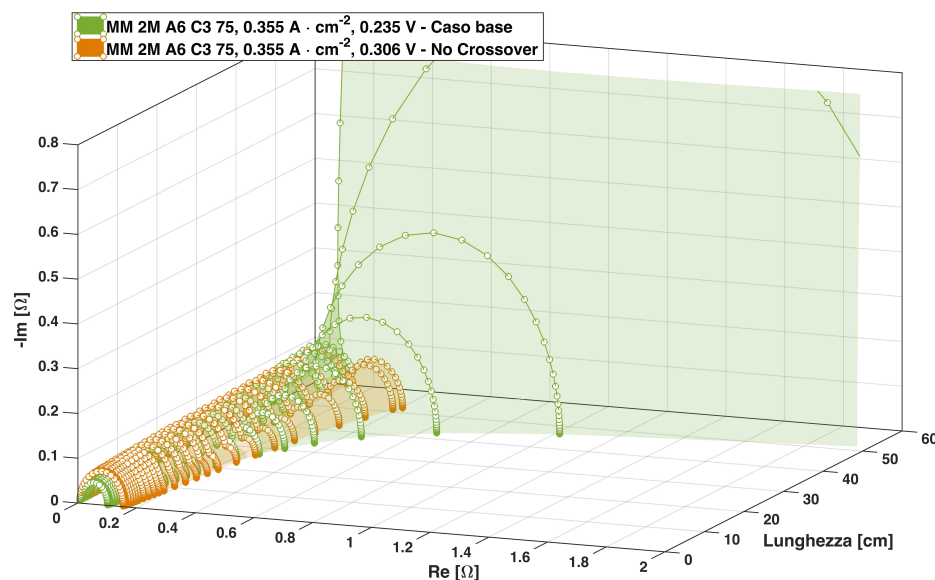


Figura 4.8 – evoluzione delle EIS lungo il canale, la miscela alimentata è 2M; le curve rappresentate sono ottenute dal modello DMFC YZ 1.3 (indicato come caso base) e da un modello senza flusso di crossover del metanolo.

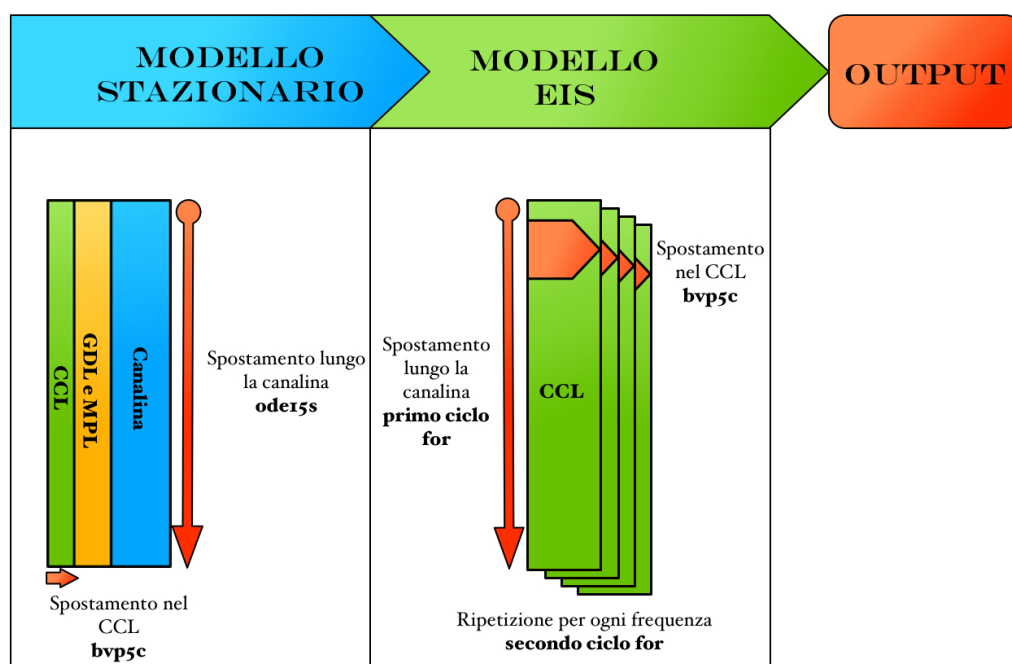


Figura 4.9 – schema del codice con calcoli in serie.

4.2 Descrizione e analisi degli aspetti numerici del codice

Il modello presentato in questo lavoro si focalizza sulla descrizione dell'elettrodo catodico, tuttavia per confrontare i risultati con i dati raccolti in laboratorio è stato necessario inserire le equazioni descritte nei capitoli precedenti all'interno di un modello più completo. Il primo problema è stato recuperare, dalle funzioni matlab preesistenti i valori richiesti per la nuova descrizione del catodo. La difficoltà all'interno di un codice complesso non è tanto creare e gestire una nuova variabile, quanto renderla disponibile alla funzione che ne richiede il valore: il modello implementato utilizza svariati risolutori per sistemi di equazioni differenziali ordinarie, conosciuti anche come *ODE solver*. La loro limitazione è l'incapacità di rendere disponibili all'utilizzatore i risultati di alcuni calcoli. La fig. 4.9 riporta schematicamente come vengono risolti i sistemi descritti nel capitolo 2 e che risolutori sono coinvolti.

Il sistema *stazionario* del modello 1D+1D è risolto dalla funzione *ode15s*, che applica le equazioni della reference [3] lungo la canalina e crea automati-

camente una mesh di punti adeguata. Il risolutore *bvp5c* a sua volta utilizza una mesh orientata lungo lo spessore del catodo (differente dalla precedente), per analizzare i sistemi descritti nel capitolo 2; i profili ricavati per le variabili del CCL dipendono dai valori calcolati dalla *ode15s*. I due risolutori sono richiamati uno all'interno dell'altro e la sintassi richiesta da Matlab® non permette un facile scambio di dati fra il risolutore interno (*bvp5c*) e le altre funzioni utilizzate all'esterno della *ode15s*: la funzione *bvp5c* utilizzata per riprodurre la spettroscopia d'impedenza, necessita delle grandezze risolte dal modello stazionario del catodo per poter funzionare. È quindi fondamentale rendere disponibili al codice tutti i risultati.

Le variabili di interesse sono state dichiarate *globali* per permetterne la condivisione in tutte le sezioni del codice, pur sapendo che l'utilizzo assiduo di *variabili globali* è sconsigliato. Il vantaggio di questo approccio è la rapidità di scrittura del codice, anche se così facendo si preclude l'utilizzo di funzionalità avanzate di Matlab®, solitamente usate per ridurre i tempi di calcolo. Per poter usufruire di queste funzioni si è reso necessario, in un secondo momento, modificare radicalmente il codice.

Si discuterà questo punto nella sezione 4.2.2.

4.2.1 Criticità

La stabilità del codice è stata uno delle problematiche principali durante lo svolgimento del presente lavoro: ha infatti causato rallentamenti durante lo sviluppo del codice e ha reso impossibile verificare con una prova ad hoc la reciproca coerenza fra i modelli DMFC YZ 1.3 e 2.0.

Forma indeterminata nel modello DMFC YZ 2.0

In fase di programmazione del modello DMFC YZ 2.0 non è stato possibile utilizzare le equazioni riportate nel capitolo 2, esattamente come indicate nelle formule. Il software Matlab® ha riscontrato difficoltà nel risolvere il termine $\tilde{C}_{\text{met}}/C_{\text{met}}^0$ del sist. (2.19), all'interfaccia fra CCL e GDL. La condizione al contorno per \tilde{C}_{met} , data dall'eq. (2.20f), fa tendere il numeratore a zero e anche per il sistema stazionario il termine C_{met}^0 tende a zero, come indicato dall'eq. (2.17f).

Il rapporto $\tilde{C}_{\text{met}}/C_{\text{met}}^0$, valutato all'interfaccia fra CCL e GDL, rappresenta quindi una *forma indeterminata*.

Per correggere questo problema si è effettuata la sostituzione data dall'eq. (4.1).

$$R_{\text{MOR}} \cdot \left(\frac{\tilde{C}_{\text{met}}}{C_{\text{met}}^0} + \frac{\tilde{\eta}_{\text{met}}}{b_{\text{met}}} \right) = j_{\text{met}} \cdot \left(\frac{1}{C_{\text{met}}^{\text{ref}}} \right) \cdot e^{\frac{\eta_{\text{met}}}{b_{\text{met}}}} \cdot \left(\tilde{C}_{\text{met}} + \frac{\tilde{\eta}_{\text{met}}}{b_{\text{met}}} \cdot C_{\text{met}}^0 \right) \quad (4.1)$$

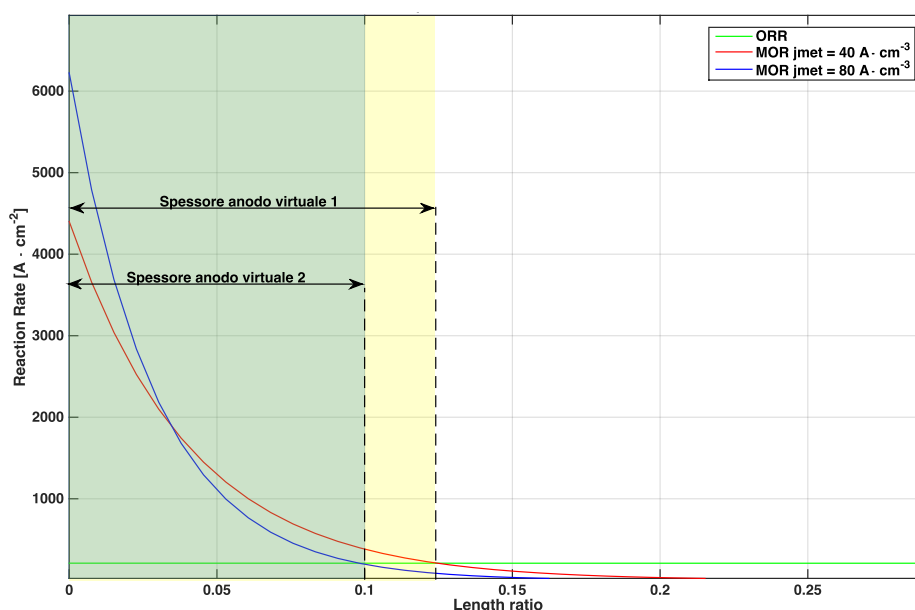


Figura 4.10 – spessore dell’anodo virtuale a due j_{met} differenti, all’inizio della canalina; quando j_{met} raddoppia lo spessore si riduce.

Per ricavare quest’equazione al termine R_{MOR} è stata sostituita l’eq. (2.14). Una volta rimossa la *forma indeterminata* è stato possibile risolvere correttamente il sistema per la simulazione della EIS.

Instabilità numerica nel modello DMFC YZ 2.0

Il modello DMFC YZ 2.0 differisce dal modello DMFC YZ 1.3 solo per l’introduzione del *mixed potential*: se l’anodo virtuale del modello DMFC YZ 2.0 avesse uno spessore infinitesimo, si dovrebbero ottenere gli stessi risultati dati dal modello DMFC YZ 1.3, che appunto prevede la completa ossidazione del metanolo all’interfaccia fra membrana e CCL.

Lo spessore dell’anodo virtuale si ottiene dalle curve che descrivono gli andamenti delle velocità di reazione R_{ORR} e R_{MOR} . La reazione di ossidazione del metanolo ha velocità superiore nella zona di elettrodo che si comporta da anodo, e lo spessore in cui avviene la MOR "parassita" si riduce al crescere del valore di R_{MOR} .

Per verificare che i risultati dei due modelli studiati coincidano si può agire sul valore di j_{met} alzando così la velocità della reazione di ossidazione del metanolo.

In fig. 4.10 si può osservare che al crescere di j_{met} lo spessore dell’anodo virtuale

si riduce, tuttavia all'inizio della canalina, per spessori inferiori al 10 % della lunghezza del catodo, il valore di R_{MOR} all'interfaccia fra membrana e GDL diventa molto grande. Nella figura lo "spessore dell'anodo virtuale 1" è quello che si ottiene con una j_{met} inferiore; raddoppiando il valore della corrente volumetrica si riduce lo spessore della zona di ossidazione del metanolo, ma la curva che rappresenta la MOR cresce rapidamente in prossimità dell'origine. Per valori di j_{met} elevati il codice non è più in grado di risolvere l'eq. (2.14) ed è quindi impossibile verificare che i due modelli coincidano quando la reazione di ossidazione del metanolo è sufficientemente veloce. L'instabilità numerica sopraggiunge prima che lo spessore dell'*anodo virtuale* sia sceso al di sotto del 5 % della lunghezza del catodo.

La stessa verifica può essere effettuata modificando il valore della diffusività del metanolo nell'elettrodo (\mathcal{D}_{met}), variando quindi i profili di concentrazione di metanolo: al diminuire di \mathcal{D}_{met} lo spessore dell'*anodo virtuale* si riduce, ma anche in questo caso si ripresenta il fenomeno di instabilità numerica dovuto alla crescita repentina del valore assunto da R_{MOR} .

4.2.2 Miglioramenti: la parallelizzazione del codice

Il codice di partenza a cui sono stati aggiunti i sistemi descritti nel capitolo 2 faceva uso di molte variabili "*globali*": come già accennato si ottiene così un buon compromesso fra efficienza del codice e rapidità di programmazione.

Il modello DMFC YZ 2.0 prevede la risoluzione del sist. (2.15), con 6 equazioni, e del relativo sistema per la EIS. L'onere di calcolo è notevole e, pur avendo già adottato tutte le tecniche più immediate per aumentare la rapidità dei conti (vettorializzazione, jacobiani dei sistemi analizzati, ecc.), i tempi di risoluzione sono molto lunghi.

Matlab®, di default, esegue i conti utilizzando una una sola unità della CPU: ormai la grande maggioranza dei personal computer è dotata di processori *multi core*, vantaggio che può essere sfruttato implementando opportunamente il codice.[26] Si è scelto dunque di parallelizzare lo svolgimento dei conti, suddividendo l'onere del calcolo su più core della CPU invece che su un singolo core.

La modalità più semplice per parallelizzare un programma è utilizzare le funzioni già esistenti in Matlab®. Operazioni svolte all'interno di un *ciclo for* possono essere svolte in contemporanea se ogni iterazione è indipendente dalle altre: i *cicli for*, se la condizione di "indipendenza" è rispettata, vengono sostituiti da *cicli parfor*¹. Ottimizzando il codice si possono quindi sfruttare tutti i core della CPU.

¹ cioè parallel for

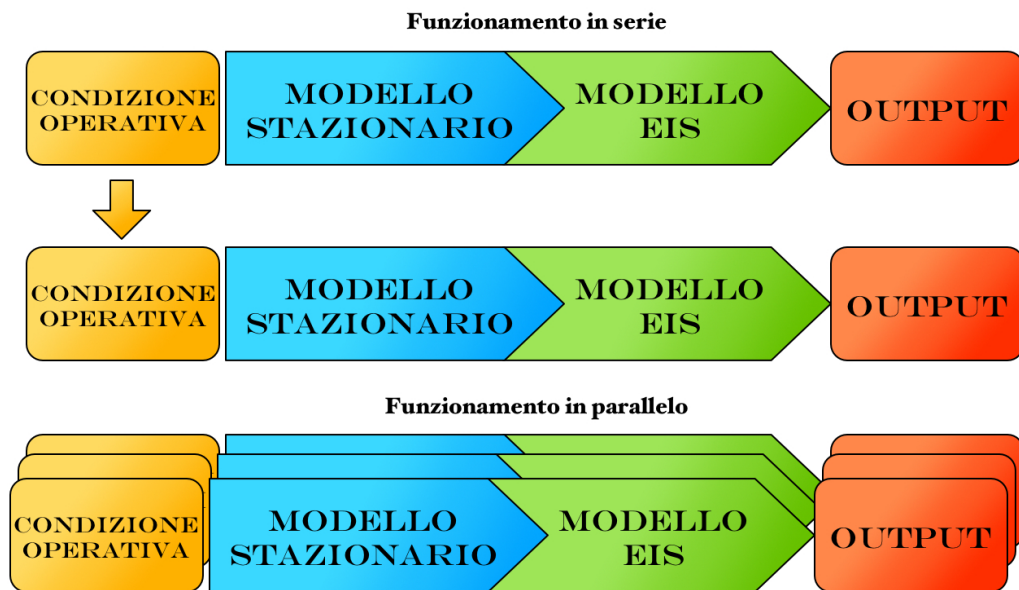


Figura 4.11 – schema che illustra le differenze fra il codice con calcoli in serie e quello con calcoli in parallelo.

Ricorrere al *parallel toolbox* di Matlab®, quindi al comando *parfor*, non consente l'utilizzo esteso di *variabili "globali"* ed è stato quindi necessario modificare il codice per eseguire i conti in parallelo. Gli interventi sul codice originale sono stati fatti in due fasi differenti.

Prima si è parallelizzato il secondo ciclo *for* del modello EIS (si veda la fig. 4.9): in origine i conti per il sist. (2.10) e (2.19) venivano ripetuti in serie per ogni frequenza analizzata. Dopo aver introdotto il calcolo dei risultati in parallelo nel modello DMFC YZ 2.0, il tempo di risoluzione per sette punti della curva di polarizzazione, con relativa EIS, è passato da 60 min a circa 30 min.

In un secondo momento si è parallelizzato l'intero codice, incluse le funzioni che eseguono i conti per il modello 1D+1D, apportando diverse modifiche alla sua struttura: questa seconda versione calcola in contemporanea i risultati delle prove di polarizzazione e di elettroscopia d'impedenza, per ogni condizione operativa richiesta. Una rappresentazione schematica del codice è visibile in fig. 4.11. Dopo la parallelizzazione la risoluzione di una prova di polarizzazione con 14 punti, e delle relative EIS, impiega un tempo complessivo di 35 min: prima di parallelizzare il codice non si erano mai risolti così tanti punti perché già con 7 era necessaria più di un'ora di calcolo.

Il vantaggio di un codice che gestisce i conti in parallelo sarà ancora più

evidente se si modificherà il modello per riprodurre il funzionamento di uno *stack* di celle a combustibile: maggiore è la mole di conti da svolgere, più grande sarà il risparmio di tempo garantito.[26]

Dato che nel programma di ricerca del gruppo *MRT fuel cell* del Politecnico di Milano è previsto lo sviluppo di modelli per gli *stack* di celle a combustibile, le modifiche apportate al codice rappresenteranno, per quanto riguarda l'aspetto numerico, un grande vantaggio.

CONCLUSIONI

In questo capitolo vengono presentate le conclusioni del lavoro e i possibili sviluppi futuri.

5.1 Riepilogo

Gli obiettivi principali di questo lavoro sono la creazione di un modello di tipo FAM per l'elettrodo catodico di una DMFC. Il modello in questione deve essere in grado di replicare le curve di polarizzazione e le spettroscopie d'impedenza elettrochimica della cella a combustibile.

In seguito ad un'analisi delle fonti presenti in letteratura si è riscontrata la mancanza di un modello con i requisiti appena citati: esistono dei lavori che propongono sistemi di equazioni adatti a riprodurre le EIS di una DMFC, ma tutti adottano il *macrohomogeneous approach* e non una descrizione che preveda la presenza di agglomerati. Inoltre i modelli proposti in questo lavoro utilizzano una descrizione 1D+1D della cella a combustibile; è possibile quindi valutare l'evoluzione delle variabili (corrente, tensione, concentrazioni, ecc.) non solo lungo lo spessore della DMFC, ma anche lungo la lunghezza della canalina.

Il presente lavoro analizza l'influenza del flooded agglomerate model, confrontando fra loro un modello con elettrodo omogeneo ed uno con elettrodo composto da agglomerati.

Inoltre vengono analizzati i risultati di due modelli FAM diversi, differenti solo nella descrizione del crossover di metanolo.

Un modello completa l'ossidazione del CH_3OH all'*interfaccia* fra la membrana e l'elettrodo (DMFC YZ 1.3), mentre il secondo utilizza equazioni più complesse per riprodurre la condizione di *mixed potential* (DMFC YZ 2.0).

Confrontando fra loro le curve prodotte da un modello *macro-omogeneo* e da uno FAM con ossidazione del metanolo all'*interfaccia* fra membrana e

CCL, nel range di correnti investigato dalle prove sperimentali, si è osservato che gli agglomerati influiscono sui risultati.

Pur riuscendo a riprodurre con entrambi i modelli le curve di polarizzazione, il modello macro-omogeneo sovrastima le EIS nella loro componente catodica. La presenza del FAM sembra dunque migliorare la descrizione della DMFC perché le EIS del modello si avvicinano molto a quelle ottenute dagli esperimenti.

Si è notato che si riescono a riprodurre con precisione i dati sperimentali solo se tutto il metanolo si ossida all'interfaccia con la membrana.

La minore precisione del modello con *mixed potential* non è da attribuire necessariamente ad un'erronea descrizione della fisica del CCL: esperimenti mirati potrebbero dare indizi più precisi sul valore di alcune proprietà, che in assenza di informazioni migliori sono state recuperate dalla letteratura.

Anche la condizione al contorno imposta per l'oscillazione di metanolo influenza molto le spettroscopie d'impedenza elettrochimica riprodotte da questo modello. Nella descrizione proposta, come anche in [13], si trascura l'influenza dell'oscillazione della concentrazione di metanolo all'anodo, che sicuramente incide sulla corrispondente oscillazione di flusso.

Analizzando meglio questi due aspetti si potrebbe forse aumentare la precisione del modello con *mixed potential* e comprenderne a fondo le potenzialità.

Il modello con ossidazione del metanolo all'interfaccia fra membrana e CCL (chiamato DMFC YZ 1.3) riproduce con una buona precisione sia le curve di polarizzazione che le EIS.

Il modello DMFC YZ 1.3, oltre a riprodurre curve di polarizzazione e spettroscopie d'impedenza elettrochimica concordanti con i dati sperimentali, simula correttamente il flusso di crossover del metanolo a cavallo della membrana e il flusso di acqua attraverso il GDL. Sono inoltre rispettate le frequenze caratteristiche di oscillazione della cella a combustibile, osservate sperimentalmente.

Il fatto che questo modello, pur non avvalendosi di un supporto approfondito dato dalla letteratura, riesca a riprodurre contemporaneamente tutte le prove sopracitate, rappresenta senza dubbio un risultato soddisfacente.

Nell'appendice A si può inoltre osservare che la componente di perdita principale nel modello EIS è data dalle reazioni elettrochimiche; la perdita data dal trasporto di massa ha un'entità minore, ma aumenta se si alimenta una miscela 2M.

Infine l'*analisi di sensitività* condotta sul modello con ossidazione del metanolo all'interfaccia fra membrana e CCL, sembra suggerire che, per le condizioni operative studiate, la maggior parte delle perdite causate dal trasporto di massa, attraverso GDL e MPL, si concentri alla fine della canalina. Anche limitare il fenomeno del crossover di metanolo ridurrebbe le perdite, in

particolar modo al termine del canale. In entrambi i casi, per una miscela di metanolo 1M, la perdita al termine della canalina si aggira intorno al 15% della resistenza totale del catodo.

Per quanto riguarda il calcolo numerico, si è osservato che una *parallelizzazione* efficace del codice permette di sfruttare al meglio l'hardware dei moderni personal computer e di ridurre drasticamente i tempi di calcolo. I risultati ottenuti con il codice migliorato sono altamente soddisfacenti e lasciano sperare che, con le dovute accortezze, sarà possibile analizzare (in tempi ragionevoli) modelli più complessi e più precisi di quelli proposti nei capitoli precedenti, già onerosi dal punto di vista computazionale.

5.2 Sviluppi futuri

Per migliorare entrambi i modelli analizzati nel capitolo 3 andrebbero condotti esperimenti su un campione più ampio di condizioni operative, magari avvalendosi di prove che esaltino il fenomeno del crossover, isolandone gli effetti. Un nuovo processo di fitting sui modelli, sfruttando i dati prodotti da queste prove, potrebbe migliorarne i risultati oppure fornire ulteriori indicazioni sulla fisica dei fenomeni coinvolti.

Si potrebbe inoltre indagare quanto influiscano realmente gli agglomerati quando cambiano le portate di aria e miscela di metanolo. In questo lavoro si è valutata l'influenza del FAM al variare della sola molarità della miscela.

Un altro sviluppo interessante sarebbe l'introduzione, nei modelli proposti, della nuova rappresentazione del fenomeno del *flooding*, descritta nella sezione 2.3.2, per osservarne gli effetti sulle curve di polarizzazione e sulle EIS.

Avvalendosi del codice migliorato di cui si è discusso nel capitolo 4, e magari di altre funzionalità avanzate di Matlab®, (calcolo distribuito, gpu computing, ecc.) si potrebbe inoltre tentare il fitting di un modello completo, che includa FAM, *mixed potential* e *flooding*. Ridurre i tempi di calcolo è un buon modo per rendere attuabili le procedure di regressione di modelli così complessi.

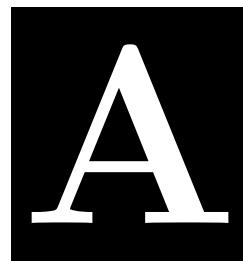
Infine sarebbe interessante utilizzare i modelli proposti per valutare il *degrado* di una DMFC: si potrebbero analizzare gli effetti che il FAM ha sulle perdite temporanee e permanenti.

Il FAM mostra già un certo peso con i parametri di funzionamento adottati in questo lavoro; la sua influenza potrebbe diventare più importante al crescere del degrado della cella a combustibile. Infatti in queste condizioni le problematiche nel trasporto dei reagenti aumentano e le perdite date dagli agglomerati potrebbero crescere di valore: la progressiva disattivazione dei

siti catalitici all'interno dell'elettrodo comporterebbe un maggior flusso di reagenti verso i siti rimasti attivi. I fenomeni di trasporto verso l'interno dell'agglomerato acquisterebbero quindi un peso maggiore e di conseguenza anche le perdite causate dal FAM aumenterebbero la loro entità.

Invece in un modello macro-omogeneo una riduzione di area attiva si traduce semplicemente in una diminuzione della densità di corrente di scambio.

Il meccanismo di disattivazione potrebbe quindi evidenziare le differenze fra un modello del degrado con FAM e uno con elettrodo omogeneo.



ANALISI DELLE EIS CATODICHE

Per semplicità d'esposizione nel capitolo 3 è stata tralasciata l'analisi delle *EIS catodiche*, per concentrarsi sulle EIS overall. Si riportano in questa appendice alcuni grafici che evidenziano, al catodo, il contributo della *cinetica elettrochimica* e del *trasporto di massa* per i modelli analizzati nel capitolo 3. In legenda sono indicati il modello DMFC YZ 1.3, con agglomerati (YZ 1.3) e con elettrodo omogeneo (No FAM), e il modello DMFC YZ 2.0 (YZ 2.0). Nella fig. A.1 sono riportate le EIS a $0,1 \text{ A/cm}^2$, mentre in fig. A.2 quelle a $0,25 \text{ A/cm}^2$.

In entrambe le figure si nota che, a pari molarità della miscela alimentata, il modello DMFC YZ 2.0 riproduce dei semicerchi più piccoli di quelli del modello DMFC YZ 1.3. Il modello con elettrodo omogeneo, indicato come "no FAM", simula invece delle EIS con semicerchi più grandi rispetto al modello con elettrodo ad agglomerati (cioè il modello DMFC YZ 1.3).

Questi andamenti sono validi sia per il primo semicerchio, quindi per le perdite causate dalle reazioni elettrochimiche, sia per il secondo semicerchio, che rappresenta le perdite legate al trasporto di massa.

Dopo il confronto di questi modelli con i dati sperimentali, fatto nel capitolo 3, si può quindi affermare che il modello senza FAM sovrastima entrambe le componenti di perdita, rispetto al modello con agglomerati.

Il modello DMFC YZ 2.0, con ossidazione del metanolo all'interno dell'elettrodo catodico, sottostima invece entrambe le componenti di perdita rispetto al modello DMFC YZ 1.3, in cui l'ossidazione del metanolo di crossover avviene all'interfaccia fra membrana e CCL.

Al crescere della corrente si osserva sempre una riduzione delle perdite legate alle reazioni elettrochimiche, mentre il secondo semicerchio aumenta di dimensioni. Infatti al crescere della densità di corrente il trasporto dei reagenti verso i siti attivi diventa un fattore di perdita importante e questo fenomeno è più evidente se si alimenta una miscela 2M. In tal caso oltre all'ossigeno che reagisce nella ORR, è necessario alimentare un *extra-flusso* di O_2 per ossidare

la grande quantità di metanolo presente al catodo. La maggior concentrazione della miscela comporta un flusso di crossover maggiore: il secondo cerchio è quindi più grande se si alimenta una miscela 2M.

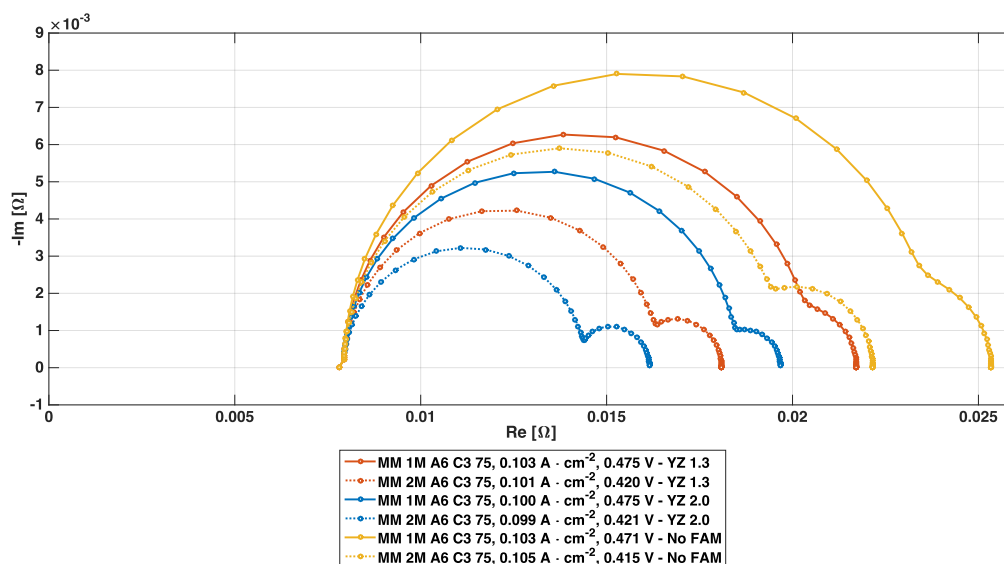


Figura A.1 – EIS catodiche dei modelli analizzati nel capitolo 3 a $0,1 \text{ A/cm}^2$; sono presenti sia le prove con miscela 1M (linee piene) che quelle con miscela 2M (linee tratteggiate), la legenda segue la nomenclatura del capitolo 3.

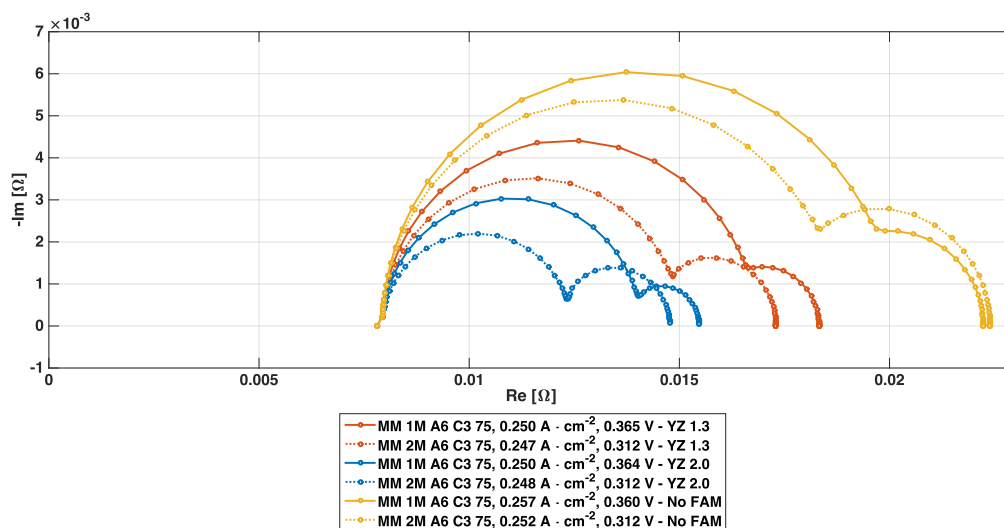


Figura A.2 – EIS catodiche dei modelli analizzati nel capitolo 3 a $0,25 \text{ A/cm}^2$; sono presenti sia le prove con miscela 1M (linee piene) che quelle con miscela 2M (linee tratteggiate), la legenda segue la nomenclatura del capitolo 3.

GRAFICI DI BODE

Vengono qui riportati i grafici di Bode per i modelli studiati.

B.1 Grafici di Bode per il confronto fra FAM e elettrodo omogeneo

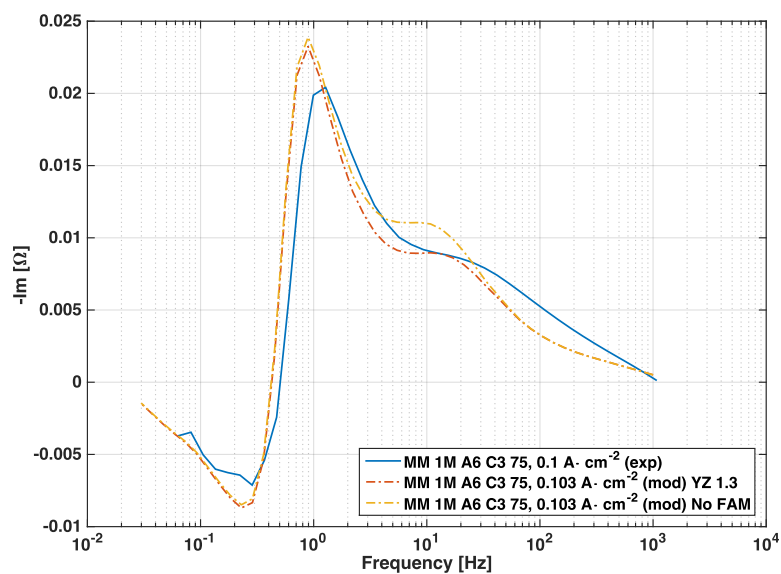


Figura B.1 – grafico di Bode a 0,1 A/cm² con miscela 1M; in legenda YZ 1.3 indica i risultati del modello DMFC YZ 1.3, mentre "No FAM" quelli del modello senza agglomerati.

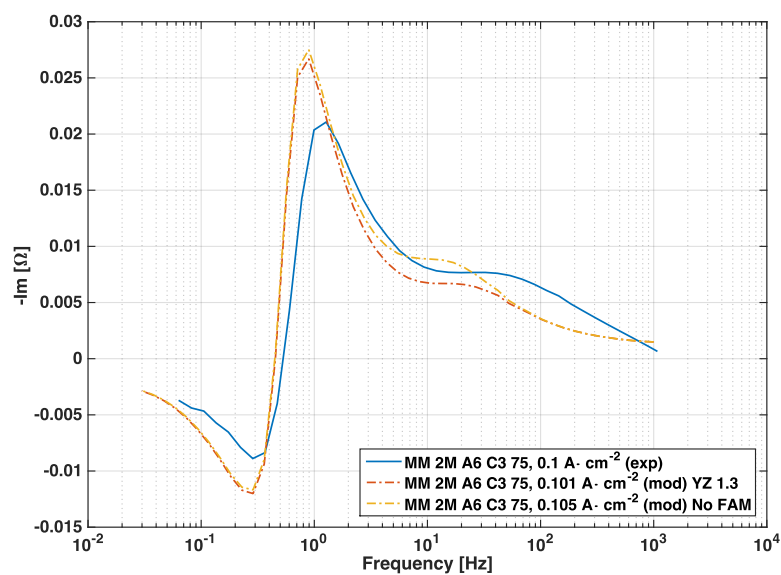


Figura B.2 – grafico di Bode a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 2M; in legenda YZ 1.3 indica i risultati del modello DMFC YZ 1.3, mentre "No FAM" quelli del modello senza agglomerati.

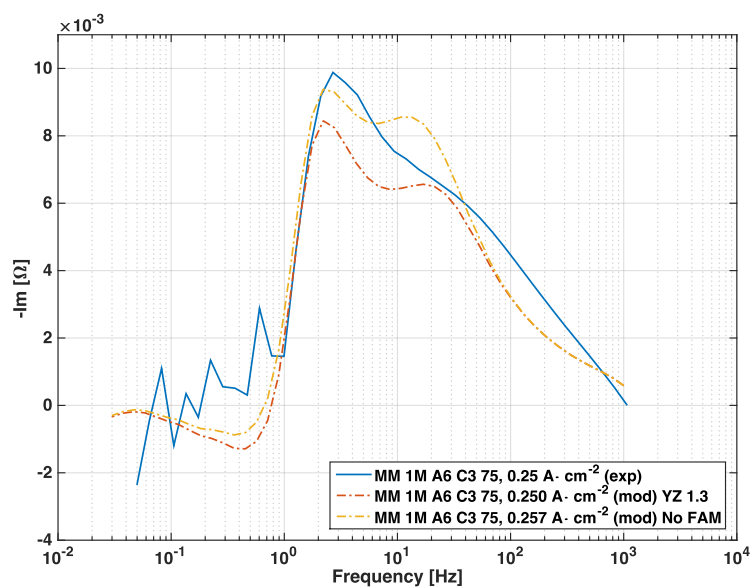


Figura B.3 – grafico di Bode a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M; in legenda YZ 1.3 indica i risultati del modello DMFC YZ 1.3, mentre "No FAM" quelli del modello senza agglomerati.

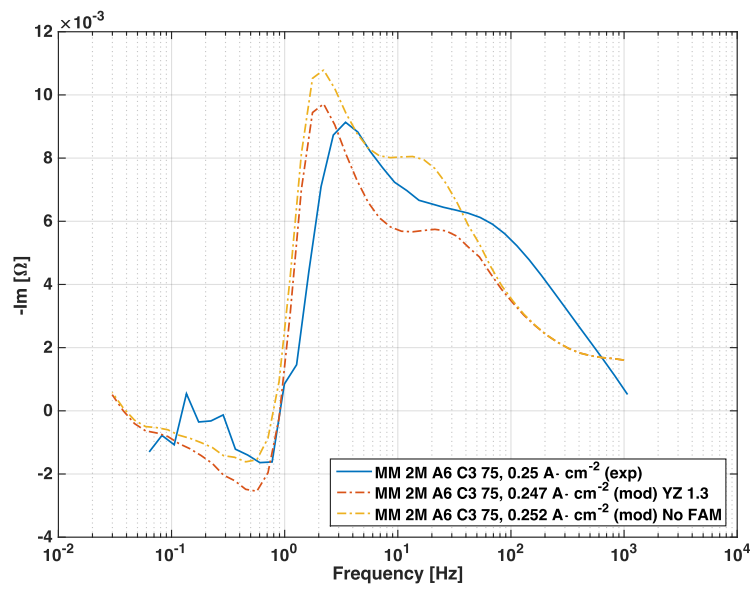


Figura B.4 – grafico di Bode a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 2M; in legenda YZ 1.3 indica i risultati del modello DMFC YZ 1.3, mentre "No FAM" quelli del modello senza agglomerati.

B.2 Grafici di Bode per il confronto fra DM-FC YZ 1.3 e DMFC YZ 2.0

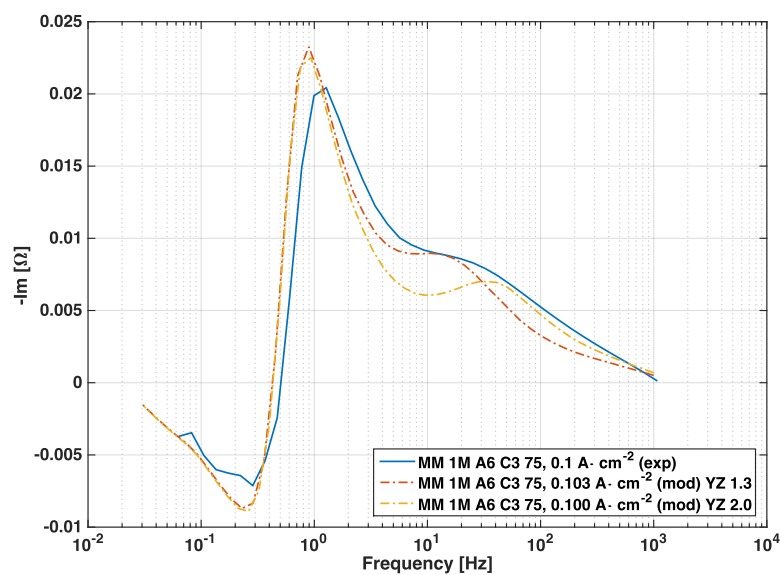


Figura B.5 – grafico di Bode a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M; in legenda YZ 1.3 e YZ 2.0 indicano i due modelli.

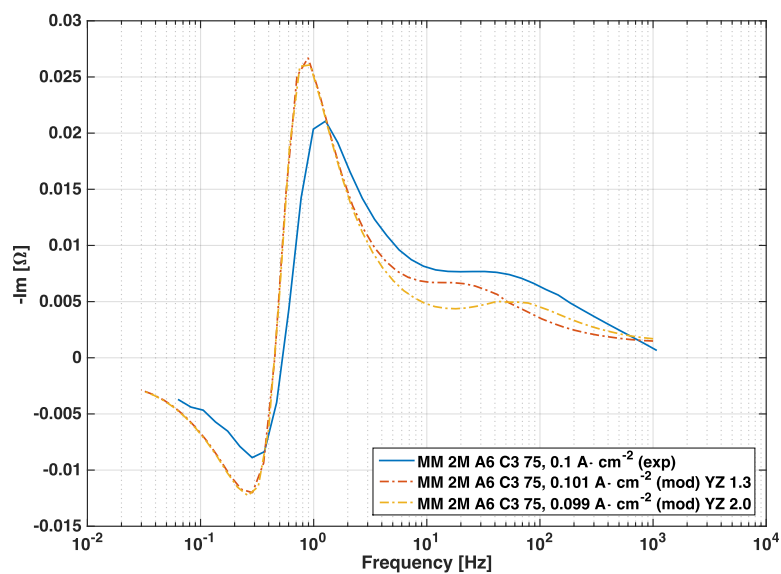


Figura B.6 – grafico di Bode a $0,1 \text{ A/cm}^2$ con miscela 2M; in legenda YZ 1.3 e YZ 2.0 indicano i due modelli.

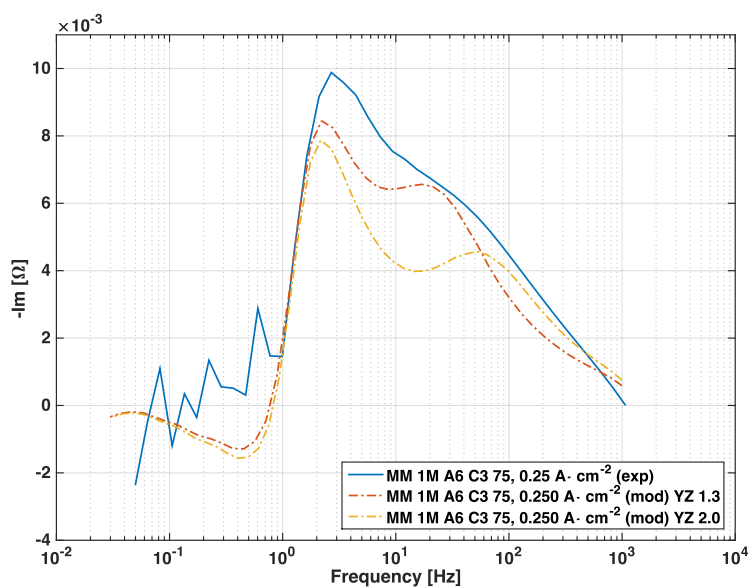


Figura B.7 – grafico di Bode a $0,25 \text{ A/cm}^2$ con miscela 1M; in legenda YZ 1.3 e YZ 2.0 indicano i due modelli.

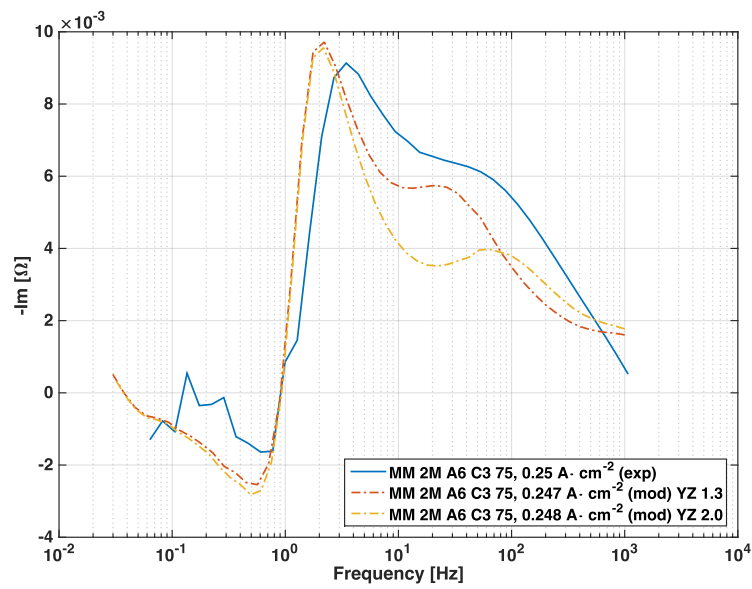


Figura B.8 – grafico di Bode a 0,25 A/cm² con miscela 2M; in legenda YZ 1.3 e YZ 2.0 indicano i due modelli.

NOMENCLATURA

Acronimi

Sigla	Descrizione
CCL	Cathode catalyst layer
CL	Catalyst layer
DMFC	Direct methanol fuel cell
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
FAM	Flooded agglomerate model
GDL	Gas diffusion layer
MEA	Membrane electrode assembly
MOR	Methanol oxydation reaction
MPL	Micro porous layer
OCV	Open circuit voltage
ODE	Ordinary differential equation
ORR	Oxygen reduction reaction
PAFC	Polymeric acid fuel cell
PEMFC	Polymeric electrolyte membrane fuel cell
SEM	Scanning electron microscope
SOFC	Solid oxide fuel cell

Variabili e simboli

Simbolo	Unità di misura	Descrizione
\sim	-	Indica variabili tempo-varianti
0	-	Indica variabili ottenute dal modello stazionario
l	-	Indica variabili valutate all'interfaccia fra CCL e GDL
A_{cella}	cm^2	Area attiva della MEA
b_{met}	V	Tafel slope per la MOR
b_{ox}	V	Tafel slope per la ORR
C_{DL}	F/cm^3	Capacità del double layer
C_{met}	mol/cm^3	Concentrazione di metanolo nel CCL
$C_{\text{met liq}}^a$	mol/cm^3	Concentrazione di metanolo liquido all'anodo
$C_{\text{met}}^{\text{ref}}$	mol/cm^3	Concentrazione di riferimento per il metanolo
C_{ox}	mol/cm^3	Concentrazione di ossigeno nel CCL
$C_{\text{ox}}^{\text{ref}}$	mol/cm^3	Concentrazione di riferimento per l'ossigeno
$C_{\text{tot H}_2\text{O}}$	mol/cm^3	Concentrazione di acqua liquida all'anodo
$\mathcal{D}_{\text{O}_2, \text{agg}}^{\text{eff}}$	cm^2/s	Diffusività effettiva dell'ossigeno nel CCL
\mathcal{D}_{met}	cm^2/s	Diffusività del metanolo nel CCL
$\mathcal{D}_{\text{O}_2, \text{Nafion}}$	cm^2/s	Diffusività binaria dell'ossigeno nel Nafion
\mathcal{D}_{ox}	cm^2/s	Diffusività dell'ossigeno nel CCL
$\mathcal{D}_{\text{O}_2, \text{w}}$	cm^2/s	Diffusività dell'ossigeno nell'acqua
E_0	V	Potenziale reversibile della cella
E_0^{catodo}	V	Potenziale reversibile del catodo
E_0^{anodo}	V	Potenziale reversibile dell'anodo
F	C mol^{-1}	Costante di Faraday
hc	cm	Altezza del canale catodico
i	-	Unità immaginaria
j	A/cm^2	Densità di corrente
j_{cx}	A/cm^3	Corrente volumetrica della MOR

j_{ox}	A/cm^3	Corrente volumetrica della ORR
j_{met}	A/cm^3	Corrente volumetrica della MOR
j_{protoni}	A/cm^2	Densità di corrente protonica della cella
K	cm^2	Permeabilità dell'elettrodo
k_H	-	Costante di Henry per la solubilità dell'ossigeno nel Nafion
l	cm	Spessore dell'elettrodo catodico
l_m	cm	Lunghezza della membrana
L	cm	Lunghezza della canalina
N_{cross}	mol/cm^2	Flusso di metanolo proveniente dall'anodo
n_{dx}	-	Coefficiente di crossover
n_e	-	Numero di moli di elettroni prodotte per mole di reagente
$N_{\text{H}_2\text{O}}$	mol/cm^2	Flusso di acqua nel CCL
N_{met}	mol/cm^2	Flusso di metanolo nel CCL
N_{ox}	mol/cm^2	Flusso di ossigeno nel CCL
R	nm	Resistenza elettrica
R_{agg}	nm	Raggio dell'agglomerato
R_{ORR}	A/cm^2	Velocità di reazione della ORR
R_{MOR}	A/cm^2	Velocità di reazione della MOR
t	s	Tempo
Th	-	Numero adimensionale di Thiele
V	V	Tensione
V_{cell}	V	Tensione ai capi della cella
$V_{\text{met}}^{\text{eq}}$	V	Potenziale all'equilibrio della reazione MOR
$V_{\text{ox}}^{\text{eq}}$	V	Potenziale all'equilibrio della reazione ORR
V_{OC}	V	Tensione a circuito aperto
x	cm	Coordinata nel CCL
z	cm	Coordinata nella canalina
Z	Ω	Impedenza

Lettere greche

Simbolo	Unità di misura	Descrizione
δ_1	cm	Spessore del film di acqua
ΔG	J mol ⁻¹	Energia libera di Gibbs
ε	-	Porosità del catodo
$\varepsilon_{\text{Pt-C}}$	0,3	Frazione volumetrica di platino e carbonio nel CCL
$\varepsilon_{\text{Pt-C, agg}}$	-	Frazione volumetrica di platino e carbonio nell'agglomerato
$\varepsilon_{\text{N, CCL}}$	-	Frazione volumetrica del Nafion nel CCL
η_a	V	overpotential anodico
η_c	V	overpotential catodico
η_{ohm}	V	perdite ohmiche
η_{met}	V	overpotential catodico nel CCL per la MOR
η_{ox}	V	overpotential catodico nel CCL per la ORR
$\tilde{\eta}_{\text{ox}, l}$	V	Oscillazione di tensione imposta alla EIS
θ_c	°	Angolo di contatto fra acqua e elettrodo
ν	cm ² /s	Viscosità cinematica dell'acqua
ξ_1	-	effectiveness factor per il film di acqua (FAM)
ξ_2	-	effectiveness factor per l'agglomerato (FAM)
$\tilde{\xi}_2$	-	effectiveness factor per l'agglomerato (FAM) nel modello EIS
σ	N cm ⁻¹	Tensione superficiale dell'acqua
σ_t	V cm A ⁻¹	Conduttività protonica del CCL
ω	rad s ⁻¹	Frequenza angolare

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Kulikovskiy. *Analytical Modeling Fuel Cells*. Elsevier, 2010. ISBN 9780444535603.
- [2] J. Andújar e F. Segura. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9): 2309–2322, December 2009. ISSN 13640321.
- [3] A. Casalegno, R. Marchesi, e D. Parenti. Two-Phase 1D+ 1D Model of a DMFC: Development and Validation on Extensive Operating Conditions Range. *Fuel Cells*, 8(1):37–44, February 2008. ISSN 16156846.
- [4] W. Yang e T. Zhao. A two-dimensional, two-phase mass transport model for liquid-feed DMFCs. *Electrochimica Acta*, 52(20):6125–6140, June 2007. ISSN 00134686.
- [5] J. Cruickshank e K. Scott. The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 70(1):40–47, January 1998. ISSN 03787753.
- [6] L. Carrette, K. a. Friedrich, e U. Stimming. Fuel Cells - Fundamentals and Applications. *Fuel Cells*, 1(1):5–39, 2001. ISSN 16156846.
- [7] L. Carrette, K. a. Friedrich, e U. Stimming. Fuel cells: principles, types, fuels, and applications. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 1(4):162–93, 2000. ISSN 1439-7641.
- [8] A. Kulikovskiy. A model for mixed potential in direct methanol fuel cell cathode and a novel cell design. *Electrochimica Acta*, 79(2012):52–56, September 2012. ISSN 00134686.
- [9] U. Pasaogullari e C. Y. Wang. Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(3):A399, 2004. ISSN 00134651.

- [10] A. Casalegno, F. Bresciani, G. Groppi, e R. Marchesi. Flooding of the diffusion layer in a polymer electrolyte fuel cell: Experimental and modelling analysis. *Journal of Power Sources*, 196(24):10632–10639, December 2011. ISSN 03787753.
- [11] C. Rabissi e G. Fares. *Caratterizzazione sperimentale della degradazione temporanea e permanente nelle celle a combustibile a metanolo diretto*. Master thesis, Politecnico di Milano, 2013.
- [12] A. V. Virkar e Y. Zhou. Mechanism of Catalyst Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(6):B540, 2007. ISSN 00134651.
- [13] A. Kulikovskiy. A model for DMFC cathode impedance: The effect of methanol crossover. *Electrochemistry Communications*, 24:65–68, October 2012. ISSN 13882481.
- [14] D. Gerteisen, A. Hakenjos, e J. Schumacher. AC impedance modelling study on porous electrodes of proton exchange membrane fuel cells using an agglomerate model. *Journal of Power Sources*, 173(1):346–356, November 2007. ISSN 03787753.
- [15] M. Zago. *DMFC modeling: mass transport phenomena and electrochemical impedance spectroscopy*. Phd thesis, Politecnico di Milano, 2013.
- [16] J. Mueller e P. Urban. Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, pagine 139–143, 1998.
- [17] A. Kulikovskiy, A. Löhmer, e K. Wippermann. The features of a direct methanol fuel cell cathode impedance due to methanol crossover: Modeling and experiment. *Electrochimica Acta*, 108(2013):376–383, October 2013. ISSN 00134686.
- [18] M. Zago, A. Casalegno, C. Santoro, e R. Marchesi. Water transport and flooding in DMFC: Experimental and modeling analyses. *Journal of Power Sources*, 217:381–391, 2012.
- [19] A. Baricci. *Combined experimental and modelling approaches for improved characterization of high temperature PEM fuel cell*. Phd thesis, Politecnico di Milano, 2015.

-
- [20] Q. Guo e R. White. A steady-state impedance model for a PEMFC cathode. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(4):E133, 2004. ISSN 00134651.
- [21] S.-M. Chang e H.-S. Chu. A transient model of PEM fuel cells based on a spherical thin film-agglomerate approach. *Journal of Power Sources*, 172(2):790–798, October 2007. ISSN 03787753.
- [22] A. Kulikovskiy. A physical model for catalyst layer impedance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 669:28–34, March 2012. ISSN 15726657.
- [23] A. Baricci, M. Zago, e A. Casalegno. A Quasi 2D Model of a High Temperature Polymer Fuel Cell for the Interpretation of Impedance Spectra. *Fuel Cells*, 2014.
- [24] D. Gerteisen, T. Heilmann, e C. Ziegler. Modeling the phenomena of dehydration and flooding of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 187(1):165–181, February 2009. ISSN 03787753.
- [25] F. Rosato. *Indagine dell'impedenza anodica di DMFC tramite lo sviluppo di modelli fisici*. Master thesis, Politecnico di Milano, 2014.
- [26] P. Luszczek. Enhancing Multicore System Performance Using Parallel Computing with MATLAB. *MATLAB Digest*, (1000):1–4, 2008.

RINGRAZIAMENTI

Vorrei ringraziare il professor Andrea Casalegno per avermi permesso di entrare nel gruppo di ricerca MRT Fuel Cell, per la disponibilità e la serietà che ha dimostrato nell'ascoltare le mie richieste e i miei dubbi. Il lavoro che mi è stato proposto ha stimolato il mio interesse e soddisfatto le mie aspettative.

A tutto lo staff del laboratorio, Andrea Baricci, Fausto Bresciani, Claudio Rabissi, Behzad Najafi e Matteo Zago, va la mia riconoscenza per avermi accolto e aver dimostrato grande apertura nei miei confronti.

Grazie a Claudio per i chiarimenti sugli aspetti sperimentali di questo lavoro e per i momenti di allegria che mi ha regalato.

Un ringraziamento particolare a Baric per le molteplici delucidazioni sul FAM (questo sconosciuto) e per i suoi (rumorosi) momenti di esultanza, che interrompono la monotona sinfonia di "tichi tichi" del laboratorio.

Devo molto a Matteo per il suo sostegno "enciclopedico", per la pazienza nel rispondere alle mie (innumerevoli) domande e anche per gli immancabili "Eh Michele, SCT!". Forse un grandissimo grazie lo potrà ripagare.

Ai miei "compagni d'armi" Gian, Bise, Giannets, Rob e Giulia, a cui aggiungo anche Eu e Andrea (non più tesisti di fatto), vanno i miei migliori auguri di buona fortuna: grazie di tutto, dalla A alla Z.

L'esperienza che ho fatto all'MRT Fuel Cell Lab è una fra le migliori della mia carriera universitaria e le persone che ho conosciuto saranno per me una grande fonte di ispirazione.