

**POLITECNICO DI MILANO**

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in  
Ingegneria Energetica

Dipartimento di Energia



**Sviluppo di un sistema di misura innovativo  
con cella a combustibile segmentata**

Relatore: Prof. Andrea CASALEGNO  
Co-relatore: Ing. Claudio RABISSI

Tesi di Laurea di:  
Giannetti Alessandro - Matr. 799574

Anno Accademico 2013 - 2014





*A Kigia*

*A mia nonna*

## **Ringraziamenti:**

Desidero ringraziare innanzitutto il Prof. Casalegno che mi ha dato la opportunità di svolgere questo percorso di tesi all'interno del MRT FUEL CELL LAB, dove ho potuto confrontarmi con tematiche molto complesse ma al tempo stesso davvero stimolanti. Ringrazio l'Ing. Claudio Rabissi (GPV!), correlatore di questa tesi, per l'immensa pazienza dimostrata e l'entusiasmo con cui si è prodigato per la riuscita di questo lavoro.

Il ringraziamento più sentito non può che andare ai miei genitori, che mi hanno sempre sostenuto nel corso della mia vita e che mi hanno dato la possibilità di svolgere la facoltà di Ingegneria: un percorso molto duro ma dal quale spero di aver appreso conoscenze e capacità che mi potranno essere utili per il resto della vita. Grazie anche agli altri miei famigliari per l'affetto sempre dimostrato nei miei confronti.

Un ringraziamento per il clima di serenità in cui ho potuto lavorare e l'aiuto fornito durante i miei mesi di permanenza è per tutto lo staff del laboratorio: Andrew Perego, il baric (outstanding motivation!), Bezhad, Eugiz (vero uomo da ccl), Fausto (e il quarto principio della termodinamica...) e Zago. Un ringraziamento è per gli altri tesisti con cui ho potuto avere momenti di svago e di confronto: Bisel, Cimins, Giulia, Michi, Rampons, Rob e Teo.

Ringrazio l'ing A. Basso e il prof A. Dolara per i consigli che mi hanno dato relativi ad alcuni particolari argomenti affrontati nel corso del lavoro.

Grazie a tutti i miei amici con cui ho vissuto questi 5 anni (e con cui spero di condividere altri momenti in futuro), quelli di sempre e quelli della palla a spicchi per avermi fatto trascorrere momenti di gioia e spensieratezza e per essermi stati accanto nei momenti più difficili.



# Indice generale

<b>Sommario .....</b>	<b>VII</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>VIII</b>
<b>Introduzione.....</b>	<b>1</b>
<b>Capitolo 1 - Lo stato dell'arte nelle DMFC .....</b>	<b>3</b>
1.1 Introduzione alle DMFC.....	5
1.2 Fattori penalizzanti.....	7
1.3 Vita utile e degradazione .....	10
1.4.1 Analisi della letteratura.....	13
1.4.2 Analisi attraverso tecniche <i>ex-situ</i> .....	21
1.5 Il progetto di ricerca europeo SECOND ACT: .....	27
1.6 Obiettivi del lavoro.....	28
<b>Capitolo 2 Metodologia sperimentale .....</b>	<b>31</b>
2.1 Struttura e componenti delle DMFC .....	33
2.1.1 Membrana polimerica elettrolitica .....	33
2.1.2 Elettrodi catalitici .....	34
2.1.3 <i>Gas Diffusion Layer</i> .....	35
2.1.4 Guarnizioni .....	36
2.1.5 Distributori e collettori di carica.....	36
2.1.6 Piastre .....	37
2.2 Impianti sperimentali.....	37
2.2.1 Configurazione <i>overall</i> .....	38
2.2.2 Configurazione anodica.....	39
2.3 Misure di diagnostica disponibili per <i>single cell</i> .....	40
2.3.1 Curva di polarizzazione.....	40
2.3.2 Spettroscopia di impedenza.....	41
2.3.3 Voltammetria ciclica .....	43
2.3.4 Voltammetria a scansione lineare.....	45
2.4 Conclusioni.....	46
<b>Capitolo 3 – Nuova metodologia sperimentale .....</b>	<b>47</b>
3.1 Descrizione del nuovo impianto sperimentale .....	49
3.1.1 Configurazione <i>overall</i> .....	50
3.1.2 Configurazione anodica.....	52
3.2 Descrizione circuito di misura.....	53
3.2.1 Potenziostato (Metrohm <i>AUTOLAB</i> ): .....	54
3.2.2 Descrizione fisica del circuito di misura in corrente continua: .....	54
3.2.3 Descrizione analitica del circuito in corrente continua: .....	56
3.2.4 Descrizione fisica del circuito in corrente alternata: .....	59

3.2.5 Descrizione analitica del circuito in corrente alternata .....	60
3.3 Sviluppo nuove tecniche elettrochimiche.....	62
3.3.1 Polarizzazione .....	62
3.3.2 Voltammetria ciclica .....	69
3.3.3 Spettroscopia di impedenza.....	75
3.4 Voltammetria a scansione lineare (LSV) .....	80
3.5 Prove preliminari di degradazione: .....	85
3.5.1 Prova di degradazione continua <i>overall</i> .....	85
3.5.2 Prova di degradazione continua anodica .....	87
3.6 Conclusioni.....	90
<b>Capitolo 4 Progettazione della cella a combustibile macro segmentata</b> .....	<b>91</b>
Introduzione.....	93
4.1 Segmentazione dei componenti.....	99
4.1.1 Membrana polimerica.....	99
4.1.2 GDL.....	99
4.1.3 Distributore.....	101
4.1.4 Collettore di carica .....	106
4.1.5 <i>End plates</i> .....	106
4.1.6 Orientamento della cella.....	108
4.2 Conclusioni sulla progettazione della <i>macro-segmented cell</i> .....	112
<b>Appendice.....</b>	<b>I</b>
A1 Componenti dell'impianto e strumenti di misura.....	I
A1.1 Potenziostato/Galvanostato <i>Metrohm AUTOLAB PGSTAT30</i> .....	I
A1.2 Pompe peristaltiche .....	II
A1.3 Flussimetri .....	III
A1.4 Carico elettronico/Alimentatore .....	III
A1.5 Milliohmetro.....	IV
A1.6 Trasduttori di pressione .....	IV
A1.7 Termocoppie.....	V
A1.8 Controllori di temperatura .....	V
A1.9 Sensore di umidità .....	VI
A1.10 Sensore di biossido di carbonio .....	VI
A1.11 Saturatore.....	VII
A1.12 Tubi e collegamenti .....	VII
A2 Bilanci di massa per carbonio ed acqua.....	VII
<b>Lista degli acronimi.....</b>	<b>XIII</b>



## Indice delle figure

Figura 1.1 Schema concettuale di funzionamento di una <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> .....	5
Figura 1.2 Curva di polarizzazione di una cella a combustibile a metanolo diretto .....	8
Figura 1.3 Ossidazione delle particelle di PtRu su un supporto di carbonio..	12
Figura 1.4 a) Andamento della densità di corrente limite in funzione della concentrazione di metanolo per ogni segmento della SFC. b) Andamento della resistenza elettrica della membrana in funzione della concentrazione di metanolo per ogni segmento della SFC [8].....	15
Figura 1.5 Andamento della densità di corrente limite per una prova di polarizzazione anodica in funzione della concentrazione di metanolo per ogni segmento [8].....	16
Figura 1.6 Andamento della densità di corrente di crossover di metanolo in funzione della concentrazione di metanolo per ogni segmento della SFC [23]..	17
Figura 1.7 a) Andamento della densità di corrente limite operando con un flusso d'aria catodico umido e secco b) Andamento della resistenza della membrana in funzione del potenziale operando con flusso d'aria al catodo secco e umido. [23] .....	20
Figura 1.8 Confronto XPS della variazione di concentrazione della componente polimerica e carboniosa all'elettrodo (immagine a) e dell'MPL (immagine b) [6]. .....	23
Figura 1.9 Confronto, mediante XPS, della variazione della concentrazione di PTFE carico, PTFE e fibre di carbonio tra GDL anodico (immagine a) e GDL catodico (immagine b) [6] .....	24
Figura 1.10 Immagini TEM dell' <i>inlet</i> catodico di una MEA degradata e di una attivata [6] .....	25
Figura 1.11 Immagini TEM di differenti agglomerati di Pt-Ru/C all'outlet del catodo di una MEA degradata. [6] .....	25
Figura 2.1 Componenti interni di una DMFC .....	33
Figura 2.2 Configurazione overall di impianto. In linea continua sono descritti i flussi, in linea tratteggiata i segnali.....	38
Figura 2.3 Schema della configurazione anodica. In linea continua sono descritti i flussi di, in linea tratteggiata i segnali.....	40
Figura 2.4 Spettro overall di impedenza di una DMFC operante a 0,1 A/cm <sup>2</sup> .....	42
Figura 2.5 Esempio di una CV catodica .....	44
Figura 3.1 Visualizzazione delle correnti parassite <i>in plane</i> tra i segmenti adiacenti .....	49
Figura 3.2 Configurazione con due celle collegate elettricamente in parallelo e fluidodinamicamente in serie .....	50

Figura 3.3 Nuova configurazione dell'impianto sperimentale in assetto <i>overall</i> . Le linee tratteggiate descrivono i segnali elettrici, le continue i flussi di fluidi	.51
Figura 3.4 Nuovo impianto sperimentale in configurazione e anodica. Le linee tratteggiate appresentano i segnai elettrici, quelle continue i flussi di massa	.....53
Figura 3.5 Descrizione fisica del circuito ausiliario. Gli anodi, nodo D sono cortocircuitati. Ai catodi, nodi B e C, è interposta una resistenza di valore noto, che simula la resistenza elettrica di GDL e CL della futura segmented cell. I due rami sono giunti al nodo A, dove sono connessi WE e S. All'anodo sono connessi CE e RE.	.....55
Figura 3.6 Descrizione elettrica del circuito di misura. Le celle sono rappresentate con due resistenze	.....56
Figura 3.7 Descrizione elettrica della cella segmentata in corrente continua	58
Figura 3.8 Descrizione fisica del circuito in corrente alternata	.....59
Figura 3.9 Descrizione analitica del circuito di misura in corrente alternata	.60
Figura 3.10 EIS a 0,10 A/cm <sup>2</sup> . Confronto tra il dato sperimentale a 0,1 Ω e quello a ∞Ω.	.....62
Figura 3.11 Polarizzazione <i>overall</i> eseguita con celle separate, pertanto a resistenza infinita	.....63
Figura 3.12 Polarizzazione anodica eseguita con resistenze a 0,1 Ohm	..... 72
Figura 3.13 Polarizzazione anodica a infiniti Ohm	65
Figura 3.14 Polarizzazione anodica a 0,1 Omh	66
Figura 3.15 Confronto polarizzazione overale e anodica a infiniti Ohm	67
Figura 3.16 EIS eseguita 0,1 A/cm <sup>2</sup>	68
Figura 3.17 EIS eseguita a 0,25 A/cm <sup>2</sup>	69
Figura 3.18 Illustrazione del calcolo degli estremi di integrazione	70
Figura 3.19 CV in funzione delle resistenze applicate	72
Figura 3.20 ECSA: valori non corretti e corretti	73
Figura 3.21 Verifica linearità current charge double layer	74
Figura 3.22 EIS in funzione delle resistenze applicate	77
Figura 3.23 Correzione delle EIS	78
Figura 3.24 Dimostrazione corretta fasature segnale di corrente	79
Figura 3.25 correzione LSV	81
Figura 3.26 Grafico V-t. Corretta imposizione tensione	83
Figura 3.27 Corretta valutazione diff tensione anodi e catodi	84
Figura 3.28 Grafico V-t Degradazione overall	86
Figura 3.29 Grafico I-t Degradazione overall	87
Figura 3.30 Grafico V-t Degradazione anodica	88
Figura 3.31 Grafico I-t Degradazione anodica	88
Figura 3.32 EIS eseguite a inizio e fine prova	89
Figura 4.1 Vengono illustrati i due approcci per la progettazione di una SFC: tecniche invasive e non invasive	94

Figura 4.2 Immagine esplosa di una SFC realizzata con i circuiti stampati (PCB). In questo caso è stato segmentato solo il catodo. Il processo con cui è possibile segmentare il lato anodico è il medesimo. ....	95
Figura 4.3 Sensori Hall applicati su uno stack da 2 celle a combustibile segmentato. L'immagine vuole evidenziare il funzionamento dei sensori all'interno della struttura.....	97
Figura 4.4 SFC analizzata mediante resistori. E' segmentato unicamente l'anodo, ma svolgere la stessa operazione al catodo non richiede un procedimento differente .....	98
Figura 4.5 Si illustra come a elevate densità di corrente ( $300 \text{ mA/cm}^2$ ) aumenti la probabilità di <i>flooding</i> perché l'acqua si accumula nelle parti dove viene diviso il GDL .....	100
Figura 4.6 Lavorazione di un distributore di grafite segmentato. La segmentazione è in 10 segmenti, ma il processo è il medesimo di quello utilizzato nel presente lavoro. Il <i>flow field</i> viene prima diviso nei segmenti e successivamente sono incise le canaline e i fori di prelievo. ....	104
Figura 4.7 Progetto quotato in mm del distributore della <i>macro segmented fuel cell</i> .....	105
Figura 4.8 Progetto quotato in mm del collettore di carica della <i>macro segmented fuel cell</i> .....	106
Figura 4.9 Progetto CAD quotato in mm dell' <i>end plate</i> della <i>macro segmented fuel cell</i> . Le piastre, lato anodo e catodo, saranno speculari fra loro. ....	107
Figura 4.10 Si mostra la formazione e crescita delle bolle all'interno dei micro-canali del distributore anodico e come questa influenzi il segnale sul grafico V-t .....	109
Figura 4.11 Testi di degradazione continua da 50 h, configurazione overall .....	110
Figura 4.12 Polarizzazioni anodiche 1M,2M flussi standard ed invertiti ....	111



## Sommario

L'elevata degradazione delle prestazioni è una delle principali problematiche che ostacolano lo sviluppo e la commercializzazione delle celle a combustibile a metanolo diretto.

Numerosi lavori presenti in letteratura hanno studiato i diversi meccanismi di degradazione, tra i quali dissoluzione del catalizzatore e cross-over di rutenio, mostrando come vi siano forti eterogeneità nell'evoluzione dei diversi meccanismi all'interno delle DMFC, sia riguardo ai componenti (elettrodi, GDL, membrana) che nelle sezioni di ingresso/uscita dei reagenti. Per questo motivo si è deciso di progettare e sviluppare una DMFC macro-segmentata che consenta di eseguire le stesse tecniche elettrochimiche disponibili per applicazioni su *single cell*, già consolidate presso il laboratorio MRT Fuel Cell, e analisi gascromatografiche, sui singoli segmenti per caratterizzarli separatamente.

Si è inizialmente provveduto a definire una metodologia sperimentale che consenta di analizzare il funzionamento di ogni singolo segmento durante le prove di degradazione e durante le tecniche di diagnostica elettrochimica, mediante lo sviluppo sia di strumenti software per il controllo, che hardware, che sono stati testati su due DMFC messe in serie fluidodinamica.

Infine è stata progettata la macro-*segmented* DMFC in ogni suo componente, sulla base di quanto emerso nel precedente approccio preliminare, con l'obiettivo di incrementare la comprensione delle eterogeneità nella degradazione delle DMFC, mantenendo al contempo la confrontabilità con i risultati ottenuti in precedenti lavori svolti presso il laboratorio.

**Parole chiave:** *DMFC*; cella a combustibile segmentata; degradazione

# Abstract

A severe performance degradation is one of the main technological issues hindering Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) commercialization.

Literature presents several works that report the different DMFC degradation mechanisms investigation, such as catalysts dissolution or ruthenium crossover; strong heterogeneities are highlighted in the different DMFC degradation mechanisms evolution, regarding both the different components (electrodes, membrane) and reactants inlet/outlet sections. For this reason, a macro-segmented DMFC has been designed and developed with the goal of being able to perform all the same electrochemical techniques available for single cell applications, already consolidated at MRT Fuel Cell laboratory, and gas-chromatographic analyses on each segment.

An experimental methodology for the analysis of each single cell operation during both the degradation tests and the electrochemical diagnostic tools performance has been preliminary carried out; it consists in the development of both software control and hardware tools that have been tested on two DMFC in fluid-dynamic series.

Finally, the macro-segmented DMFC development process is performed,, including each component specifications, based on the preliminary methodology results, in order to increase the DMFC degradation heterogeneities comprehension while allowing a direct comparison with the single-cell experimental results obtained in previous works already performed in the laboratory.

**Keywords:** *DMFC, fuel cell*, degradation

# Introduzione

Negli ultimi decenni, numerosi studi scientifici in campo energetico si sono concentrati sullo sviluppo di sistemi di produzione di potenza che andassero incontro alle nuove esigenze relative alla sostenibilità di produzione e consumo di energia nel mondo. Sono state pertanto ricercate tecnologie che garantissero emissioni inquinanti limitate e che sfruttassero principalmente risorse rinnovabili. Tra queste tecnologie le celle a metanolo diretto risultano essere molto promettenti: la loro alimentazione liquida consente di avere a disposizione un combustibile ad elevata densità energetica, poco costoso e facilmente stoccabile, elementi che le pongono in vantaggio rispetto alle tradizionali celle ad elettrolita polimerico (*PEFC*) ad idrogeno.

Il loro campo di impiego privilegiato risulta, per quanto detto, essere relativo ad un utilizzo per produzione di potenza su piccola taglia sia stazionaria che, soprattutto, portatile. La limitata efficienza, gli elevati costi dei materiali e un elevato tasso di degradazione rappresentano i principali ostacoli per un loro rapido sviluppo e una diffusione su ampia scala. Proprio la degradazione è stata, negli ultimi anni, al centro di numerosi studi svolti in tutto il mondo e all'interno del laboratorio *MRT Fuel Cell Lab*, che lo hanno portato a partecipare al progetto europeo *PREMIUM ACT*, dove il fenomeno in esame è stato esaminato in modo approfondito e organico [6,7,8]. Ci si è resi però conto che per poter analizzare più approfonditamente la degradazione è necessario esaminarla localmente, valutando come questa sia influenzata da fenomeni che si sviluppano in modo eterogeneo all'interno di una cella a combustibile a metanolo diretto.

L'obiettivo di questo lavoro è pertanto, partendo dallo studio della letteratura disponibile, analizzare quali risultino essere gli aspetti più critici della eterogeneità della degradazione di una *fuel cell* a metanolo diretto e comprendere come studiare nel modo più completo possibile queste problematiche. In primis dunque si è impostata una metodologia che macroscopicamente ricostruisse le dinamiche di funzionamento di due segmenti adiacenti costituenti uno stesso dispositivo, ponendo due celle singole fluidodinamicamente in serie e elettricamente in parallelo. E' sorta quindi la necessità di sviluppare tecniche elettrochimiche, consolidate per analisi di una "*single cell*", come curva di polarizzazione, EIS, CV, e LSV, che si adattassero alla nuova configurazione, riuscendo a gestirle senza introdurre significative alterazioni nel funzionamento stesso. Verificato il corretto funzionamento di quest'ultime e, analizzati alcuni interessanti aspetti relativi al diverso comportamento delle *fuel cell* nella nuova configurazione, si è passati alla progettazione di una cella a metanolo diretto macro-segmentata (a 4 segmenti), dove fosse possibile utilizzare le tecniche sopra descritte e operare misure di trasporto di massa (molto importanti in una DMFC), prestando attenzione a non modificarne in modo significativo il comportamento.

Questo lavoro di tesi si colloca all'interno del progetto di ricerca europeo *Second Act*; grazie all'utilizzo di una stazione sperimentale e circuiti di misura ausiliari progettati ad hoc si è proceduto a sviluppare le tecniche elettrochimiche per la m-SFC (cella a combustibile macro segmentata o *macro segmented fuel cell*). In seguito si è proceduto a progettare i componenti meccanici della nuova cella a combustibile, che permetterà in futuro dedicate analisi dei fenomeni di degradazione locali.

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

- Capitolo 1 – Lo stato dell'arte nelle DMFC  
Si presenta qui lo stato dell'arte e le conoscenze relative alla degradazione e alle sue eterogeneità all'interno di una *DMFC*. Si approfondisce pertanto la problematica trattata e quanto già presente in letteratura.
- Capitolo 2 – Stato dell'arte della metodologia sperimentale  
La metodologia sperimentale utilizzata nei precedenti lavori è qui esposta. Saranno descritti l'impianto sperimentale adoperato e le tecniche elettrochimiche note, con l'obiettivo che di permettere al lettore la comprensione di come queste non siano direttamente adatte per uno studio localizzato delle eterogeneità della degradazione ed essere dunque utilizzate immediatamente su una SFC.
- Capitolo 3- Nuova metodologia sperimentale  
In questa sezione si descrivono l'impianto sperimentale e le tecniche elettrochimiche sviluppate ad hoc. Si illustrerà anche il circuito di misura realizzato, e i test effettuati per verificarne la affidabilità. Infine si analizzeranno i risultati ottenuti da questo e le relative conclusioni.
- Capitolo 4 – Progettazione della cella a combustibile macro segmentata  
L'ultima sezione dell'elaborato viene dedicata alla progettazione dei componenti della *DMFC* segmentata stessa. Si descriveranno dunque le scelte progettuali, giustificandole con precedenti studi di letteratura e le necessità specifiche all'obiettivo dell'indagine pensata in laboratorio.



# Capitolo 1

## Lo stato dell'arte nelle *DMFC*

Nel primo capitolo si fornisce una panoramica relativa l'ambito scientifico del presente lavoro e sullo stato di sviluppo della tecnologia studiata.

Verrà pertanto inizialmente fornita una descrizione dei principi di funzionamento della struttura di una cella a combustibile a metanolo, illustrando brevemente pregi e difetti di questa tecnologia. Successivamente si analizzeranno le principali cause che generano la degradazione. L'attenzione verrà quindi focalizzata sulle eterogeneità della degradazione, su quanto è noto fino ad ora e quali meccanismi potrebbero esservi coinvolti.

Il presente lavoro è svolto nell'ambito del progetto europeo di ricerca *SECOND-ACT*; per questo motivo esso sarà presentato, evidenziandone gli obiettivi e l'avanzamento.

Al termine del capitolo il lettore avrà presente in modo completo l'ambito scientifico del lavoro, delle problematiche oggetto dello stesso e degli obiettivi preposti.



## 1.1 Introduzione alle *DMFC*

Una cella a combustibile è un dispositivo elettrochimico in grado di produrre energia elettrica direttamente attraverso l'ossidazione di un combustibile, senza la necessità di ricorrere a una reazione di combustione e perciò senza sottostare ai limiti imposti dal rendimento di Carnot. Ai due poli della cella, anodo e catodo, vengono alimentati rispettivamente le correnti di combustibile e ossidante. Le reazioni che avvengono generano una differenza di potenziale che viene sfruttata forzando il passaggio di elettroni attraverso un circuito esterno ottenendo una corrente continua. Tra anodo e catodo è perciò interposta una membrana elettrolitica che li isola fra loro da un punto di vista elettrico, ma che al contempo permetta il selettivo passaggio dei protoni  $H^+$ , necessari a bilanciare globalmente la reazione

Le *fuel cell* sono generalmente categorizzate in base alla loro temperatura operativa o all'elettrolita impiegato. Le *Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*, sono una particolare tipologia di celle ad elettrolita polimerico (*PEM, Polymer Electrolyte Membrane*) operanti a bassa temperatura, ovvero tra 40 e 80°C, di cui fanno parte le più consolidate celle a bassa temperatura alimentate a idrogeno. Il funzionamento schematico di una *DMFC* è riportato in figura 1.1.

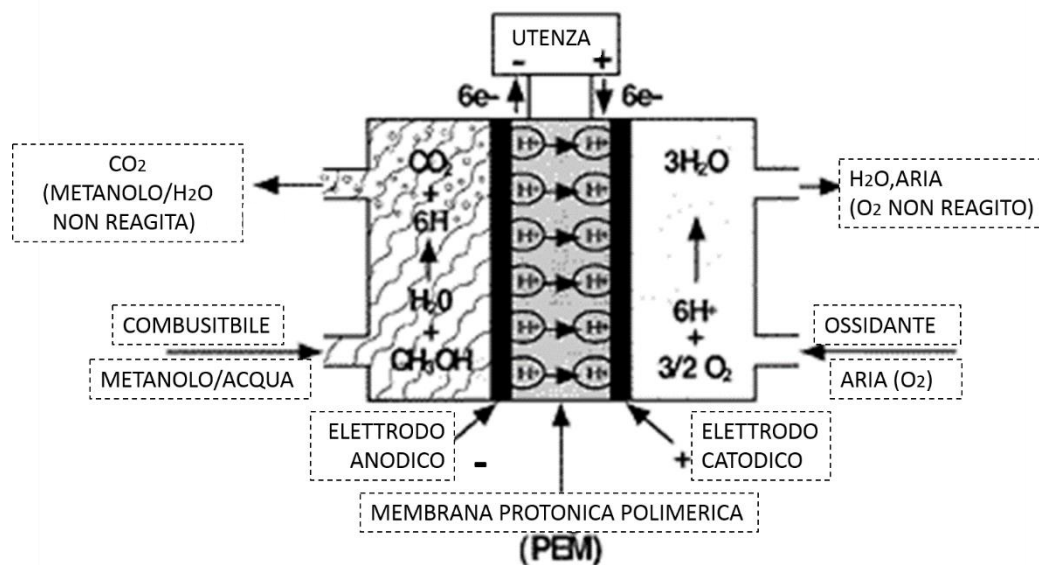
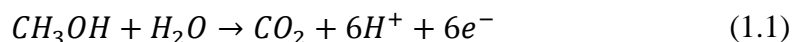


Figura 1.1 Schema concettuale di funzionamento di una *Direct Methanol Fuel Cell*

Come schematizzato in figura, all'anodo è alimentata una miscela acqua metanolo a bassa concentrazione (0.5 M - 2 M), che viene ossidato generando

biossido di carbonio, protoni ed elettroni. La reazione globale può essere schematizzata come segue:

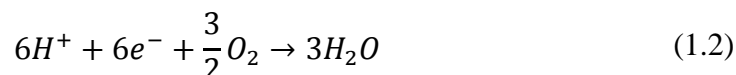


con un potenziale reversibile di  $E_a^0 = 0.03 V$ .

Poiché le *DMFC* operano a bassa temperatura, per garantire la stabilità del *nafion* di cui è costituita la membrana (cf. par. 2.1.1), è necessario catalizzare le reazioni per favorirne il grado di avanzamento. A tal proposito, all'elettrodo anodico, è impiegata una combinazione di platino e rutenio depositi su un supporto di carbonio (cf. par. 2.1.2), allo scopo di supportare il tutto e permettere la conduzione degli elettroni al relativo collettore di carica.

I prodotti generati al lato anodico si muovono in due direzioni: l'anidride carbonica, principale costituente insieme all'acqua del refluco anodico, unitamente ai reagenti non convertiti, vengono espulsi (cf. par. 2.2.1); elettroni e protoni generati dalla reazione anodica si muovono invece verso il catodo, dove vengono utilizzati per alimentare la relativa reazione. I primi vi giungono percorrendo forzatamente un circuito elettrico esterno (rendendo così disponibile l'effettivo lavoro utile ad un utilizzatore), mentre i secondi attraversano la membrana polimerica, che ne permette il passaggio selettivo, se correttamente idratata (cf. par. 2.1.1).

Al catodo avviene invece l'ossidazione dei protoni che, con l'ossigeno alimentato e gli elettroni, producono acqua. La reazione, nella sua globalità, può essere espressa così:

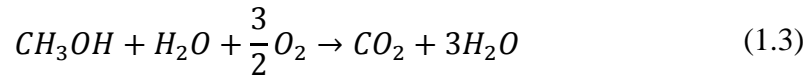


Il potenziale reversibile di questa reazione è pari a  $E_c^0 = 1.24 V$ .

La reazione viene efficacemente favorita per mezzo di un catalizzatore a base di solo platino, ereditato dalla ricerca già svolta su *PEM* a idrogeno, dove avviene appunto la stessa reazione, a meno della stechiometria.

All'uscita del catodo sono presenti i prodotti direttamente derivanti dalla reazione appena descritta, ovvero l'acqua, a cui sono da aggiungere l'azoto presente nell'aria alimentata, l'ossigeno non reagito ed una componente di  $CO_2$ , in piccola parte contenuta nell'aria alimentata e per la restante parte dovuta all'ossidazione del crossover di metanolo, descritto in modo più approfondito al paragrafo 1.2.2; sempre a causa del crossover, può essere presente una piccola quantità di metanolo incombusto.

La reazione di ossidoriduzione complessiva di una *DMFC* è esprimibile pertanto in questo modo:



Il potenziale reversibile complessivo della cella, ovvero quello in condizioni ideali, è quindi pari a  $E_{tot}^0 = 1.21 V$ . Tuttavia nella realtà la tensione risulta essere nettamente minore, a causa della presenza di una serie di irreversibilità che portano le condizioni reali a discostarsi significativamente dal massimo teorico, nel seguito esplicitate.

L'utilizzo di metanolo liquido come combustibile, che garantisce una elevata densità energetica ed una maggiore facilità di trasporto e stoccaggio, unitamente alle basse temperature cui operano ed ai ridotti ingombri ottenibili, spinge l'indagine di ricerca verso lo studio e la risoluzione delle problematiche relative alla performance e alla vita utile di questa tecnologia, che verranno approfondite nel seguente paragrafo.

## 1.2 Fattori penalizzanti

Vengono qui descritte le principali tipologie problematiche che penalizzano le prestazioni delle *DMFC*[1,2].

### 1.2.1 Perdite di sovrapotenziale

In figura 1.2 è riportata una curva di polarizzazione di una cella a combustibile a metanolo. Si può notare come, spostandosi lungo l'asse delle ascisse, il valore del suo potenziale si discosti in modo crescente rispetto a quello teorico.

Nel primo tratto del grafico, ovvero alle basse correnti, si osserva la preponderanza delle perdite di attivazione derivanti dalle lente cinetiche delle reazioni di attivazione lato anodo e catodo. Poiché il catodo presenta un comportamento molto simile a quello di una *PEM* tradizionale, è già noto come la perdita di tensione legata alla attivazione della reazione catodica rappresenti circa il 25% rispetto al valore della tensione reversibile. In una *DMFC*, però, si è verificato che anche l'energia necessaria per attivare la reazione di ossidazione del metanolo all'anodo contribuisce ad un'ulteriore peggioramento della prestazione del 25% rispetto al riferimento (cioè  $E^0$ ). La molecola di metanolo ( $CH_3OH$ ), infatti, risulta essere complessa se, per esempio, confrontata con l'idrogeno molecolare con cui sono alimentate le *PEM*, e la reazione è perciò governata da una cinetica *multi-step*.

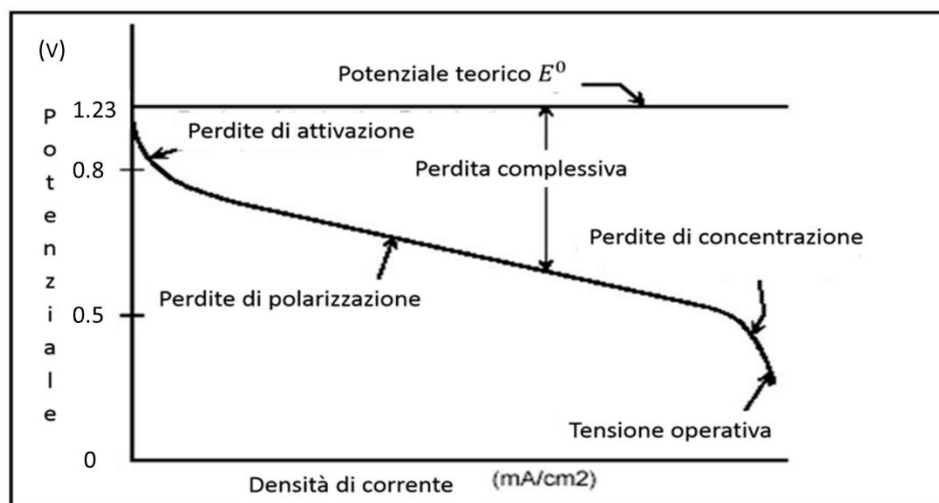


Figura 1.2 Curva di polarizzazione di una cella a combustibile a metanolo diretto

Nel tratto centrale del grafico, a correnti intermedie, sono invece le perdite ohmiche a svolgere il ruolo principale: queste derivano dalla resistenza dell'elettrolita e degli elettrodi al flusso di ioni, e dalla resistenza degli elettrodi e dei collettori di carica al passaggio degli elettroni. Tale perdita è direttamente proporzionale alla densità di corrente ed è influenzata dalla temperatura operativa e dal grado di idratazione della membrana.

Nell'ultimo tratto della curva (ovvero il punto di funzionamento alle alte correnti) le reazioni diventano significativamente rapide e i fenomeni di trasporto di massa, dunque la diffusione dei reagenti e dei prodotti a ingresso e uscita degli elettrodi (e negli strati porosi) diventano il fattore limitante. Il flusso bifase anodico delle *DMFC* influisce ulteriormente in modo negativo: all'anodo infatti, la necessità di avere una elevata quantità di metanolo liquido e acqua per alimentare la cella, corrisponde ad una elevata quantità di  $\text{CO}_2$  in fase gas da smaltire. In generale, gli elevati tassi di reazione in questa zona di funzionamento rende complesso il trasporto delle molecole di reagente da ossidare o ridurre sino ai siti attivi dei catalizzatori, analogamente allo smaltimento dei relativi prodotti, cui consegue un evidente progressivo peggioramento delle prestazioni.

### 1.2.2 Crossover di metanolo

Il *crossover* di metanolo è determinato dalla indesiderata diffusione delle molecole di combustibile dall'anodo al catodo, a causa di una non perfetta impermeabilità della membrana al suo passaggio, dove sono ossidate

dall'ossigeno reagente. È governato dal gradiente di concentrazione e di pressione idraulica presente tra gli elettrodi e dal flusso di elettro-osmosi [1].

Il gradiente di concentrazione (che genera un fenomeno diffusivo di migrazione) è molto elevato a basse densità di corrente e vicino all'*inlet* anodico, dove il consumo dei reagenti è ancora limitato ed il grado di vuoto (dovuto alla eventuale CO<sub>2</sub> prodotta) ancora contenuto. Per ridurre questo fenomeno si è costretti all'impiego di miscele a bassa concentrazione come alimentazione all'anodo.

Il trasporto di metanolo legato al flusso di elettro-osmosi, invece, è una funzione proporzionale diretta della densità di corrente. All'aumentare di quest'ultima si incrementa infatti il flusso di protoni che va a favorire il trasporto di acqua (e, data l'affinità reciproca delle due specie, di metanolo) verso il catodo.

Il crossover è in generale un fenomeno fortemente penalizzante che si concretizza in una importante caduta di potenziale, principalmente dovuta all'elettro-ossidazione del metanolo permeato all'elettrodo catodico a causa della presenza di aria: la reazione avviene infatti contemporaneamente alla riduzione dell'ossigeno, portando ad un *mixed potential* inferiore (di circa 200 mV) l'operazione dell'elettrodo catodico rispetto a quanto si avrebbe in sua assenza, che penalizza la prestazione globale. Ulteriori problematiche ad esso connesse risultano essere una penalizzazione dell'efficienza di cella (parte del combustibile è ossidato al catodo senza produrre effetto utile), l'avvelenamento del catalizzatore catodico (che si trova ad ossidare metanolo) e, come detto, la necessità di lavorare con miscele a bassa concentrazione.

### 1.2.3 Gestione dell'acqua

Il grado di idratazione della membrana polimerica influenza in modo proporzionale la sua conducibilità protonica. La natura liquida del flusso reagente favorisce intrinsecamente la performance della cella a combustibile a metanolo diretto, a differenza di quanto avvenga nelle tradizionali *PEM* ad idrogeno. Il trasporto d'acqua attraverso la membrana è strettamente connesso con tre fenomeni: il gradiente di concentrazione, che fornisce un flusso diffusivo, il gradiente di pressione, a cui è associato un flusso permeativo predominante alle basse densità di corrente, ed infine il flusso di elettro-osmosi (*drag*) dovuto al trasporto protonico.

L'acqua presente al catodo deriva dalle particelle che hanno attraversato la membrana provenienti dal lato anodico e da quelle generate direttamente dalla reazione catodica. Questa deve essere smaltita attraverso diffusione e/o permeazione attraverso il *gas diffusion layer (GDL)* catodico. Qualora la velocità di rimozione risulti insufficiente, si può assistere al fenomeno di *flooding*, ovvero all'allagamento dell'elettrodo dovuto all'eccessiva presenza di H<sub>2</sub>O che,

limitando notevolmente il trasporto dell'ossigeno ai siti attivi dell'elettrodo, rende instabile il funzionamento della cella penalizzandone al contempo le prestazioni. Viene per questo solitamente introdotto all'anodo un *MPL* (*Micro Porous Layer*), strato idrofobico del *GDL*, che ne aumenta la resistenza al trasporto di massa e pertanto riduce la diffusione dell'acqua [4]. L'*MPL* risulta molto utile alle alte correnti, dove è elevato il rischio di allagamento del catodo, migliorando sensibilmente il funzionamento della *DMFC*, mentre rischia di penalizzare le prestazioni di quest'ultima alle basse correnti ed in condizioni non ottimizzate [5].

### 1.3 Vita utile e degradazione

Un'altra delle principali problematiche che rallenta la commercializzazione delle celle a combustibile a metanolo diretto è la tendenza del potenziale operativo di diminuire rapidamente nel tempo, oltre a essere comunque già limitato. La vita utile delle *DMFC* appare infatti molto limitata e pertanto lontana dalle performance richieste. Numerosi sforzi fin qui compiuti per migliorare questa condizione non risultano essere ancora sufficienti a garantire il successo commerciale di questa tecnologia; il tasso di degradazione delle *DMFC* risulta essere ancora difficilmente compatibile con applicazioni di tipo portatile o stazionario. Appare dunque necessario riuscire a studiare in modo più approfondito come i fenomeni penalizzanti si sviluppano nella *fuel cell*.

Per poter descrivere in modo approfondito quanto appena detto è utile che il lettore abbia ben chiaro quali siano i fenomeni di degradazione sin ora noti che avvengono all'interno della cella e le differenze fra gli stessi. Il fenomeno della degradazione nelle *DMFC*, infatti, è reso ulteriormente complesso dalla nota esistenza di un contributo temporaneo, la cui perdita di prestazione associata è quindi recuperabile; della perdita di prestazione, dunque, solo una parte risulta effettivamente permanente. In letteratura sono già presenti lavori che mirano a differenziare il contributo delle due nature del fenomeno.

#### 1.3.1 Degradazione temporanea

La degradazione temporanea rappresenta la componente recuperabile della prestazione di una cella a combustibile a metanolo diretto, che deriva dal progressivo accumulo di fenomeni penalizzanti durante l'operazione ininterrotta. Riprendendo quanto emerso in precedenti studi condotti presso il MRT Fuel Cell Lab [6,7,8] ed in letteratura scientifica, la componente reversibile della degradazione nelle *DMFC*, non ancora completamente compresa, è attribuita innanzitutto ad accumuli dei prodotti di reazione all'interno degli elettrodi e degli strati porosi. L'elettrodo anodico è penalizzato dalla formazione del biossido di



carbonio gassoso [9] e dalla conseguente natura bifase del flusso, che deve essere adeguatamente e continuamente smaltita, evitando la desaturazione dell'elettrodo.

Al catodo il contributo che pare essere il più significativo deriva dalla formazione, a potenziali elevati, di ossidi e idrossidi di platino (PtO e PtOH) sulla superficie del catalizzatore, fenomeno che penalizza la corretta attività del catalizzatore stesso, limitando l'accessibilità siti attivi. All'anodo potrebbe invece assistersi analogamente alla progressiva ossidazione della lega di rutenio [10] e platino.

Un ulteriore fenomeno penalizzante ma recuperabile è il *flooding*, che consiste, come già descritto, nell'allagamento dell'elettrodo catodico (descritto al paragrafo 1.2.3). Altri lavori indagano invece il cosiddetto fenomeno dell'*hydrogen evolution*, ovvero la formazione spontanea di idrogeno all'elettrodo anodico [11] nelle zone localmente in funzionamento elettrolitico anziché galvanico, dovuto a condizioni di scarsa disponibilità di ossigeno catodico, che può dare temporanei benefici al sovrapotenziale di reazione anodico.

In generale si è visto che una breve interruzione del funzionamento e dell'apporto di ossigeno determina un incremento nelle prestazioni delle *DMFC*; inibendo la reazione catodica e pertanto interrompendo brevemente l'operazione della *fuel cell*, si assiste al recupero di buona parte della degradazione sviluppatasi, in seguito alla diminuzione del potenziale al di sotto dei consueti valori operativi.

Questi aspetti saranno indagati in modo più approfondito al paragrafo 1.4.

### 1.3.2 Degradazione permanente

Il contributo irreversibile della degradazione, ovvero quello non recuperabile, è dovuto a fenomeni che alterano i componenti della cella a combustibile da un punto di vista chimico e fisico. Questi fenomeni affliggono la *MEA* (*Membrane Electrode Assembly*, cf. par. 2.1), costituita dalla membrana polimerica e dai due elettrodi, inficiandone il corretto funzionamento.

L'*Ostwald ripening* è un fenomeno di agglomerazione della componente platino del catalizzatore che si svolge in particolar modo all'elettrodo catodico, visto i maggiori potenziali a cui opera (0.6-0.8 V), e ne provoca una diminuzione dell'area attiva.

Le particelle più piccole di platino tendono a dissociarsi più facilmente, secondo la reazione dell'equazione 1.4.



Caricate negativamente, portano gli ioni  $Pt^{2+}$  e gli elettroni a migrare, rispettivamente, attraverso lo ionomero ed il supporto carbonioso, per

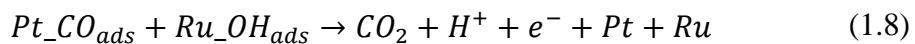
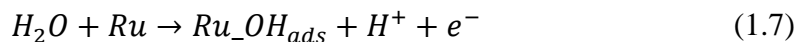
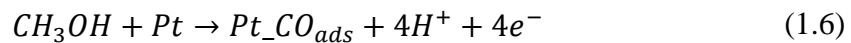
ricombinarsi successivamente con le particelle di dimensioni superiori e maggiormente stabili. La formazione di grossi agglomerati di platino si descrive attraverso la reazione (1.5).



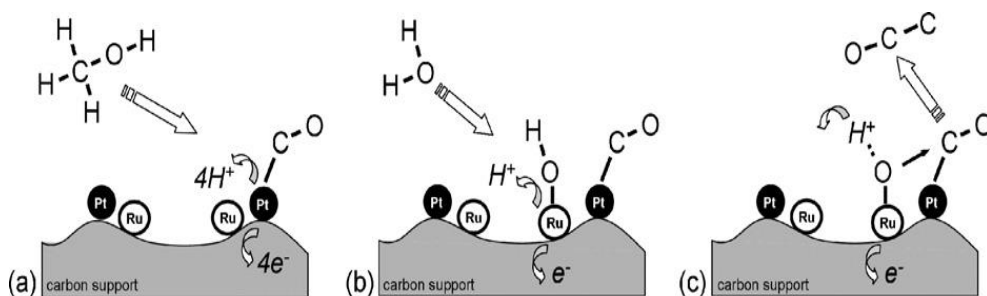
Durante la vita utile della cella, le particelle di catalizzatore aumenteranno di dimensioni, rendendo dunque disponibile una minor superficie attiva.

In un altro caso, il platino già dissolto in forma ionica può precipitare all'interno della membrana polimerica, per la presenza di specie riducenti quali metanolo o idrogeno. Qui le sue particelle tendono a formare uno strato che ne impedisce la catalisi delle reazioni, in quanto non viene garantito il regolare contatto trifase tra carbonio, catalizzatore e ionomero necessario agli scambi di materia fondamentali per il funzionamento della cella.

Un fenomeno analogo di riduzione dell'attività del catalizzatore avviene all'anodo. Qui, normalmente, la presenza di particelle di rutenio previene l'avvelenamento del platino catalizzatore da parte del monossido di carbonio, intermedio della reazione anodica, secondo le reazioni qui in seguito descritte (per una trattazione esaustiva si rimanda a [12]):



La figura 1.3 riassume i passaggi descritti in precedenza.



**Figura 1.3** Ossidazione delle particelle di PtRu su un supporto di carbonio

Nonostante la presenza del rutenio, l'avvelenamento del catalizzatore a causa degli intermedi di ossidazione del metanolo non è inibita totalmente e, porta direttamente ad una sovratensione anodica, con conseguenti aumenti nelle perdite di polarizzazione.

La componente rutenio inoltre pare dare luogo a *crossover*. Il catalizzatore Pt-Ru presente all'anodo è instabile termodinamicamente: il rutenio tende a distaccarsi dal supporto carbonioso, migrando attraverso la membrana, con tassi proporzionali alla densità di corrente, fino a depositarsi sul catalizzatore catodico. Oltre alla diminuzione dell'effetto benefico in sé che il rutenio porta all'anodo, la degradazione sarebbe dovuta anche ad una conseguente penalizzazione del catodo; qui il rutenio limita la riduzione dell'ossigeno rallentando la cinetica catodica.

Un altro fenomeno che affligge gli elettrodi, inficiandone però la struttura carboniosa è la cosiddetta *carbon corrosion*. Essa si sviluppa a potenziali elevati (superiori a 0,85 V), interessando maggiormente il catodo, e consiste nella corrosione della componente carboniosa dell'elettrodo, portando a conseguente indebolimento strutturale, perdita del carico catalitico e alterazioni nella conduttività elettrica dello stesso.

Anche la membrana vede un peggioramento della sua struttura nel tempo. Lo scadimento delle sue proprietà è causato sia da fenomeni fisici, come la delaminazione delle interfacce di contatto ed il cambio intrinseco di umidificazione, sia da fenomeni di tipo chimico, come la perdita di gruppi sulfonici, responsabili del trasporto protonico [15].

## 1.4 Eterogeneità della degradazione

I fenomeni appena descritti, penalizzanti la vita utile dei componenti della cella a combustibile, si manifestano con intensità differente lungo la coordinata longitudinale della *DMFC*. Si passa pertanto ora ad un'analisi più dettagliata dei fenomeni coinvolti, attraverso studi presenti in letteratura o precedentemente svolti all'interno del laboratorio [6], che permettano di evidenziare la natura localmente eterogenea dei fenomeni determinanti.

Per la descrizione di componenti e misure citate ma non ancora esaustivamente esplicitate si rimanda al successivo capitolo 3.

### 1.4.1 Analisi della letteratura

L'analisi della letteratura è presentata, per chiarezza, in tre paragrafi relativi all'effetto della concentrazione del metanolo, alla gestione dell'acqua e al fenomeno della *hydrogen evolution*.

- ***Effetto della concentrazione di metanolo:***

La concentrazione di metanolo è uno dei parametri più facilmente variabili all'interno di una *DMFC* e può avere un impatto molto importante sulla sua performance [6]. A tal proposito in letteratura sono presenti numerose campagne sperimentali sull'argomento. Particolarmente interessante in questo caso, risulta essere quella condotta da Bender [23] in cui, con l'utilizzo di una fuel cell segmentata (*SFC*) con *MEA* e *flow field* divisi in 10 segmenti, si è potuto valutare in modo approfondito questa problematica. All'interno dello studio svolto la concentrazione di metanolo è stata fatta variare tra 0.29, 0.48 e 1M. Come già noto [8], si può osservare che nelle regioni dove le perdite cinetiche risultano essere dominanti, la performance peggiora all'aumentare della concentrazione di metanolo, mentre nelle regioni dominate dalle perdite derivanti dal trasporto di materia la performance aumenta all'aumento della concentrazione stessa. Il motivo di ciò è individuato attraverso due processi principali: il crossover di metanolo e il trasporto di massa.

In particolare si è potuto osservare una importante limitazione dovuta alle perdite di concentrazioni a soluzioni con molarità minore (0,29 e 0,48 M) che portano già ad una densità di corrente limite della cella di appena 100 mA/cm<sup>2</sup>, mentre per soluzioni 1M queste problematiche non risultano dominanti fino a correnti di 400 mA/cm<sup>2</sup>. E' inoltre possibile constatare che la resistenza della membrana (individuata dalla *high frequency resistance*, *HFR*) è massima per soluzioni 1M, assestandosi su valori intorno a 160-170 mΩcm<sup>2</sup>. Uno degli aspetti più interessanti è rappresentato dalla dipendenza della *HFR* rispetto al segmento analizzato. Come verrà visualizzato in seguito (figura 1.4) infatti, la resistenza del primo segmento della cella è circa il 45% superiore rispetto a quella del segmento 10.

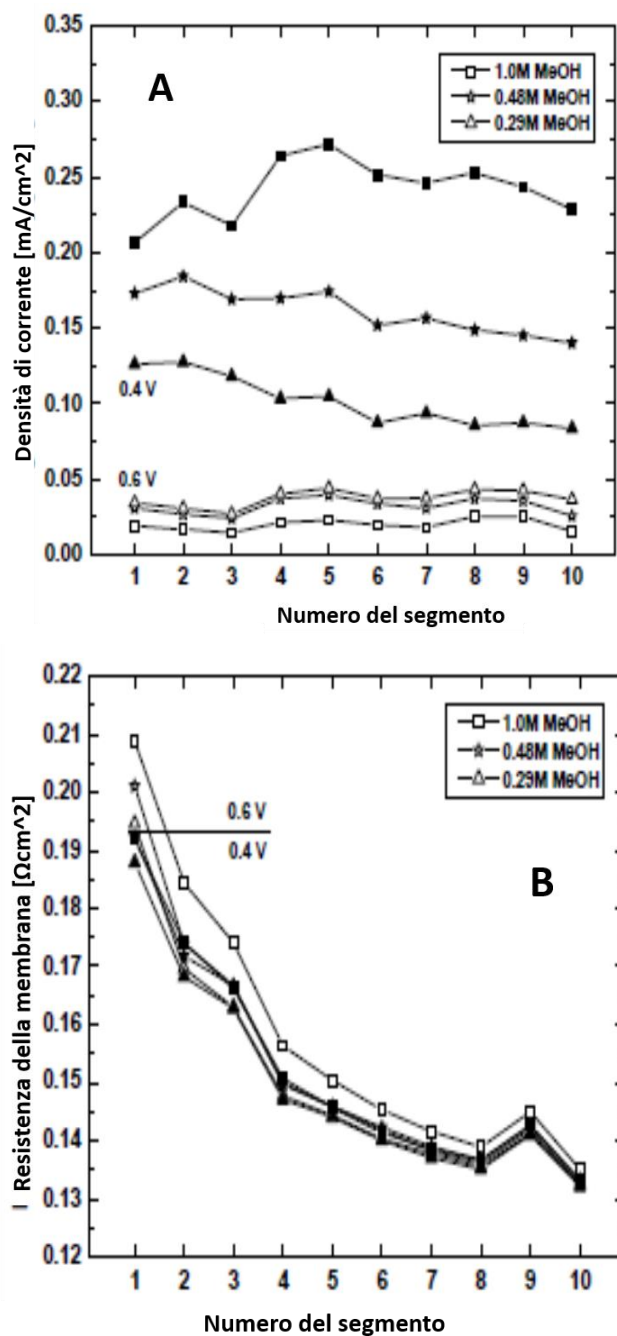


Figura 1.4 a) Andamento della densità di corrente limite in funzione della concentrazione di metanolo per ogni segmento della SFC. b) Andamento della resistenza elettrica della membrana in funzione della concentrazione di metanolo per ogni segmento della SFC [8]

Risultati interessanti sono stati osservati effettuando poi prove di funzionamento prove a 0,6V e a 0,4V. Nel primo caso la performance della cella

non varia in modo apprezzabile lungo il *flow-field* indicando un contributo non significativo delle perdite di concentrazione. Al potenziale di 0,4 V, invece, alle alte correnti, la performance peggiora linearmente dall'*inlet* all'*outlet* della DMFC per soluzioni 0.29M e 0.48 M. Questo sembrerebbe suggerire che le perdite concentrazione risultano essere molto importanti. Alla concentrazione 1M, infatti, la performance aumenta fino al segmento 5, per poi diminuire successivamente. In questo caso il *trade off* tra le perdite di attivazione e quelle di concentrazione è cambiato per l'aumento di metanolo disponibile per la reazione.

Vengono riportati in figura 1.5 i grafici relativi a quanto appena esposto.

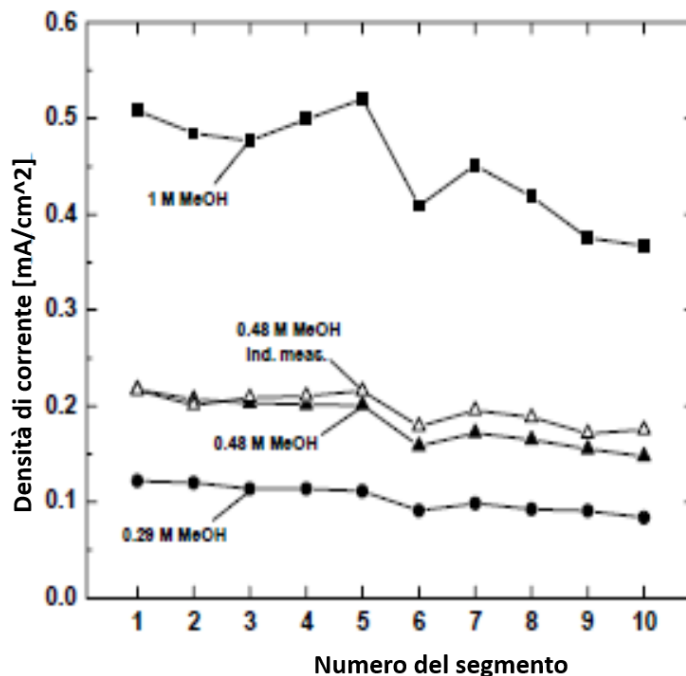
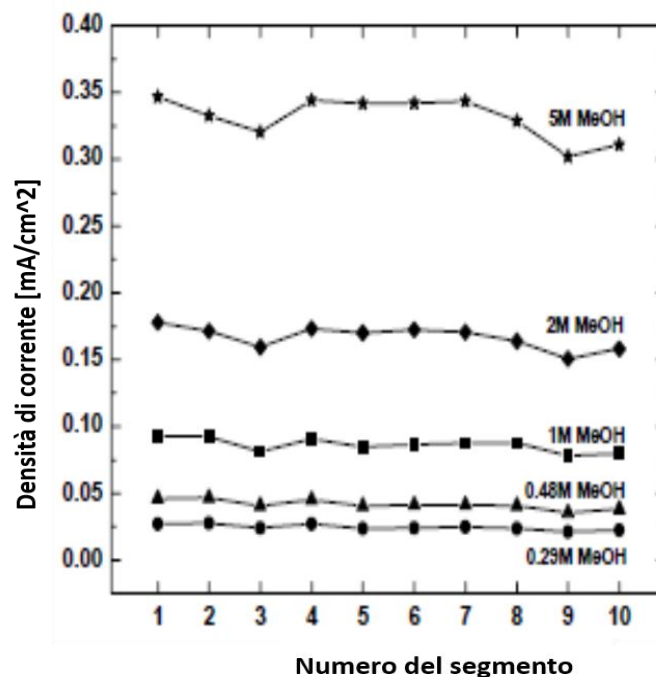


Figura 1.5 Andamento della densità di corrente limite per una prova di polarizzazione anodica in funzione della concentrazione di metanolo per ogni segmento [8]

Per riuscire ad isolare il contributo dell'anodo si possono vedere i risultati di una polarizzazione anodica (cf. cap. 3) svolta alle tre concentrazioni già definite in precedenza. Se il risultato sull'intera cella era già ampiamente prevedibile, interessante risulta essere il grafico dove si osserva la massima densità di corrente registrata per ogni segmento. In particolare, secondo l'autore [23], la corrente limite decresce per problematiche legate a perdite di attivazione anodica del 31% (per miscela 1M) e del 37% (per miscele 0,29 e 0,48M) passando dall'*inlet* all'*outlet* della cella. Il crossover di metanolo, invece, aumenta il proprio peso (sul

peggioramento della performance complessiva) del 2,1% per ogni segmento lungo il *flow-field*, secondo le modalità che verranno ora spiegate.

Per analizzare questo aspetto si prendono in considerazione i risultati di una campagna sperimentale [23] (figura 1.6) in cui la DMFC è stata fatta operare con soluzioni 0.29M, 0.48M, 1M, 2M e 5M, misurando la corrente di crossover di metanolo a 0.8V. E' già noto da studi precedenti [6] che il suo valore aumenta in modo proporzionale alla concentrazione di metanolo. Alle alte concentrazioni, le maggiori variazioni dalla linearità derivano da effetti di elettrosmosi che si oppongono al passaggio di metanolo.



**Figura 1.6** Andamento della densità di corrente di crossover di metanolo in funzione della concentrazione di metanolo per ogni segmento della SFC [23]

La corrente decresce lungo il *flow-field* poiché la concentrazione di metanolo diminuisce per il suo crossover e per la difficoltà a raggiungere i siti attivi a causa della formazione di bolle di CO<sub>2</sub> gassosa lungo il canale. Mentre la perdita assoluta di metanolo lungo il canale aumenta con la concentrazione, la sua relativa variazione diminuisce lungo il *flow-field*, come ci si poteva aspettare.

Quanto detto risulta essere un interessante strumento di analisi riguardante i problemi relativi alla concentrazione di metanolo. Tuttavia, non è presente ancora in letteratura uno studio in cui si riesca ad esaminare in modo dettagliato come i diversi fenomeni, che coinvolgono il fenomeno appena descritto (come per esempio elettrosmosi e *drag*), si sviluppino lungo la cella. A tal proposito appare

necessario poter avere un riscontro da prelievi di campione lungo la canalina che verifichino quanto valutabile attraverso le tecniche elettrochimiche ed aggiungano informazioni fondamentali per una analisi più approfondita. Inoltre risulta molto interessante poter svolgere le analisi qui esposte con una *SFC* la cui membrana non sia stata segmentata perché evidentemente molto più fedeli al reale comportamento di una *DMFC*, garantendo la presenza degli scambi *in plane* attraverso la membrana.

- ***Gestione dell'acqua***

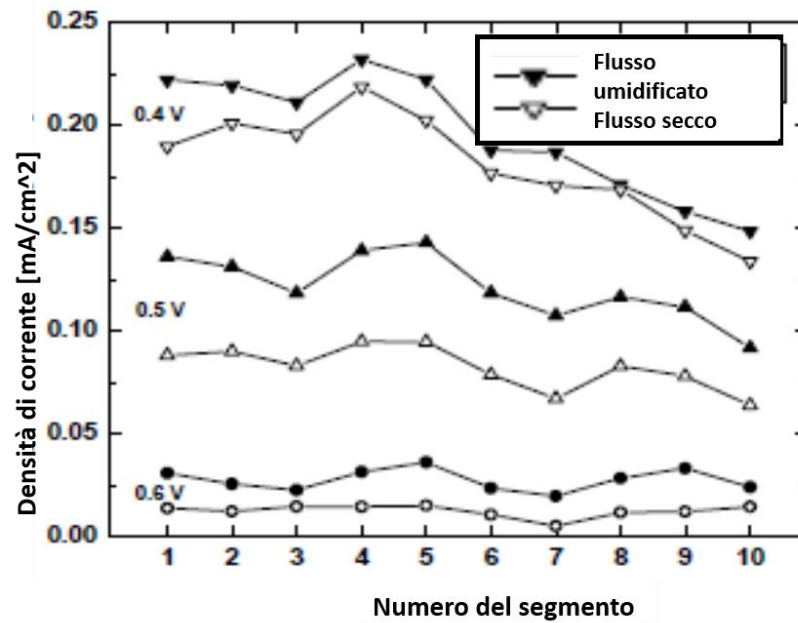
Un altro parametro interessante da analizzare è la produzione di acqua al catodo. Questa è funzione, a pari corrente, soprattutto del flusso di aria e aumenta nel caso in cui incrementi anche quest'ultimo, che altrimenti si pone come limitante. Infatti, come già detto, i protoni  $H^+$  che passano attraverso la membrana necessitano di ricombinarsi con l' $O_2$  fornito dall'aria in ingresso al catodo. In questo caso il comportamento lungo la coordinata longitudinale della *fuel cell* non può essere ben definito a priori. Infatti all'*inlet* catodico, per ovvi motivi, la concentrazione di  $O_2$  è maggiore. Tuttavia anche la concentrazione di protoni risulta più elevata visto la maggior quantità di combustibile disponibile all'*inlet* anodico. In seguito la concentrazione di entrambi diminuisce. In letteratura non sono presenti studi da questo punto di vista e pertanto sarà necessario approfondire in futuro l'argomento attraverso tecniche elettrochimiche coadiuvate da prelievi locali di campione di fluido.

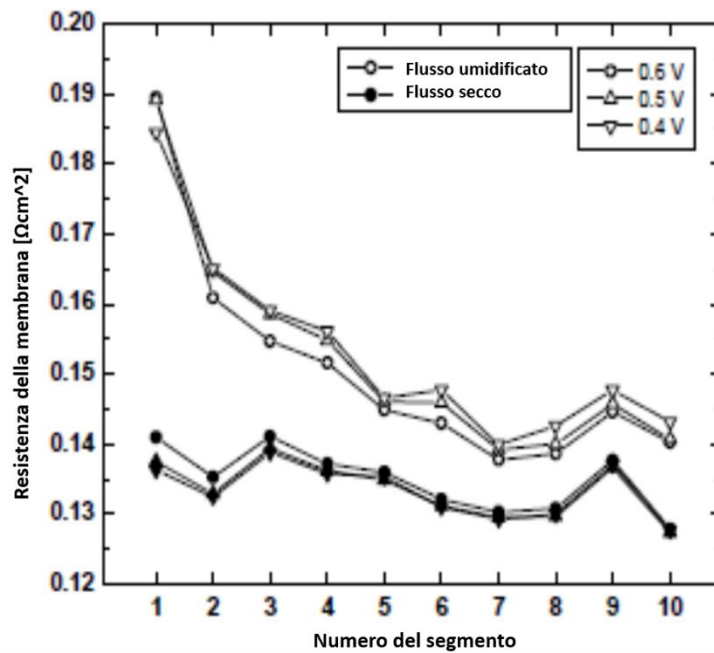
La idratazione dell'elettrodo catodico è invece funzione di più elementi: la acqua in ingresso all'*inlet* catodico derivante dalla umidificazione dell'aria, quella che si forma per la reazione del metanolo con i protoni passati attraverso la membrana e infine per la differenza di concentrazione della stessa lungo la canalina, che coinvolge i fenomeni di drag e elettrosmosi. Appare molto complesso definire in modo univoco come questo si sviluppi lungo la *DMFC*. Infatti, all'*inlet* catodico vi è una elevata presenza di protoni e un importante gradiente di concentrazione. Nelle vicinanze dell'*outlet* catodico, però, potrebbero verificarsi fenomeni di trasporto nell'aria o nell'inerte rimasto, oltre ad un accumulo di tutta l'acqua prodotta o arrivata nelle sezioni precedenti (con il rischio di *flooding*).

Uno studio interessante a riguardo è stato condotto da Bender et al. [23], grazie all'utilizzo della *SFC* descritta già in precedenza (cioè con *flow field* e membrana segmentati in 10 parti). In particolare sono state svolte campagne sperimentali imponendo un potenziale di 0,6V, 0,5V e 0,4V a una *SFC* operante prima con un flusso catodico in ingresso secco e successivamente umido. Il primo risultato interessante, come si evidenzia nella figura 1.7, riguarda la resistenza della membrana: questa aumenta di  $50 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ , nel caso di flusso secco, passando da *inlet* a *outlet*, mentre solamente di  $10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  nel caso di flusso precedentemente



umidificato. Questo risultato suggerisce che la idratazione aumenti lungo la membrana a causa della diffusione di acqua attraverso la membrana stessa oltre all'idratazione dovuta all'umidificazione del reagente catodico in ingresso.





**Figura 1.7 a) Andamento della densità di corrente limite operando con un flusso d'aria catodico umido e secco b) Andamento della resistenza della membrana in funzione del potenziale operando con flusso d'aria al catodo secco e umido. [23]**

Appare inoltre interessante analizzare come i componenti presenti all'interno della cella possano modificarne il comportamento a seconda delle loro caratteristiche, visto che il progetto di ricerca all'interno del quale si colloca questo lavoro di tesi, ha come obiettivo finale quello di individuare modifiche innovative ai componenti al fine di migliorare le performance della DMFC.

Attraverso campagne sperimentali condotte all'interno di questo laboratorio [5], confermate da lavori svolti in collaborazione con il *DLR* (l'agenzia aerospaziale tedesca, *Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt*) da Schultze et al. [11], è stata analizzata l'influenza di un *GDL* più o meno idrofobico sul fenomeno sopra analizzato. Si è notato, come detto, che una elevata umidificazione comporta un'alta conduttività protonica della membrana, ma anche un elevato contenuto di acqua nei canali che rallenta il trasporto di gas. Nel caso in cui si utilizzi un *GDL* poco idrofobico si ha una ottima densità di corrente nel tratto iniziale mentre, man mano che la concentrazione di acqua scende, la performance peggiora. Viceversa un *GDL* idrofobico vede un tratto iniziale non perfettamente umidificato, mentre la prestazione migliora nelle parti successive della DMFC, dove si ottiene il massimo di corrente. È stato dunque constatato che la MEA con *GDL* poco idrofobico presenta buone performance a basse densità di corrente perché solo in questa condizione il bilancio di acqua è

equilibrato mentre ad alte densità di corrente il grande ammontare di acqua al catodo ne comporta l'allagamento, rallenta il trasporto di gas e la performance è scarsa. Per la MEA con GDL molto idrofobico, la performance elettrochimica a basse correnti così come quella alle alte è relativamente bassa, ma la caratteristica V-I non mostra un crollo della performance alle alte correnti tipico del trasporto di massa. Visti i risultati ottenuti si è deciso di utilizzare un MPL (*micro porous layer*) che ha migliorato significativamente la performance analizzata con tecniche elettrochimiche.

Quanto emerso fino ad ora potrebbe essere analizzato in modo più preciso, ancora una volta, attraverso analisi di un campione di fluido locale al fine di identificare e valutare problematiche relative al trasporto di massa.

- ***Hydrogen evolution***

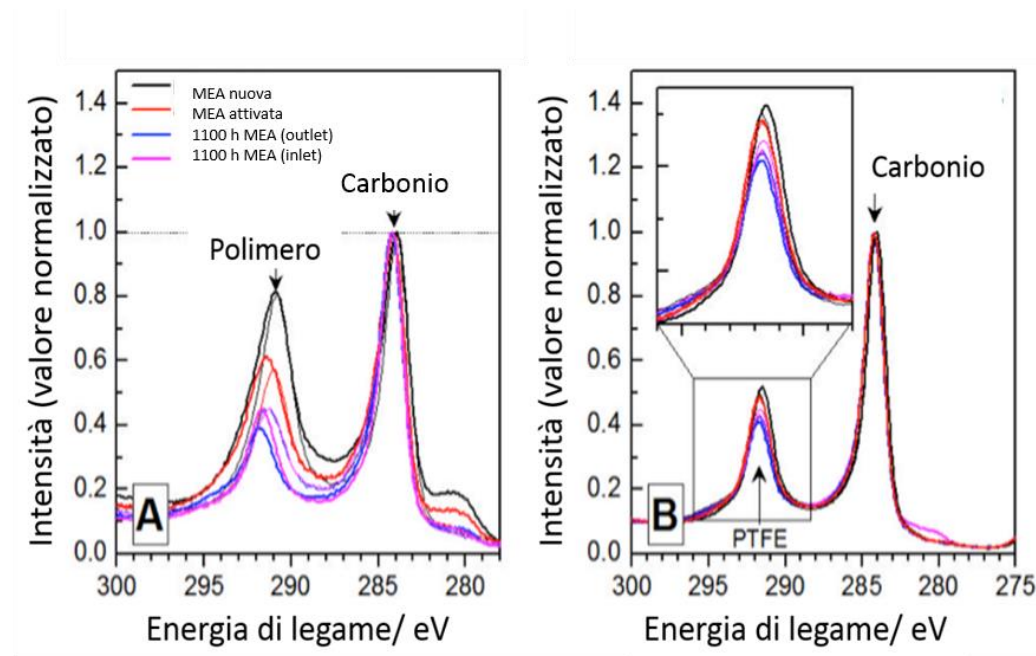
Al pari dei fenomeni descritti sopra vi è l'*hydrogen evolution* individuato dall'*Hong Kong university* e dal *Julich research center* [14,15] e confermato attraverso analisi gascromatografiche in lavori precedentemente svolti in questo laboratorio [7]. Si è osservato che, in particolare qualora la cella operi a circuito aperto (senza alimentazione di ossigeno) e si trovi pertanto a potenziale elevato, la zona che ha a disposizione metanolo per la MOR (*methanol oxidation reaction*) e ossigeno al catodo per la ORR (*oxygen reduction reaction*) alimenta la parte che è priva di aria, definita zona elettrolitica parassita, che scinde il metanolo di crossover al catodo. I protoni, pertanto, si ricombinano all'anodo dove si forma idrogeno molecolare, fino a quando l'ossigeno non è esaurito e pertanto non vi è più produzione di correnti interne. Questo fenomeno può avvenire anche in regime di funzionamento della DMFC, in modo molto localizzato nelle zone in cui si verifichi *starvation* catodica, ovvero se alcune zone del catodo rimangono in carenza di ossigeno, fenomeno dovuto alla non perfetta e omogenea diffusività di alcune zone degli strati porosi della cella.

#### **1.4.2 Analisi attraverso tecniche *ex-situ***

E' stato possibile approfondire la comprensione locale dei fenomeni attraverso l'analisi, svolta in passate attività di ricerca con la collaborazione di partner internazionali [6], di immagini ottenute tramite tecniche *ex-situ* quali la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (*X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*), microscopia elettronica a scansione (*Scanning electrode microscope, SEM*) e microscopia elettronica a trasmissione (*Transmission electronic microscope, TEM*), riportate ed analizzate in [6], di celle a combustibile in diverse condizioni di degradazione. In questo caso l'analisi si è concentrata sui fenomeni che si sviluppano all'interno dei metalli catalizzatori, come la loro migrazione od agglomerazione, e particelle di contaminanti, utilizzando come campione una MEA con una vita operativa di 1100h, una solamente attivata ed una nuova.

Diversi sono gli aspetti interessanti che si sono stati osservati. Iniziamo dal rutenio, analizzato a partire da dati ottenuti con tecnica XPS. La scarsa stabilità chimica della lega Pt-Ru, già nota in letteratura [10], comporta la migrazione dei metalli attraverso gli elettrodi, generando il fenomeno di crossover dall'elettrodo anodico a quello catodico, dove non è presente a inizio vita. Si è osservato che questo fenomeno pare concentrarsi nella prima parte di vita della *fuel cell* [6]. Si è inoltre potuto notare che nella *MEA* (ovvero la membrana polimerica e gli elettrodi, *membrane electrode assembly*) operata per 1100h la quantità di Ru è leggermente maggiore nella zona di outlet catodico (1,6% al catodo *CL*) rispetto all'ingresso dello stesso catodo (1,2% al *CL*). Sempre nella *MEA* da 1100h il Ru è presente in quantità significativa nella zona di ingresso del reagente (elemento non visto all'interno di una *MEA* non degradata), suggerendo una diffusione delle particelle dal *CL* (*catalyst layer*) anodico fino al *MPL/GDL*. Parallelamente, si è inoltre notata un'importante relazione, relativamente all'effetto di crossover, tra la concentrazione di Pt e di Ru. Si è riscontrata una correlazione lineare ( $R^2=0,74$ , con R definito come coefficiente di Pearson) tra la concentrazione di Rutenio all'anodo e al catodo. Attraverso un'analisi statistica relativa alla media di Pt trovato ai *CL* si è notato che minore è la quantità di Pt presente al *CL* catodico e maggiore è il Ru che vi è migrato. Ciò suggerisce che un ricoprimento dei *CL* da parte del Pt parrebbe inibire la migrazione di Ru.

Successivamente si è indagata la degradazione del carbonio e dei polimeri costituenti gli elettrodi e l'MPL (figura 1.8)

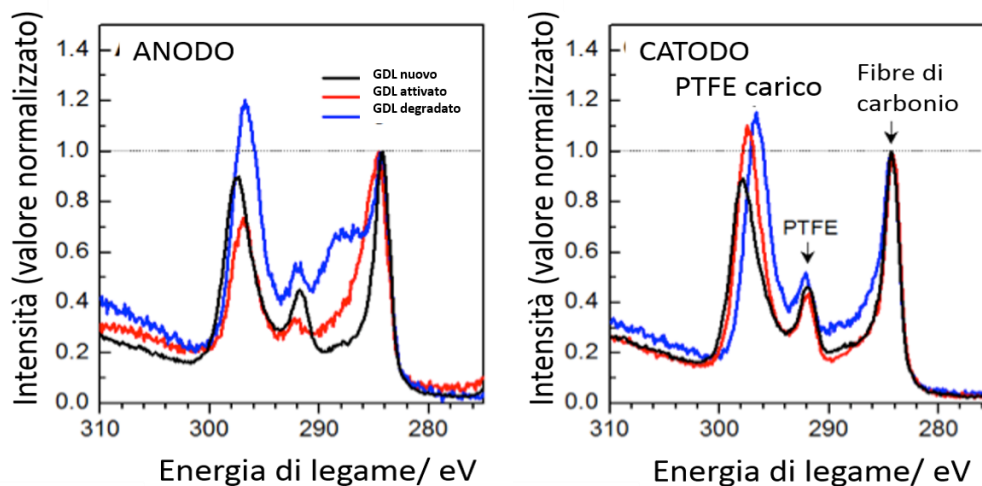


**Figura 1.8** Confronto XPS della variazione di concentrazione della componente polimerica e carboniosa all'elettrodo (immagine a) e dell'MPL (immagine b) [6].

In figura 1.8 si può notare una perdita di polimeri agli elettrodi, visualizzata al picco intorno ai 290 eV. Questa perdita di materiale può penalizzare il comportamento della MEA diminuendo la conduttività ionica degli elettrodi, la sua area attiva e aumentando la resistenza elettrica offerta dalla cella poiché la connessione fra catalizzatore e carbonio peggiora nel tempo.

Inoltre si può notare un incremento del rapporto fra il carbonio che costituisce l'elettrodo e quello presente nel polimero che passa da 1 a inizio vita fino a 1,3-1,6, nel caso del CL, e 1,7-2 nel caso dell'MPL.

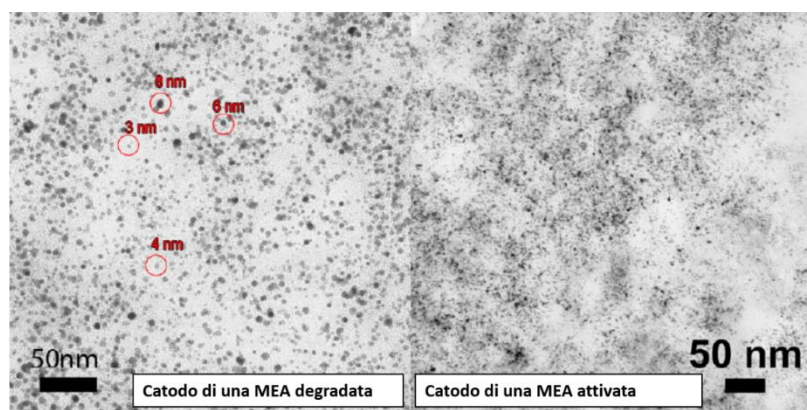
Non si riescono a intravedere, attraverso queste immagini, delle variazioni significative fra *inlet* e *outlet* della cella.



**Figura 1.9** Confronto, mediante XPS, della variazione della concentrazione di PTFE carico, PTFE e fibre di carbonio tra GDL anodico (immagine a) e GDL catodico (immagine b) [6]

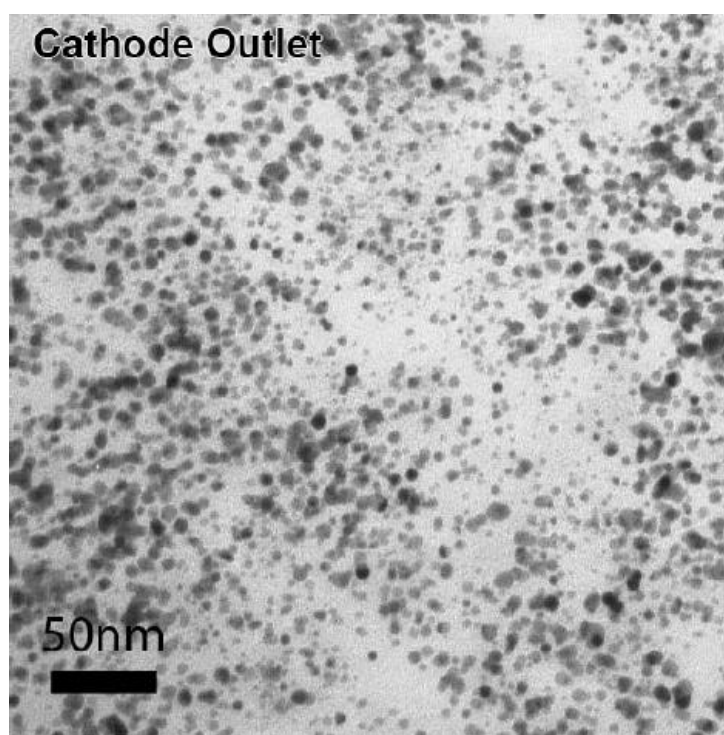
Si effettua ora un'analisi del GDL (figura 1.9). Si può notare al lato anodico un aumento del picco del PTFE tra inizio vita e MEA degradata. La perdita di materiale non sembrerebbe essere dovuta però a fenomeni corrosivi all'interno della DMFC, bensì a fenomeni di "riarrangiamento" e/o agglomerazione del PTFE in seguito al suo contatto con fibre di carbonio bagnate. Se per l'anodo questo è ben visibile, molto meno pronunciate risultano essere le differenze al lato catodico. Questo sembrerebbe essere dovuto al contatto che il lato anodico ha con una miscela liquida acqua metanolo, mentre il catodo opera con aria, sebbene umidificata. Al lato anodico è anche possibile osservare un nuovo picco presente tra 285 e 290 eV, che sembrerebbe rappresentare la decomposizione del PTFE. Questo è presente anche al catodo (tra 284 e 292 eV) ma in modo molto meno pronunciato.

Vengono ora discusse le immagini disponibili grazie ad analisi con il TEM. In primis è stato indagato il comportamento delle particelle di Pt-C [6]; si può osservare in figura 1.10 la composizione delle particelle dell'elettrodo catodico per una MEA nuova e per una attivata.



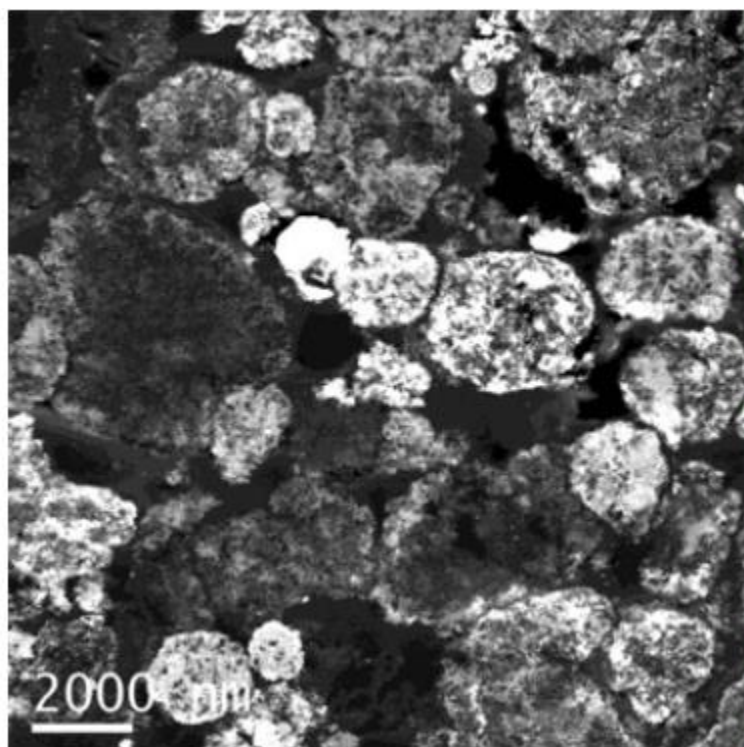
**Figura 1.10** Immagini TEM dell'*inlet* catodico di una MEA degradata e di una attivata [6]

Dall'immagine è possibile osservare che le nanoparticelle di Pt presenti hanno differente diametro. Tuttavia non vengono forniti dati che quantifichino quanto è aumentato il diametro delle particelle della MEA attivata. Più interessanti risultano essere i risultati trovati analizzando l'*outlet* catodico (fig. 1.11).



**Figura 1.11** Immagini TEM di differenti agglomerati di Pt-Ru/C all'*outlet* del catodo di una MEA degradata. [6]

Dall'immagine 1.11 è possibile osservare che vi è stato un aumento della dimensione del diametro medio delle particelle. Questo sembrerebbe confermare quanto detto in precedenza, ovvero che un aumento del diametro delle particelle generi una diminuzione dell'area dei siti attivi al catodo, con conseguente perdita di prestazione, dovuta al crossover di rutenio.



**Figura 1.12 Immagine TEM della superficie dell'elettrodo anodico, MEA degradata [6]**

Proprio in questa regione è pertanto possibile constatare la presenza di Ru (che a inizio vita non è presente). Questo sembrerebbe confermare la presenza di crossover di Ru da anodo a catodo, in accordo con quanto analizzato mediante tecnica XPS. Questo dato confermerebbe ancora una volta il fenomeno di dissoluzione del Ru all'anodo, che parrebbe essere il suo principale meccanismo di degradazione permanente (figura 1.12). All'MPL anodico si è riscontrata la presenza di Ru, che, come detto, si suppone essere il principale meccanismo di degradazione dell'anodo. In accordo con quanto affermato, infatti, particelle di Ru non sono state individuate né agli elettrodi né all'MPL catodico.

Dall'analisi presentata si può constatare come i fenomeni si sviluppino effettivamente in modo eterogeneo all'interno dei diversi componenti della DMFC, ed in modo differente comunque differente da zona a zona al loro. In particolare la degradazione del catodo (diminuzione della sua superficie attiva) sembrerebbe essere dovuta ad un aumento della dimensione media delle



particelle che costituiscono i catalizzatori, presente soprattutto nella regione posta in prossimità dell'outlet catodico. All'anodo invece pare essere la dissoluzione del Ru a peggiorarne la prestazione, cosa che visualizzabile *in operando* attraverso un aumento del sovrappotenziale anodico. Le proprietà della membrana sembrano invece rimanere costanti.

L'MPL vede una variazione nel tempo maggiore relativa alla sua perdita della componente polimerica rispetto a quella del carbonio. Il GDL non sembra invece subire una degradazione significativa.

Da quanto appena riportato si può notare come vi siano molti fenomeni complessi e differenziati localmente che sono presenti all'interno della degradazione di una DMFC. Le tecniche ex-situ risultano essere molto utili per verificarli, tuttavia appare molto difficile riuscire a legare con certezza quanto visto all'interno della reale vita operativa della cella, per esempio non si è riusciti ancora a spiegare con chiarezza come, quando e dove avvenga la dissoluzione del Ru e il ruolo svolto dal Pt su questo fenomeno. E' dunque fondamentale progettare delle misure che durante il funzionamento della cella aiutino a comprenderne la degradazione e le sue disuniformità locali, riuscendo a coordinare le analisi di tipo elettrochimico con quelle del trasporto di massa, e poter verificare quanto indagato attraverso tecniche ex-situ

## 1.5 Il progetto di ricerca europeo **SECOND ACT**:

In precedenza si è accennato come il presente lavoro vada a collocarsi all'interno del progetto di ricerca europeo *SECOND-ACT (Simulation, Statistics and Experiments Coupled to develop Optimized and Durable  $\mu$ CHP systems using ACcelerated Tests.)*, parte del *Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking (FCH-JU)* al quale collaborano insieme al Politecnico di Milano, *CEA-LITEN* (Francia, coordinatore del progetto), *IRD FUEL CELL A/S* (Danimarca), *NEDSTACK* (Paesi Bassi), *DLR* (Germania), *ICI CALDAIE* (Italia), *JRC IE* (Commissione Europea), *SINTEF* (Norvegia) e *TU GRAZ* (Austria).

Nei precedenti paragrafi si è largamente discusso circa costi e vita utile delle *DMFC* in relazione ai limitati potenziali, rappresentanti gli ostacoli principali al loro successo commerciale. *SECOND ACT* si pone come continuazione del precedente progetto europeo *PREMIUM ACT*, dove si è individuato un metodo affidabile per prevedere vita utile dei sistemi, standardizzandone i componenti e migliorare le strategie operative. In questo secondo progetto si propone di migliorare ulteriormente la comprensione e il controllo dei meccanismi di degradazione, con risoluzione locale dell'intensità degli stessi. L'obiettivo finale è quello di proporre interventi e nuovi componenti che garantiscano effettivi miglioramenti per innalzare le performance della tecnologia.

Il Politecnico di Milano, all'interno di questo progetto, si occupa principalmente della caratterizzazione della singola DMFC e dei fenomeni localizzati che avvengono al suo interno, focalizzando l'attenzione sulle prestazioni e sul trasporto di massa, attraverso lo sviluppo e la validazione di modelli affidabili e rappresentativi.

Precedenti lavori, coinvolti in *PREMIUM ACT*, hanno permesso di analizzare in modo organico la degradazione di una DMFC nel suo complesso. Il presente lavoro di tesi è invece coinvolto nel filone relativo allo sviluppo di nuove tecniche di investigazione in-situ per meglio identificare, a livello locale, i meccanismi di degradazione e dunque le sue eterogeneità. Appare tuttavia evidente che grazie a questo elaborato sarà possibile svolgere lavori, quali test di lunga durata per identificare cause di guasto e vedere le eterogeneità della degradazione su una cella singola, nonché validazione di test di stress accelerato (AST) e modelli. Il tutto dovrà infine portare allo sviluppo di nuovi componenti, localmente ottimizzati, che garantiscano un miglioramento delle performance delle celle a combustibile a metanolo diretto.

### 1.6 Obiettivi del lavoro

Il presente elaborato è il primo lavoro svolto nell'ambito del progetto europeo *SECOND ACT*, che si propone di studiare in modo locale la degradazione, al fine di comprenderla in modo più completo e di proporre finalmente ottimizzazioni localizzate e mirate dei componenti, al fine di migliorarne le prestazioni. Per fare ciò sarà necessario sviluppare, dopo approfonditi test preliminari, strumenti in grado di rendere possibile l'analisi della eterogeneità della degradazione (e di test a essa connessi) durante l'operazione della stessa, impiegando una cella a combustibile a metanolo segmentata altamente innovativa, sulla quale fosse possibile eseguire misure elettrochimiche e di trasporto di massa, attualmente non esistente.

Per questo motivo il lavoro si pone i seguenti obiettivi:

- Individuare i principali meccanismi che determinano la eterogeneità della degradazione, per poter individuare gli strumenti appropriati con cui studiarli, anche attraverso l'analisi della letteratura presente;
- Condurre una approfondita campagna sperimentale preliminare, basata su una configurazione apposita, per simulare in modo macroscopico il comportamento di due segmenti adiacenti di una stessa cella. In questo modo sarà possibile sviluppare l'intero complesso sistema di controllo e di diagnostica, verificando al contempo l'influenza dei parametri relativi le diverse ipotesi costruttive possibili per la progettazione del

prototipo, fornendo fondamentali indicazioni utili per il suo successivo sviluppo;

- Progettare i componenti e la struttura della innovativa cella segmentata (*SFC*), prestando attenzione alla necessità relativa alla possibilità di eseguire misure elettrochimiche localizzate e del trasporto di massa di ciascuna sezione, limitando al contempo l'effetto sulle prestazioni del sistema di misura stesso. Sarà così possibile ottenere un notevole approfondimento sui fenomeni di interesse, garantendo al contempo l'immediata validabilità dei risultati ottenuti, attraverso la diretta comparazione con quanto già emerso in passate campagne sperimentali.

Come si vedrà nel seguito, al fine di perseguire gli obiettivi preposti, si è seguito un approccio complementare tra la componente sperimentale e quella analitica. Le numerose tecniche elettrochimiche e le diverse configurazioni del circuito di misura sono state valutate anche da un punto di vista matematico al fine di poter garantire una solidità teorica al lavoro proposto.

L'impostazione sperimentale di questo tipo di approccio ha permesso di effettuare scelte motivate nella definizione della struttura dei diversi componenti della futura *macro-Segmented Cell*, permettendo di affinare le misure diagnostiche ed al contempo valutare l'influenza di parametri altrimenti impossibili da indagare direttamente, quali per esempio la resistenza elettrica *in-plane* determinante lo scambio di corrente tra diverse sezioni della cella. Questo ha consentito, caratteristica inedita in letteratura, di studiare quanto la misura di ciascun segmento sia effettivamente influenzata dalla presenza dei segmenti adiacenti, consentendo la determinazione del valore indisturbato.

La progettazione dei componenti si è basata su una attenta analisi della letteratura esistente e su dedicate campagne sperimentali. Si è cercato di correlare la risoluzione locale degli aspetti elettrici, sacrificandola in parte rispetto a altri lavori già sviluppati [25], per permettere innovative misure di composizione locale di reagenti e prodotti e l'applicazione di caratterizzazioni elettrochimiche separate.

Il complesso ed innovativo sistema di misura che si andrà a sviluppare nel presente lavoro potrà costituire dunque la fondamentale base per campagne sperimentali dedicate, consentendo un forte avanzamento nella conoscenza dei fenomeni degradativi localizzati delle *DMFC*.



## Capitolo 2

### Stato dell'arte della metodologia sperimentale

In questo capitolo ci si propone di presentare in maniera esaustiva la metodologia sperimentale fino ad ora impiegata nelle campagne sperimentali precedenti, costituente quindi la base di partenza del presente lavoro di sviluppo.

Inizialmente verranno presentate nel dettaglio la struttura di una DMFC in configurazione completa, le caratteristiche tecniche, le funzioni e le criticità di ciascun componente. Chiariti gli aspetti materiali ed impiantistici, verranno in seguito quindi presentate nei dettagli le tecniche diagnostiche già disponibili all'inizio del lavoro.

In seguito si descriveranno i limiti di strutture e tecniche elettrochimiche, che non le rendono utilizzabili senza apposite modifiche ad applicazioni relative allo studio della eterogeneità della degradazione.

Concluso il capitolo, il quadro complessivo degli strumenti fin qui disponibili sarà delineato, permettendo di procedere nel seguito dell'elaborato alla presentazione delle nuove tecniche innovative sviluppate per la *DMFC* segmentata.



## 2.1 Struttura e componenti delle *DMFC*

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

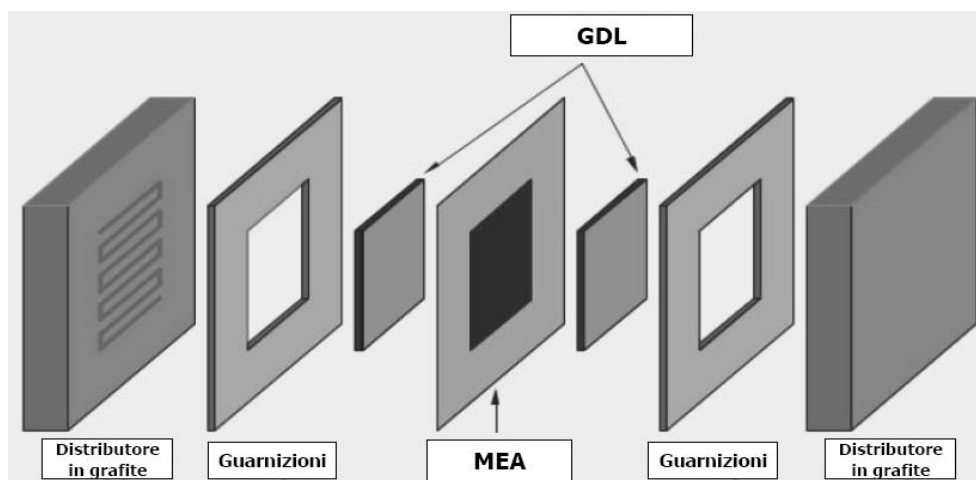


Figura 2.1 Componenti interni di una *DMFC*

Nel seguito si descrivono la funzione e le specifiche tecniche di ciascuna parte costituente le celle a combustibile impiegate, a partire dalla membrana e procedendo verso l'esterno del dispositivo.

Per la sperimentazione svolta nel presente lavoro, si sono impiegate *MEA* pre-assemblate dal partner *IRD*, azienda danese (con sede a *Svendborg*, Danimarca), ottenute realizzando gli elettrodi catalitici direttamente sulla membrana polimerica. La superficie attiva delle celle impiegate è di 25 cm<sup>2</sup>.

### 2.1.1 Membrana polimerica elettrolitica

La membrana elettrolitica è posizionata tra l'elettrodo anodico e quello catodico; nell'ambito delle *DMFC* consiste in uno strato di materiale polimerico, con spessori tipici dell'ordine di poche centinaia di micrometri (100 ÷ 300 μm).

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

Materiale: *Nafion*<sup>®</sup> 115

Spessore: 127  $\mu\text{m}$

La membrana polimerica svolge funzioni chiave per il corretto funzionamento della cella a combustibile; essa deve infatti garantire un efficiente trasporto dei protoni dall'anodo al catodo, bloccando al contempo quello degli elettroni, isolando elettricamente i due poli. Compito ulteriore della membrana è di fare da barriera fisica al *crossover* dei reagenti.

Il materiale costituente la membrana soddisfa efficacemente i primi due requisiti: la costituente sulfonica della struttura, unitamente alla natura liquida dell'alimentazione anodica delle *DMFC* che ne garantisce intrinsecamente un buon livello di idratazione, permette una buona permeabilità protonica. La natura isolante del materiale impedisce al contempo il cortocircuito elettrico. La membrana non risulta essere del tutto impermeabile all'attraversamento da parte delle molecole di metanolo a causa della sua affinità con l'acqua, che si trova pertanto a poter diffondere (dando origine al penalizzante fenomeno del *crossover*). Le parti di cui è costituita si trovano ad operare in condizioni differenti a seconda del punto a cui si trovano lungo il distributore, che la portano ad operare, in alcuni segmenti, in condizioni non ottimali, cosa che può provocare una degradazione locale significativa, che peggiora in modo permanente la prestazione della cella a combustibile.

### 2.1.2 Elettrodi catalitici

Anche noti come *catalyst layers*, consistono sostanzialmente in una matrice di carbonio nella quale vengono finemente disperse nanoparticelle di catalizzatore e piccoli filamenti dello stesso polimero costituente la membrana. Il tutto viene disposto a formare una struttura planare con spessori estremamente contenuti, dell'ordine di 10÷50  $\mu\text{m}$ , e deposto sulle due facce della membrana, a formarne anodo e catodo.

La struttura microscopica degli elettrodi, affinché ne sia garantito il corretto funzionamento, deve essere realizzata al fine da consentire il più possibile un contatto trifase tra le diverse specie componenti, in quanto le funzioni svolte da ciascuna risultano essere complementari per l'operazione complessiva. Le particelle di catalizzatore promuovono lo sviluppo della reazione, generando o richiedendo protoni ed elettroni, a seconda dell'elettrodo considerato. I filamenti di ionomero permettono quindi il trasporto dei protoni all'interno dell'elettrodo



fino alla membrana, così come la matrice carboniosa favorisce la conduzione degli elettroni ai relativi *GDL* e quindi ai collettori di carica.

La struttura così composta inoltre, per poter promuovere efficacemente le reazioni elettrochimiche che garantiscono il lavoro utile della cella, deve permettere una permeazione omogenea dei reagenti consentendone un buon accesso ai siti attivi. Questo non è sempre facile in quanto l'elettrodo si trova ad operare con una diversa quantità di combustibile allontanandosi dall'*inlet* anodico. Il procedere della reazione provoca la formazione di fastidiose bolle di  $\text{CO}_2$ , e di un conseguente aumento del grado di vuoto, che rendono difficoltosa una corretta diffusione del metanolo verso i siti attivi. Esso deve inoltre disporre di un'elevata area superficiale del catalizzatore metallico e di una sufficiente resistenza all'avvelenamento chimico. E' di fondamentale importanza inoltre che la struttura e le caratteristiche elencate non degradino con un tasso eccessivamente rapido, in quanto la vita utile della *MEA* è legata direttamente alle condizioni degli elettrodi catalitici. Questa condizione non è di facile raggiungimento, riprendendo quanto detto sopra, specialmente nella zona dell'outlet anodico, dove si ha una evidente scarsità di combustibile a vantaggio della  $\text{CO}_2$  e di eventuali molecole di  $\text{H}_2$  sviluppatesi.

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

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

### 2.1.3 *Gas Diffusion Layer*

I *GDL* sono gli strati porosi di supporto situati tra ciascun elettrodo ed il relativo distributore dei reagenti. Essi hanno il delicato scopo di regolare gli scambi di materia all'interno della *DMFC*, garantendo un flusso costante e uniforme di combustibile e di ossigeno ai siti attivi delle reazioni elettrochimiche, compito non facile visto la eterogenea situazione in cui si trovano a operare a seconda della zona della *fuel cell* in cui si trovano a operare.

La struttura di ciascun *Gas Diffusion Layer* è costituita da un composto a base di carbonio, organizzato in uno strato planare della medesima dimensione del *catalyst layer* e sovrapposto ad esso, con uno spessore dell'ordine di  $100\div 500 \mu\text{m}$ . La composizione carboniosa ha il duplice scopo di conferire la porosità necessaria per l'ottimale scambio di materia con l'elettrodo ed, al contempo, permettere una efficiente conduzione degli elettroni da e verso i collettori di carica. Il tutto assolvendo, infine, la funzione di supporto meccanico per l'intero apparato, data la maggior rigidità rispetto all'insieme membrana-elettrodi.

Oltre al carbonio, anche all'interno del *GDL* è presente una limitata componente di *PTFE* dispersa all'interno della matrice. La sua presenza, data la natura idrofobica del materiale, porta infatti un effetto utile ad entrambi i poli di una *DMFC*. Esso al catodo contrasta la formazione di gocce d'acqua che sarebbero di ostacolo al trasporto di ossigeno, mentre all'anodo consente un'evacuazione più efficace della  $CO_2$  prodotta. La quantità presente è tuttavia limitata, in quanto una dose eccessiva diminuirebbe eccessivamente la conducibilità elettrica del componente.

I *GDL* utilizzati durante questo lavoro possiedono anche un *Micro Porous Layer (MPL)*, ovvero uno strato microporoso con qualità idrofobiche che limita ulteriormente il passaggio dell'acqua liquida.

<u>Modello:</u>	SGL 35 DC
<u>Spessore:</u>	260 $\mu\text{m}$
<u>Dimensioni:</u>	50x50 mm
<u>Contenuto <i>PTFE</i>:</u>	20%
<u><i>MPL</i>:</u>	Presente

### 2.1.4 Guarnizioni

Le guarnizioni sono poste a contornare i *GDL*, poggiandosi sui due lati della *MEA*, al fine di consentire il serraggio dell'intera struttura fornendo un appoggio ai distributori, evitando perdite o trafiletti verso l'esterno.

L'assemblaggio delle celle a combustibile ha impiegato guarnizioni in fibra di vetro rivestita da *PTFE* fornite da *Fuel Cell Technologies*.

La fibra di vetro, oltre a contribuire al naturale compito di guarnizione, grazie alla sua ridotta plasticità (garantita in parte dal rivestimento in *PTFE*), assolve la funzione di mantenere lo spessore desiderato tra le due piastre di grafite, evitando in tal modo una pressatura eccessiva dello strato diffusore e della *MEA* con il rischio di occludere parzialmente i canali di distribuzione.

Le guarnizioni sono sempre state sagomate manualmente per adattarsi perfettamente alla forma di ciascun *GDL*.

<u>Spessore:</u>	220 $\mu\text{m}$
------------------	-------------------

### 2.1.5 Distributori e collettori di carica

Lo scambio delle specie reagenti e di quelle prodotte con i *GDL*, è garantita per mezzo dei distributori: essi consistono in blocchi di grafite, all'interno dei quali sono incavate le canaline che trasportano i fluidi da e verso gli strati diffusivi della cella. Il materiale è stato selezionato con lo scopo di garantire un'ottima

conduttività elettrica, essendo questi a diretto contatto con i collettori di carica, oltre che per garantire la solidità strutturale necessaria a sopportare il serraggio dell'insieme. Inoltre il materiale deve garantire un'ottima resistenza alla corrosione, trovandosi ad operare, inizialmente (al lato anodico) con una elevata quantità di metanolo a 75°C e successivamente con CO<sub>2</sub>. Al catodo, invece, la grafite dovrà resistere in modo efficace al contatto con idrogeno e ossigeno, ovviamente in concentrazione diversa a seconda della distanza dall'*inlet*.

Delle diverse geometrie esistenti, nell'impianto in esame si sono impiegati distributori a tripla serpentina con sezione quadrata di 0.8 mm per lato. Questa configurazione garantisce tempi di residenza più lunghi dei reagenti e assicura un maggiore fattore di utilizzo del combustibile.

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

### 2.1.6 Piastre

L'assemblaggio dell'assieme viene infine completato per mezzo di due piastre in acciaio inossidabile, serrate tramite 8 bulloni di collegamento mediante chiave dinamometrica. Esse operano la funzione di unire solidamente tutti i componenti della *DMFC* attorno alla membrana, evitando trafile di aria o perdite, e di sostenere il tutto.

Ciascuna piastra viene inoltre impiegata per il controllo della temperatura di operazione della cella, grazie ad una resistenza elettrica posta al proprio interno, gestita tramite una termocoppia ausiliaria al controllore del riscaldamento.

I flussi dei reagenti entrano nella canalina di alimentazione dopo essere transitati attraverso le piastre stesse, che sono dotate dei raccordi di ingresso e uscita per le tubazioni. In questo modo, oltre che controllare la temperatura di operazione della *DFMC* stessa, si effettua un preriscaldamento delle correnti in alimentazione.

## 2.2 Impianti sperimentali

Le campagne di sperimentazione fin qui condotte hanno richiesto la seguente struttura impiantistica. La configurazione *overall*, ovvero di cella in funzionamento galvanico, rappresentativa del reale funzionamento della cella, è quella utilizzata nella maggior parte dei casi. Tuttavia a questa è stata affiancata una seconda in configurazione anodica, dove solo uno dei due elettrodi è realmente operativo (e trattata al prossimo paragrafo), utile per caratterizzare la

prestazione del solo elettrodo anodico, separando i contributi. Le due configurazioni riescono ad approfondire i diversi meccanismi operativi e di degradazione di una DMFC, dando un quadro complessivo molto completo.

Si descrive pertanto nel seguito, per i due differenti approcci, la struttura più completa degli impianti sperimentali. Per un elenco ed una descrizione dettagliata degli strumenti di misura e delle relative specifiche tecniche, si rimanda all'Appendice A1.

### 2.2.1 Configurazione overall

Lo schema semplificato della configurazione principale è riportato in 2.2. I principi esposti di seguito potranno essere considerati validi anche per le trattazioni relative alla configurazioni anodica (esposta nel paragrafo successivo)

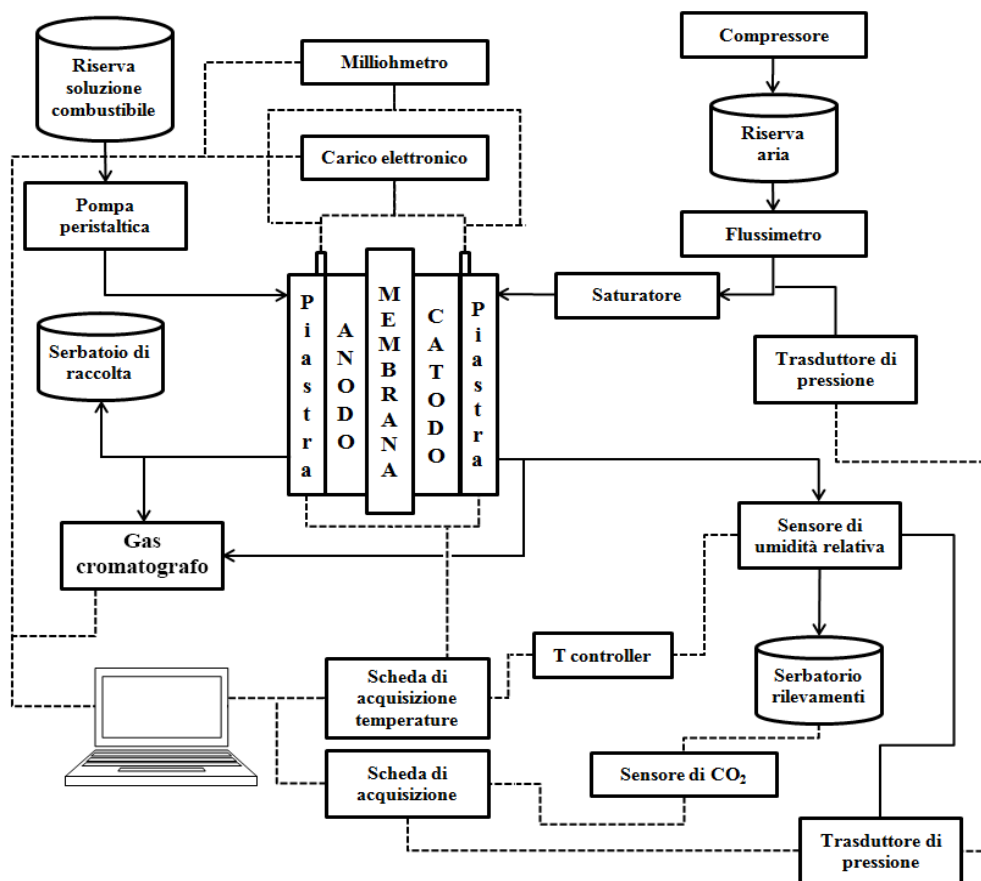


Figura 2.2 Configurazione overall di impianto. In linea continua sono descritti i flussi, in linea tratteggiata i segnali

e di quelli del nuovo impianto sperimentale progettato *ad hoc* per gli scopi proposti.

In configurazione *overall* la *fuel cell* lavora in modalità galvanostatica, producendo cioè corrente elettrica.

L'anodo viene alimentato con una miscela di acqua e metanolo a basse concentrazioni (0,5-2M). Questa viene inviata da una riserva della miscela attraverso una pompa peristaltica regolabile variando il numero di giri. Il refluo anodico è successivamente mandato ad un serbatoio di raccolta (da cui eventualmente si può mandare un campione al gas cromatografo).

Al catodo è invece fornita aria, proveniente da una riserva d'aria e precompressa a 5 bar, attraverso un flussimetro regolato mediante trasduttori di pressione. L'aria viene inoltre saturata prima di entrare all'*inlet* catodico. Il refluo catodico può essere mandato direttamente in ambiente oppure, se necessario, a un sensore di biossido di carbonio (grazie a cui si riesce a valutare indirettamente il *crossover* di metanolo).

La temperatura della cella è misurata attraverso una termocoppia e imposta grazie a delle candele elettriche infilate all'interno delle piastre esterne della DMFC. La misurazione della temperatura stessa è inviata a una scheda di acquisizione. Quest'ultima misura in modo molto accurato la tensione presente agli elettrodi della cella. La corrente è invece imposta agli elettrodi attraverso un carico elettronico che si occupa anche di smaltire la potenza generata.

### 2.2.2 Configurazione anodica

La configurazione anodica, riportata in figura 2.3, consente di isolare i fenomeni che avvengono all'anodo. Le misure sono minori rispetto alla modalità di lavoro *overall* pertanto l'impianto risulterà più snello.

L'anodo viene alimentato sempre con soluzione acqua e metanolo (0,5-2M), inviata all'*inlet* con le modalità illustrate al paragrafo precedente. Al catodo è invece inviato idrogeno, prodotto da un idrolizzatore alla pressione di 5 bar.

Le tensioni agli elettrodi della cella sono registrate, mediante cavi di segnale, alla scheda di acquisizione. Poiché la cella lavora in modalità elettrolitica, è necessario fornirle corrente, attraverso un dedicato *power supply* connesso direttamente agli elettrodi.

Il refluo anodico è inviato a un serbatoio di raccolta.

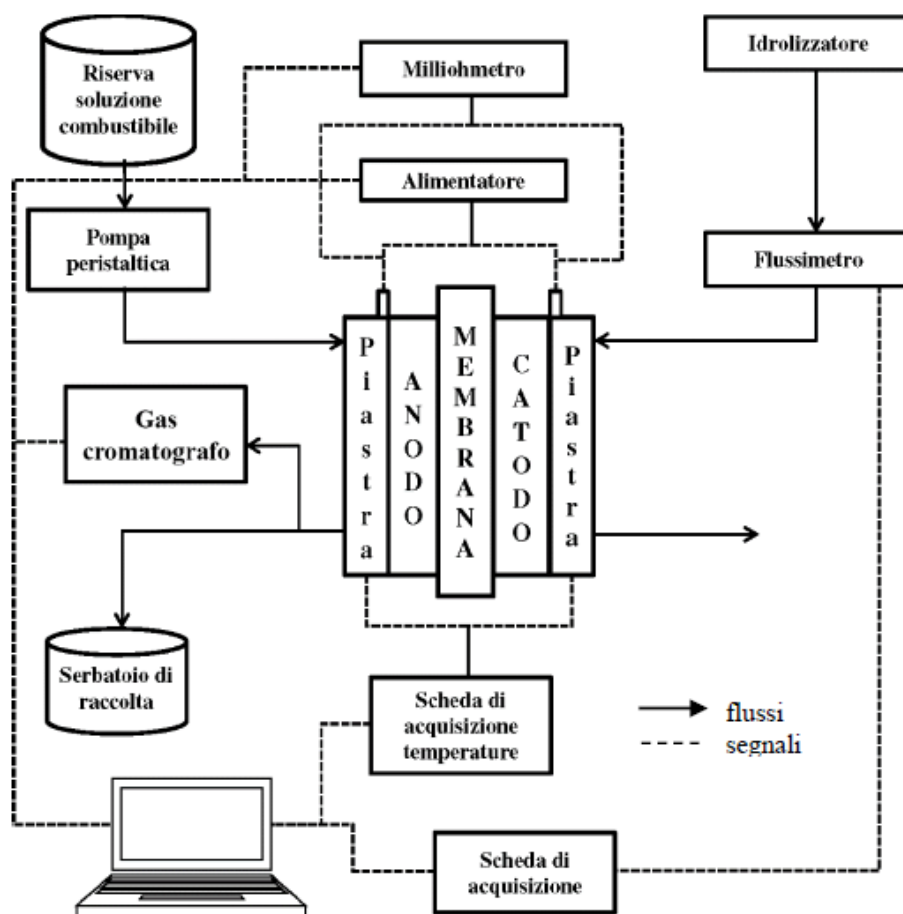


Figura 2.3 Schema della configurazione anodica. In linea continua sono descritti i flussi di, in linea tratteggiata i segnali

## 2.3 Misure di diagnostica disponibili per *single cell*

Si elencano di seguito le tecniche elettrochimiche già sviluppate per celle in configurazione completa.

### 2.3.1 Curva di polarizzazione

La curva di polarizzazione rappresenta la tecnica elettrochimica più utilizzata per caratterizzare la prestazione delle celle a combustibile. Essa descrive l'andamento della tensione della cella a combustibile in funzione della densità di corrente applicata. Il suo andamento è funzione delle diverse perdite di

sovrapotenziale (come descritto al par. 1.2.1). Si può dunque risalire all'influenza delle principali che ogni fenomeno ha sul degrado delle prestazioni globali della cella. Nella zona a basse densità di corrente, risultano dominanti cinetiche relative al trasporto di carica, rappresentanti le perdite di attivazione. Nelle *DMFC* la reazione cineticamente determinante è quella anodica di ossidazione del metanolo. Nella zona della curva a densità di corrente intermedie sono invece preponderanti le resistenze interne. Queste sono sia elettriche, dovute cioè alla non ideale conduttività elettrica dei componenti e dei reciproci contatti, che protoniche, il cui contributo maggiormente penalizzante è mostrato dalla membrana polimerica [22]. Infine, nell'ultimo tratto della curva, cioè alle elevate densità di corrente, domina la cinetica dei fenomeni di trasporto di massa, in quanto il trasferimento dei reagenti e prodotti tra la zona di *bulk* e la superficie dell'elettrodo, per elevate velocità di reazione, può diventare limitante. E' una zona piuttosto critica nelle *DMFC*, in particolare all'anodo a causa della natura bifase del flusso [21].

Per poter comprendere in modo più approfondito gli effetti alle prestazioni della *DMFC* dovuti al solo anodo, è possibile misurarne la curva di polarizzazione anodica, nell'apposita configurazione nella quale il catodo, lavorando in idrogeno, opera come elettrodo di riferimento. E' pertanto possibile visualizzare il valore dell'*overpotential* anodico in funzione della densità di corrente fornita alla *DMFC*, crescente con essa. La curva consente di valutare l'efficacia dell'elettrodo anodico nell'ossidazione del combustibile ed eventuali problematiche di trasporto di materia all'interno del *GDL* anodico.

Questa tecnica elettrochimica è utile in fase di diagnostica. La sua esecuzione richiede obbligatoriamente l'interruzione dell'operazione. Vengono imposti valori di densità di corrente crescente misurandone la tensione corrispondente, in 9 punti per ciascuna curva (0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4 A/cm<sup>2</sup>), al fine di poter confrontare i risultati ottenuti in modo immediato. Ciascuno *step* viene mantenuto per 10 minuti, al fine di raggiungere condizioni effettivamente stazionarie per ogni punto. Dal confronto delle curve di polarizzazione si può subito individuare la perdita di prestazione causata da una determinata prova di degradazione, il cui valore di interesse viene rilevato come perdita di tensione (od aumento del sovrapotenziale, nel caso di polarizzazione anodica) nel punto di lavoro nominale di 0.25 A/cm<sup>2</sup>; i valori misurati per l'estrapolazione di ogni singolo punto sono elaborati eliminando il transitorio iniziale e gli *outliers*.

### 2.3.2 Spettroscopia di impedenza

La proprietà dei sistemi elettrochimici di accumulare e dissipare energia, viene analizzata per mezzo della *spettroscopia di impedenza* (*EIS*, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*). Questa è una tecnica diagnostica che valuta la impedenza offerta dalla cella per un vasto *range* di frequenze.

Uno dei grandi vantaggi della *EIS* è la possibilità di effettuare la misura durante il funzionamento della cella senza dover interrompere la prova. Si procede pertanto introducendo una perturbazione sinusoidale mediante un potenziostato/galvanostato (descritto in appendice A1.1) al segnale di corrente applicato alla cella a combustibile acquisendo la risposta in tensione del sistema. Ciò che si ottiene è un andamento sinusoidale della tensione stessa in risposta a quello della corrente. Per mantenere l'ipotesi di linearità, che semplifica notevolmente l'analisi, è necessario che l'ampiezza della oscillazione imposta sia minore del 10% del valore assoluto. In questo modo il valore dell'impedenza al variare della frequenza si ottiene semplicemente dal rapporto tra i segnali di tensione e corrente sinusoidale.

Viene ora descritta la procedura adottata all'interno del laboratorio per l'esecuzione della prova. Essa si costituisce di un *range* di frequenze che va da 10 kHz fino a 50 mHz, suddiviso in 50 *step* in scala logaritmica. A ciascuna frequenza sono associati due valori corrispondenti alla parte reale e quella immaginari dell'impedenza che su un diagramma detto di *Nyquist*, sono rappresentati rispettivamente in ascissa e in ordinata, come in figura 2.4.

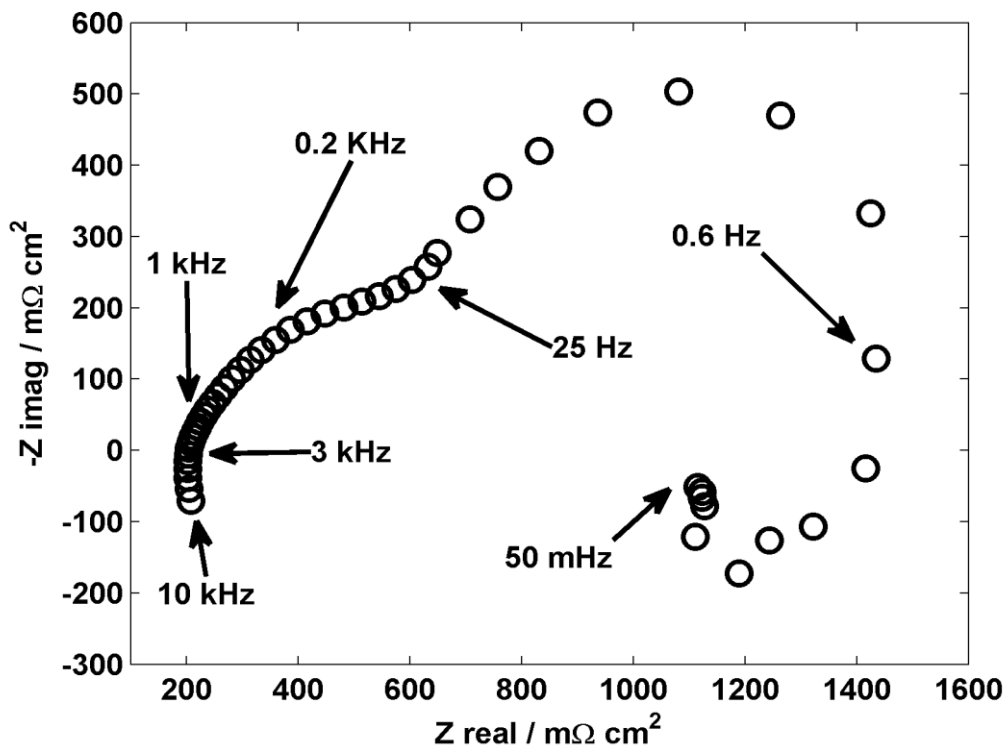


Figura 2.4 Spettro overall di impedenza di una DMFC operante a 0,1 A/cm<sup>2</sup>



E' importante conoscere a fondo come interpretare gli andamenti ottenibili nelle diverse zone dello spettro.

Nell'intervallo ad altissime frequenze, compreso tra 10 kHz e circa 1KHz, si ha l'intersezione della parte iniziale dello spettro con l'asse reale; questo valore rappresenta la resistenza ohmica della membrana.

Il secondo *range* di interesse, tra 3 kHz e 0.2 kHz circa, riguarda il cosiddetto tratto lineare; è denominato *linear branch* e mostra invece il livello di resistenza protonica degli elettrodi.

Il semicerchio formato dallo spettro a frequenze medio-alte, comprese tra 10 Hz e 0.6 Hz, rappresenta l'impedenza di *charge transfer* ed è correlato alle cinetiche chimiche di reazione e alla superficie attiva del catalizzatore.

Da ultimo le basse frequenze, da 0.6 Hz a 0.05 Hz, mostrano gli effetti del trasporto di massa nel *GDL* [33] e nelle porosità degli elettrodi. Questa parte del diagramma di *Nyquist* corrisponde al *loop* induttivo, associato all'impedenza anodica (descritto nel seguito), e può arrivare a intersecare l'asse reale. La presenza di problemi di *mass transport* possono causare fenomeni di disturbo nello spettro di impedenza e la formazione di un ulteriore semicerchio [31].

Infine, il valore a cui lo spettro interseca la seconda volta l'asse reale, teoricamente raggiungibile alla frequenza di 0 Hz, è rappresentativo della resistenza totale della *DMFC* e corrisponde alla pendenza della curva di polarizzazione nell'intorno del punto in cui si sta effettuando la *EIS* nell'ipotesi di linearità tra i valori di tensione e corrente.

Quanto detto vale anche per gli spettri in configurazione anodica. La conformazione dello spettro anodico è differente da quello della cella completa, mostrando il semicerchio rappresentativo del solo anodo. La sua interpretazione non è ancora consolidata, per la elevata complessità delle reazioni catalitiche e il trasporto di massa bifase nell'elettrodo e nel *GDL* anodico. Nonostante ciò è possibile dare una interpretazione qualitativa dello spettro individuando i fenomeni che vanno a manifestarsi, in analogia a quanto già visto. Ad alte frequenze si individua ancora il *linear branch*, rappresentativo delle perdite nel trasporto dei protoni nell'elettrodo. Alle frequenze intermedie risaltano gli effetti all'interfaccia tra anodo e membrana legati al *charge transfer* che tendono ad evidenziarsi durante perturbazioni nella tensione. Infine a basse frequenze si assiste ad un comportamento fortemente induttivo, dovuto probabilmente all'avvelenamento del catalizzatore ad opera degli intermedi di reazione adsorbiti ed a fenomeni di *mass transport*.

### 2.3.3 Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica (o *CV*, *Cyclic Voltammetry*) è una tecnica di misura elettrochimica che, applicata alle *fuel cell*, consente di analizzare lo stato di salute dei catalizzatori della cella.

La CV può essere operata solo in fase di diagnostica e non durante il funzionamento della cella, questo perché essa richiede una modifica della configurazione della cella. L'anodo, che svolge la funzione di elettrodo di riferimento è alimentato da idrogeno secco con una portata di 3.5 Nml/min; l'altro, di interesse per l'analisi e con il ruolo di *working electrode*, è alimentato da un flusso di gas inerte, tipicamente azoto, con una portata di 0.6 NI/min. L'azoto viene saturato con acqua mantenuta ad 80 °C per evitare di deidratare eccessivamente la membrana con il flusso di gas secco.

Il potenziale tra *working electrode* ed elettrodo di riferimento viene fatto variare ciclicamente tra 0.04 V e 0.6 V, con uno *scan rate* di 25 mV/s. La risposta del sistema, in densità di corrente, è funzione della tensione applicata e mostra un picco a bassi valori di tensione. Un esempio è dato dalla figura 2.5, in cui è messa in evidenza la zona di interesse.

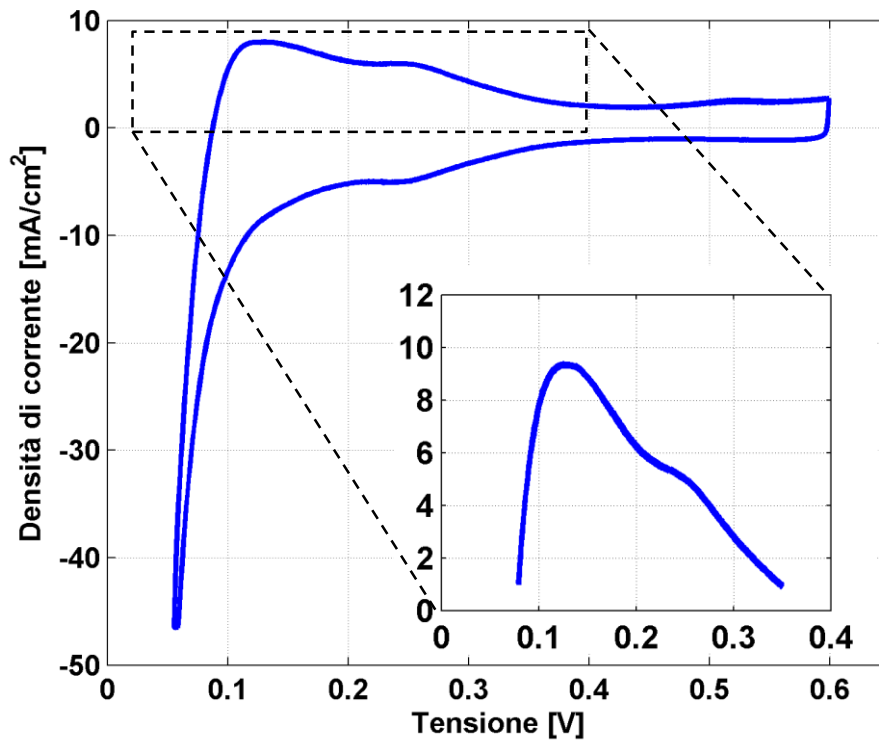


Figura 2.5 Esempio di una CV catodica

La superficie attiva dell'elettrodo (o *ECSA*, *ElectroChemical Surface Area*) è calcolata a partire dalla relazione che lega il numero di siti attivi e la carica necessaria a rimuovere un *monolayer* di idrogeno adsorbito su di essi. La carica viene ottenuta integrando l'area sottesa al picco nella regione di desorbimento dell'idrogeno. Il valore dell'area sottesa al picco viene ricondotta alla superficie

attiva del catalizzatore, basandosi sul valore di carica dell'adsorbimento di H<sub>2</sub> su Pt, nota per essere pari a 210 μC/cm<sup>2</sup>.

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

Nell'equazione,  $S_{attiva}$  è espressa in m<sup>2</sup> di superficie attiva su grammo di catalizzatore, mentre  $Area$  in m<sup>2</sup> di superficie attiva specifica al cm<sup>2</sup> di superficie della cella. Infine, il parametro  $Catalizzatore$ , rappresenta il carico catalitico sugli elettrodi in [g/cm<sup>2</sup>]. Nei prossimi capitoli come carico catalitico del catodo si assumerà il valore effettivo di 1.2 mg/cm<sup>2</sup>.

La tecnica della voltammetria ciclica è efficacemente impiegata per la stima della superficie attiva resa disponibile dal platino, e perciò consolidata in campo *PEM* e ben trasportata nell'ambito del solo catodo delle *DMFC*, con cui condivide la natura del catalizzatore impiegato. L'elettrodo anodico non può essere analizzato allo stesso modo in quanto non è nota l'influenza che ha la presenza di rutenio sull'adsorbimento dell'idrogeno sulla superficie del catalizzatore.

#### 2.3.4 Voltammetria a scansione lineare

La voltammetria lineare, o *LSV*, è una tecnica diagnostica consolidata nel campo delle *PEM* tradizionali, che nel corso di precedenti attività sperimentali è stata applicata e adattata all'impiego con le celle a metanolo diretto.

La misura consiste nell'imposizione di una tensione rapidamente crescente, in funzione della quale viene rilevato e rappresentato il corrispondente valore di densità di corrente. Il catodo viene sempre alimentato con un portata di 0.6 Nl/min di azoto saturato ad 80°C.

Lo scopo della misura è approfondire gli effetti che riflettono lo stato di salute della membrana, quali *crossover* dei reagenti gassosi e presenza di eventuali cortocircuiti, oltre che diagnosticarne l'integrità fisica.

Per quello che riguarda la *LSV* in idrogeno, la misura viene effettuata con una scansione del potenziale da 0.085 a 0.55 V, sempre con velocità di 1 mV/s. L'anodo della cella viene alimentato in questo caso con una corrente di 35 Nml/min di idrogeno, operando in condizioni di elettrodo di riferimento, mentre il catodo è posto in operazione. Tramite un potenziostato si impone quindi la rampa di tensione: l'idrogeno che effettua *crossover* da anodo a catodo attraversando la membrana, viene così ossidato in protoni, limitato dalle condizioni di *mass transport*, ovvero dell'intensità del *crossover* stesso. Il diagramma mostrerà quindi un andamento crescente del grafico tensione-corrente fino ad un valore limitante rappresentativo direttamente del fenomeno. Una traslazione progressiva verso l'alto del tetto del valore massimo della corrente, rappresenterà quindi un progressivo aumento di fenomeni di *crossover* e di

conseguenza un alterazione dello stato fisico della membrana, quale un possibile assottigliamento.

Anche l'inclinazione del tetto limite della corrente ottenibile con la *LSV* in idrogeno è indicativo: un suo aumento è segno della presenza o dello sviluppo di eventuali cortocircuiti interni. La pendenza della curva ( $I/V$ ) corrisponde infatti all'inverso della resistenza elettrica della membrana, ed un suo aumento sarebbe quindi indice di cortocircuiti attraverso la stessa.

La misura si pone quindi come un possibile versatile strumento per la caratterizzazione di eventuali scadimenti nello stato della membrana polimerica. Richiedendo il cambio di flussi di alimentazione ed il collegamento di apposita strumentazione, è eseguita pertanto nelle fasi di diagnostica ed è impossibile la sua effettuazione in operando.

### 2.4 Conclusioni

Gli impianti sperimentali e le tecniche elettrochimiche presentate, indicate per la caratterizzazione delle prestazioni di una cella standard, non risultano direttamente applicabili a ciò che si propone il presente studio, ovvero una diagnostica localizzata.

La prima necessità nello studio di una SFC è quello di poter misurare e imporre tensione e corrente ad ogni singolo segmento, al fine di ottenere una mappatura della densità di corrente (o talvolta di potenziale) nella cella. Ciò con l'impianto sperimentale attuale non è applicabile. Il carico elettronico è dotato di un unico modulo che intrinsecamente può imporre una unica corrente e, al tempo stesso, leggere una sola risposta. Al tempo stesso è impossibile operare le tecniche descritte in precedenza su una cella segmentata (o su più celle secondo la configurazione descritta al capitolo 3) in quanto non è possibile imporre con AUTOLAB un potenziale diverso a due segmenti diversi senza cortocircuitarle, cosa che però rende evidentemente insignificante la misura, volendo studiare il comportamento della singola parte. Inoltre non è possibile acquisire, attraverso la scheda di acquisizione, più misure se non aumentando il numero di segnali diretti ad essa, elemento che aumenta il grado di incertezza della scheda.

Visti dunque i profondi limiti appena esposti presenti nell'impianto presente, nel prossimo capitolo si descriveranno le modifiche attuate all'impianto e come sono state sviluppate le tecniche elettrochimiche in modo da rendere possibile l'applicazione su una cella segmentata.

## Capitolo 3

### Nuova metodologia sperimentale

Essendo a questo punto noto l'ambito del lavoro e lo stato dell'arte di impianti e tecniche fino a qui utilizzate, si passerà ora a descrivere come gli stessi sono stati modificati in modo da renderli applicabili per lo scopo richiesto.

In primo luogo verrà descritto l'impianto sperimentale, in configurazione *overall* e anodica realizzato, sottolineando quali aspetti risultino essere significativi ai fini del lavoro.

Successivamente si illustrerà il circuito di misura sia da un punto di vista fisico che analitico, mostrandone la sua funzionalità sia in sede di misura che di ricostruzione dei risultati. Si potranno dunque distinguere una fase di funzionamento della cella *in operando* (quando il segmento è in comunicazioni con gli altri adiacenti), che di diagnostica (quando esso lavora singolarmente), ricostruita attraverso procedure in seguito descritte.

Fatto ciò si presenteranno le misure elettrochimiche. Poiché nel paragrafo 2.3 si è già discusso ampiamente riguardo il loro scopo, nel presente capitolo si andrà direttamente a descrivere il loro adattamento alla nuova configurazione utilizzata, le informazioni che grazie ad essi si riescono a ricavare in più sul sistema in utilizzo, eventuali problematiche e strategie di applicazione. Per ogni tecnica di misura verrà svolta una breve trattazione matematica per meglio comprendere come avviene, dapprima, il passaggio da cella completa a segmentata, e in seguito quello da fase in operando a diagnostica.



### 3.1 Descrizione del nuovo impianto sperimentale

Nel presente paragrafo verrà descritto l'impianto sperimentale realizzato per il presente studio. Se i limiti del precedente sono già stati evidenziati al paragrafo 2.4, qui si illustrerà il funzionamento del nuovo impianto, evidenziandone le nuove possibilità che esso ci offre. L'impianto potrà poi essere operato (con alcune modifiche) anche in configurazione anodica, come illustrato al paragrafo 3.1.2.

Per la messa a punto delle misure diagnostiche, del sistema di controllo e lo studio di possibili ipotesi di realizzazione della futura macro segmented cell si è partiti da un approccio conservativo, realizzando una simulazione operativa di una cella di due soli segmenti, realizzati fondamentalmente disponendo in cascata due *single cell* standard. Le celle sono, sia per la configurazione *overall* che anodica, operate elettricamente in parallelo e fluidodinamicamente in serie al fine di rappresentare in modo macroscopico due segmenti adiacenti di una stessa *DMFC*.

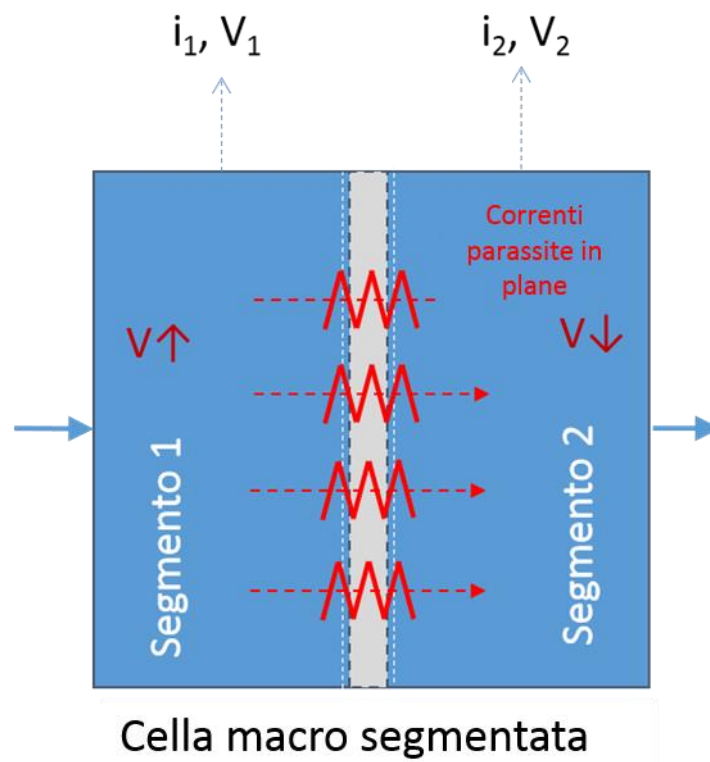
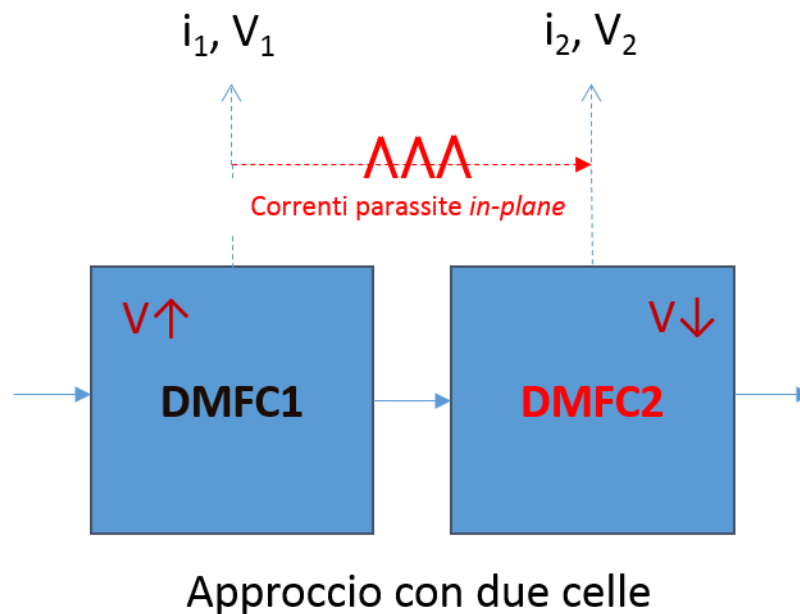


Figura 3.1 Visualizzazione delle correnti parassite *in plane* tra i segmenti adiacenti

Questa particolare configurazione ci consente di indagare in particolare gli effetti relativi alla corrente *in plane* che i segmenti si scambierebbero senza introdurre segmentazioni negli strati conduttivi della *MEA* come *GDL* e elettrodi, valutandone quindi la fattibilità strategica, e della conseguente reciproca interferenza nelle condizioni elettriche. Come verrà illustrato in seguito, si è reso possibile valutare il valore della corrente scambiata e valutare le grandezze di interesse delle due celle (e quindi in futuro dei segmenti) controllando il valore od eliminando il contributo della resistenza equivalente di *GDL* ed elettrodo tra i due segmenti consecutivi (approccio non realizzabile sul reale prototipo di cella segmentata), attraverso l'applicazione di resistori elettrici di valore noto tra le due celle. In figura 3.1 vengono rappresentate le correnti parassite scambiate fra i segmenti in uno schema concettuale di ciò che si è andati a simulare, in figura 3.2 la configurazione preliminare adottata.



**Figura 3.2 Configurazione con due celle collegate elettricamente in parallelo e fluidodinamicamente in serie**

### 3.1.1 Configurazione *overall*

Le due celle utilizzate (denominate per chiarezza DMFC1 e DMFC2 rispettivamente a monte e a valle in termini di alimentazioni dei reagenti) si trovano ad operare come descritto al paragrafo 3.1, in modalità completa.

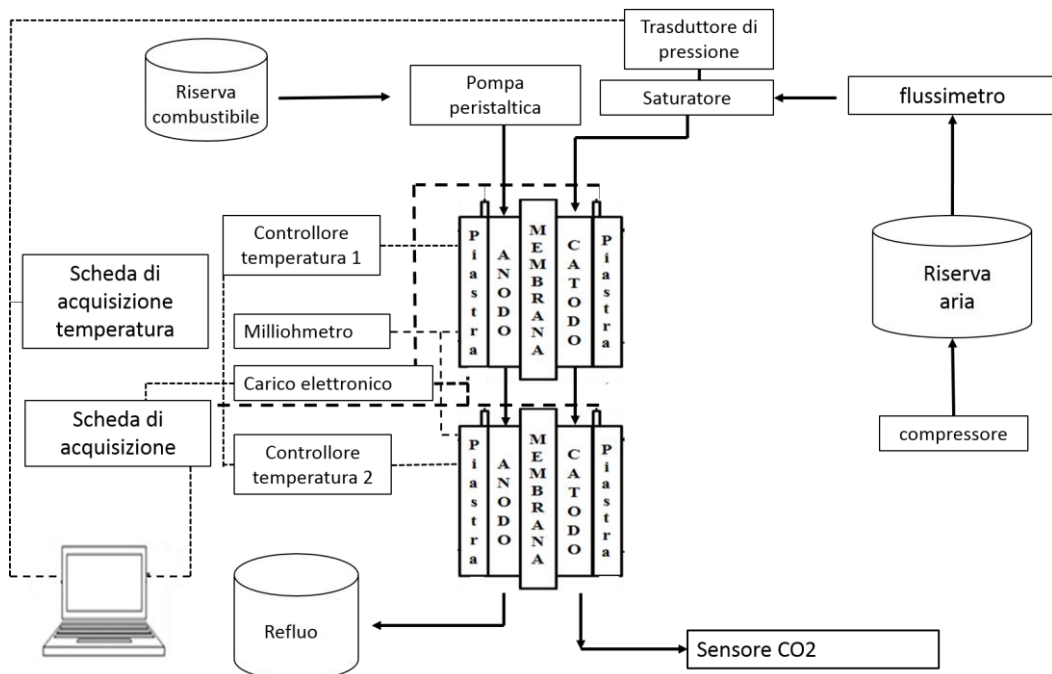


Si deve pertanto garantire alla prima DMFC un'alimentazione anodica di miscela acqua-metanolo, che successivamente, attraverso dei giunti in metallo, viene portata alla seconda DMFC. Al catodo viene fornita aria, nella medesima modalità del combustibile anodico; si provvede inoltre a smaltire la conseguente produzione di energia elettrica delle due celle attraverso l'utilizzo di un carico elettrico *CHROMA* multicanale (le cui caratteristiche sono riportate in appendice) dotato di due moduli indipendenti.

La miscela di acqua e metanolo è prelevata da un apposito serbatoio e inviata al primo anodo tramite una pompa peristaltica, opportunamente tarata, di cui si può controllare la portata attraverso la regolazione della velocità di rotazione. All'uscita dalla seconda *DMFC* il refluo anodico viene raccolto in un contenitore di raccolta. L'aria necessaria per alimentare gli elettrodi catodici è fornita da un compressore dipartimentale alla pressione di 10 bar, espansa attraverso un riduttore di pressione interno al laboratorio fino a 5 bar e successivamente regolata attraverso un controllore di flusso.

All'ingresso del catodo è posizionato un saturatore a temperatura regolabile per umidificare l'aria. L'uscita del refluo catodico della seconda *DMFC* è inviato a un sensore di  $\text{CO}_2$ , che consente di risalire indirettamente al tasso di crossover totale delle due celle (derivando dall'ossidazione del metanolo giunto al catodo).

La temperatura operativa di entrambe le celle a combustibile è mantenuta grazie a due sistemi identici ma indipendenti di riscaldamento elettrico



**Figura 3.3 Nuova configurazione dell'impianto sperimentale in assetto overall. Le linee tratteggiate descrivono i segnali elettrici, le continue i flussi di fluidi**

(comandato attraverso un sistema di regolazione di tipo *PID*) costituito da due termocoppie, poste ognuna sul lato anodico della cella che controlla, e due cartucce riscaldanti collegate alla rete elettrica mediante un relè.

La corrente delle DMFC viene regolata da un carico elettronico, i cui due moduli, operanti in modo indipendente, misurano la tensione e dissipano la potenza prodotta da ciascuna singola cella. Un'ulteriore misura della tensione delle celle si ottiene collegando gli elettrodi di ogni *fuel cell* direttamente alla scheda di acquisizione; tale misura ha un'incertezza sensibilmente inferiore rispetto a quella acquisita dal carico elettronico. L'impianto è munito anche di un milliohmetro collegabile direttamente alla cella, che permette, se necessario, di misurare la tensione ai capi degli elettrodi, e la resistenza ohmica della membrana per avere un'indicazione sullo stato di salute della stessa.

Per operare gli esperimenti in corrente continua, relativi a voltammetria ciclica e lineare, si è utilizzato un circuito di misura ausiliario che verrà meglio descritto nel paragrafo 3.2 che, con l'aiuto di un potenziostato consente di imporre il medesimo potenziale ad entrambe le celle.

Per operare gli esperimenti in corrente alternata, come la EIS, si è invece potuto utilizzare direttamente il carico elettronico, sfruttando la sua possibilità di operare con due moduli indipendenti.

### 3.1.2 Configurazione anodica

E' stato già descritto al paragrafo 2.2 lo scopo della configurazione anodica. Si descrive ora come questo impianto sia stato modificato per essere applicato con la configurazione delle celle attuali, illustrando le differenze rispetto alla medesima in *overall*. In particolare in questo caso è necessario, come detto, alimentare idrogeno agli anodi. Il flussimetro, che pompa l'idrogeno prodotto dall'elettrolizzatore, spinge l'idrogeno all'*inlet* anodico della prima cella, da cui (attraverso i giunti già descritti per la configurazione *overall*), viene inviato alla seconda. La potenza per la reazione anodica di ossidazione del metanolo viene fornita attraverso l'utilizzo di due *power supply* collegati direttamente agli elettrodi delle DMFC e che operano secondo le modalità che verranno descritte al paragrafo 3.3 in maniera totalmente indipendente, gestiti dal sistema di controllo.

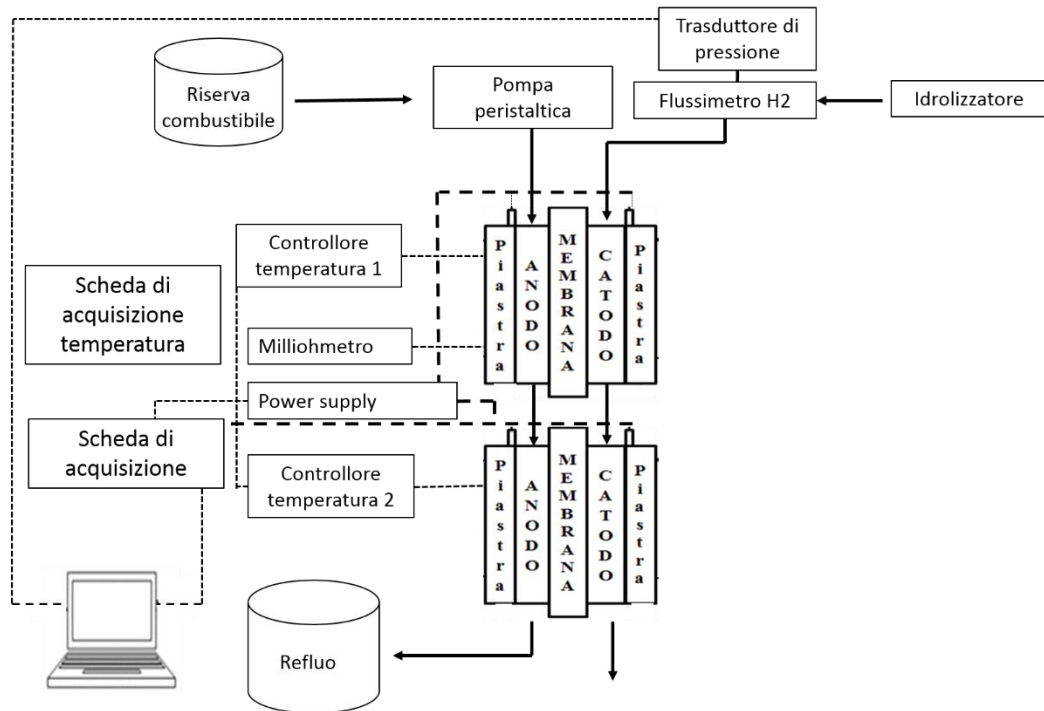


Figura 3.4 Nuovo impianto sperimentale in configurazione e anodica. Le linee tratteggiate appresentano i segnali elettrici, quelle continue i flussi di massa

### 3.2 Descrizione circuito di misura

Durante i diversi esperimenti condotti, come anticipato, verranno applicate delle resistenze che connettano fra loro gli elettrodi catodici e, separatamente, anodici delle due DMFC in modo che queste possano scambiarsi corrente. Questo elemento approssima la presenza del GDL e dell'elettrodo fra due segmenti della futura *segmented cell* che consente loro, attraverso la sua conducibilità *in plane*, di scambiarsi corrente. Il valore di resistenza stimato per la resistenza di un GDL non degradato è compreso tra 0,1 Ohm e 0,2 Ohm, valore confermato da misure sperimentali.

In questo paragrafo verrà data prima una breve descrizione del potenziostato/galvanostato utilizzato e, successivamente, verrà illustrato il circuito di misura ausiliario impiegato.

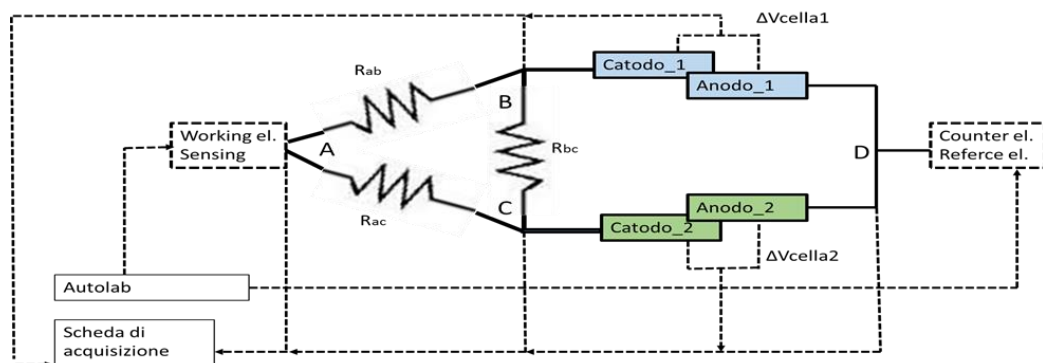
### 3.2.1 Potenziostato (Metrohm AUTOLAB):

Autolab è un potenziostato e galvanostato (*PGSTAT*) utilizzabile per applicazioni elettrochimiche (la scheda tecnica è riportata in appendice A1). Esso opera con cinque connettori: elettrodo di lavoro (*WE*, *working electrode*) e *sensing* (*S*) posti al catodo, elettrodo di riferimento (*RE*, *reference electrode*) e controelettrodo (*CE*, *counter electrode*) posti all'anodo, e la terra (*GRD*, *ground*). In modalità potenziostatica, l'utente definisce la differenza di potenziale da imporre tra il *WE* e il *RE*. Autolab controlla che il potenziale sia impostato correttamente misurando il  $\Delta V$  tra *WE* e il *CE*. In modalità galvanostatica, lo stesso avviene valutando i flussi di corrente tra gli elettrodi sopra citati.

Attraverso l'utilizzo di un *PGSTAT*, il valore specificato dall'utente è controllato con un meccanismo di feedback negativo. Tra i possibili setup di *AUTOLAB* è stato utilizzato quello a due elettrodi. *CE* e *RE* sono messi in cortocircuito all'anodo, mentre *WE* e *S* sono connessi al catodo. In questo modo viene misurato il potenziale attraverso la cella da *CE*/interfaccia dell'elettrolita e l'elettrolita stesso. La configurazione a due elettrodi può inoltre essere usata ogni volta che un controllo preciso del potenziale dell'interfaccia attraverso la superficie elettrochimica del *WE* non sia critico. E' inoltre utilizzato nelle misurazioni dinamiche molto rapide di processi elettrodici o di impedenze elettrochimiche a frequenze molto elevate (>100 kHz), come la EIS.

### 3.2.2 Descrizione fisica del circuito di misura in corrente continua:

Il circuito di misura per prove in corrente continua, rappresentato in figura 3.5, può essere descritto nel modo seguente. Gli anodi (connessi nel nodo *D*) sono collegati in modo da operare allo stesso potenziale (sono dunque cortocircuitati) e rappresentano, all'interno del circuito, l'elettrodo di riferimento. A loro sono pertanto collegati, come evidenziato al paragrafo precedente, il *RE* e il *CE* del potenziostato. Sarà presente un segnale diretto alla scheda di acquisizione, che misuri la differenza di potenziale fra i due anodi per verificare che risultino effettivamente in cortocircuito e non presentino quindi differenza di potenziale tra loro.



**Figura 3.5** Descrizione fisica del circuito ausiliario. Gli anodi, nodo D sono cortocircuitati. Ai catodi, nodi B e C, è interposta una resistenza di valore noto, che simula la resistenza elettrica di GDL e CL della futura segmented cell. I due rami sono giunti al nodo A, dove sono connessi WE e S. All'anodo sono connessi CE e RE.

Alla giunzione del catodo (nodo A) sono inseriti il WE e il S. La tensione imposta da *AUTOLAB* viene applicata al parallelo tra i due rami che portano ai catodi (nodi B e C), dove sono presenti due resistenze elettriche da 100 mΩ che evitano il cortocircuito fra le due celle (attraversate da correnti differenti per il diverso comportamento delle stesse) e consentono di valutare la corrente in uscita dalle due *DMFC* semplicemente misurando la differenza di potenziale a cavallo. A tal proposito sono stati posti due cavi diretti alla scheda di acquisizione (anche detta *PTU*) dai catodi, che ne registrino le prestazioni. Il valore prima delle resistenze viene acquisito anch'esso da un cavo diretto alla scheda di acquisizione. Tra i due catodi è inoltre presente una resistenza elettrica di valore impostabile attraverso la quale le celle si scambiano la corrente derivante dallo sbilanciamento di prestazione che si crea tra esse. Questo simula la resistenza del *GDL/CL* interposto tra due segmenti della futura cella segmentata. Proprio attraverso il *GDL* le due *DMFC* si scambiano le cosiddette "correnti parassite" *in-plane* presenti qualora due zone della cella si trovino a potenziali differenti, situazione riscontrabile in particolare in un sistema segmentato quale quello in oggetto di progettazione.

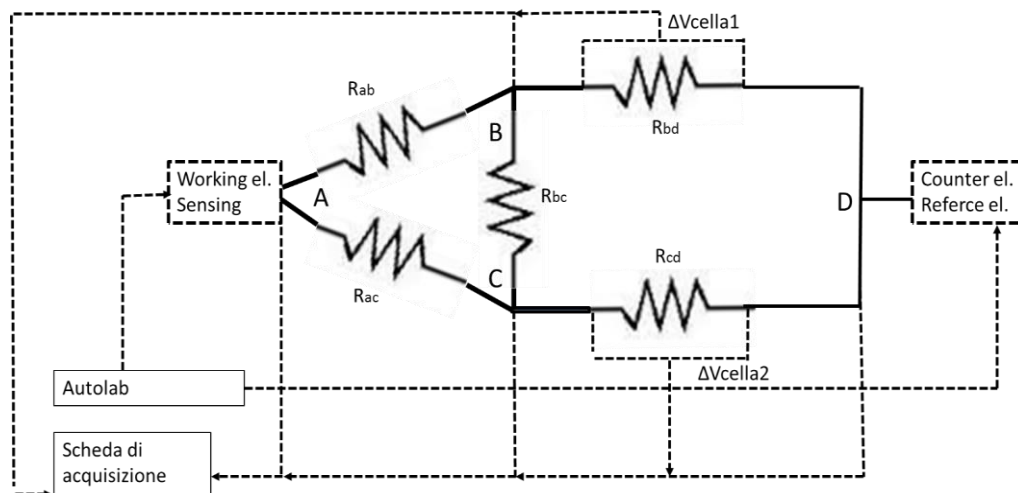
Il circuito può essere descritto attraverso le ben note leggi di ohm e i teoremi della maglia e dei nodi. Le misurazioni svolte con l'ausilio di questo circuito di misura sono state impostate per l'impiego di diagnostica in corrente continua quali voltammetria ciclica e lineare. L'intento del presente lavoro è quello di registrare la performance che ciascuna cella dimostra durante il suo funzionamento in contatto con l'altra e, successivamente, poter risalire in modo matematico al comportamento che la cella, e dunque il segmento, avrebbe se funzionasse da sola.

Si passa dunque a formulare una descrizione matematica del sistema appena descritto.

### 3.2.3 Descrizione analitica del circuito in corrente continua:

In questo paragrafo si passa dunque a descrivere in modo analitico il sistema applicato e il circuito di misura definito al paragrafo precedente. Inizialmente verrà illustrato l'apparato costituito da due celle (cioè quello effettivamente utilizzato), per poi generalizzarlo a 4 segmenti (ovvero come potrebbe doversi configurarsi la futura m-SFC). Si ricorda al lettore che in corrente continua si può considerare unicamente la componente reale dell'impedenza e che non vi è pertanto sfasamento tra il segnale imposto in tensione dal potenziostato e la risposta delle celle.

Il sistema può essere visualizzato in figura 3.6. Ora si descriverà il circuito attraverso le leggi di ohm e i teoremi della maglia e dei nodi, avendo prima evidenziato i punti di misura e le resistenze note. In particolare i punti dove abbiamo la possibilità di conoscere il valore del potenziale sono i nodi A, B, C, D (i valori vengono registrati da Autolab o attraverso la scheda di acquisizione). Inoltre sono note le resistenze  $R_{ab}$ ,  $R_{ac}$  e  $R_{bc}$  (che rappresenta la resistenza del GDL/CL fra due segmenti, rappresentati dalle due celle).



**Figura 3.6** Descrizione elettrica del circuito di misura. Le celle sono rappresentate con due resistenze

Possiamo dunque scrivere questo bilancio ai nodi:

$$V_{ad} = V_{ab} + V_{bd} + V_{bc} = V_{ac} + V_{cd} + V_{bc} \quad (3.1)$$

Dove il valore di  $V_{bc}$  è determinato dalla differenza di potenziale fra le due celle. La corrente ovviamente andrà dalla cella a tensione maggiore a quella con potenziale minore.

Esplicitando le relazioni in funzione di resistenza e corrente possiamo scrivere:

$$V_{ad} = R_{ab} * I_{ab} + R_{bc} * I_{bc} + R_{bd} * I_{bd} = R_{ac} * I_{ac} + R_{bc} * I_{bc} + R_{cd} * I_{cd} \quad (3.2)$$

Evidentemente  $I_{bc}$  sarà la corrente scambiata fra le due celle e  $R_{bd}$  e  $R_{cd}$  le due resistenze delle celle, cioè le nostre 3 incognite, facilmente calcolabili dalle seguenti tre equazioni:

- $V_{bc} = R_{bc} * I_{bc}$
- $V_{ad} = R_{ab} * I_{ab} + R_{bc} * I_{bc} + R_{bd} * I_{bd}$  (3.3)
- $V_{ad} = R_{ac} * I_{ac} + R_{bc} * I_{bc} + R_{cd} * I_{cd}$

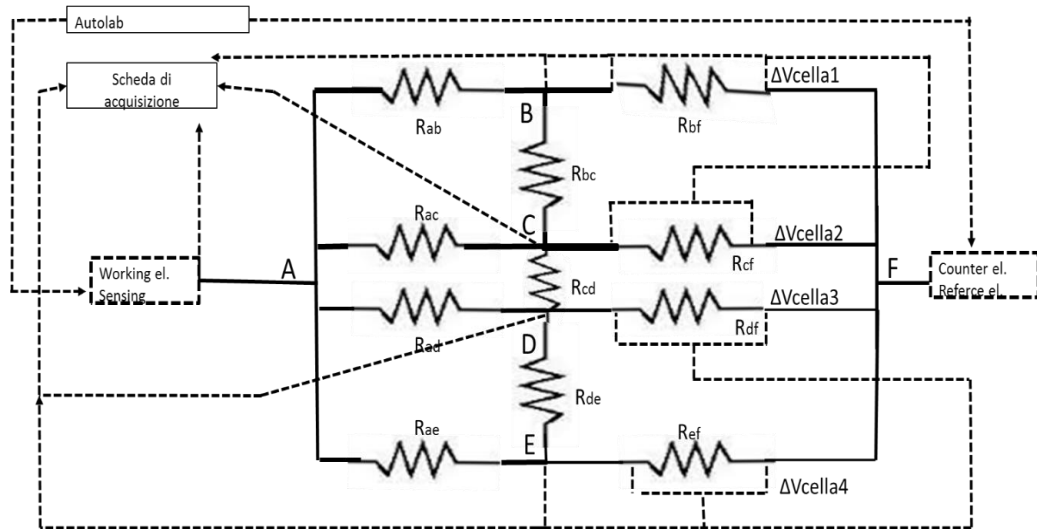
Calcolata la corrente che le due DMFC si scambiano fra loro è possibile individuare la corrente che le due celle avrebbero operando singolarmente senza interferenze reciproche con le equazioni 3.4 e 3.5.

- $I_{bd} = I_{ab} + I_{bc}$  (3.4)

- $I_{cd} = I_{ac} + I_{bc}$  (3.5)

Quanto affermato in questo paragrafo è stato verificato attraverso l'utilizzo del *software Matlab*, calcolando i valori dai dati della *PTU*, confrontandoli con quelli provenienti da *AUTOLAB* e verificando, in primis, il perfetto cortocircuito fra gli anodi ma, soprattutto, gli errori fra le grandezze calcolate e quelle misurate. I risultati vengono riportati nei paragrafi relativi a ogni tecnica di misura sviluppata.

Ora invece si passa a descrivere la configurazione con 4 celle, ovvero quella della m-SFC. In questo caso ci troveremo a dover risolvere un sistema con 7 equazioni e 7 incognite. Queste sono: le resistenze dei 4 segmenti e le 3 correnti che essi si scambiano. Il circuito elettrico è descritto nella figura sottostante.



**Figura 3.7** Descrizione elettrica della cella segmentata in corrente continua

Gli elementi di cui possiamo conoscere il valore sono le resistenze  $R_{ab}$ ,  $R_{ac}$ ,  $R_{ad}$ ,  $R_{ae}$  e i nodi A, B, C, D, E, F di cui possiamo conoscere il potenziale. Noto ciò, passiamo ora a scrivere le 7 equazioni di cui si compone il sistema.

- $V_{bc} = R_{bc} * I_{bc}$
- $V_{cd} = R_{cd} * I_{cd}$
- $V_{de} = R_{de} * I_{de}$
- $V_{af} = R_{ab} * I_{ab} + R_{bc} * I_{bc} + R_{bf} * I_{bf}$
- $V_{af} = R_{ac} * I_{ac} + R_{bc} * I_{bc} + R_{cd} * I_{cd} + R_{cf} * I_{cf}$
- $V_{af} = R_{ad} * I_{ad} + R_{cd} * I_{cd} + R_{de} * I_{de} + R_{df} * I_{df}$
- $V_{af} = R_{ae} * I_{ae} + R_{de} * I_{de} + R_{ef} * I_{ef}$

(3.6)

In futuro, le resistenze che si trovano fra i segmenti, date da *GDL* e *CL*, saranno facilmente misurabili attraverso l'imposizione di una differenza di potenziale fra il primo e il secondo segmento, misurando la corrispondente corrente passante da una segmento a quello adiacente, si potrà determinare la resistenza offerta. Ciò viene evidentemente ripetuto anche per il terzo e quarto segmento e sulla cella in totale. Per differenza si potrà ricavare la differenza di potenziale (e dunque la resistenza) tra i segmenti 2 e 3.

Come si può notare il sistema si compone di sole equazioni lineari, rendendolo facilmente implementabile nei consueti software di calcolo. Anche in questo caso, come descritto nel caso a due celle, si potrà risalire al valore delle correnti come se i segmenti lavorassero da soli. Le equazioni utilizzabili sono:



- $I'_1 = I_1 + I_{12}$  (3.7)

- $I'_2 = I_2 + I_{12} + I_{23}$  (3.8)

- $I'_3 = I_3 - I_{23} + I_{34}$  (3.9)

- $I'_4 = I_4 - I_{34}$  (3.10)

### 3.2.4 Descrizione fisica del circuito in corrente alternata

Si passa ora a descrivere da un punto di vista fisico il circuito utilizzato per le misurazioni in corrente alternata, ovvero per spettroscopia di impedenza. Il circuito è illustrato in figura 3.8.

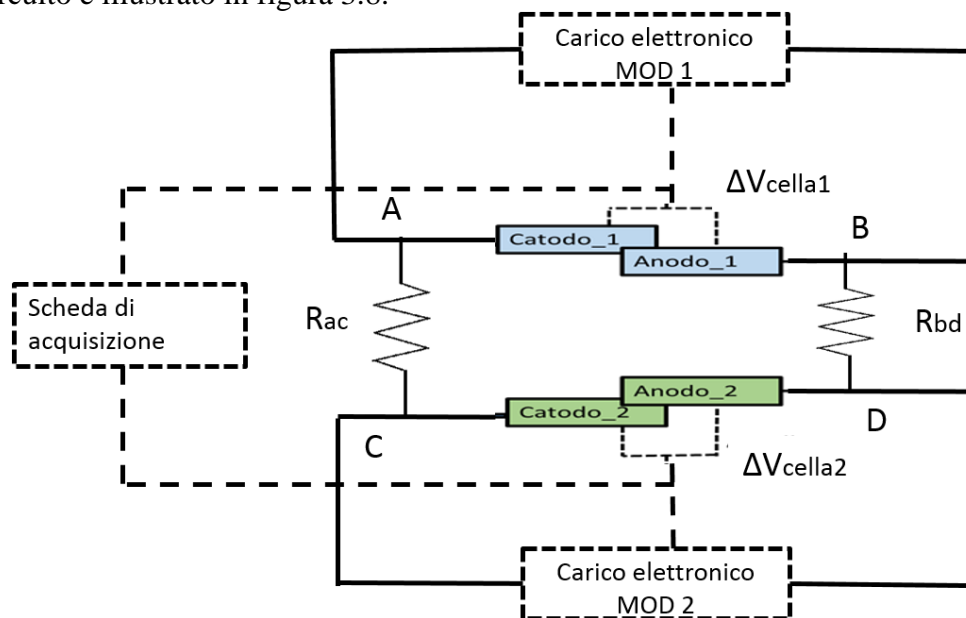


Figura 3.8 Descrizione fisica del circuito in corrente alternata

Il circuito prevede la possibilità di inviare un segnale sinusoidale indipendente in corrente agli elettrodi delle due *fuel cell*, DMFC1 e DMFC2. Queste sono collegate elettricamente mediante delle resistenze poste sia agli elettrodi anodici che catodici. Il carico elettronico, che agisce mediante due moduli indipendenti fra loro, è controllato attraverso il software *LABVIEW* che li gestisce facendoli lavorare, a seconda della necessità, da soli o in coppia. Le informazioni, quali tensione e potenziale, sono misurate direttamente dal carico. La scheda di acquisizione risulta essere uno strumento di verifica unicamente alle basse frequenze, poiché non è in grado acquisire segnali nell'intorno di 10 KHz.

### 3.2.5 Descrizione analitica del circuito in corrente alternata

Si passa ora ad analizzare il circuito da un punto di vista analitico (figura 3.9).

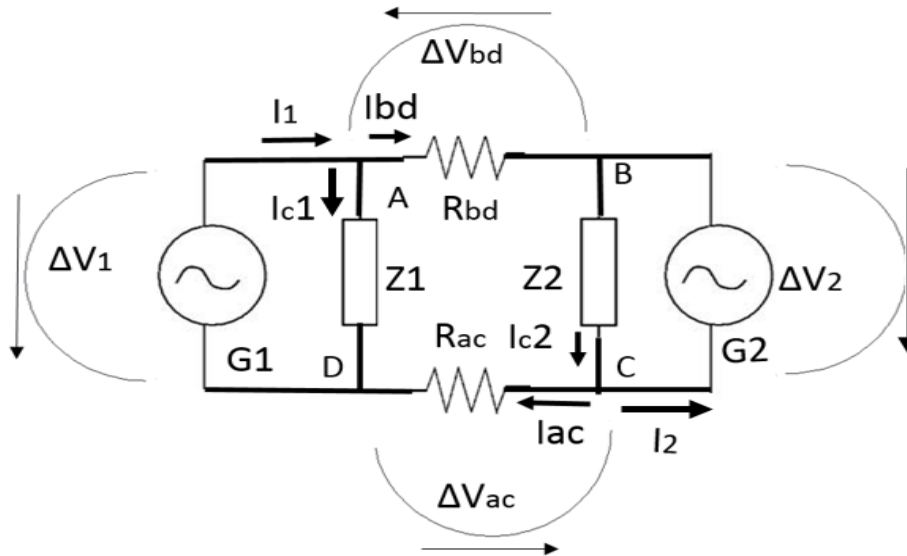


Figura 3.9 Descrizione analitica del circuito di misura in corrente alternata

E' stata effettuata una descrizione analitica del sistema di misura in corrente alternata. Questa è stata utilizzata come strumento per verificare che il valore di impedenza misurato sia effettivamente quello del segmento, depurato delle correnti parassite. Ciò è possibile poiché, a differenza del caso in corrente continua, il sistema di controllo impone una differenza di potenziale nulla, direttamente agli elettrodi della cella.

Verifichiamo quanto detto da un punto di vista analitico.

Innanzitutto è bene ricordare che, in questo caso, anche la componente immaginaria deve essere considerata durante i calcoli. A tal proposito infatti le due *DMFC* non possono essere più trattate come due resistenze pure, ma devono essere viste come impedenze. I carichi elettronici possono essere considerati, per la nostra trattazione, come dei generatori ideali di corrente (si è verificato infatti che la resistenza interna al dispositivo è molto elevata e consente di considerare trascurabili eventuali correnti dissipate che obbligherebbero a considerarlo un generatore reale di corrente). Vengono ora effettuate delle considerazioni prima di scrivere le equazioni di controllo. In primis è evidente che  $I_{ac}$  e  $I_{bd}$  risultano essere di uguale modulo e verso opposto, affinché possa essere valida la legge di Kirchhoff delle correnti sul circuito (verranno allora definiti come  $I_x$  e  $R_x$  la loro resistenza in quanto uguale e nota su entrambe i lati e  $\Delta V_x$  il potenziale su di essi). L'altra considerazione da fare è relativa al fatto che la differenza di potenziale tra i nodi *AD* e i nodi *BC*, vista dai generatori, considera non solo il contributo

derivante dai  $\Delta V$  a cavallo delle celle, bensì anche quelli relativi alle correnti  $I_{ac}$  e  $I_{bd}$ . Pertanto è necessario verificare che la corrente  $I_x$  sia trascurabile, così come la differenza tra  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_{c1}$ ,  $I_{c2}$  (da cui evidentemente si ricavano  $Z_1$  e  $Z_2$ ).

Il sistema può essere descritto con tre equazioni in numeri complessi (che diventano 6 se divise fra numeri reali e immaginari). Per le convenzioni utilizzate in figura si può pertanto scrivere:

$$\begin{aligned}
 & \bullet \quad I_1 e^{i\omega t} = I_{c1} e^{i\omega t + \phi_1} + I_x e^{i\omega t + \phi_x} \\
 & \bullet \quad I_2 e^{i\omega t} = -I_{c2} e^{i\omega t + \phi_2} + I_x e^{i\omega t + \phi_x} \\
 & \bullet \quad -\Delta V_1 - 2R_x I_x + \Delta V_2 = 0
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

Queste equazioni descrivono il sistema e, da un punto di vista teorico, permettono di calcolare le 6 incognite:  $I_{c1}$ ,  $I_{c2}$ ,  $I_x$ ,  $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\phi_x$ . Note  $i_{c1}$  e  $i_{c2}$  (cioè la corrente che scorre in ogni cella) ed essendo già noti  $V_1$  e  $V_2$  è possibile risalire alla impedenza reale delle due *DMFC*. Il complesso sistema è stato implementato nel *software* di calcolo, dove, effettivamente si è potuto verificare che i valori delle correnti sono uguali a meno di una incertezza sperimentale derivante dalla incertezza del carico elettronico in imposizione (0,21%) e lettura di corrente in modalità dinamica “external wave mode” (1%). A titolo di esempio si riportano in figura 3.10 le EIS eseguite a 0,10 A/cm<sup>2</sup> con resistenze interposte pari a 0,1 Ohm e  $\Omega$  Ohm, in cui si può notare come gli scostamenti siano minimi, segno di una corretta gestione dei parametri operativi del sistema di controllo. Il sistema di correzione sviluppato, su questa configurazione, non si ritiene necessario, in quanto le correnti *in plane* scambiate tra le celle durante la misura risultano essere significativamente minori alla incertezza della misura stessa. L’implementazione di questo strumento di calcolo è stato evidentemente utile perché ha consentito di verificare la correttezza del sistema di controllo. Non si esclude di migliorarlo ulteriormente per eventuali applicazioni sulla cella macro segmentata.

Si può pertanto affermare che lo strumento di misura messo a punto rende possibile conoscere il valore di impedenza del singolo segmento.

Al paragrafo 3.3.3 verrà illustrato come il metodo possa essere utilizzato nella analisi mediante *m-segmented fuel cell*.

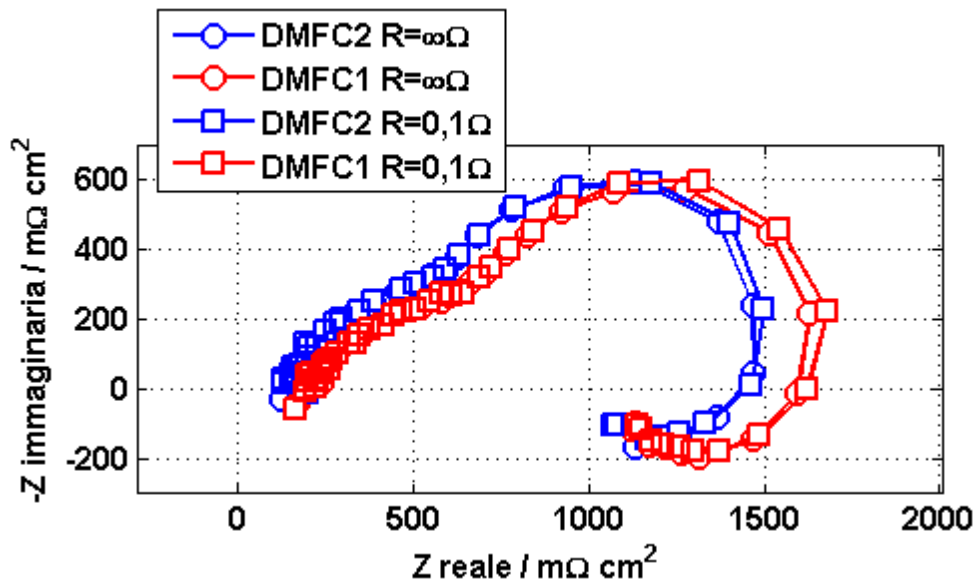


Figura 3.10 EIS a 0,10 A/cm<sup>2</sup>. Confronto tra il dato sperimentale a 0,1 Ω e quello a ∞Ω.

### 3.3 Sviluppo nuove tecniche elettrochimiche

Nei precedenti paragrafi sono stati presentati gli impianti sperimentali e il circuito di misura sviluppati. Ora si procederà a descrivere ogni singola tecnica elettrochimica, analizzando come questa sia stata applicata, i risultati ottenuti, gli errori di misura e la configurazione di impianto (con utilizzo o meno del circuito ausiliario) adoperata.

#### 3.3.1 Polarizzazione

La curva di polarizzazione è già stata ampiamente descritta in precedenza da un punto di vista fenomenologico per una singola cella. Ora si illustrerà dunque come la tecnica sia stata applicata sulla configurazione a due DMFC, al fine di renderne possibile l'applicazione alla configurazione multi-segmento della futura cella segmentata.

Per effettuare la polarizzazione è stato utilizzato il nuovo impianto sperimentale (rispettivamente in configurazione *overall* e anodica) realizzato, senza l'ausilio del circuito di misura in corrente continua.

- **Configurazione *overall***

Il carico elettrico è stato impostato in modo che, attraverso un controllo di tipo proporzionale, garantisca che le celle fornissero una corrente totale imposta, dividendola tra loro in modo che da ottenere sempre una differenza di potenziale fra esse nulla, simulando quanto effettivamente avviene durante l'operazione di una cella singola. Il *setpoint* imposto è la differenza di potenziale tra la DMFC1 e la DMFC2; l'obiettivo è che esso sia nullo. L'errore, ovvero la stessa differenza di potenziale registrata, viene ridotto avvicinando i punti di funzionamento, che significa diminuire la corrente della cella che lavora a potenziale superiore e viceversa, sempre nel rispetto della corrente totale richiesta.

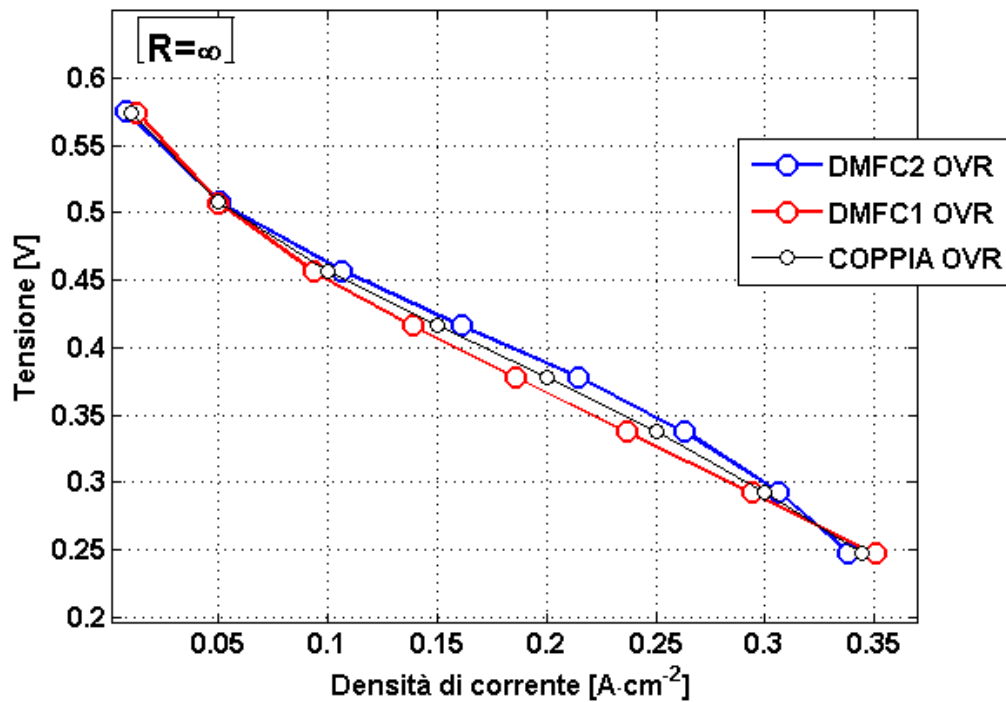


Figura 3.11 Polarizzazione *overall* eseguita con celle separate, pertanto a resistenza infinita

Si riportano in figura 3.11 i risultati di una polarizzazione *overall* in cui le due celle sono mantenute separate, ovvero non è stata interposta alcuna resistenza fra i loro elettrodi e le celle non possono scambiarsi fra loro corrente. Evidentemente in modo matematico questo può essere rappresentato con una resistenza pari a infinito. Le polarizzazioni *overall* sono state condotte con un stechiometria doppia rispetto a quella utilizzata per una DMFC di area attiva  $25 \text{ cm}^2$ .

Viene in seguito riportato invece (figura 3.12) la polarizzazione *overall* condotta imponendo una resistenza da  $100 \text{ m}\Omega$  fra le due celle.

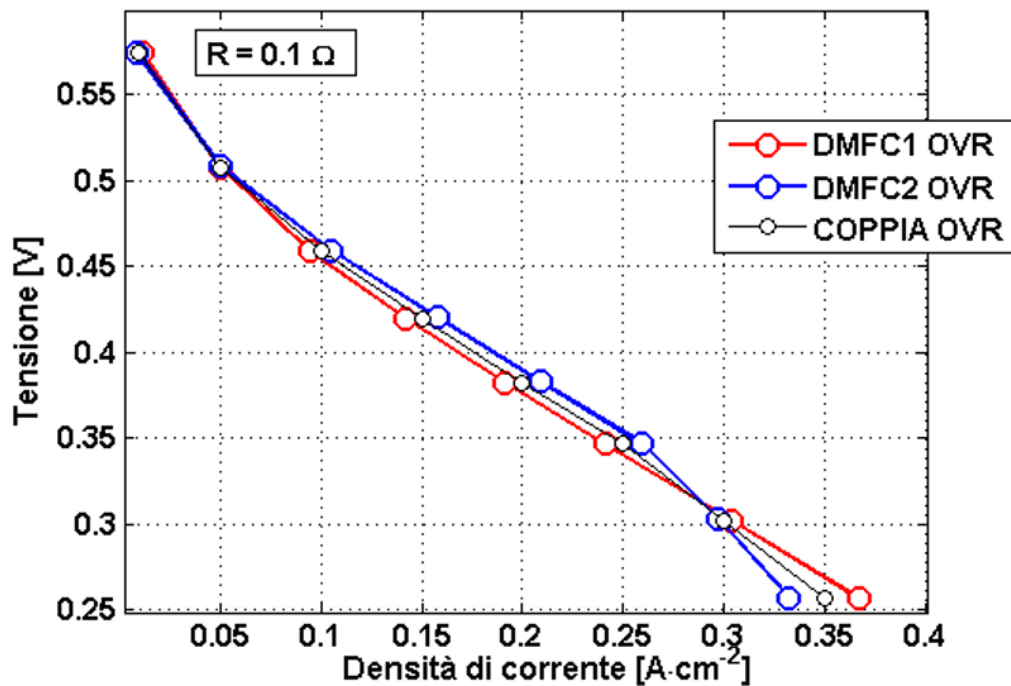


Figura 3.12 Polarizzazione *overall* svolta con resistenze di 0,1 Ohm tra le celle

Dalle figure sopra riportate si può notare che l'andamento complessivo delle celle è il medesimo. In particolare si può l'inversione prestazionale delle due celle a corrente pari a 0,05 e successivamente a 0,3 (A/cm<sup>2</sup>).

A titolo di esempio, al fine di evidenziare quali informazioni aggiuntive siano deducibili da questo tipo di approccio anche già da questa configurazione equivalente e semplificata, si riporta come una differenza nel funzionamento delle due *DMFC* si può riscontrare ad un valore di corrente elevata pari a 0,35 A/cm<sup>2</sup>, ovvero la parte terminale del grafico. Qui si può notare come la cella a valle inizi già a soffrire di penalizzazioni dovute al *mass-transport* quando quella a monte si trova ancora nella regione dominata dalle perdite ohmiche. E' evidente che questo tipo di approccio permetta sensatamente la distinzione dei diversi contributi alla curva di polarizzazione complessiva.

- **Configurazione anodica**

La stessa coppia di curve di polarizzazione è stata eseguita anche in configurazione anodica. Per effettuare la prova si è adoperato l'impianto sperimentale in configurazione anodica illustrato al paragrafo 3.1.

Si è reso necessario programmare i due *power supply* con un sistema di regolazione concettualmente identico a quello utilizzato per il carico elettronico della configurazione *overall*. Si è pertanto richiesto al sistema di controllo di mantenere la differenza di potenziale fra le celle nulla, ripartendo opportunamente tra le due la corrente totale richiesta. E' il sistema di controllo stesso che distribuisce, al fine appunto di mantenere nullo il  $\Delta V$ , le correnti a cui far lavorare le celle. Le polarizzazioni sono state eseguite anche in questo caso con una stechiometria doppia rispetto ad una cella di area attiva  $25 \text{ cm}^2$ .

Viene riportata in figura 3.13 la prova di polarizzazione anodica nella quale non è stata posta alcuna resistenza fra le celle.

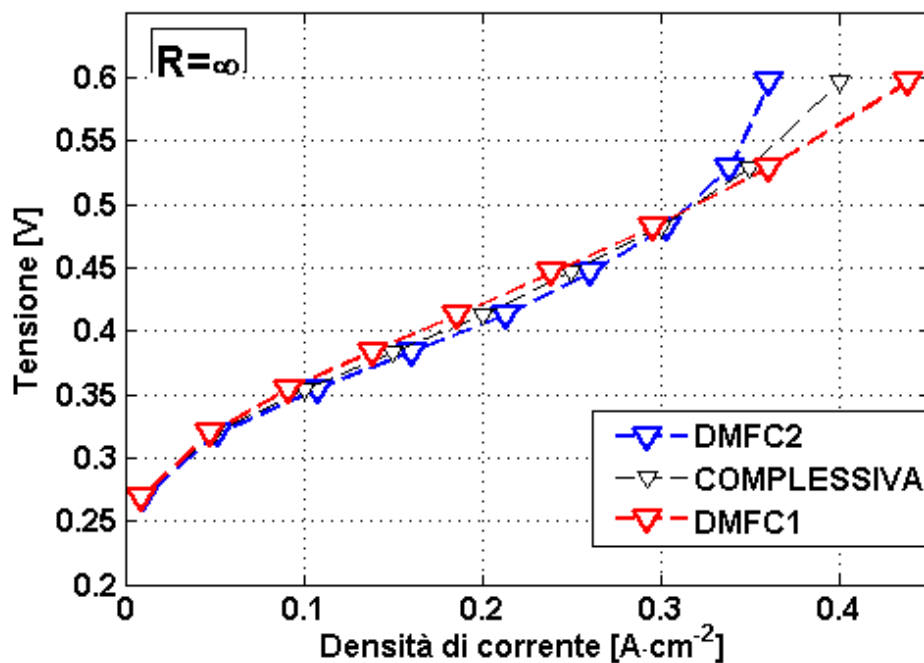


Figura 3.13 Polarizzazione anodica eseguita senza resistenza fra le due celle, ovvero resistenza infinita

Di seguito viene riportata (fig 3.14) la polarizzazione eseguita con una resistenza pari a 0,1 Ohm interposta tra le due celle.

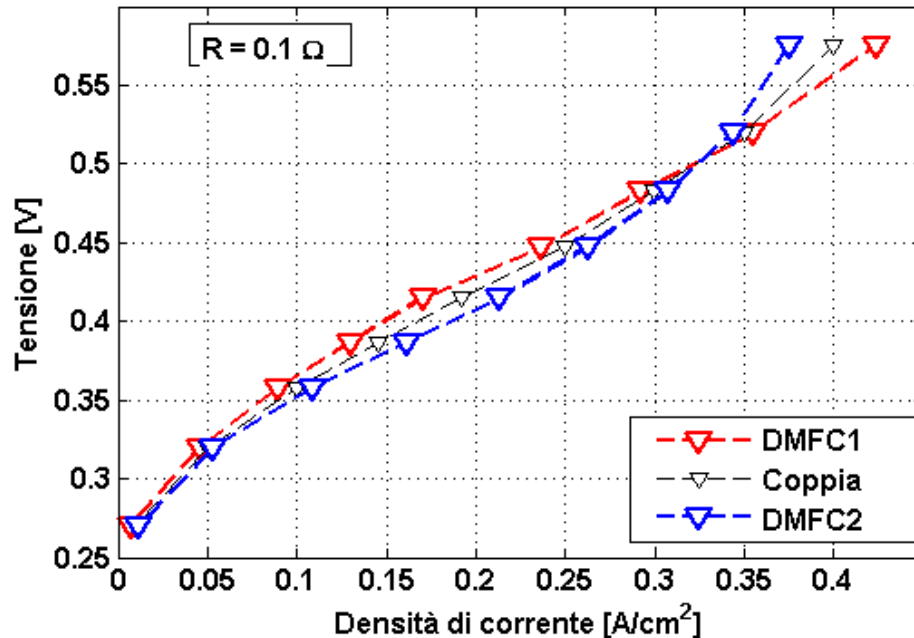


Figura 3.14 Polarizzazione anodica svolta con una resistenza da 0,1 Ohm fra le celle

Anche in configurazione anodica si può notare un comportamento molto simile delle due polarizzazioni, dove peraltro non si verifica una “inversione” tra le celle, ma anche in questo caso a 0,3 (A/cm<sup>2</sup>) le due celle si allontanano in entrambe i casi. Da quanto emerge dalle figure appena descritte il sistema di regolazione parrebbe operare in modo corretto. Anche in questo caso a correnti elevate la instabilità delle due DMFC sembrerebbe rendere più complessa il funzionamento del sistema.

- **Verifica della consistenza della misura**

Per valutare la affidabilità della polarizzazione è stato misurata la differenza di potenziale fra le due celle. Questo ci consente di valutare che il carico CHROMA riesca effettivamente ad agire da sistema di controllo imponendo alle due *fuel cell* di lavorare alla stessa tensione. Il valore medio, calcolato sulle differenze di potenziale delle prove di polarizzazione eseguite (4 in questo caso), è pari a 3 mV. Il valore diminuisce notevolmente per valori minori od uguali a 0,15 A/cm<sup>2</sup>, dove ha una media pari a circa 0,5 mV, mentre aumenta fino a un valore medio di 0.1 V alle alte correnti, cioè 0,4 A/cm<sup>2</sup>. Questo è dovuto alla instabilità operativa della configurazione adottata ad alte correnti, dove gli effetti non scalabili proporzionalmente sono dovuti alla velocità dei reagenti nelle canaline, dovuta



alla loro sezione invariata ed alla necessità di mantenere le stechiometrie costanti pur con il doppio di superficie (e pertanto raddoppiando le portate).

- **Conclusioni**

All'interno di questo paragrafo è stato finora testata e dimostrata la validità dello strumento di misura e del sistema di controllo adottato.

Ora si confronteranno le due configurazioni per evidenziare quali potrebbero essere i fenomeni che portano le celle a comportarsi come descritto in precedenza. Per riuscire ad ottenere una descrizione più completa, sono state eseguite (cosa che avviene già di norma per questa tecnica elettrochimica) delle EIS, sia in configurazione *overall* che anodica, a densità di corrente pari a 0,1 e 0,25 (A/cm<sup>2</sup>). In figura 3.15 è riportato il confronto fra le polarizzazioni svolte con resistenza pari a infinito.

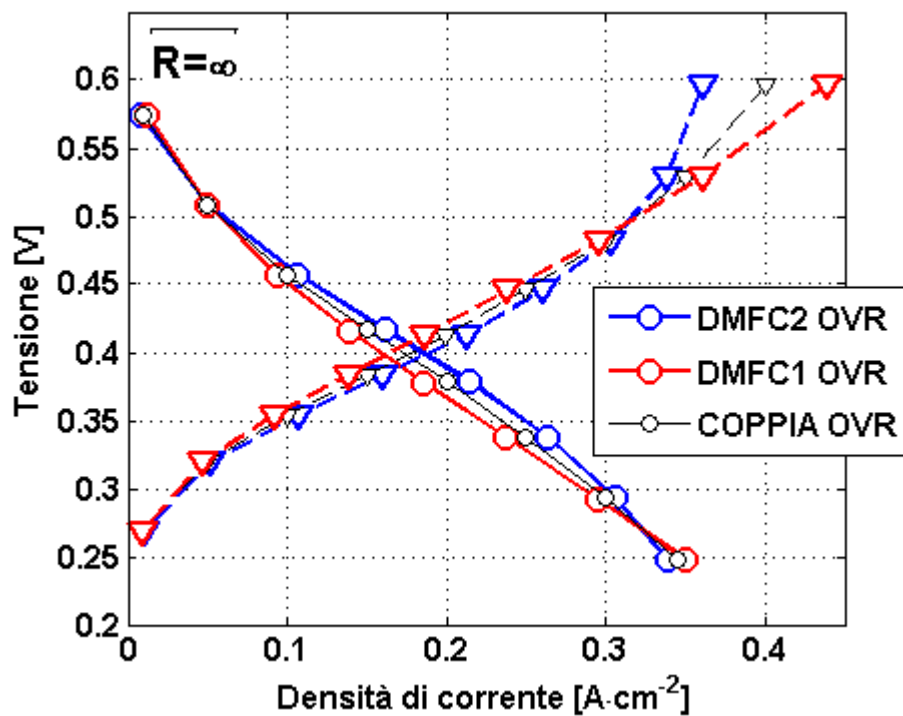


Figura 3.15 Confronto fra polarizzazione *overall* e anodica svolto a resistenza infinita

Di seguito sono riportate (figure 3.16 e 3.17) le EIS eseguite a corrente di 0,1 e 0,25 A/cm<sup>2</sup>.

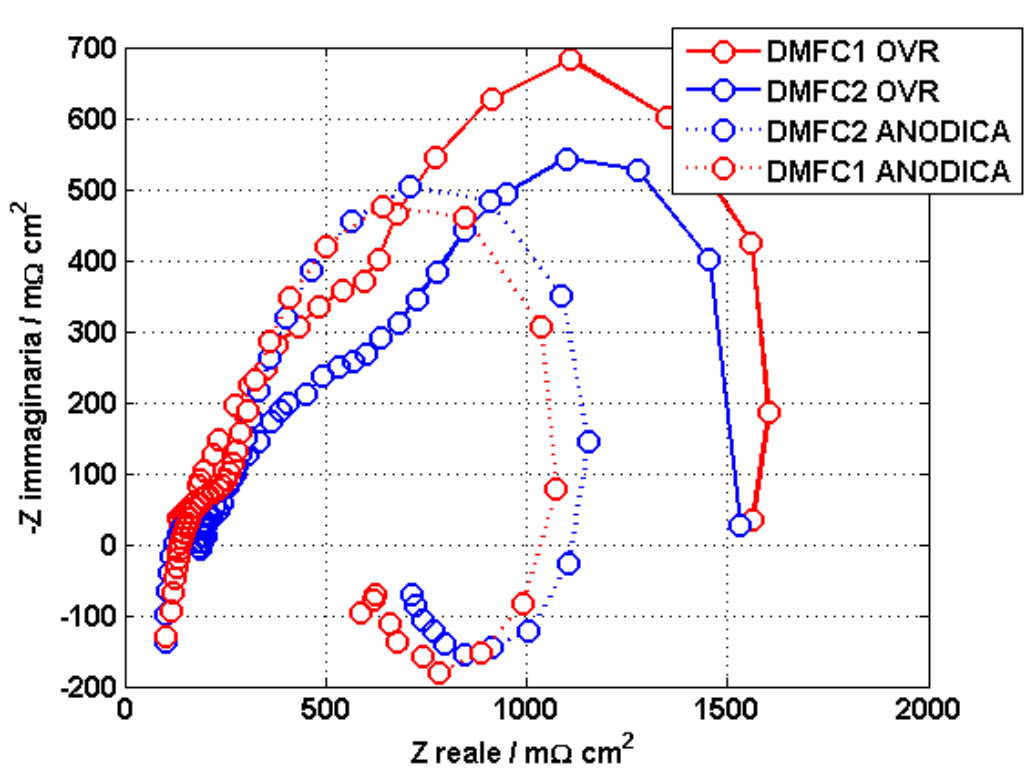


Figura 3.16 EIS eseguite a 0,1 A/cm<sup>2</sup>

Le EIS eseguite a 0,1 (A/cm<sup>2</sup>) risultano essere in accordo con quanto mostrato dalla polarizzazione. Infatti la DMFC2 (linea blu in figura) risulta avere una migliore prestazione, cosa evidenziata anche dalla EIS, visto che in configurazione *overall* la sua impedenza risulta minore in quasi tutte le frequenze. La EIS anodica evidenzia anch'essa la stessa tendenza, mostrando un *loop* anodico di minori dimensioni.

Le EIS eseguite a 0,25 (A/cm<sup>2</sup>) appaiono interessanti. Infatti la DMFC2 presenta un importante aumento dell'impedenza nel tratto che rappresenta il catodo oltre ad una instabilità nel *loop* alle basse frequenze, cosa che sembrerebbe evidenziare importanti problematiche legate ai fenomeni di trasporto di massa. Questo è coerente, in prima analisi, con il fatto che la seconda cella lavora vedendo in ingresso anche le bolle di CO<sub>2</sub> prodotte dalla prima cella (pertanto trovandosi ad operare con un importante grado di vuoto). La EIS anodica mostra un *loop* di minori dimensioni per quanto riguarda la DMFC2, il cui segnale risulta essere però molto rumoroso. Questo sembrerebbe in accordo proprio con le problematiche appena evidenziate.

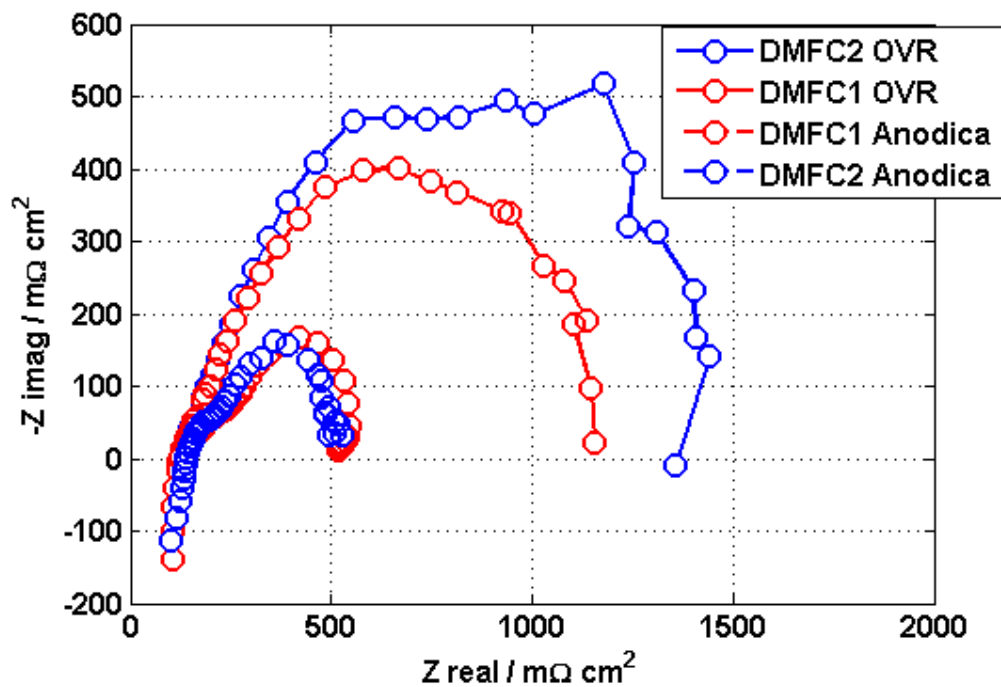


Figura 3.17 EIS eseguite a 0,25 A/cm<sup>2</sup>

Dalle prove analizzate sembrerebbe emergere che la DMFC2 si trovi ad operare meglio alle bassi correnti, probabilmente perché la prima cella vede una elevata quantità di metanolo in ingresso da cui parrebbe potersi ipotizzare problematiche legate al crossover, che parrebbero penalizzarne notevolmente la prestazione. Quando però si passa a correnti più elevate (cioè a partire da 0,25 A/cm<sup>2</sup>) gli effetti legati a fenomeni di trasporto di massa diventano predominanti andando a compromettere in modo considerevole il funzionamento della seconda cella.

### 3.3.2 Voltammetria ciclica

Nel paragrafo 2.3.3 si è descritto il metodo con cui la CV viene applicata su una *single cell*. Per analizzare in modo corretto come la tecnica sia stata applicata alla nuova configurazione è necessario introdurre l'argomento da un punto di vista analitico.

La CV, come già detto, valuta la carica di idrogeno adsorbita sulla superficie del catalizzatore. Per analizzare quanto ne è stato realmente adsorbito si calcola la quantità sulla superficie messa a disposizione. La area di superficie attiva di una singola cella è di 25 cm<sup>2</sup>. Evidentemente quella di due celle, ovvero la

superficie totale messa a disposizione in questo caso, è di 50 cm<sup>2</sup>. Possiamo pertanto scrivere:

$$Q_{tot} = Q_{ads} * A_{tot} \quad (3.11)$$

Da cui si può rapidamente passare a visualizzare la carica totale come la somma dei contributi delle due celle.

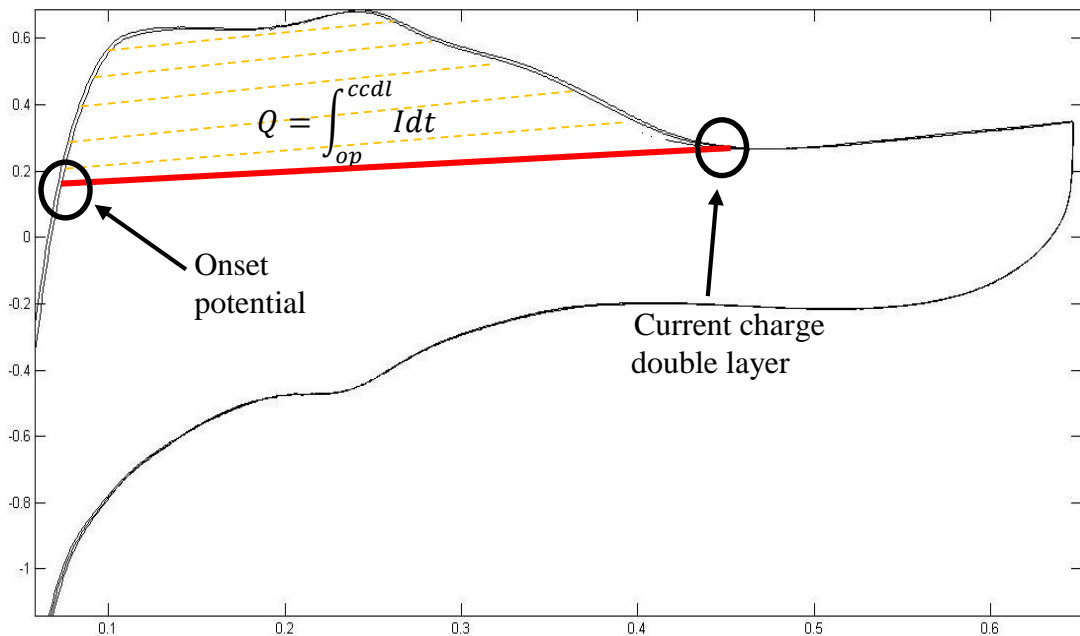
$$Q_{tot} = Q_1 + Q_2 = Q_{ads} * (A_1 + A_2) \quad (3.12)$$

In questa formula la carica totale e la carica di ogni singola cella sono espresse in  $\mu\text{C}$ , la carica adsorbita in  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  e le aree in  $\text{cm}^2$ .

La carica elettrica è, come noto, l'integrale della corrente elettrica nel tempo. Questo, applicato al nostro caso, ci permette di scrivere:

$$Q = \int_{\text{onset potential}}^{\text{charge current double layer}} Idt \quad (3.13)$$

I due estremi di integrazione sono visualizzabili in figura 3.18.



**Figura 3.18** Illustrazione relativa all'area integrata per il calcolo della ECSA e individuazione degli estremi di integrazione, quali *onset potential* e *current charge double layer*

Il *charge current double layer* è invece individuato come il minimo dopo il picco di desorbimento dell'idrogeno. L'*onset potential* è individuato come il punto, sulla stessa ordinata del *ccd*, che interseca la curva prima del picco di desorbimento dell'idrogeno nel semiasse delle ordinate positivo. Vista l'equazione 3.13 è possibile scrivere:

$$Q_{tot} = \int_{op}^{ccd} I_{tot} dt = Q_1 + Q_2 = \int_{op_1}^{ccd_1} I_1 dt + \int_{op_2}^{ccd_2} I_2 dt \quad (3.14)$$

Poiché l'area totale e la area delle due celle sono delle costanti si può evidentemente esplicitare la densità di corrente, ottenendo:

$$Q_{tot} = \int_{op}^{ccd} i_{tot} * A_{tot} dt = \int_{op_1}^{ccd_1} i_1 * A_1 dt + \int_{op_2}^{ccd_2} i_2 * A_2 dt \quad (3.15)$$

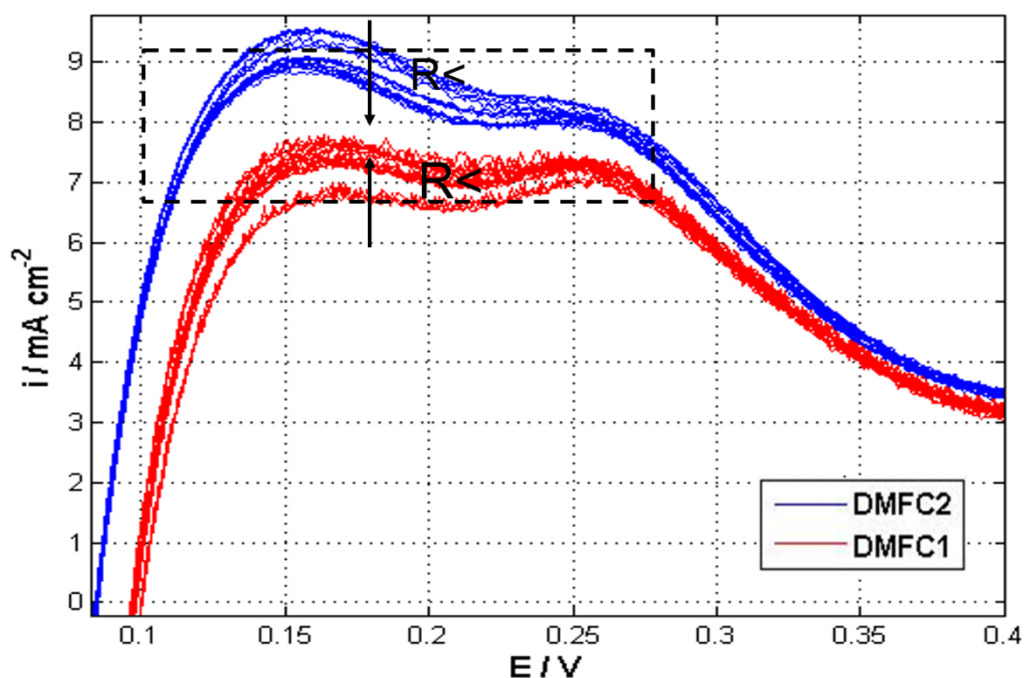
Da cui:

$$Q_{tot} = A_{tot} * \int_{op}^{ccd} i_{tot} dt = A_1 * \int_{op_1}^{ccd_1} i_1 dt + A_2 * \int_{op_2}^{ccd_2} i_2 dt \quad (3.16)$$

Si può dunque notare dall'equazione 3.16 che la somma delle aree sottese alla curva della *CV* applicata a DMFC1 e DMFC2 deve essere pari a quella registrata per la area totale equivalente. Si fa notare al lettore che questo non significa che la forma delle due aree ( $A_1 + A_2$  e  $A_{tot}$ ) debba essere uguale in quanto gli estremi di integrazione possono variare; ciò che interessa è che il valore numerico sia lo stesso, a patto che esso abbia ovviamente senso fisico.

Il circuito elettrico descritto al paragrafo 3.2.3 è stato pensato con lo scopo di valutare il contributo delle singole celle e del sistema nel suo complesso.

Inizialmente, durante la attuazione delle prove, si è misurato il comportamento del segmento mentre opera a contatto con gli altri e dunque scambia corrente con essi. Tuttavia il valore trovato risulta fuorviante in quanto la corrente individuata per ogni cella non è quella che realmente attraverserebbe la DMFC nelle medesime condizioni operando singolarmente. Le celle, essendo connesse fra loro tramite delle resistenze, come sarebbe per cella segmentata senza introdurre separazioni fisiche nel GDL e nel CL, si scambiano corrente, facendo sì che la loro differenza si assottigli (come si può osservare in figura 3.19).



**Figura 3.12** In figura si mostra come le CV tendano ad avvicinarsi al diminuire della resistenza interposta fra esse, poiché aumenta la corrente che esse si scambiano

Dai valori riportati in figura, se calcolate, si otterrebbero delle ECSA non rappresentative dello stato di salute dei catalizzatori perché fortemente influenzate dalla corrente parassita scambiata dalle due celle (come si vede in figura 3.20, curve tratteggiate).

Si è dunque provveduto a correggere il valore misurato, sommando istante per istante alla corrente riportata sulle ascisse di figura 3.19 quella parassita scambiata tra le DMFC durante la misurazione (calcolata a partire dalla loro differenza di potenziale elettrodo-elettrodo e dal valore di resistenza elettrica interposta), ricostruendo dunque il reale voltammogramma di ogni singola *fuel cell*, riconducendosi di fatto al caso in cui non fossero state connesse tra loro elettricamente (valore preso pertanto come riferimento). Integrando il grafico così ottenuto si ottengono, come visibile in figura 3.20 (linee intera), valori di ECSA fondamentalmente indipendenti dal valore di resistenza interposta tra i segmenti, svincolando di fatto questa indesiderabile dipendenza.

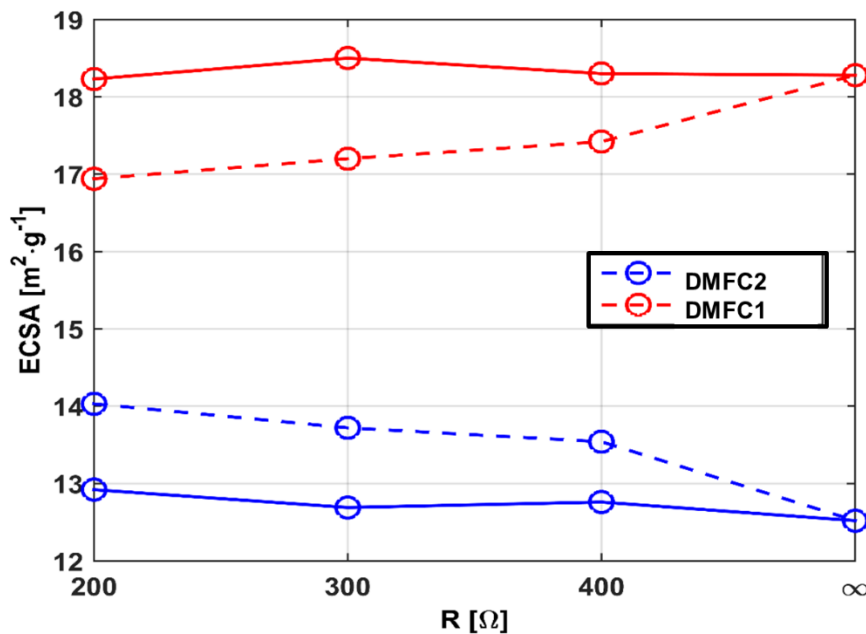


Figura 3.20 Illustrazione dei valori di ECSA misurati durante la CV e quelli a cui ci si è ricondotti con il metodo descritto al paragrafo 3.2.3

Come si può notare dal grafico, ci si è effettivamente ricondotti al valore delle ECSA di riferimento. Dai dati trovati, si può notare un *trend* interessante che conferma quanto ipotizzabile nella teoria. Al diminuire della resistenza posta tra le celle, aumenta l'interazione fra le due DMFC e dunque la corrente che esse si scambiano. Pertanto, sebbene correttamente la ECSA complessiva non si modifica (ovvero il totale rimane sempre costante), i valori delle ECSA delle celle singole, come già evidenziato, si avvicinano. In particolare, la cella con ECSA maggiore vede il suo valore diminuire di una quantità pari a quella di cui si accresce l'altra. La sequenza di dati rilevati (cioè con resistenza imposta pari a 0,2 0,3 0,4 Ω) appare essere ben approssimata da una funzione lineare ( $R^2 = 0,901$ ), come ipotizzabile in partenza in quanto lo scambio di corrente fra le celle è descritto dalla legge di Ohm. Non essendo ben noto se la resistenza imposta dal GDL fra i due segmenti aumenti o diminuisca durante la vita utile della *fuel cell*, potrebbe essere utile confrontare il valore sperimentale misurato con l'andamento individuato.

I risultati ottenuti sembrerebbero pertanto confermare la bontà del sistema di misura utilizzato e che verrà applicato anche per altre tecniche elettrochimiche illustrate in seguito (LSV). Esso ci consente in fase di diagnostica di "svincolarci" dal valore di resistenza introdotto dal GDL/CL, inevitabile nel futuro prototipo di cella segmentata, risalendo alla prestazione reale del sistema. Questa comunque non sarebbe stata misurabile se l'approccio fosse direttamente partito dalla progettazione del prototipo finale (non potendo in quel caso prescindere dalla

resistenza GDL/CL senza introdurre forti alterazioni nella struttura della MEA dividendola in sezioni, approccio che si è cercato di evitare).

- **Verifica della consistenza della misura**

Si passa ora a valutare la consistenza della misura di voltammetria ciclica. Il primo problema che viene affrontato riguarda la corretta applicazione del potenziale agli elettrodi delle due DMFC. Infatti, affinché gli estremi di integrazione possano essere definiti nel modo corretto, è necessario garantire la linearità della tensione nel punto di minimo a seguito del picco di desorbimento dell'idrogeno (dove viene individuato il *ccdl*). In figura 3.21, si può verificare la bontà del segnale imposto, ovvero l'effettiva linearità nel tempo del potenziale misurato agli elettrodi delle due celle a combustibile.

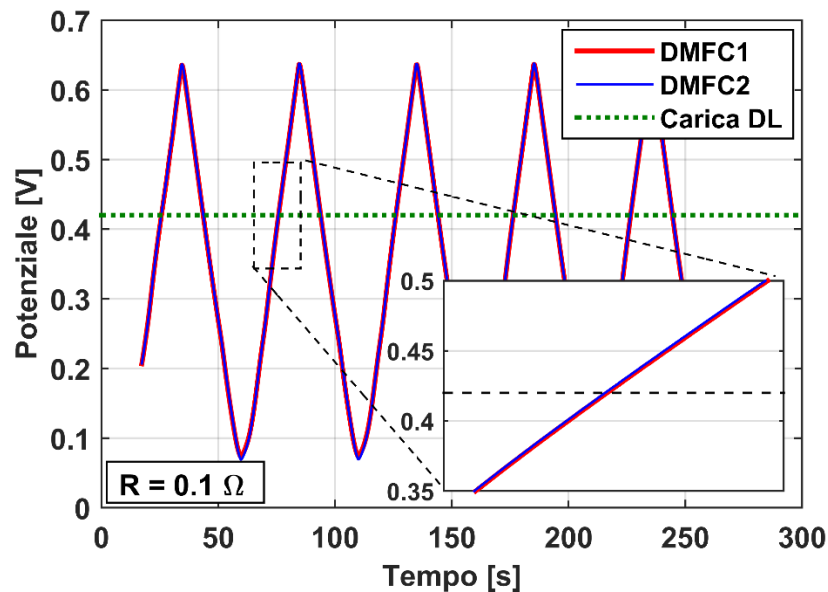


Figura 3.21 Viene verificata la linearità della tensione nel punto di individuazione del *current charge double layer*

Successivamente si è deciso di valutare la differenza fra il valore di riferimento (caso con  $R=\infty\Omega$ ) e l'ECSA ricalcolato a partire da quelli misurati per ogni resistenza, verificando la ripetibilità del calcolo e della misura, che risulta soddisfacente.

✓ DMFC1:

$$ECSA_{1_{rif}} = 12,52 \quad ECSA_{1_{400}} = 12,76 \quad ECSA_{1_{300}} = 12,69 \quad ECSA_{1_{200}} = 12,92$$



$$\text{Differenza}_{\text{mediaDMFC1}} = 0,27$$

✓ DMFC2:

$$ECSA_{2_{rif}} = 18,25 \quad ECSA_{2_{400}} = 18,3 \quad ECSA_{2_{300}} = 18,75 \quad ECSA_{2_{200}} = 18,23$$

$$\text{Differenza}_{\text{mediaDMFC2}} = 0,1428$$

### 3.3.3 Spettroscopia di impedenza

Nel paragrafo 2.3.2 è stato ampiamente introdotta la spettroscopia elettrochimica ad impedenza; ora viene trattata la sua applicazione sulla configurazione attuale. Per poter fare ciò è necessario svolgere, anche in questo caso, una breve trattazione matematica al fine di comprendere meglio il significato dei risultati ottenuti.

Per definizione l'impedenza è:

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

Dove  $\tilde{V}$  e  $\tilde{I}$  sono rispettivamente i fasori della tensione e della corrente.

Essa si compone di una componente reale, R (la resistenza), che corrisponde agli elementi dissipativi del circuito, e di una componente immaginaria X (la reattanza), che è associata ai fenomeni di accumulo del circuito elettrico.

$$Z = R + iX$$

Da quanto detto si può già notare che all'aumentare del valore del fasore della corrente, a pari  $\tilde{V}$ , la Z diminuisce.

Si prova ora valutare cosa accade quando due celle sono poste nella configurazione utilizzata. Le due correnti sinusoidali sono imposte, ognuna, da un modulo indipendente del carico elettronico e questo può introdurre un certo  $\Delta t$  tra un'onda e l'altra, che si concretizza, nel dominio delle frequenze, in uno sfasamento. Si fa notare che la fase della corrente I1 è presa come riferimento e pertanto considerata nulla.

$$\frac{1}{Z_{tot}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} = \frac{\tilde{I}_1}{\tilde{V}_1} + \frac{\tilde{I}_2}{\tilde{V}_2} = \frac{I_1 \text{sen}(\omega_1 t)}{V_1 \text{cos}(\omega_1 t + \phi')} + \frac{I_2 \text{sen}(\omega_1 t + \phi)}{V_2 \text{cos}(\omega_2 t + \phi'')} \quad (3.18)$$

Lo sfasamento si è verificato sperimentalmente tuttavia essere trascurabile. Si può evidentemente eliminare il termine  $\phi$ , e l'equazione 3.18 può essere riscritta in questo modo:

$$\frac{1}{Z_{tot}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} = \frac{\tilde{I}_1}{\tilde{V}_1} + \frac{\tilde{I}_2}{\tilde{V}_2} = \frac{I_1 \text{sen}(\omega_1 t)}{V_1 \text{cos}(\omega_1 t + \phi')} + \frac{I_2 \text{sen}(\omega_1 t)}{V_2 \text{cos}(\omega_2 t + \phi'')} \quad (3.19)$$

Si consideri ora il caso in cui le due celle siano poste in cortocircuito.

Le correnti, come detto, sono in fase. Dunque è possibile affermare che il modulo della corrente imposta alla cella equivalente di area 50 cm<sup>2</sup> sia in modulo la somma dei moduli e abbia la stessa fase delle singole (ovvero delle celle da 25 cm<sup>2</sup>), come descritto nelle equazioni 3.20 e 3.21.

$$\begin{aligned} A_{tot} &= \sum A_i \\ I_i &= i_i * A_i \\ I_{tot} &= \sum I_i \end{aligned} \quad (3.20)$$

da cui:

$$I_{tot} = I_1 + I_2 = i_1 * A_1 + i_2 * A_2 = (i_1 + i_2) * A_{tot} = I_{tot} \quad (3.21)$$

Si può infine scrivere:

$$\frac{1}{Z_{tot}} = \frac{1}{Z_{cto}} = \frac{I_{tot} * \text{sen}(\omega_1 t)}{V \text{cos}(\omega_1 t + \phi''')} \quad (3.22)$$

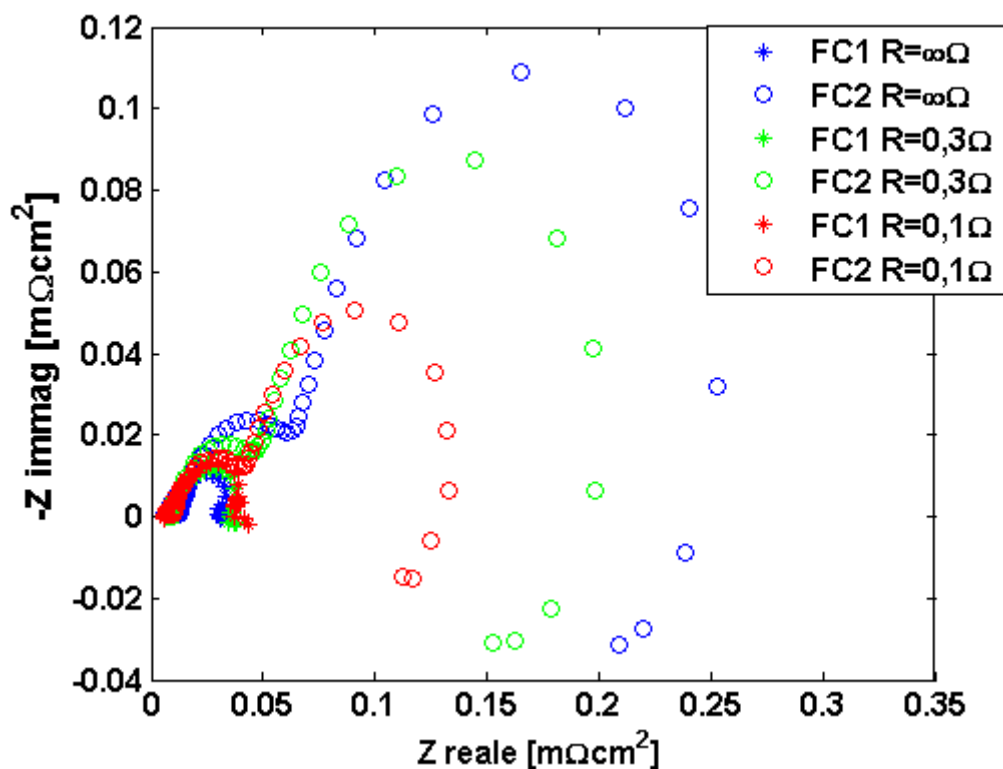
Dove la tensione rappresenta il contributo delle tensioni delle due singole celle.

Possiamo ora dunque affermare che effettivamente le due DMFC cortocircuitate rappresentano una cella completa di area doppia: sono pertanto il valore di riferimento nel nostro caso. Sommando, nel modo corretto, le impedenze delle due celle di area 25 cm<sup>2</sup> dovremmo ottenere gli stessi valori

La campagna sperimentale si è orientativamente svolta come nel caso delle CV. Anche in questo caso, infatti, è stata fatta variare la resistenza interposta fra le due DMFC, osservando i disturbi reciproci tra le celle introdotti nella misura. In particolare è stata svolta inizialmente una EIS con le *fuel cell* cortocircuitate che fungesse da riferimento, secondo quanto appena descritto. Successivamente, alla stessa corrente, sono state eseguite le EIS sulle altre celle variando le resistenze. A questo punto sommando le impedenze della DMFC1 e della DMFC2, si ottiene il valore della impedenza del sistema complessivo, che equivale a quella delle celle cortocircuitate.

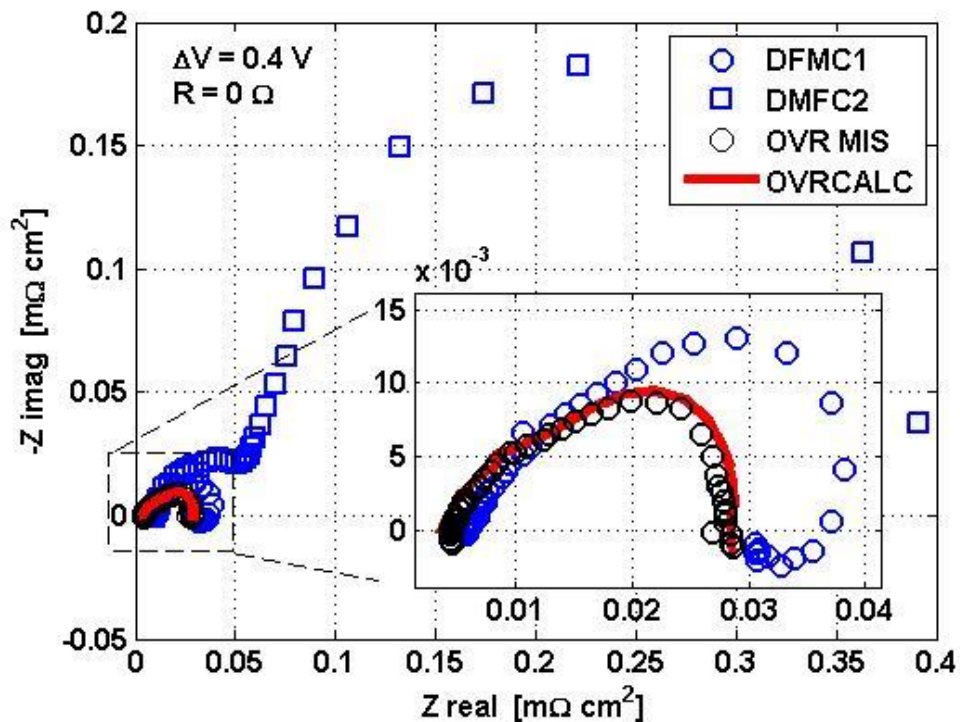
$$Z_{tot} = Z_{cto} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} = \frac{1}{\sqrt{R_1^2 + iX_1^2}} + \frac{1}{\sqrt{R_2^2 + iX_2^2}} \quad (3.23)$$

Nel diagramma di *Nyquist* si può dunque osservare in primo luogo che al diminuire delle resistenze le due EIS si avvicinano fra loro. Questo è implicito nella definizione stessa di impedenza. Infatti la cella che a parità di potenziale opera a una corrente minore, ha un'area occupata dalla *EIS* maggiore. Viceversa quella in condizioni migliori presenta un'area più piccola. Potendo avvenire gli scambi di corrente fra le celle, la migliore cede corrente alla peggiore e le due EIS si avvicinano nel piano. Questo fenomeno è apprezzabile in modo molto evidente in figura 3.22. Inizialmente, infatti, per calibrare lo strumento di misura, sono state analizzate due celle degradate in condizioni molto differenti fra loro.



**Figura 3.22** EIS eseguite su due celle macroscopicamente differenti in cui sono state fatte variare le resistenze interposte fra le celle

Il valore della somma dei due contributi deve mantenersi costante. Nel grafico di *Nyquist* questo fa sì che la curva descritta dalla EIS eseguita sulla cella equivalente da 50 cm<sup>2</sup> sia uguale, come già detto, a quella ottenuta come somma dei contributi delle due DMFC da 25 cm<sup>2</sup>. Questo è stato verificato ed è visibile in figura 3.23.



**Figura 3.23** Verifica della affidabilità del modello proposto. La linea rossa rappresentante la EIS equivalente calcolata approssima in modo soddisfacente la EIS ottenuta sperimentalmente cortocircuitando le celle

In figura si può notare che la curva che rappresenta la EIS totale calcolata approssima molto bene il dato sperimentale e pertanto sembrerebbe che lo strumento di misura funzioni in modo corretto.

- **Verifica della consistenza della misura**

In primo luogo è necessario verificare che la corrente misurata dal carico *CHROMA*, e dal quale vengono calcolate le impedenze, non presenti disturbi e risultino in fase quella di DMFC1 e DMFC2. Quanto detto è verificabile nella figura 3.24.

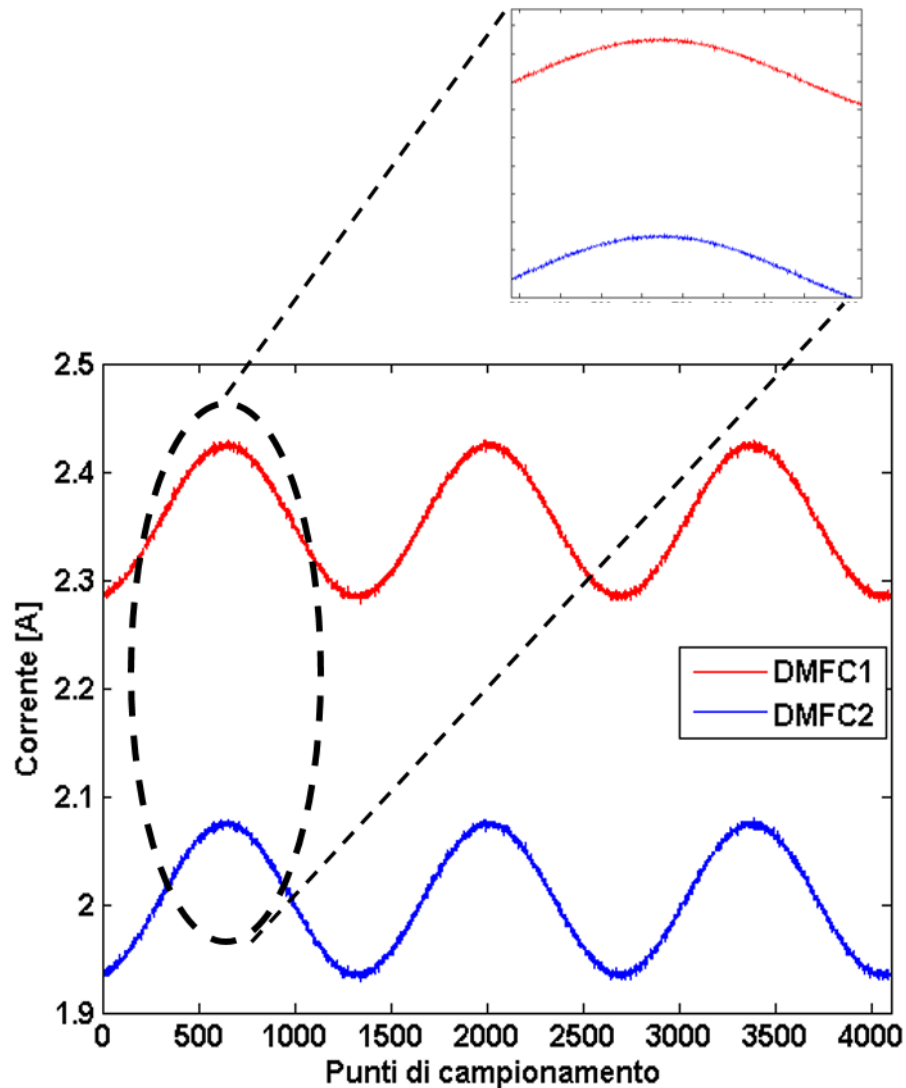


Figura 3.24 Verifica dello sfasamento nullo tra le correnti imposte dal carico elettronico

Per verificare la affidabilità dello strumento di misura si valuta la differenza tra il valore della impedenza calcolata (ottenuta come somma dei paralleli delle due singole celle) e il dato sperimentale della cella cortocircuitata. Per fare ciò prima la differenza viene calcolata per ogni frequenza (nei tre casi valutati), successivamente mediata per ogni caso, ed infine, per facilitare la visualizzazione da parte del lettore, mediata rispetto ai 3 casi analizzati. Per fornire un dato facilmente analizzabile si è riportata la differenza media calcolata per ogni caso analizzato e, successivamente, quella media globale.

$$Diff_{rif_{inf}} = 0.0226 \quad Diff_{rif_{100}} = 0.0104 \quad Diff_{rif_{300}} = 0,0017$$

$$Differenza_{media} = 0.014$$

### 3.4 Voltammetria a scansione lineare (LSV)

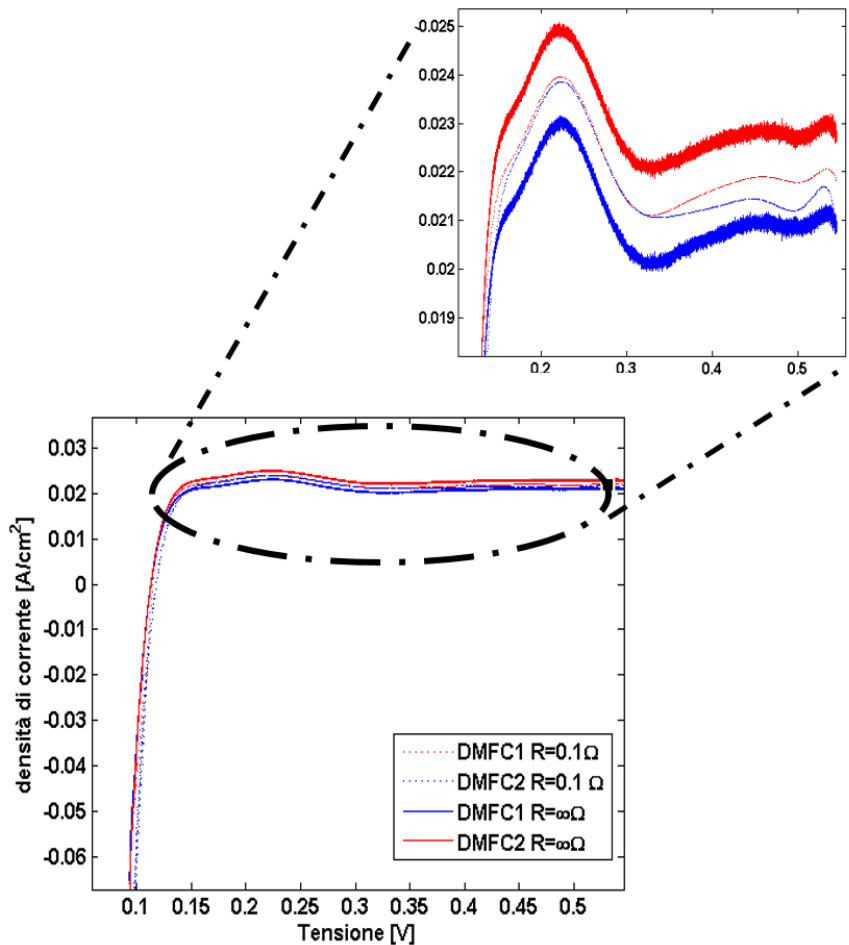
La voltammetria a scansione lineare è stata già ampiamente descritta al paragrafo 2.3.4 per applicazione su cella singola che opera in modalità completa.

La trattazione matematica dell'argomento è molto simile a quella relativa alla voltammetria ciclica, in quanto la LSV impone un potenziale crescente in modo lineare (da 0,085 a 0,55V) percorrendo, di fatto, il primo tratto di un ciclo effettuato dalla CV.

Per eseguire questa tecnica si sono utilizzati gli stessi strumenti di misura applicati durante la CV: l'impianto sperimentale in configurazione *overall* e il circuito di misura ausiliario. Successivamente tutti i calcoli effettuati per passare dalle misurazioni eseguite con le resistenze a quelle rappresentative dello stato di salute della membrana, cioè quelle effettuate con le celle che non possano scambiarsi corrente (ovvero resistenza infinita), sono state eseguite con i passaggi descritti al paragrafo 3.2.3.

L'alimentazione delle celle è stato anche in questo caso ad una stechiometria doppia rispetto a quello della cella singola. Il flusso di idrogeno alimentato al catodo è stato pari a 1,2 Nl/min, mentre quello di azoto all'anodo pari a 70 Nml/min.

Si passa dunque a descrivere direttamente i risultati delle prove effettuate. Per rendere più agevole la trattazione si è preso in considerazione il caso più rappresentativo, perché più vicino al valore della resistenza imposta dal GDL, ovvero 0,1 ohm e il riferimento, ovvero la misurazione con celle separate. Sono riportati in figura 3.25 i risultati.



**Figura 3.25 LSV a idrogeno. Viene riportato il valore sperimentale ottenuto a  $0,1 \Omega$  e il valore ricalcolato a  $\infty \Omega$**

Nel grafico sono riportati i valori dei dati sperimentali della prova sperimentale svolta a  $0,1 \text{ Ohm}$  e il risultato che ben approssima (come si vedrà nel paragrafo relativo all'incertezza di misura), il valore che si avrebbe a resistenza infinita. Al paragrafo 2.3.5 si è detto che un aumento della densità di corrente del tratto rettilineo evidenzia la presenza di un aumento della migrazione di idrogeno attraverso la membrana e la sua inclinazione di eventuali cortocircuiti presenti all'interno della membrana. A tal proposito si può notare una differenza tra il valore raggiunto dalla densità di corrente nel caso a  $0,1 \text{ ohm}$  e quello con celle separate. Se non venisse effettuata la correzione si incorrerebbe in un errore di valutazione. Si riportano ora degli esempi quantitativi per rendere più chiaro al lettore quanto detto.

Il valore di corrente può essere facilmente associato ad un flusso molare di idrogeno, migrato da un elettrodo all'altro, attraverso la seguente equazione:

$$N_{H_2} = \frac{i}{2F} \quad (3.24)$$

All'interno della equazione 2 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione di ossidazione dell'idrogeno, e F è la costante di Faraday pari a 96485 As/mol.

Il valore della densità di corrente viene preso come una media delle densità di correnti tra 0,12 e il punto dove si può vedere il picco, punto in cui la derivata è nulla.

Si riportano nella tabella 1 i risultati.

**Tabella 1**

DMFC-Res.Imposta [ $\Omega$ ]	$N_{H_2}$ [mol/s*cm <sup>2</sup> ]
DMFC1-R 0.1	0.11805*10 <sup>-8</sup>
DMFC2-R 0.1	0.1191*10 <sup>-8</sup>
DMFC1-R $\infty$	0.124*10 <sup>-8</sup>
DMFC2-R $\infty$	0.11473*10 <sup>-8</sup>

Come si può verificare dalla tabella 4.1, i valori di moli di idrogeno che attraversano la membrana variano in modo sensibile tra i casi a resistenza infinita, mentre si avvicinano notevolmente per il caso a 0,1  $\Omega$ . Questo segue il *trend* fino ad ora visto anche per le altre prove effettuate sfruttando le altre tecniche elettrochimiche. In particolar modo appare corretto che la prima cella, con R= $\infty$   $\Omega$ , abbia valori maggiori di *crossover* poiché si trova ad operare con una concentrazione doppia rispetto a quella generalmente utilizzata per prova su cella singola. Anche il valore di moli di idrogeno individuato per la DMFC2, sempre con resistenza infinita, risulta essere in accordo. Essa, infatti, si trova ad operare con una quantità di idrogeno minore rispetto alla configurazione singola, cosa che la porta a una performance peggiore. Peraltro questo è quello anche fra due segmenti all'interno della stessa cella. Il primo vede una elevata quantità di idrogeno in ingresso, mentre l'ultimo meno cosa che si concretizza in un valore minore di *crossover*.

Nella configurazione a 0,1  $\Omega$ , invece, si verifica una compensazione fra le due celle che si scambiano corrente. La differenza fra i valori del crossover di idrogeno si assottiglia notevolmente, generando però un valore non attendibile.

Un altro parametro di interesse analizzato attraverso la LSV è la resistenza della membrana. Per quantificarla si prendono due punti arbitrari della curva: il primo è il minimo dopo il primo punto a derivata nulla (in questo caso intorno a 0,3 V), mentre l'altro valore è il valore massimo acquisito nella parte terminale della curva stessa (intorno a 0,53 V). Da qui, attraverso la legge di Ohm si può ricavare la resistenza della membrana. Si riportano ora in tabella i risultati.



DMFC- R imposta [ $\Omega$ ]	V1 [V]	i1 [A/cm <sup>2</sup> ]	V2 [V]	i2 [A/cm <sup>2</sup> ]	R [ $\Omega$ ]
DMFC1-R 0.1	0,329	0,02196	0,5331	0,02312	4398,7069
DMFC2-R 0.1	0,3271	0,02108	0,5348	0,002207	5244,9495
DMFC1-R $\infty$	0,3283	0,02115	0,5314	0,0217	8323,7705
DMFC2-R $\infty$	0,3278	0,01998	0,5359	0,0212	4645,0893

Come si può notare dai dati in tabella vi è differenza fra i valori riportati per le prove eseguite a 0,1 ohm e quelle a resistenza infinita. Questo sembra essere dovuto a un appiattimento del tratto terminale delle due curve a 0,1 ohm. Parrebbe dunque evidente la presenza di fenomeni di compensazione attuati dalle due DMFC attraverso lo scambio di corrente sulla resistenza. Anche i risultati dei dati ricavati dalle prove svolte a resistenza infinita risultano essere differenti fra loro. Il loro valori risultano essere in accordo con quelli trovati in altri lavori svolti in precedenza all'interno del laboratorio [6].

- **Verifica della consistenza della misura**

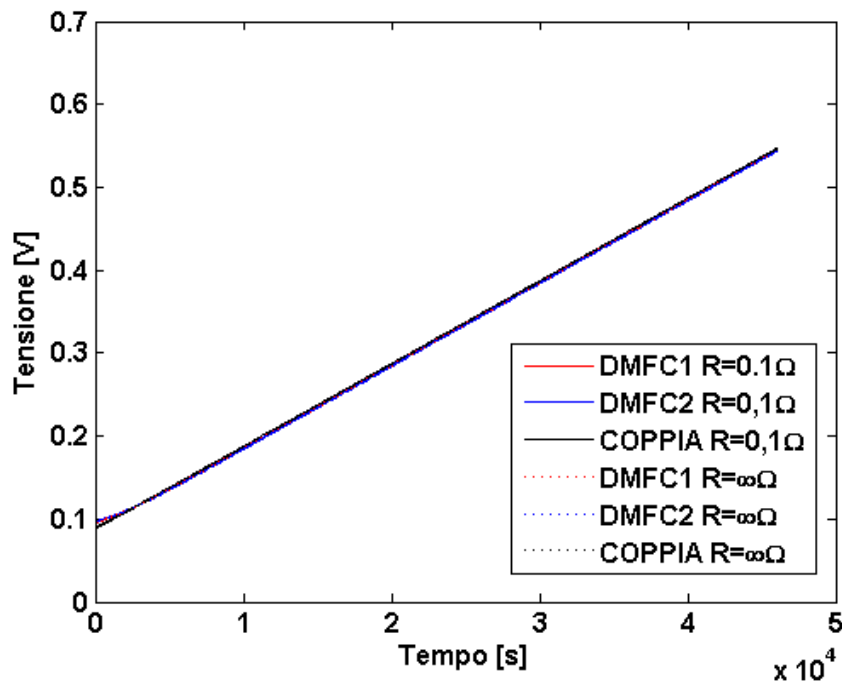


Figura 3.26 Grafico V-t della verifica di linearità della tensione imposta durante la prova

Il primo elemento che è necessario verificare è la linearità con cui viene imposta la tensione durante la prova. Questo è visualizzabile in fig 3.26.

Successivamente, è interessante verificare che la differenza di potenziale alle diverse resistenze, per correnti molto piccole che si verificano durante questa prova, possa essere apprezzata dallo strumento di misura. E' stato dunque riportato in figura 3.27 un confronto fra le differenze di potenziale misurate ai catodi a  $0,1\Omega$  e  $\infty\Omega$  e agli anodi in questo ultimo caso.

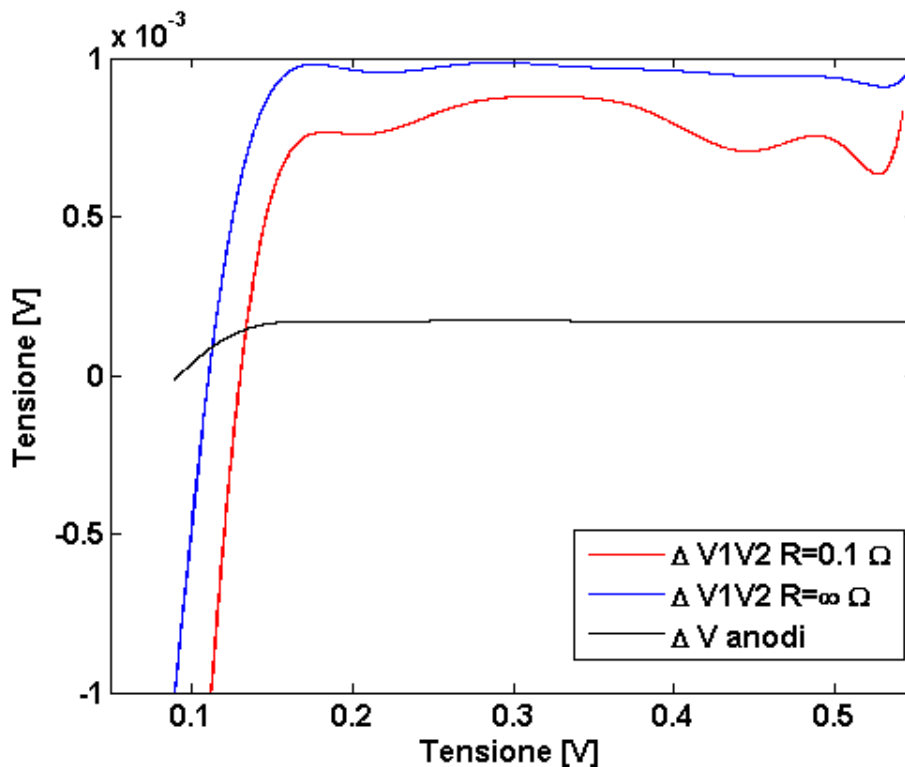


Figura 3.27 Grafico relativo alle differenze di potenziale apprezzabili dalla scheda di acquisizione tra i catodi delle DMFC delle due prove analizzate e degli anodi della prova a resistenza infinita.

Viene ora calcolata la differenza media tra il valore ricostruito a partire dai dati delle misure di DMFC1, DMFC2 a 100 Ohm e 200 Ohm e il valore preso come riferimento cioè il dato sperimentale a resistenza infinita, calcolato rispetto alla resistenza della membrana individuata.

$$\begin{aligned}
 & \checkmark \text{ DMFC1} \\
 & R_{1_{rif}} = 8521 \quad R_{1_{100}} = 8323,78 \quad R_{1_{200}} = 8410 \\
 & \text{Differenza}_{media} = 154,5
 \end{aligned}$$

✓ DMFC2

$$R_{2rif} = 4522 \quad R_{2100} = 4645,1 \quad R_{2200} = 4595$$

$$Differenza_{media} = 98$$

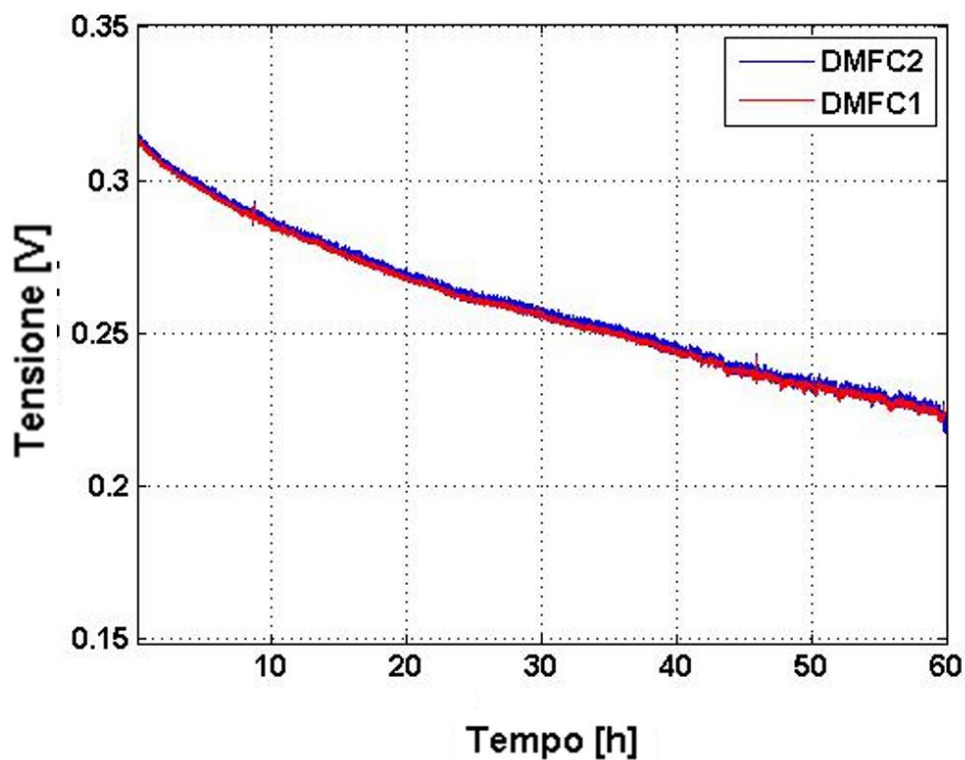
### 3.5 Prove preliminari di degradazione

Si procede ora a svolgere le prime prove di degradazione di media durata per verificare effettivamente la funzionalità del sistema adottato e osservare quali nuove considerazioni possono essere fatte relativamente ai fenomeni che si sviluppano all'interno della cella.

La prima prova svolta è un test di degradazione continuo da 60 h in configurazione overall. Successivamente, per approfondire quanto emerso da questo, viene eseguita anche una prova di degradazione continua anodica sempre da 60 h.

#### 3.5.1 Prova di degradazione continua *overall*

E' stata operata una prova di degradazione in continua della durata di 60 ore secondo la configurazione esposta più volte. Le DMFC sono state alimentate con una stechiometria 8,82 ml/min di metanolo all'anodo e 700 ml/min di aria al catodo. Il grafico V-t è riportato in fig 4.1 e quello I-t in fig 3.28.



**Figura 3.28** Grafico V-t. Prova di degradazione *overall*

Si può notare come il valore di V nel grafico delle celle sia calato durante la prova con un tasso di degradazione molto elevato. L'elemento più interessante si osserva nel grafico delle correnti, in figura seguente.

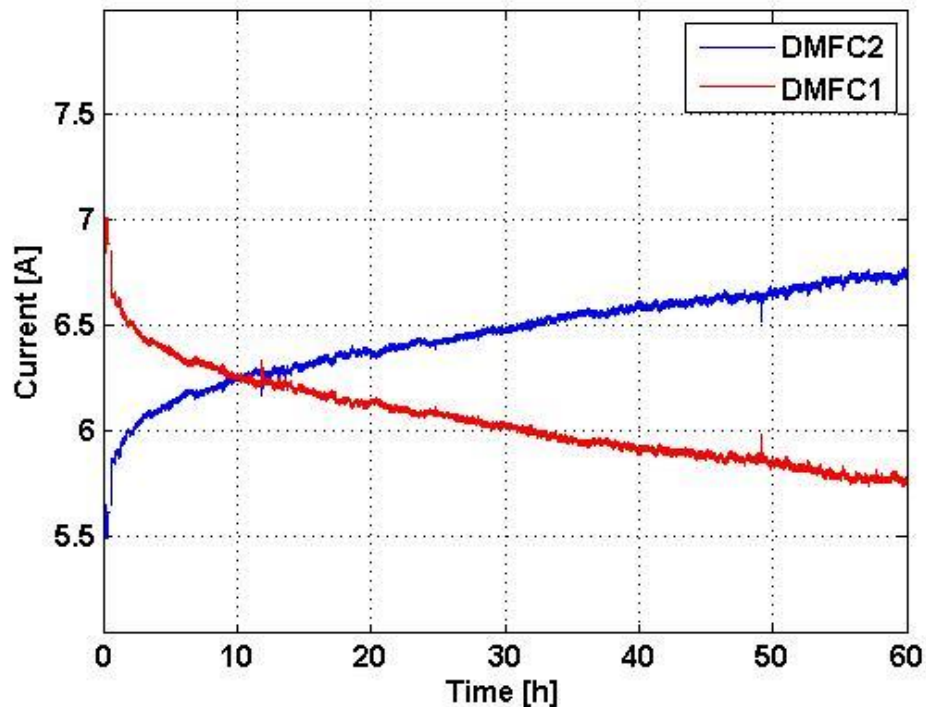


Figura 3.29 Grafico I-t, prova di degradazione continua

Infatti la prestazione delle celle pare invertirsi dopo la undicesima ora e la cella a valle è quella a fornire una corrente maggiore: questo sembrerebbe in contrasto con quanto venga spontaneo ipotizzare. Infatti la DMFC2 vede in ingresso una minore concentrazione (rispetto al volume) di metanolo. Inoltre, si trova ad operare con un elevato grado di vuoto dovuto alla formazione di  $\text{CO}_2$  nella DMFC1. La spiegazione potrebbe trovarsi nella elevatissima quantità di metanolo che la prima cella si trova ad ossidare, in quantità doppia rispetto alla alimentazione standard, causando forti tassi di crossover dello stesso. Peraltro questo risulta in accordo con la letteratura analizzata [23] che, a elevate concentrazioni di metanolo, non vede i primi segmenti operare con le performance migliori, bensì quelli di mezzo.

### 3.5.2 Prova di degradazione continua anodica

Per analizzare in modo più approfondito quanto emerso al paragrafo precedente si è proceduti ad effettuare un prova di degradazione continua in configurazione anodica della durata di 50 h.

In figura 3.30 e 3.31 sono riportati rispettivamente il grafico V-t e I-t.

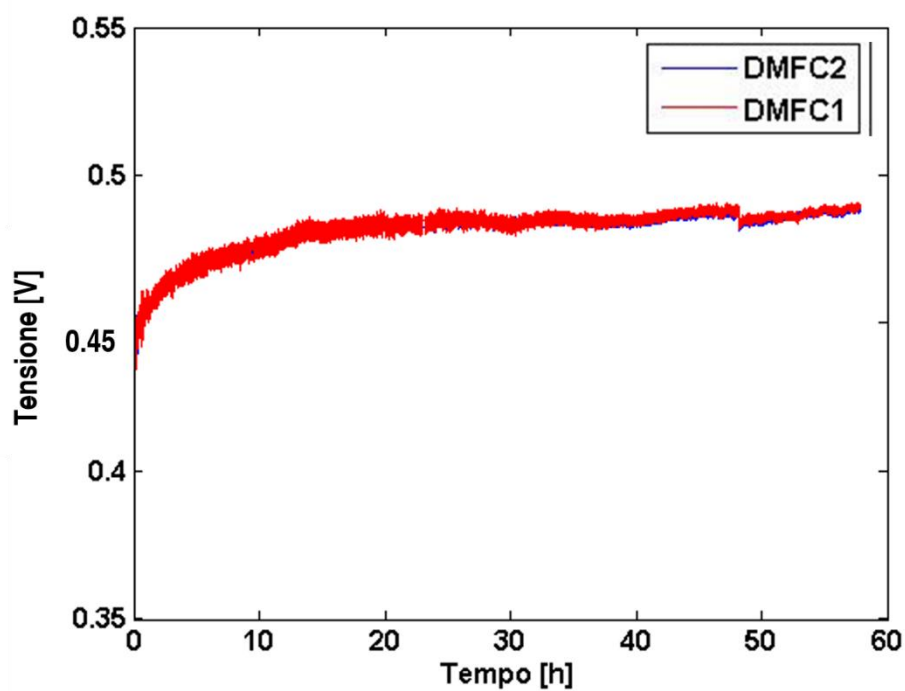


Figura 3.30 Grafico V-t plot. Prova di degradazione anodica

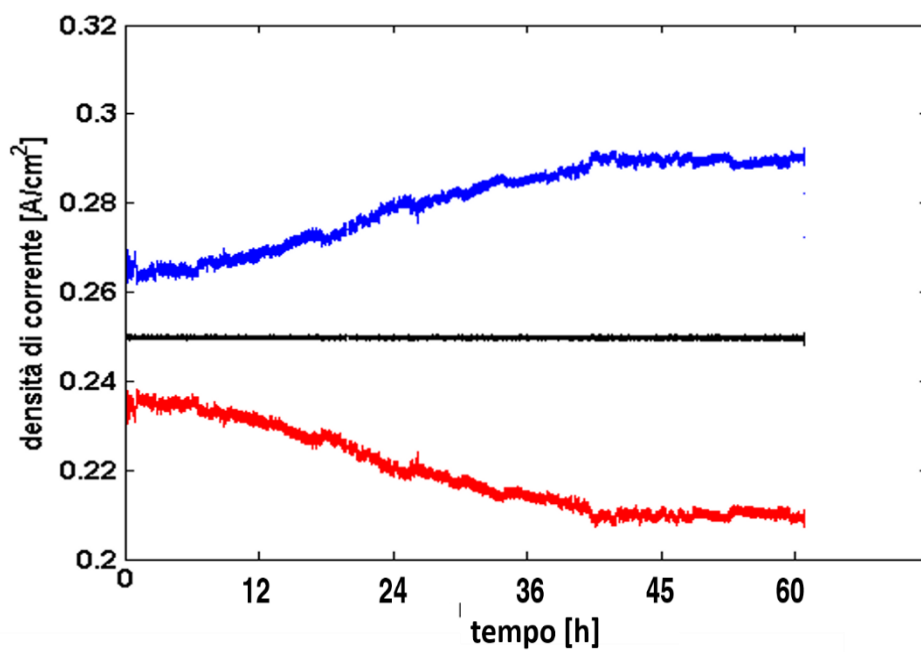


Figura 3.31 Grafico I-t. Prova di degradazione anodica

La prova conferma quanto evidenziato in configurazione *overall*. La seconda cella opera meglio nel tempo, portandosi progressivamente a correnti maggiori. Per poter indagare più a fondo il fenomeno sono state eseguite delle EIS a inizio e fine prova, visualizzabili di seguito.

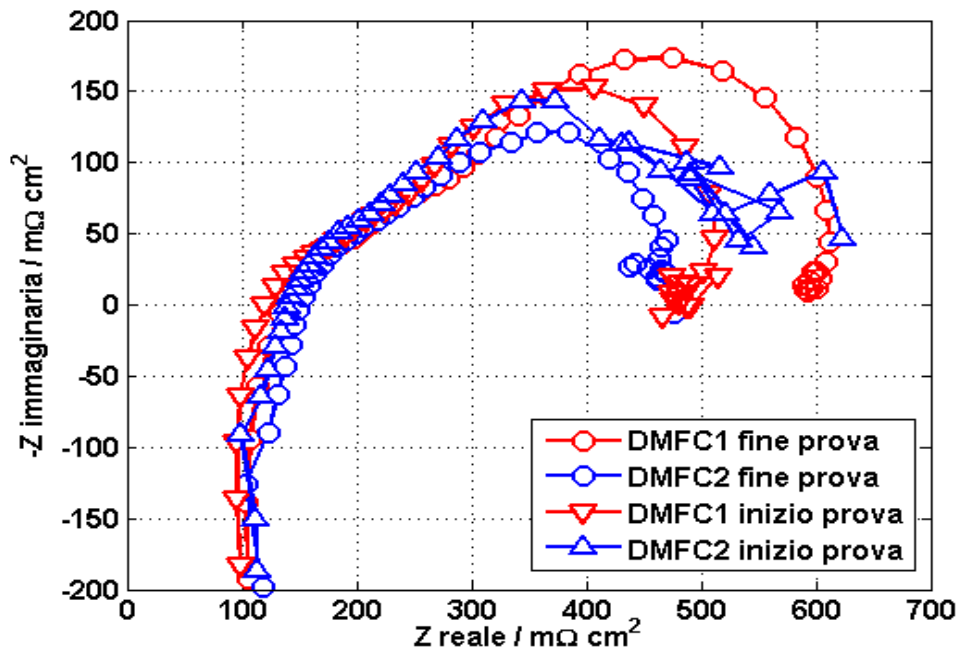


Figura 3.32 EIS anodica eseguite a inizio e fine della prova continua di degradazione

Dalle analisi delle EIS effettuate si può notare un miglioramento della cella DMFC2, contrapposto ad un peggioramento della performance della DMFC1. In particolare analizzando la DMFC1 si nota un aumento della dimensione dello spettro di impedenza, questo è dovuto al fatto che la corrente a cui lavora la cella diminuisce nel tempo. Il peggioramento sembrerebbe essere riconducibile alla cinetica anodica (sull'asse reale il tratto di interesse è situato tra 400 e 500  $m\Omega cm^2$ ). Viceversa la DMFC2, che inizialmente denota problematiche legate al *mass transport*, vede un miglioramento probabilmente dovuto al fatto che la prima cella diminuisce nel tempo la corrente erogata e con essa il metanolo consumato. Pertanto la DMFC2 vede in ingresso una quantità di metanolo superiore che gli consente di operare meglio e che parrebbe migliorare il suo trasporto di massa interno.

Il sistema di controllo, concludendo, mostra coerenza e solidità, permettendo l'applicazione a prove di degradazione anche di lunga durata del futuro prototipo di *macro segmented cell* affidabili, consentendo un livello di approfondimento dei fenomeni superiore a quanto finora possibile.

### **3.6 Conclusioni**

All'interno del capitolo 3 sono stati illustrati il sistema di controllo e misura utilizzati, in configurazione overall e anodica e le tecniche elettrochimiche realizzate all'interno di questo studio. In particolare modo la EIS è stata realizzata con lo scopo di poter analizzare la cella in funzionamento, mentre CV, LSV e polarizzazione in fase di diagnostica. È stato successivamente descritto un metodo attraverso cui sia possibile valutare il segmento sia quando esso opera a contatto con gli altri sia quando esso agisce da solo. Questo ci permette di poter effettuare un'analisi di una parte di una DMFC, come detto, sia in operando che in fase di diagnostica. La solidità dei risultati ottenuti parrebbe, in prima analisi, verificata dalla verifica della corretta imposizione del segnale di tensione e corrente durante le prove.



## Capitolo 4

### Progettazione della cella a combustibile macro segmentata

Nei precedenti capitoli sono stati illustrati i nuovi impianti sperimentali e le tecniche di misura realizzate *ad hoc* per eseguire le tecniche elettrochimiche in uso fino ad ora su DMFC in configurazione *single cell*, su un sistema di misura in grado di studiare la eterogeneità della degradazione. Al capitolo 4 si è verificato che il sistema di misura funzionasse attraverso prove di degradazione di media durata, oltre ad una analisi dei primi risultati scientifici ottenuti.

In questo capitolo verrà descritta la progettazione del prototipo finale di cella a combustibile macro-segmentata.

A partire da una attenta analisi relativa alla bibliografia presente, correlata agli obiettivi che si propone lo studio svolto all'interno del laboratorio, vengono descritti tutti i componenti di cui la cella si compone, analizzando in modo critico le scelte progettuali effettuate.

In particolare, *in primis*, si analizzerà il motivo per cui si è deciso di utilizzare il metodo denominato “*resistors network*”.

Successivamente si discuterà cosa implica la non segmentazione di MEA e GDL ed, invece, la necessità di segmentare i distributori e i collettori di carica e modificare gli *end plate*.

Infine verrà esposta la necessità di invertire l'alimentazione dei reagenti poiché questo sembrerebbe ottimizzare l'espulsione della anidride carbonica generata all'interno del distributore, da cui una miglior performance della *fuel cell*.



## Introduzione

In questo capitolo si descriverà la progettazione della cella segmentata, analizzando in modo approfondito le scelte progettuali alla base del *design* dei componenti valutate a partire dalla letteratura presente sull'argomento e dalle necessità relative al metodo di misura descritto nei paragrafi precedenti.

Risulta fondamentale evidenziare quali siano i parametri più significativi che influenzano la performance di una *segmented cell*. Perez et al. [26] propongono una interessante trattazione dell'argomento, riferita, in particolare, a celle PEM segmentate a idrogeno, con numerosi aspetti applicabili anche a celle a metanolo, visto peraltro la quasi assente letteratura su queste ultime.

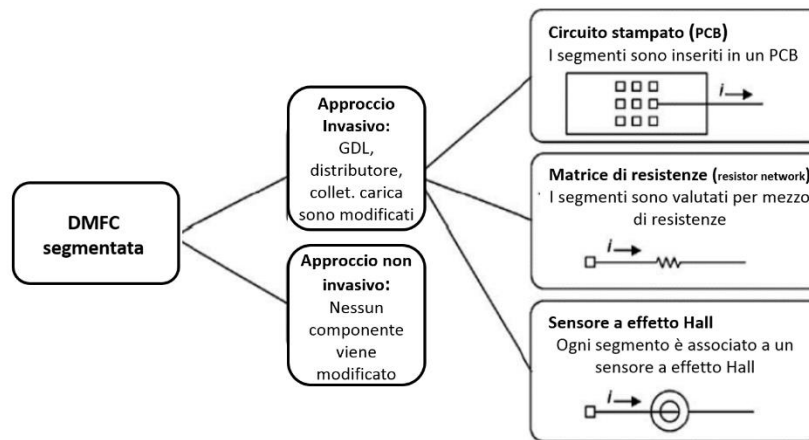
Relativamente ai parametri di progettazione la geometria del *flow field* e la pressione di chiusura, sono due elementi che possono modificare la performance della *fuel cell* e che devono essere presi in considerazione. I parametri operativi principali risultano essere temperatura e pressione totale; secondariamente vengono invece considerati: la pressione parziale delle diverse specie, cioè la loro concentrazione, la portata utilizzata e l'umidificazione delle specie in ingresso. All'interno di questo laboratorio sono già stati svolti precedenti lavori che identificano l'influenza che questi parametri hanno sulla cella nel suo complesso [6]; appare tuttavia necessario analizzarli localmente, valutandone il loro effetto e la loro distribuzione.

I materiali dei componenti della cella risultano essere un altro parametro importante nella progettazione di una *fuel cell*: proprietà e microstrutture, per esempio a livello della MEA, incidono profondamente sui risultati che si possono ottenere e sulla loro affidabilità.

Vi sono due diverse tecniche di progettazione: invasive e non invasive (figura 4.1).

Le tecniche non invasive, introdotte da Claycomb et al. [28], non operano modifiche fisiche su nessun componente della struttura della *fuel cell*. Esse sono supportate da complessi dispositivi di misura di campi magnetici, quali, per esempio, superconduttori a alta e bassa temperatura oppure tecniche tomografiche proposte da Hauer et al [29]. Sono tecniche però economicamente non sostenibili e sovrastimate rispetto all'ambito dello studio del presente lavoro.

Le tecniche invasive richiedono invece modifiche strutturali alla cella a combustibile, quali la segmentazione di collettore di carica, distributore, GDL e, talvolta, la membrana.



**Figura 4.1** Vengono illustrati i due approcci per la progettazione di una SFC: tecniche invasive e non invasive

Esse si differenziano tra:

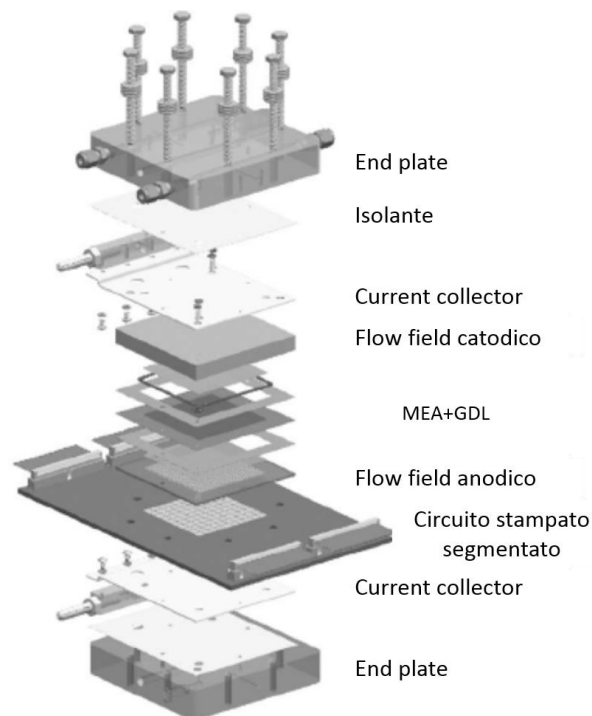
- CIRCUITI STAMPATI (“Printed circuit board”, PCB).

Questo metodo è stato introdotto da Cleghorn et al. [30]. L’idea è quella di sostituire il collettore di carica con un circuito stampato, ovvero un componente elettrico rigido che garantisca un collegamento elettrico tra i vari segmenti in cui è divisa la cella, garantendo inoltre il necessario supporto meccanico per componenti e accessori. Attraverso questa tecnica, si può realizzare un collettore di carica segmentato piano e sottile che minimizza la sua influenza locale sulla conduttività termica ed elettrica dei componenti. Il substrato del circuito stampato è composto di fibra di vetro o PTFE (ricoperti di oro per evitare problemi di corrosione). Questa tecnica offre la possibilità di incorporare canali singoli o multipli direttamente sul circuito stampato. In tal modo è possibile integrare il *flow field* direttamente all’interno del circuito stampato. L’acquisizione dei dati è poi ottenuta attraverso una scheda S++[31], che consente di ottenere un’ottima precisione della misura, come dimostrato dai lavori svolti da Park et al. [32] ed una mappatura complessiva della densità di corrente della cella, variando parametri quali temperatura operativa, portate e concentrazione di metanolo. La SFC è divisa in 43 segmenti, appaiono pertanto evidenti i vantaggi relativi alla risoluzione della misura della corrente e ad un utilizzo minore del numero di componenti per effettuare le misure. L’autore, attraverso il dispositivo appena descritto, valuta i fenomeni di trasporto che avvengono nella cella, quali crossover di metanolo e “*flooding*”. Appare evidente che sarebbe molto interessante poter effettuare prelievi di massa per verificare le misure effettuate. Tuttavia questa configurazione rende davvero problematica, se non impossibile, la misura appena descritta poiché il

circuito stampato dovrebbe essere forato in più punti per prelevare il campione da inviare al gas cromatografo, procedura complessa sia da un punto di vista progettuale che realizzativo e che non garantisce la affidabilità della misura essendo il campione prelevato spesso insufficiente.

La stessa tecnica sopra descritta è stata utilizzata da D. Gerteisen et al. [33] per l'analisi di una MEA degradata dopo 3000h di operazione. Sono state applicate le stesse misure sopra descritte dopo che la MEA, da 320 cm<sup>2</sup>, era stata sezionata in 49 segmenti. E' stato dunque ottenuta una mappatura relativa alla densità di corrente della MEA in condizioni di OCV e a potenziale imposto, senza però indagare fenomeni relativi al trasporto di massa.

In figura 4.2 si può vedere una SFC segmentata con PCB al lato catodico (la segmentazione lato anodo avverrebbe in modo analogo).



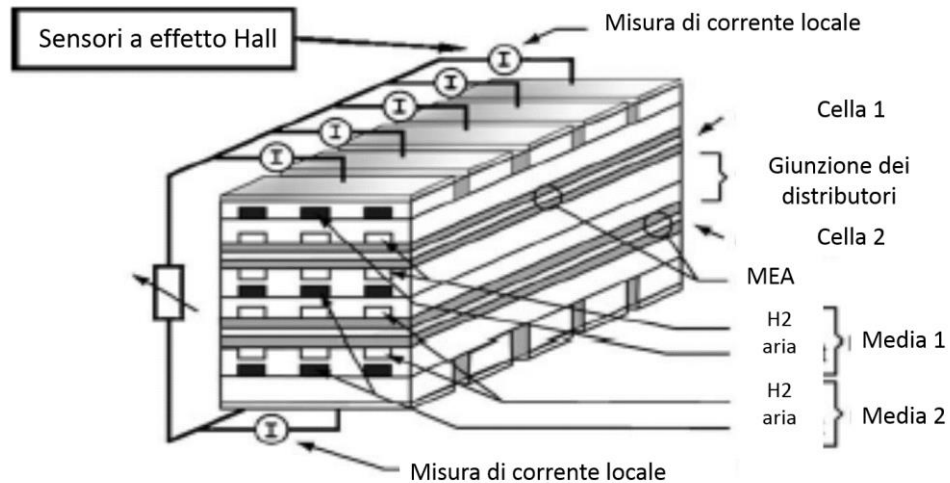
**Figura 4.2 Immagine esplosa di una SFC realizzata con i circuiti stampati (PCB). In questo caso è stato segmentato solo il catodo. Il processo con cui è possibile segmentare il lato anodico è il medesimo.**

- SENSORI HALL

I sensori Hall furono introdotti per applicazioni su celle a combustibile da parte di Wieser et al[34]. Il sensore utilizzato misura la differenza di potenziale, detto potenziale di Hall, sulle facce opposte di un conduttore elettrico dovuta a un campo magnetico perpendicolare alla corrente elettrica che scorre in esso. Questa tecnica associa un sensore ad effetto Hall ad ogni singolo segmento elettricamente isolato della cella segmentata. Il sensore è dunque un trasduttore di corrente con 4 terminali: 2 per le connessioni ad una sorgente di corrente e due per la misurazione di una tensione presente attraverso esso. Quando un sensore a effetto Hall viene utilizzato in una *segmented fuel cell*, la densità del campo magnetico, passando attraverso l'elemento Hall, determina l'output in tensione del sensore, proporzionale alla corrente generata. Vi son due tipologie di sensori Hall: a circuito aperto (*open loop*) [35] e a circuito chiuso (*closed loop*) [36]. In una SFC è preferibile l'utilizzo di un sensore "*closed loop*" poiché più accurato, lineare e semplice da calibrare per la sua minore variazione della densità di corrente al cambiare della temperatura. Questo sistema è stato utilizzato da Reshetenko et al. [25] su una DMFC segmentata. La SFC realizzata dall'autore è divisa in 10 segmenti a livello di distributore e collettore di carica, a cui sono connessi i sensori (MEA e GDL sono mantenuti integri). Le tecniche di misura consentono di valutare la densità di corrente nei diversi segmenti e applicare le principali tecniche elettrochimiche (EIS, CV) utilizzate normalmente. E' dunque possibile stimare il contributo dei diversi segmenti durante le molteplici campagne sperimentali eseguite, quali: ottimizzazione del *flow field* [25], presenza di forature passanti nella membrana ("*pinholes*") [38], avvelenamento da monossido di carbonio [39], umidificazione del GDL[37], permettendo approfondimenti molto interessanti. Questa configurazione presenta tuttavia delle limitazioni: la più importante è determinata dal fatto che la misura relativa alla performance del segmento viene fortemente influenzata dalle correnti parassite che derivano dal contatto elettrico a livello di membrana coi segmenti adiacenti. Questo porta a sovra/sottostimare il contributo di un segmento, poiché non permette di analizzare il suo reale comportamento come elemento isolato. Se ciò non risulta problematico per una valutazione in operando della *fuel cell* (a patto di provvedere con opportune metodologie di controllo), si rischia di introdurre una forte incertezza nella fase di diagnostica, dove è invece di interesse comprendere lo stato di degradazione del singolo segmento.

Questa tecnologia risulta essere inoltre molto costosa poiché oltre alla "sonda" si rende spesso necessario un circuito di amplificazione in quanto il segnale in output è molto basso; talvolta, possono presentarsi delle interferenze elettromagnetiche che non garantiscono una misura corretta fra segmenti adiacenti.

In figura 4.3 è rappresentato uno *stack* di 2 celle analizzato con sensori Hall posti su ogni segmento in cui sono divise le celle stesse.



**Figura 4.3** Sensori Hall applicati su uno stack da 2 celle a combustibile segmentato. L'immagine vuole evidenziare il funzionamento dei sensori all'interno della struttura

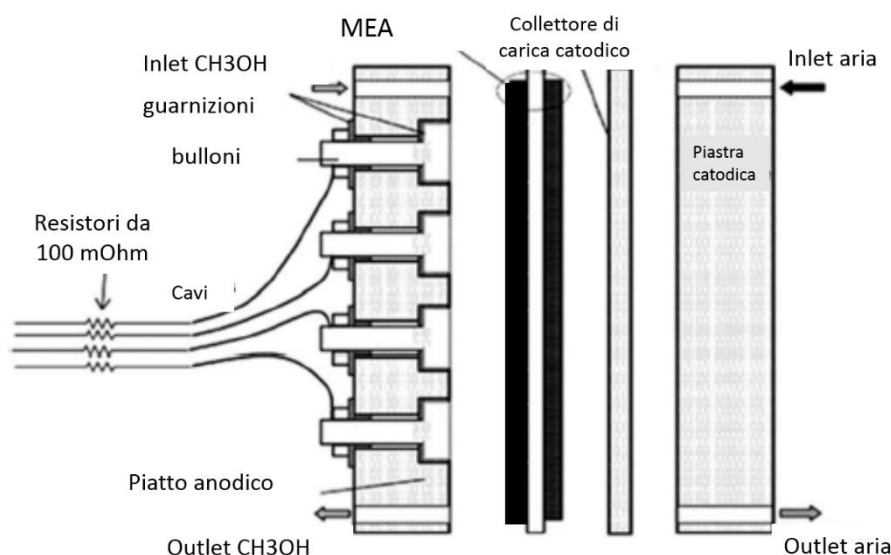
- RESISTORI

Questo metodo di misura fu introdotto da Stumper et al. [40]. Si possono osservare due strategie finora utilizzate per misurare la densità di corrente in una PEMFC operante attraverso questa tecnologia. La prima è nominata approccio *subcells* e consiste nel forare in molti pezzi circolari il GDL. Questi vengono rimpiazzati con pezzi più piccoli e isolati elettricamente con le stesse caratteristiche, dette appunto sottocelle. In questo modo, la densità di corrente può essere misurata indipendentemente nelle specifiche regioni della cella. E' una tecnologia che non è stata tuttavia presa in considerazione in quanto, come verrà descritto in seguito [41], la segmentazione del GDL risulta essere problematica poiché altera in modo significativo il funzionamento della fuel cell rispetto al caso base, e rischia di togliere rappresentatività all'intero approccio.

La seconda metodologia include l'uso di un apposito piatto formato da più segmenti di grafite distribuiti su una superficie pari a quella dell'area attiva della MEA. Generalmente questo approccio conduce alla frammentazione dei distributori che garantiscono segmenti elettricamente isolati della stessa forma, formando una matrice che possa poi essere valutato con l'utilizzo di resistori. Ovviamente all'interno di questa matrice verrà incorporato il *flow*

*field*, che risulta perciò segmentato. La caratterizzazione elettrochimica della SFC può essere quindi fatta passivamente o attivamente. Il metodo passivo include la connessione di una resistenza “*shunt*” per ogni segmento, in modo che la densità di corrente di ognuna possa essere calcolata dalla caduta di potenziale sul resistore di precisione ad esso associato. Il valore nominale dei resistori di solito usati è molto contenuto per non interferire eccessivamente con il circuito elettrico, e pari a circa 0,1 ohm. Il network di resistori è connesso direttamente al *current collector* segmentato, permettendo l’uso di un distributore o di un GDL inalterato. Il metodo attivo invece prevede una connessione diretta dello strumento di misura ai diversi segmenti, valutando direttamente la caduta di potenziale che avviene su questi.

In figura 4.4 è rappresentata una tipica configurazione di una SFC analizzata mediante una matrice di resistenze. Anche in questo caso risulta segmentato unicamente l’anodo. Evidentemente la segmentazione del catodo si svolge in modo analogo.



**Figura 4.4 SFC analizzata mediante resistori. E' segmentato unicamente l'anodo, ma svolgere la stessa operazione al catodo non richiede un procedimento differente**

Il metodo che è stato scelto per lo sviluppo della m-SFC è quello del *network* di resistori passivo. La necessità di poter operare prelievi di massa rende, come già detto in precedenza, presso che infattibile l’utilizzo di un circuito stampato e limita notevolmente il numero di segmenti per ovvi motivi di realizzabilità del prototipo. Non vi è dunque la necessità di utilizzare una scheda S++, indicata per SFC, per esempio, a 96 segmenti, come descritto da Hicks et al. [42]. Problemi di costo e eventuali interferenze con altri strumenti presenti in laboratorio, rendono



impraticabile l'utilizzo di sensori Hall. Risulta dunque essere molto interessante il metodo con i resistori. Questo, infatti, consente di applicare tutte le misure elettrochimiche realizzate per ogni singolo segmento, agevolando al contempo il prelievo di campioni da inviare al gascromatografo per le analisi.

## 4.1 Segmentazione dei componenti

In questo paragrafo si descriveranno le scelte progettuali che hanno portato a definire le modifiche introdotte o meno a ciascun componente della *fuel cell*: si analizzeranno le differenze che la nuova configurazione può generare, i suoi vantaggi e le problematiche che introducono.

### 4.1.1 Membrana polimerica

La membrana è il cuore di un dispositivo di cella a combustibile. Essa deve garantire il trasporto dei protoni dall'anodo al catodo, bloccando al contempo quello degli elettroni fra i suoi poli. La sua segmentazione avrebbe un effetto molto significativo, andando ad interrompere il collegamento protonico e elettrico *in-plane* tra i diversi segmenti della cella che, per quanto ragionevolmente limitato, andrebbe a introdurre variazioni nell'operazione rispetto al caso base di cella non segmentata. Ogni segmento pertanto si comporterebbe come se fosse una cella singola, determinando così un comportamento della cella come una mera serie di segmenti. Appare evidente dunque che questa tecnica non possa essere assolutamente utilizzata in una *m-SFC* in operazione. Solamente per misurazioni *post-mortem*, già descritte al paragrafo precedente [33] potrebbe avere un'utilità.

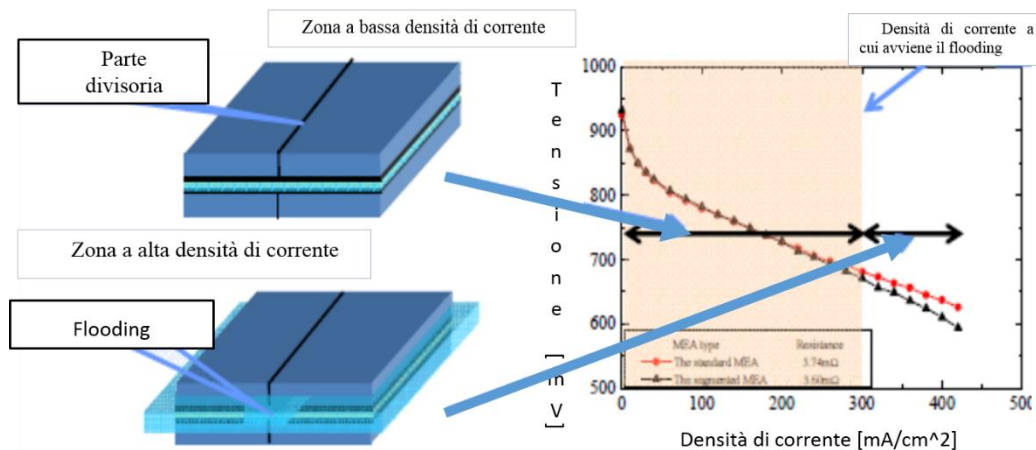
### 4.1.2 GDL

La segmentazione del GDL (ottenuta solitamente con l'utilizzo di guarnizioni di silicone o teflon poste in mezzo a piccoli elementi di GDL pressati a caldo sulla membrana) consentirebbe di eliminare l'interazione elettrica tra i segmenti ottenendo delle misure più accurate sul singolo elemento, ma modificandone il comportamento, annullando gli scambi di materia *in-plane*. Peraltro Noponen et al. [43] hanno dimostrato, con un sistema costituito da 48 elementi isolati con GDL non segmentato, che si genera un errore di misura minore del 10% tra segmenti adiacenti in differenti condizioni sperimentali. Dunque la corrente può essere misurata con accuratezza anche con un GDL non segmentato a patto che le differenze tra i segmenti e il GDL siano minimizzate. Successivamente, sempre Noponen et al [43] e Liu et al[44] hanno studiato una configurazione con GDL

segmentato e non, con *flow field* e *current collector* segmentati (configurazione molto simile a quella del presente lavoro) verificando un errore relativo fra i due casi di circa 1-2%. Gli esperimenti di Natarajan e Nguyen [45] giungono, attraverso attività sperimentali e numeriche, a conclusioni simili, evidenziando, qualora si lavori con GDL non segmentato, che l'errore risulta minore per misure galvanostatiche rispetto a quelle potenziostatiche, poiché questo minimizza le differenze di performance per ogni segmento causate da un contatto irregolare delle resistenze tra segmenti e GDL.

Inoltre la segmentazione aumenta l'incertezza relativa agli effetti di bordo che non risultano più trascurabili e che pertanto devono essere considerati in modo attento. Se il GDL fosse segmentato completamente si potrebbe giungere inoltre a un disallineamento tra l'anodo e il catodo del GDL, con rischio di rottura della membrana e formazione di *pinhole*. Secondo Yamamoto [41], ancora, un GDL diviso può favorire fenomeni di *flooding*. Infatti se la densità di corrente diventa significativa (in questo caso supera i 300 (mA/cm<sup>2</sup>)), la tensione di una cella così costituita, rispetto ad una standard, è visibilmente minore a causa dell'accumulo di acqua verificatosi nei punti di divisione del GDL stesso.

Alla luce di quanto appena detto si è deciso di non segmentare il GDL. Appare però necessario verificare l'influenza delle correnti parassitiche sulle misure e la possibilità di eliminarne il contributo.



**Figura 4.5** Si illustra come a elevate densità di corrente (300 mA/cm<sup>2</sup>) aumenti la probabilità di *flooding* perché l'acqua si accumula nelle parti dove viene diviso il GDL

### 4.1.3 Distributore

Il distributore garantisce lo scambio delle specie reagenti e di quelle prodotte con i *GDL*. Sulla superficie del blocco di materiale prescelto sono ricavate le canaline che trasportano i fluidi da e verso gli strati diffusivi della cella.

I parametri fondamentali nella sua progettazione sono la geometria del *flow field*, ovvero delle canaline incavate, e il materiale di cui sono costituite.

Il distributore progettato per la SFC è segmentato. Si è deciso di dividerlo in 4 parti: questo numero è risultato un ottimo compromesso per diversi ragioni. La prima è che risulta essere il modo migliore per mantenere una buona omogeneità tra le aree in cui è diviso, garantendo che ogni misurazione sia rappresentativa e confrontabile con quelle degli altri segmenti. In secondo luogo rende possibile i prelievi di massa, che, qualora si fosse optato per un numero maggiore di segmenti, sarebbero risultati veramente complessi se non impossibili.

Il distributore è dunque diviso in 4 segmenti incollati fra loro attraverso resine particolari; deve ottimizzare la distribuzione dei flussi verso gli strati diffusivi, garantendo un'ottima uniformità termica e elettrica, al fine di non introdurre resistenze prima del collettore di carica, permettendo misurazioni accurate. I segmenti devono necessariamente essere elettricamente isolati fra loro; ciò è necessario per riuscire a imporre le condizioni desiderate al singolo segmento, senza interferire con gli altri e poterne valutare le prestazioni corrispondenti. L'isolamento è garantito con l'applicazione di resine epossidiche specifiche, in grado di operare ad elevate temperature senza disperdere sostanze che potrebbero risultare dannose per la cella, impedendo trafile di fluidi da e verso l'esterno. L'incollaggio, inoltre, è ottimale poiché queste resine riescono ad aderire direttamente alla trama del materiale a cui sono poste a contatto, fornendo un sostegno meccanico adeguato.

- GEOMETRIA DEL FLOW FIELD:

La geometria del *flow field* influisce in modo significativo sulla performance della cella a combustibile. Numerosi studi sono stati compiuti a riguardo [46]. È stato deciso di mantenere il più fedelmente possibile la configurazione già in uso nei distributori già utilizzati per passate campagne sperimentali. Essi si compongono di una tripla serpentina con canaline quadrate di 0,8 mm di lato, che garantiscono più lunghi tempi di residenza dei reagenti. I tagli per la segmentazione, di spessore 0,1 mm sono ricavati all'interno delle pareti in modo da modificare il meno possibile il passaggio di reagenti e prodotti all'interno del canale. I punti di prelievo, ricavati nelle canaline, sono dei fori all'interno dei quali è possibile inserire un capillare di diametro 0,5 mm con cui si estrae un campione di fluido per le analisi cromatografiche di composizione.

- MATERIALE:

E' utile ricordare, prima di trattare le diverse caratteristiche dei materiali (Richards et al [47]), le condizioni operative a cui opera una DMFC all'interno del MRT FUEL CELL LAB

- Temperatura operativa: 75°C
- Reagenti: aria, metanolo, acqua
- Pressione operativa: pressione ambiente

L'ambiente di lavoro non risulta essere rigido per quanto riguarda la resistenza meccanica, che deve comunque essere adeguata a sopportare la compressione delle piastre; è invece impegnativo da un punto di vista della corrosione poiché lo strato superficiale si trova ad operare in contatto con metanolo (se pur in bassa concentrazione), idrogeno e ossigeno generalmente a 75°C. Inoltre il distributore deve garantire un'ottima conduttività elettrica e termica.

La scelta del materiale ha risvolti anche sulla lavorazione del componente, di per sé peraltro già complessa viste le dimensioni minime di fori e tagli necessari. Per la progettazione sono stati presi in considerazione i materiali qui di seguito elencati:

- INOX: questo materiale presenta notevoli vantaggi da un punto di vista della lavorazione, che può essere infatti effettuata tramite taglio laser. Un elemento problematico, però, è la bassa conduttività elettrica e termica del materiale (Conduttività termica  $\lambda=58$  (W/mK), conduttività elettrica  $\chi=1,40$  (m/Ωmm<sup>2</sup>) [48] cosa che rende il materiale poco adatto al nostro scopo. Un altro elemento a suo sfavore è la corrosione per il contatto con il metanolo, che richiederebbe probabilmente un trattamento superficiale di ricopertura. Interessante a tal proposito è lo studio svolto da Sun et al[49] che, con l'utilizzo di un distributore di INOX 304, hanno analizzato il suo comportamento al variare della molarità della soluzione ad una temperatura operativa di 50°C. L'articolo evidenzia come l'acciaio abbia una buona resistenza lavorando con soluzioni di molarità elevata (5M). Si ha invece un netto peggioramento delle prestazioni, a meno di precedenti trattamenti superficiali, verso molarità 0,5-2 M che sfortunatamente è la fascia in cui si è soliti operare. Richards et al [47] hanno studiato la possibilità di ricoprire l'acciaio con strati protettivi ottenuti attraverso trattamenti elettrochimici superficiali, deposizione chimica e fisica, non riuscendo però a identificare un accoppiamento di materiali in grado di garantire le caratteristiche richieste, in particolar modo da un punto di vista di conduttività termica e elettrica.
- MATERIALI PLASTICI: i materiali plastici sono utilizzati principalmente con i circuiti stampati (PCB), dove è necessario lavorare

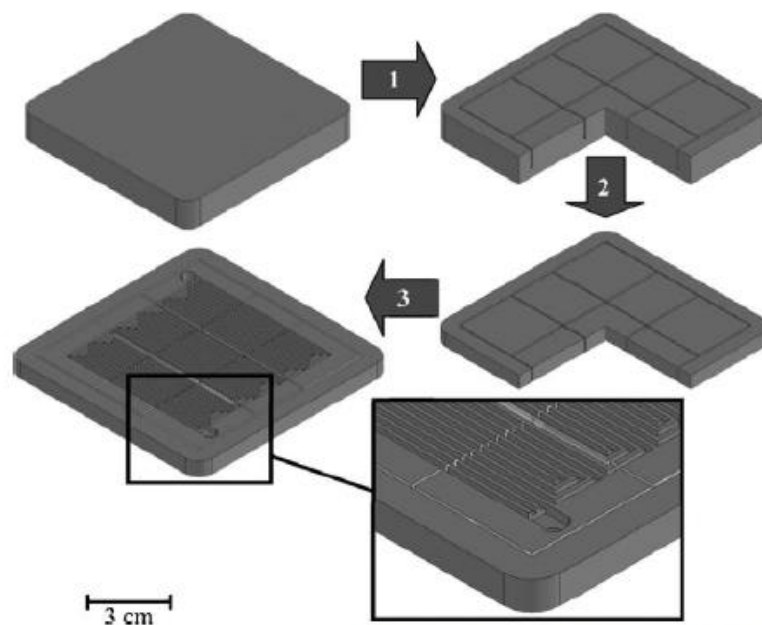
con un polimero che isoli il circuito da eventuali contatti con sorgenti esterne di disturbo. Peraltro i materiali plastici risultano effettivamente essere dei buoni isolanti (Conducibilità termica  $\lambda=0,19$  (W/mK), conducibilità elettrica  $\chi \cong 0$  (m/Ωmm<sup>2</sup>) [48]) sia da un punto di vista termico che elettrico. Non sono generalmente utilizzati se non per applicazioni particolari volte a analizzare in modo specifico la distribuzione del flusso all'interno delle canaline, come per esempio utilizzato da Zhao et al [50] per studi sull' "hydrogen evolution".

- **ALLUMINIO:** E' un materiale con ottima conducibilità termica e buona conducibilità elettrica (Conducibilità termica  $\lambda=290$  (W/mK), conducibilità elettrica  $\chi = 34,24$  (m/Ωmm<sup>2</sup>) [48]). Incorre in non trascurabili problematiche di corrosione legate al contatto con il metanolo, risolvibili con un trattamento di doratura superficiale da circa 0,1 mm di spessore. Hental et al. [51] hanno evidenziato come il comportamento dell'alluminio dorato sia pari a quello della grafite nella prima fase di utilizzo, ma, dopo molte ore di utilizzo, si ha un rapido peggioramento del comportamento poiché il rivestimento tende a sgretolarsi, provocando danni alla membrana. E' dunque ipotizzabile come soluzione per un primo prototipo, visto anche una discreta facilità di lavorazione, svolta tramite fresa, prestando particolare attenzione al trattamento superficiale da applicare.
- **GRAFITE:** è il materiale più comunemente utilizzato per produrre distributori ed è già in uso nelle fuel cell del MRT FUEL CELL LAB. Presenta dunque il vantaggio di poter confrontare i dati con i risultati di test precedenti. In generale le proprietà della grafite sono ottime da un punto di vista della conducibilità termica e elettrica; tuttavia ve ne sono vari tipi; è dunque interessante comprendere il più adatto all'utilizzo nella SFC. Guo et al. [52] hanno svolto una interessante trattazione a riguardo. Per applicazioni su una fuel cell sono richieste una conducibilità elettrica superiore a 100 S/cm e una flessibilità strutturale maggiore di 25 MPa. A tal proposito è la grafite naturale, fra quelle analizzate, che garantisce la conducibilità necessaria (27,78 S/cm). Essa deve però essere purificata, densificata e pirolizzata, (sigla: POCO graphite AXF-5QPyC). La purificazione si rende necessaria nel momento in cui le impurità presenti tipicamente nella grafite, cioè Va, Fe, Al, Ca, Ni raggiungono livelli troppo elevati (1000-3000 ppm), mentre il valore deve essere pari a 5 ppm. Successivamente viene operata una densificazione che riduce la porosità della grafite dell'80% rendendola impermeabile e garantendo dunque un

buon flow-field limitando le perdite di carico. Infine la grafite viene pirolizzata in modo da essere resistente all'attacco degli acidi.

La grafite è però di complessa lavorazione: non possono essere utilizzati tagli laser, se non a CO<sub>2</sub>, ed è un materiale che rischia di sgretolarsi facilmente. In questo caso il materiale si lavora per fresatura, dovendo porre notevole attenzione visto le minime dimensioni di fori e tagli.

Di seguito viene illustrata, la lavorazione del distributore in grafite per applicazioni su una SFC.



**Figura 4.6** Lavorazione di un distributore di grafite segmentato. La segmentazione è in 10 segmenti, ma il processo è il medesimo di quello utilizzato nel presente lavoro. Il *flow field* viene prima diviso nei segmenti e successivamente sono incise le canaline e i fori di prelievo.

Di seguito è invece riportato il progetto realizzato col *software Solidedge* del distributore di grafite (figura 4.7).

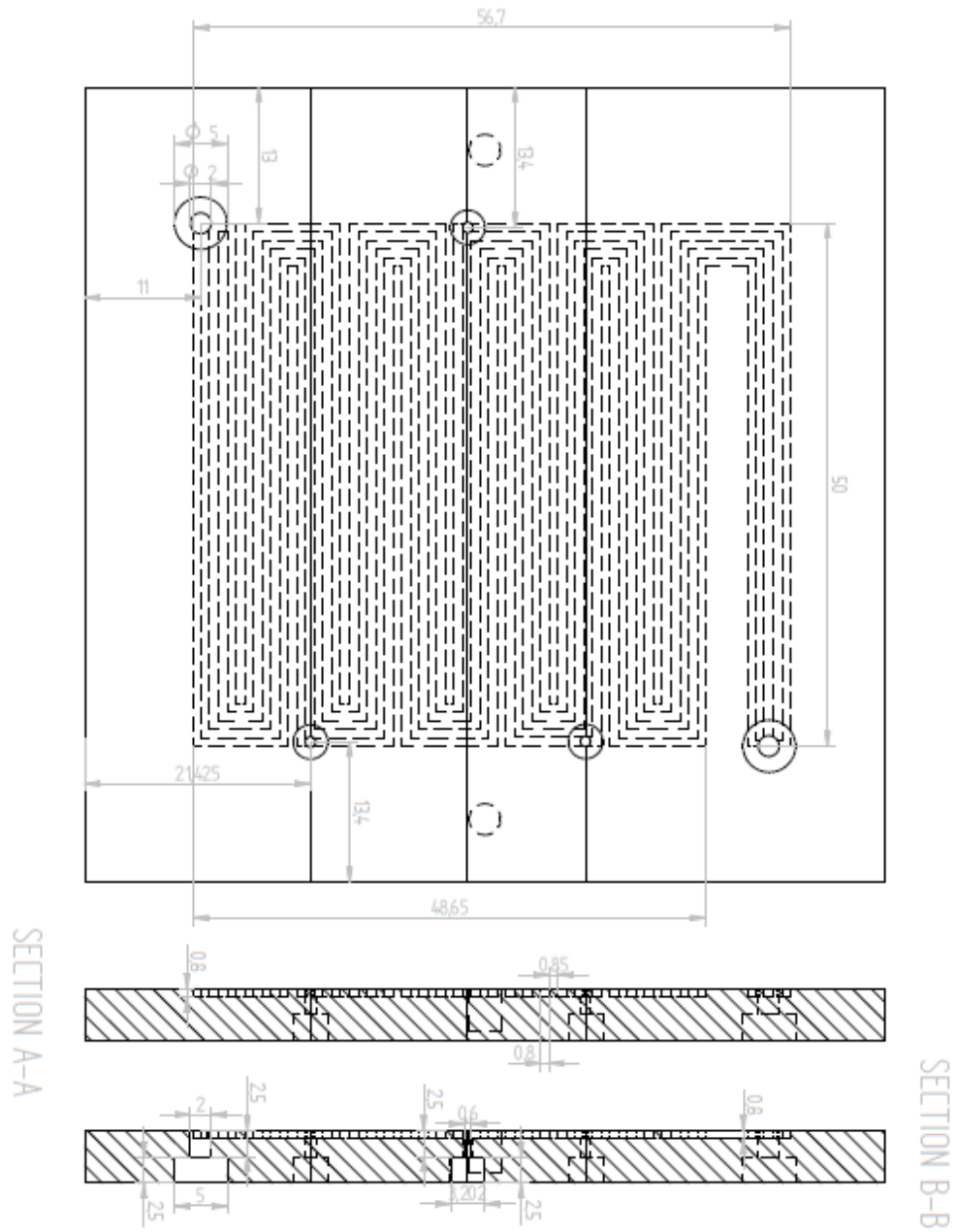


Figura 4.7 Progetto quotato in mm del distributore della *macro segmented fuel cell*

#### 4.1.4 Collettore di carica

Sono dei piatti metallici a cui sono collegati i segnali elettrici provenienti dalla cella ed i cavi di potenza diretti al carico elettronico od alla *power supply*. Per la m-SFC si è pensato di dividere il CC con un numero di segmenti pari a quello del distributore in modo da poter gestire e misurare le grandezze elettriche separatamente per ogni segmento in cui è divisa la cella. Il materiale utilizzato è lo stesso di una *single cell*, cioè rame dorato, in modo da garantire una ottima conduttività elettrica. La disposizione del collettore è evidentemente pensata per garantire una misurazione agevole, rendendo possibile l'arrivo dei cavi di carico e del segnale (poi diretto a AUTOLAB e/o scheda di acquisizione) sul singolo segmento (figura 4.8).

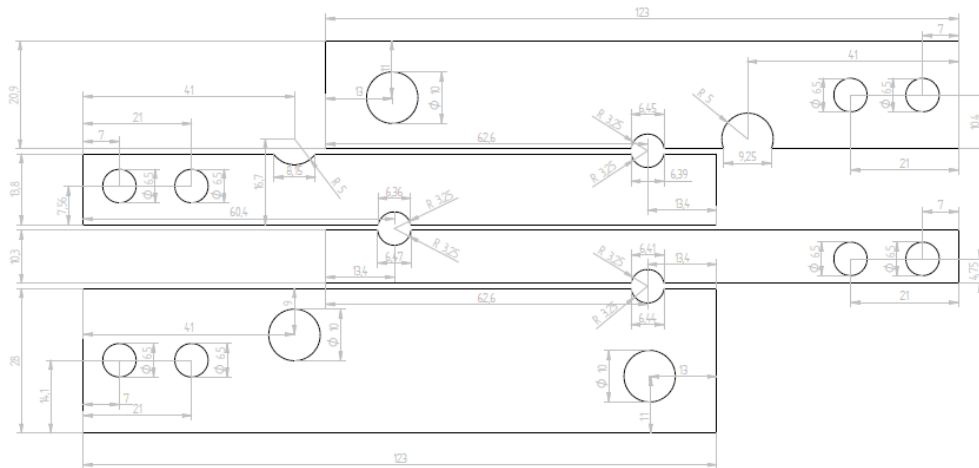
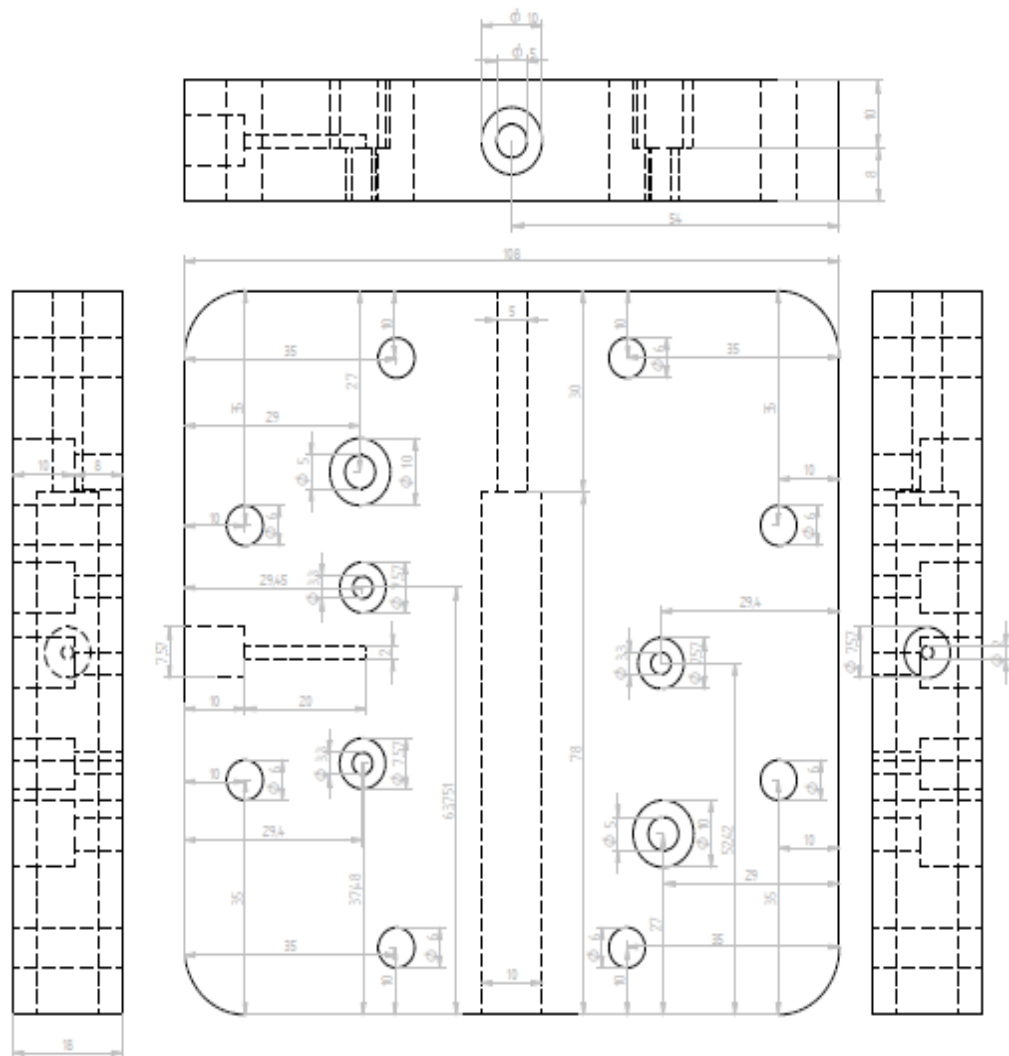


Figura 4.8 Progetto quotato in mm del collettore di carica della *macro segmented fuel cell*

#### 4.1.5 End plates

Le piastre sono necessarie per garantire l'assemblaggio della cella. Questo è raggiunto, nella configurazione a cella singola, serrando le stesse con 8 bulloni di collegamento mediante chiave dinamometrica a 9 Nm. Per la SFC, le piastre sono state disegnate, cercando comunque di mantenersi il più possibile aderenti alla configurazione originale, per consentire i campionamenti di massa di reagenti e prodotti. Questa necessità, unitamente a quella di garantire una ancora maggior omogeneità nella temperatura ha portato a una configurazione come quella in figura e a utilizzare come materiale l'alluminio. In figura 4.9 è riportato il progetto CAD.





**Figura 4.9** Progetto CAD quotato in mm dell'*end plate* della *macro segmented fuel cell*. Le piastre, lato anodo e catodo, saranno speculari fra loro.

In figura 4.9 si possono notare 8 fori di diametro 6mm dove si inseriscono gli 8 bulloni atti a garantire la tenuta meccanica della struttura; inoltre sono presenti 2 fori di 10 mm di diametro esterno per *inlet* e *outlet* dei fluidi. Si possono ancora notare tre fori di diametro esterno 7,57 mm per il prelievo del campione di fluidi. Si fa notare che i fluidi non entrano direttamente in contatto con la piastra in quanto passano all'interno di tubi *swagelok* in acciaio.

E' presente anche un foro da 10 mm di diametro esterno per una termocoppia. E' stato verificato che non vi è la necessità di utilizzarne un numero superiore (che si sarebbero dovute introdurre nel distributore) in quanto la differenza di

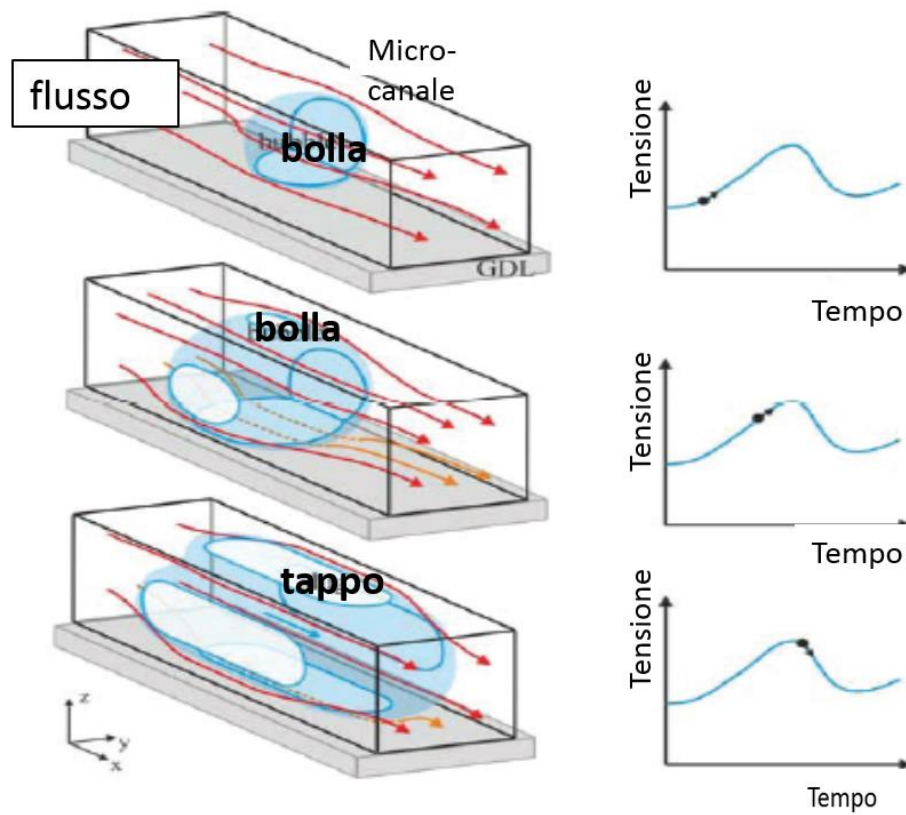
temperatura su un *end plate* standard tra il punto di ingresso del flusso e la sua uscita è di circa 0,5 °C, valore considerato trascurabile.

L'alluminio è, come accennato in precedenza, il materiale utilizzato per la realizzazione del componente in quanto garantisce, rispetto all'INOX fino a qui adoperato, una migliore conduttività termica, senza evidenti problemi da un punto di vista di tenuta meccanica e della corrosione (visto anche che non entra in contatto diretto con il metanolo).

### 4.1.6 Orientamento della cella

Il presente paragrafo si propone di valutare come una configurazione della struttura in verticale con reagenti in ingresso dal basso, sia su lato anodico che catodico, porti a un miglioramento nella performance della *fuel cell*.

La CO<sub>2</sub> è un prodotto di reazione e rende inevitabile la natura bifase del flusso. Numerosi studi sono stati svolti a riguardo. Burgmann et al. [53] hanno dimostrato che la formazione delle sue bolle è nociva per il funzionamento della cella, in quanto queste rendono più complessi i fenomeni di trasporto di massa all'interno delle canaline del distributore, con conseguente peggior distribuzione dei reagenti sugli strati diffusivi. Bolle e tappi appaiono in tutte le condizioni di funzionamento, ma il loro numero e la loro taglia cambia. In particolare, nella parte iniziale del canale, che copre circa il 20-25% della lunghezza totale, si ha la formazione di tappi di CO<sub>2</sub> che, una volta persa l'aderenza con il canale, formano tappi in movimento. Peraltro la loro formazione è fortemente influenzata dalla densità di corrente a cui opera la cella. Per densità inferiori, le bolle tendono a apparire vicino alla superficie del canale e del GDL, assumendo una forma a campana, iniziando a muoversi solo in seguito. Per densità di correnti maggiori, invece, le bolle tendono a formarsi nel centro del canale e formano bolle sferiche che crescono più veloci e con maggiore frequenza, muovendosi rapide nel canale. La crescita delle bolle comporta una significativa diminuzione della area libera di passaggio del canale e, essendo il volume in cui scorrono costante, generano una distribuzione del reagente sugli strati diffusivi non ottimale, poiché il combustibile giunge sull'elettrodo in maniera intermittente. Questo si concretizza, a livello di misura, in un grafico della tensione disturbato, ed ovviamente in un peggioramento dell'adsorbimento dei reagenti agli strati diffusivi e un ovvio peggioramento della prestazione. Un aspetto secondario, ma non trascurabile, vede che la presenza di CO<sub>2</sub> in una soluzione con metanolo aumenta la solubilità di H<sub>2</sub> all'interno del metanolo stesso (e a temperature elevate questo fenomeno cresce).



**Figura 4.10** Si mostra la formazione e crescita delle bolle all'interno dei micro-canali del distributore anodico e come questa influenzi il segnale sul grafico V-t

Appare dunque necessario favorire l'espulsione della  $\text{CO}_2$  all'outlet anodico, visto anche che gli studi effettuati da Lundin et al. [54] di eliminare la  $\text{CO}_2$  per mezzo di un'aggiunta nella miscela di combustibile di  $\text{LiOH}$  e  $\text{KOH}$  sono risultati vani. Yang et al [50] hanno proposto di porre la *fuel cell* in configurazione verticale, in quanto vi sarebbe la possibilità di sfruttare le forze di galleggiamento per eliminare gli *slug* di gas formatosi. Si è dunque valutato, attraverso un campagna sperimentale, se risulti conveniente alimentare la *DMFC* dal basso, tenendo in considerazione anche l'influenza del catodo dove l'acqua condensa e sembrerebbe più sensato un'alimentazione dall'alto.

Inizialmente si è provveduto ad eseguire un prova di degradazione continua da 50h in configurazione overall, prima con reagenti con ingresso nella parte superiore della cella (configurazione standard impiegata in passate sperimentazioni) e poi con ingresso da quella inferiore. Vengono riportati in figura 4.11 i risultati.

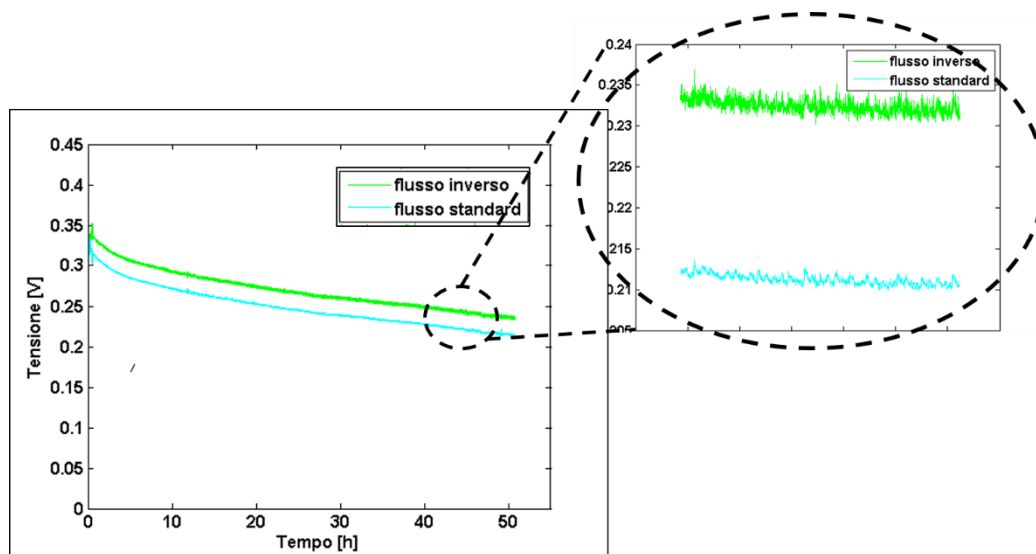


Figura 4.11 Testi di degradazione continua da 50 h, configurazione overall

Si può notare una migliore performance della cella con reagenti in ingresso dalla parte inferiore. Da come si può notare in figura non sembrano esserci particolari differenze relative al tasso di degradazione, elemento da approfondire in futuro.

Per analizzare meglio l'aspetto relativo alla prestazione si è deciso di svolgere delle polarizzazioni anodiche a concentrazioni 1M e 2M per indagare se la miglior performance della cella derivi realmente da un miglior smaltimento della  $CO_2$  prodotta all'anodo. Il risultato aspettato, in accordo con quanto poi verificato sperimentalmente, vede un miglioramento principalmente a concentrazioni maggiori (2M) e correnti elevate dove i fenomeni di trasporto di massa incidono in modo più importante sulla performance della cella. Si può comunque notare che la configurazione a flussi invertiti non provochi peggioramenti alle basse correnti.

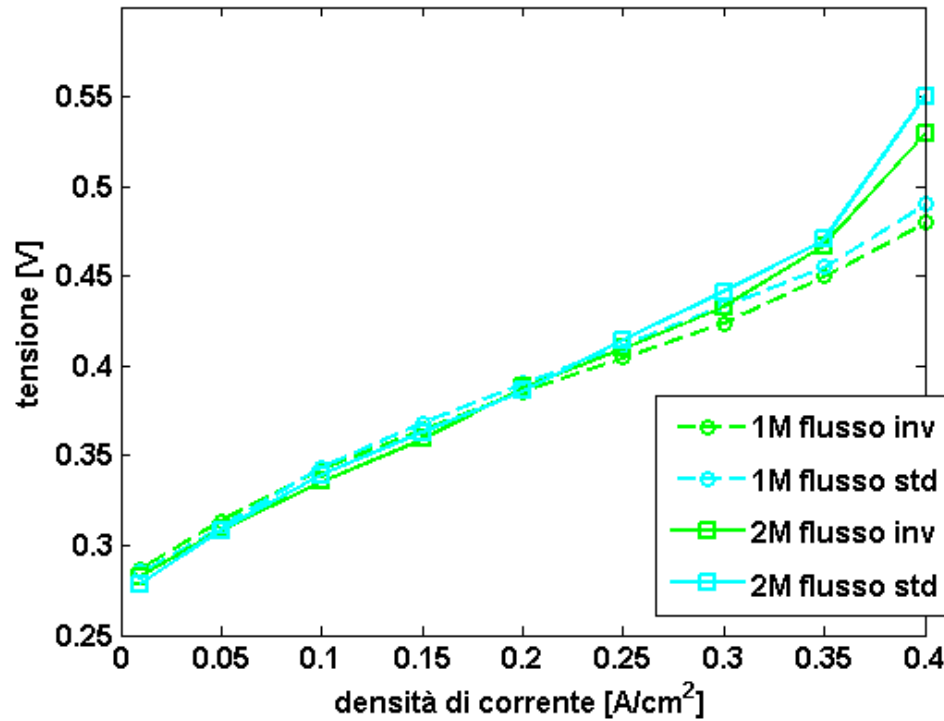


Figura 4.12 Polarizzazioni anodiche 1M,2M flussi standard ed invertiti

Il miglioramento è visibile anche attraverso le EIS eseguite. In particolare come si può osservare in figura 4.13 si ha una diminuzione della impedenza reale, che sembrerebbe significare una minor resistenza offerta dalla membrana che si potrebbe ipotizzare essere dovuta ad un miglioramento della idratazione della membrana.

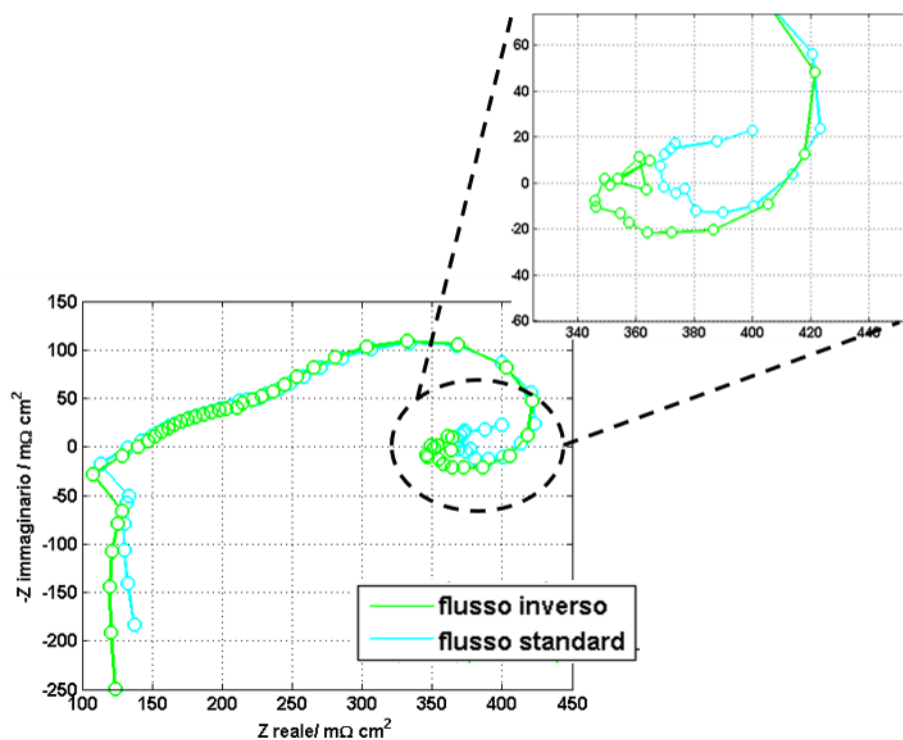


Figura 4.13 EIS anodica eseguita a  $0,4 \text{ A/cm}^2$

## 4.2 Conclusioni sulla progettazione della *macro-segmented cell*

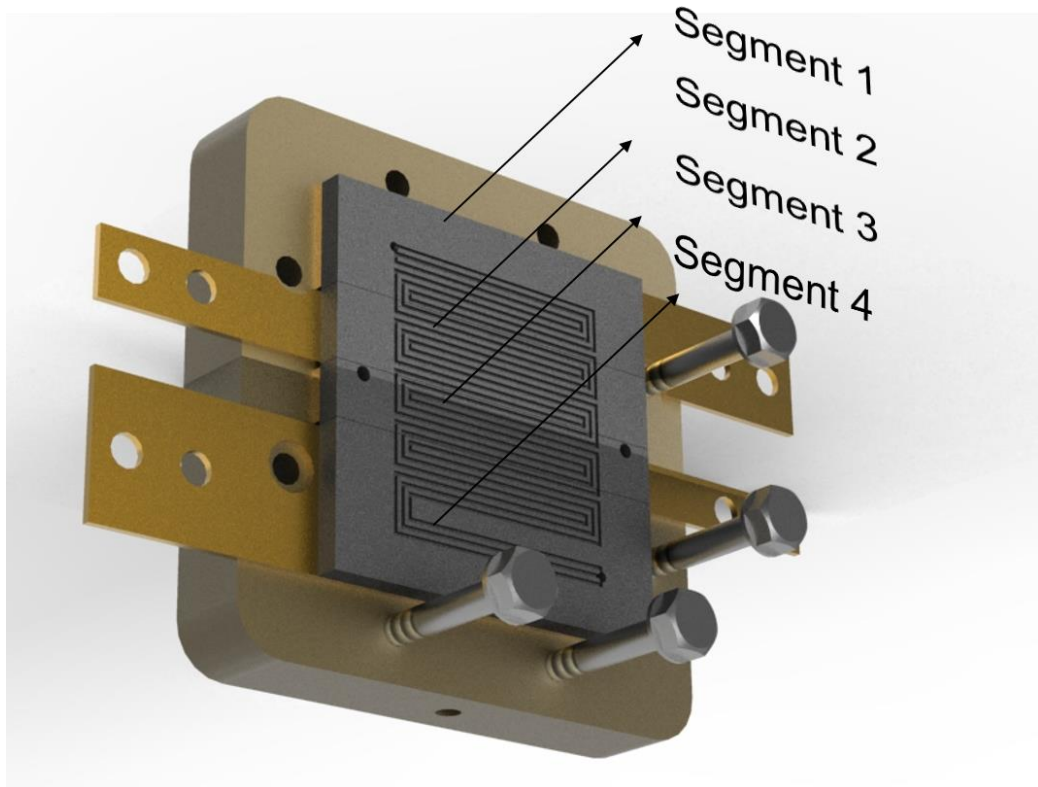
Sono state descritte all'interno di questo capitolo le scelte progettuali che hanno portato alla progettazione della m-SFC. Queste hanno avuto come primo obiettivo la possibilità di effettuare al contempo misure elettrochimiche note in letteratura, riuscendo però a distinguere per la prima volta il contributo del segmento quando opera in contatto con gli altri e quando invece agisce da solo. Questo metodo ci ha consentito dunque di non segmentare MEA e GDL, elemento che garantisce, come detto, una maggior affidabilità della misura.

La segmentazione invece di distributore e collettore di carica rende possibile effettuare le misure elettrochimiche e controlla sia in modalità potenziostatica che galvanostatica ogni singolo segmento.

*L'end plate* infine garantisce la necessaria tenuta meccanica e termica.

Tutta la struttura consentirà infine di operare innovative misure di trasporto di massa, cosa mai fatta fino ad ora in una cella segmentata.

In fig 4.14 viene dunque riportato l'assemblaggio della cella, con tutti i suoi componenti principali.



**Figura 4.14** Assembly della *macro segmented fuel cell*





## Conclusioni

Nell'ambito del presente lavoro si è definita una metodologia di studio di fenomeni di degradazione attraverso l'utilizzo di una cella a combustibile a metanolo diretto, che consenta di analizzare in modo locale i fenomeni penalizzanti che si sviluppano all'interno di una *DMFC*.

Attraverso un'attenta analisi della letteratura scientifica sull'argomento di interesse, si sono potuti definire i principali fattori che inducono uno sviluppo eterogeneo della degradazione all'interno della cella, nell'ottica di progettare un strumento di misura in grado di isolarli in modo efficace.

Si è pertanto inizialmente sviluppata una configurazione che consentisse di riprodurre in modo macroscopico due segmenti che, all'interno di una *DMFC*, risulterebbero adiacenti. Questo ha consentito di mettere a punto un sistema di misura più accurato, grazie alla possibilità di effettuare un più consistente numero di misure rispetto a quelle possibili su una *m-SFC*.

Relativamente allo sviluppo e alla realizzazione di nuovi impianti sperimentali e tecniche elettrochimiche è possibile effettuare le considerazioni che seguono:

- Sono stati messi a punto due nuovi impianti sperimentali, rispettivamente in condizione *overall* e anodica, in grado di effettuare le misure durante il funzionamento della cella e per l'esecuzione delle polarizzazioni. E' stato inoltre realizzato un circuito di misura ausiliario in grado eseguire le misure utilizzate in fase di diagnostica, quali CV ed LSV.
- E' stato introdotto un metodo analitico che consenta di analizzare il funzionamento di una *DMFC* sia *in operando* che in fase di diagnostica. A tal proposito è stata effettuata una trattazione matematica che consenta di potersi "svincolare" dalla resistenza imposta dal GDL fra i segmenti (e non risulti necessario sezionarlo), garantendo la possibilità di ricondursi al funzionamento in solitaria del segmento, elemento molto utile soprattutto in fase di diagnostica.
- Sono state successivamente svolte delle prove di degradazione di media durata, che hanno verificato il corretto funzionamento del sistema di controllo e di quello di misura ed hanno mostrato dei primi interessanti risultati relativi alla eterogeneità della degradazione.

Per quanto concerne invece la parte di progettazione della cella a metanolo diretto macro-segmentata è possibile dire che:

- E' stata progettata una *fuel cell* segmentata in grado di eseguire tutte le principali tecniche elettrochimiche in misura locale utilizzate in precedenti lavori su una configurazione *single cell* e che possa

anche operare prelievi di campioni di fluido localmente in modo da poter svolgere delle analisi attraverso una gas cromatografo.

- Le scelte progettuali effettuate hanno mirato ad ottenere la massima affidabilità delle misure ottenute rispetto al reale funzionamento di una cella a combustibile a metanolo diretto. A tal proposito si è deciso pertanto di non sezionare MEA e GDL, per garantire i normali scambi *in plane* che avvengono lungo questi componenti evitando di introdurre effetti di bordo interni altrimenti non presenti. Per poter imporre la tensione e la corrente desiderata ad ogni segmento e misurarne la risposta, si è optato per la segmentazione del *flow field* e del collettore di carica. Le scelte progettuali hanno riguardato anche la scelta dei materiali con, ancora, l'obiettivo di allontanarsi il meno possibile dal comportamento di una DMFC standard, garantendo una immediata validabilità dei risultati per confronto con quanto già disponibile. E' stato infine svolto uno studio relativo al trasporto di massa all'interno dell'anodo, dove vi è la produzione di CO<sub>2</sub>, che ha portato a progettare la cella per un'alimentazione equicorrente dal basso.

In futuro sarà necessario, da un punto di vista sperimentale, verificare il corretto funzionamento degli strumenti di misura sulla cella a metanolo macro-segmentata. Inoltre si dovrà provvedere alla realizzazione dell'impianto relativo ai prelievi di massa, concentrandosi sul delicato passaggio dei flussi che, in uscita dalla cella, giungono al gas cromatografo.

Da un punto di vista matematico sarà necessario migliorare e concludere il modello relativo al calcolo della reale valore dell'impedenza del singolo segmento, riuscendo a risolvere le problematiche numeriche e/o fisiche che ne hanno fermato lo sviluppo.

Fatto tutto questo sarà possibile iniziare le campagne sperimentali con la *m-SFC*, potendo ora analizzare in modo approfondito i fenomeni locali che si sviluppano.

# Appendice

## A1 Componenti dell'impianto e strumenti di misura

Descritta nel dettaglio la struttura interna componente una singola cella a combustibile, si procede con la spiegazione dei diversi componenti costituenti gli impianti precedentemente descritti, presentandone specifiche tecniche e funzione.

### A1.1 Potenzziostato/Galvanostato *Metrohm AUTOLAB PGSTAT30*

Numerose misure diagnostiche, tra cui *EIS*, *CV*, *methanol stripping*, *LSV* vengono ottenute per mezzo del potenziostato/galvanostato modulare *Metrohm AUTOLAB PGSTAT30*. La larghezza di banda di frequenze di oltre 1 MHz lo rende, in combinazione con il modulo *FRA2* (*frequency response analyzer*), molto indicato ad eseguire spettroscopie di impedenza.

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

Modalità:	Lettura tensione
Range di impiego:	$\pm 10 \text{ V}$
Risoluzione:	300 $\mu\text{V}$ o 30 $\mu\text{V}$
Incertezza sulla lettura:	$\pm 0.2\% \pm 2 \text{ mV}$

Modalità:	Tensione imposta
Range di impiego:	$\pm 10 \text{ V}$
Risoluzione:	150 $\mu\text{V}$
Incertezza sulla lettura:	$\pm 0.2\% \pm 2 \text{ mV}$

Modalità:	Lettura corrente
Range di impiego:	10 nA - 1A in 9 step
Risoluzione:	0.0003% dello step
Incertezza sulla corrente:	$\pm 0.2\%$
Incertezza sullo step:	$\pm 0.2\%$

Modalità:	Corrente imposta
Range di impiego:	10 nA - 1A in 9 step
Risoluzione:	0.03% dello step
Incertezza sulla corrente:	$\pm 0.2\%$
Incertezza sullo step:	$\pm 0.2\%$

### Frequency response analyzer

Range di frequenze: 10  $\mu$ Hz - 1 MHz

Incertezza frequenza:  $\pm 0.003\%$

## A1.2 Pompe peristaltiche

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

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

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

### Pompa Stazione Overall

Modello: Watson - Marlow 323S

Massima velocità: 400 rpm

Incertezza: 0.5% sulla misura

Modello testina: Watson - Marlow 304MC

Massima velocità testina: 110 rpm

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

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

### Pompa Stazione Anodica

Modello: Watson - Marlow 323Du

Massima velocità: 220 rpm

Incertezza: 0.5% sulla misura

Modello testina: Watson - Marlow 501RL

Massima velocità testina: 220 rpm

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

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

### A1.3 Flussimetri

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

#### Flussimetro Stazione Overall

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

#### Flussimetro Stazione Anodica

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

### A1.4 Carico elettronico/Alimentatore

In configurazione *overall*, come accennato, e durante i condizionamenti di inizio vita della cella, si è utilizzato un carico elettronico in grado di dissipare la potenza elettrica prodotta dalla cella a combustibile, mantenendo costante corrente o tensione, variando opportunamente i valori delle resistenze elettriche presenti al proprio interno. Per le prove analizzate in questo lavoro, si è imposta la corrente ottenendo in risposta la tensione della *DMFC*. Il carico è dotato di 4 moduli indipendenti

Modello:	CHROMA 63600-80-60
Modalità:	Lettura tensione
Range di impiego:	0 ÷ 10 V (Lowscale)
Risoluzione:	0.001 V
Incertezza sulla lettura:	± 0.5% ± 0.0005 V

Modalità: Lettura corrente  
Range di impiego: 10 ÷ 20 V (Medscale)  
Risoluzione: 0.001 A  
Incertezza sulla lettura:  $\pm 0.25\% \pm 0.0005$  A

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

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

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

Modalità: Lettura tensione  
Range di impiego: 0 ÷ 80 V  
Incertezza sulla lettura: 0.05% + 0.05% F.S.

Modalità: Lettura corrente  
Range di impiego: 0 ÷ 60 V  
Incertezza sulla lettura: 0.1% + 0.1% F.S.

### **A1.5 Milliohmetro**

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

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

### **A1.6 Trasduttori di pressione**

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

#### **Ingresso catodo**

Modello: GE Druck PMP 1400  
Fondoscala: 4 bar

Tensione di alimentazione: 9 ÷ 30 V DC  
Tensione di output: 0 ÷ 5 V DC  
Non linearità e isteresi: ± 0.004% F.S.

#### **Uscita catodo**

Modello: GE Druck PMP 4070  
Fondoscala: 3 bar  
Tensione di alimentazione: 9 ÷ 32 V DC  
Tensione di output: 0 ÷ 5 V DC  
Non linearità e isteresi: ± 0.004% F.S.

### **A1.7 Termocoppie**

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

La struttura di cella della configurazione anodica prevede invece l'installazione di una sola termocoppia, a rilevare il valore di temperatura della piastra lato anodo.

Modello: Tipo K  
Materiali: Chromel, Alumel  
Limiti di temperatura: -270 ÷ 1370 °C  
Intervallo di taratura: 40 ÷ 90 °C  
Incertezza di lettura: 0,2 °C

### **A1.8 Controllori di temperatura**

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

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

Modello:	ASCON LineaM3 Serie δ2
Tensione di alimentazione:	220 V AC
Input:	Termocoppia di tipo K
Output:	Potenza elettrica
Regolatore:	<i>PID</i>
Risoluzione:	1 °F
Modello relè:	Carlo Gavazzi RS1A23D40
Intervallo di tensioni:	230 V - 3/32 V
Incertezza di lettura	0,6 %

### **A1.9 Sensore di umidità**

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

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

### **A1.10 Sensore di biossido di carbonio**

È installato solamente nella configurazione *overall* ed è in grado di misurare la concentrazione di biossido di carbonio all'uscita del lato catodico.

Lo strumento funziona per mezzo di una sorgente infrarossa che illumina la zona di rilevamento dei gas, nella quale le particelle di CO<sub>2</sub> assorbono la radiazione alla loro lunghezza d'onda caratteristica. Un sensore, posto a valle di



un filtro anti-interferenza, ha la capacità di correlare le variazioni della radiazione alla concentrazione effettiva di biossido di carbonio nella zona in esame.

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

### **A1.11 Saturatore**

Lo scopo del saturatore è di umidificare l'aria comburente in ingresso al catodo. L'umidificazione del flusso proveniente dal flussimetro avviene facendo gorgogliare l'aria nell'acqua presente all'interno del componente.

La temperatura del saturatore è monitorata mediante una termocoppia collegata ad un controllore di temperatura mentre una resistenza elettrica fornisce l'energia per riscaldare il dispositivo.

### **A1.12 Tubi e collegamenti**

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

## **A2 Bilanci di massa per carbonio ed acqua**

La misura della CO<sub>2</sub> rilevata dal sensore di biossido di carbonio è fondamentale per ricavare la quantità di metanolo di *crossover*, non potendo effettuare una misura diretta del fenomeno. Si effettua un bilancio di conservazione del carbonio come riportato in [6]. Per semplicità di trattazione si distinguono due bilanci distinti per anodo e catodo e ci si riferirà al metanolo con l'acronimo CH<sub>3</sub>OH.

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

di carbonio e per elettro-osmosi di metanolo. Il bilancio anodico complessivo è riportato nell'eq. (A.1).

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

Il bilancio molare catodico ha come contributo in ingresso soltanto il biossido di carbonio presente nell'aria in ingresso. I contributi in uscita sono dovuti al metanolo trasportato dall'anodo non reagito e alla CO<sub>2</sub> prodotta al catodo. Inoltre vi sono i contributi in ingresso proveniente dall'anodo che sono i flussi di biossido di carbonio e metanolo passati per diffusione e il flusso di metanolo trasportato per *drag* con i protoni. Il bilancio catodico complessivo è riportato nell'eq. (A.2).

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

Il flusso molare di metanolo in ingresso all'anodo  $\dot{N}_{MeOH,L}^{in}$  è ricavabile in quanto è nota la quantità di miscela inviata dalla pompa e la molarità di quest'ultima.

La frazione gassosa di metanolo in uscita  $\dot{N}_{MeOH,G}^{out}$  è trascurabile considerata la temperatura in uscita dalla cella a combustibile, solitamente nell'intorno dei 60-70 °C [52].

La frazione di biossido di carbonio disciolta nella miscela non reagita in uscita dall'anodo  $\dot{N}_{CO_2,L}^{out}$  è considerata trascurabile perché, mediante la legge di Henry, è stata calcolata essere inferiore allo 0.5% in massa.

Il flusso molare di biossido di carbonio gassoso in uscita dall'anodo  $\dot{N}_{CO_2,G}^{out}$  è ricavabile dalla semireazione anodica. Come si nota dall'eq. (A.1), per ogni mole di metanolo si formano sei moli di elettroni; per cui è possibile determinare il flusso molare teorico prodotto mediante la stechiometria della reazione e l'intensità di corrente prodotta come mostra l'eq. (A.3)

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

Dove 6 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione e F è la costante di Faraday pari a 96500 A·s/mol.

Attraverso opportune misure sperimentali [52], è stato verificato che la CO<sub>2</sub> teoricamente prodotta è pari a quello misurato all'uscita dalla *DMFC*, al netto dell'incertezza di misura. Di conseguenza, si può assumere trascurabile il flusso diffusivo di biossido di carbonio  $\dot{N}_{CO_2,DIFF}$  attraverso la membrana. Per lo stesso

ragionamento, il flusso molare di metanolo  $\dot{N}_{MeOH,OX}$  consumato durante la reazione sarà il medesimo del flusso molare di biossido di carbonio prodotto.

Per il bilancio catodico, si conosce il flusso molare di biossido di carbonio in ingresso  $\dot{N}_{CO_2,G}^{in}$  dato che è noto il flusso di aria entrante e si è misurata una concentrazione di  $CO_2$  nella stessa pari a 400 ppm.

Per le medesime considerazioni riportate in precedenza, il flusso diffusivo di biossido di carbonio  $\dot{N}_{CO_2,DIFF}$  e il flusso di metanolo  $\dot{N}_{MeOH,G}^{out}$  permeato dall'anodo e uscito dal catodo non reagito sono trascurabili.

Il sensore di biossido di carbonio misura in continuo la frazione di  $CO_2$  in uscita dal catodo, quindi conoscendo il flusso di aria in uscita è possibile ricavare il flusso molare di biossido di carbonio gassoso in uscita  $\dot{N}_{CO_2,G}^{out}$ .

Il *crossover* di metanolo è costituito dalla somma di due contributi,  $\dot{N}_{MeOH,DIFF}$  dovuto al flusso di metanolo permeato per diffusione e  $\dot{N}_{MeOH,EO}$  dovuto al metanolo trasportato attraverso la membrana per elettro-osmosi. Per le semplificazioni introdotte in questa trattazione e con riferimento all'eq. (A.2), esso può essere calcolato come differenza tra il flusso di biossido di carbonio nel reflu catodo e il valore del flusso di biossido di carbonio in ingresso, come riportato nell'eq. (A.4). Tale considerazione è valida nell'ipotesi di completa ossidazione del metanolo di *crossover*.

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

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

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

Per analogia con il bilancio del carbonio, si sfrutta un bilancio di conservazione della massa all'interno della *DMFC* riferito all'acqua [53] per valutare il flusso d'acqua in uscita dal catodo. Anche in questo caso si differenziano due bilanci distinti per anodo e catodo.

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

dell'acqua che si trasferisce all'anodo per il gradiente di pressione. Il bilancio anodico complessivo è riportato nell'eq. (A.6).

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

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

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

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

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

Il flusso molare di acqua in ingresso all'anodo  $\dot{N}_{H_2O,L}^{in}$  è ricavabile in quanto si conosce la quantità di acqua nella miscela e il flusso inviato dalla pompa peristaltica.

La frazione di vapore in uscita  $\dot{N}_{H_2O,G}^{out}$  risulta essere inferiore all'1.5% in massa, valore trascurabile se confrontato con l'incertezza di misura [52].

Il flusso molare di acqua  $\dot{N}_{H_2O,CONS}$  che reagisce con il metanolo è dipendente dalla stechiometria della semireazione anodica riportata nell'eq. (A.1) e dalla corrente imposta seconda l'eq. (A.9).

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

Dove 6 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione e F è la costante di Faraday pari a 96500 A·s/mol.

Il flusso molare di acqua in ingresso al catodo  $\dot{N}_{H_2O,G}^{in}$  è dipendente dall'umidificazione dell'aria che attraversa il saturatore. Noto il flusso d'aria  $\dot{N}_{ARIA}^{in}$  e la pressione in ingresso al catodo  $P_{CAT}^{in}$ , è possibile ricavare tramite le tabelle dell'acqua la pressione di saturazione alla temperatura ambiente e calcolare la quantità di acqua che entra allo stato gassoso come mostra l'eq. (A.10).

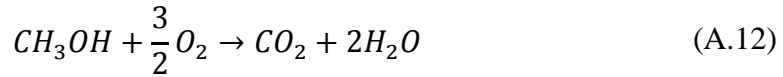
$$\dot{N}_{H_2O,G}^{in} = \dot{N}_{ARIA}^{in} \frac{P_{SAT}(T_{AMB})/P_{CAT}^{in}}{1 - P_{SAT}(T_{AMB})/P_{CAT}^{in}} \quad (A.10)$$

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

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

Dove 2 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione.

Il flusso molare di acqua  $\dot{N}_{H_2O,CX}$  prodotto dall'ossidazione del metanolo di *crossover* dipende dalla stechiometria della reazione di combustione del metanolo, riportata nell'eq. (A.12).



Per ogni mole di metanolo, si producono due moli di acqua. La quantità di metanolo permeata  $\dot{N}_{MeOH,CX}$  è stata ricavata in precedenza risolvendo il bilancio del carbonio.

Il calcolo del flusso molare di vapor d'acqua in uscita dal catodo  $\dot{N}_{H_2O,G}^{out}$  risulta più complicato in quanto è necessario prima calcolare il flusso molare di aria secca in uscita. Esso è dato dal flusso in ingresso cui va sottratto l'ossigeno consumato per la semireazione catodica  $\dot{N}_{O_2,CONS}$  e l'ossigeno  $\dot{N}_{O_2,CX}$  per ossidare il metanolo permeato.

Il primo contributo, facendo riferimento all'eq. (A.2), dipende dalla stechiometria e dalla corrente erogata secondo l'eq. (A.13).

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

Dove 4 è il numero di elettroni coinvolti nella reazione.

Il secondo contributo si ricava direttamente dall'eq. (A.12) e mostra come sia direttamente proporzionale alle moli di metanolo permeate secondo un fattore 3/2. L'eq. (A.14) permette quindi di calcolare il flusso molare di aria secca in uscita.

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

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

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

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

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

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

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

## Lista degli acronimi

Si elencano di seguito gli acronimi impiegati nel presente lavoro:

**DMFC** – *Direct methanol fuel cell*

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

**SECOND ACT** - *Simulation, Statistics and Experiments Coupled to develop Optimized and Durable  $\mu$ CHP systems using ACcelerated Tests*

**GDL** – *Gas Diffusion Layer*

**MPL** – *Micro Porous Layer*

**PEM** – *Proton exchange membrane*

**MEA** – *Membrane Electrode Assembly*

**EIS** – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*

**LSV** – *Linear Sweep Voltammetry*

**CV** – *Cyclic Voltammetry*

**OCV** – *Open Circuit Voltage*

**ECSA** – *Electrochemical Surface Area*

**m-SFC** – *Macro Segmented Fuel Cell*

**SFC** – *Segmented Fuel Cell*





## Bibliografia

- [1] Hoogers, **Fuel Cell Technology Handbook**, CRC Press, (2003)
- [2] HG&G Technical Services, **Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)**, November (2004)
- [3] T.S. Zhao, C. Xu, R. Chen, W.W. Yang, **Mass transport phenomena in direct methanol fuel cells**, Progress in energy and Combustion Science (2009), 35,275-292
- [4] M. Zago, A. Casalegno, R. Marchesi, **Effects of flooding on DMFC performance: 1D+1D model development and experimental validation**, European Fuel Cell Conference (2011)
- [5] F. Bresciani, C. Rabissi, M. Zago, R. Marchesi, A. Casalegno, **On the effect of gas diffusion layers hydrophobicity on direct methanol fuel cell performance and degradation**, Journal of Power Sources (2015)
- [6] F. Bresciani, **Experimental investigation on DMFC degradation**, tesi di dottorato (AA 2013-2014)
- [7] Rabissi, Fares, **Caratterizzazione sperimentale della degradazione temporanea e permanente nelle celle a combustibile a metanolo diretto**, Tesi di Laurea Magistrale (2013)
- [8] Bresciani, Rabissi, Casalegno, Zago, Marchesi, **Experimental investigation on DMFC temporary degradation**, International Journal of Hydrogen Energy (2015)
- [9] Q. Liao, X. Zhu, X. Zheng, Y. Ding, **Visualization study on the dynamics of CO<sub>2</sub> bubbles in anode channels and performance of a DMFC**, Journal of Power Sources 171 (2007) 644-651
- [10] R. Rolison, P. Hagans, K. Swider, J. Long, **Role of Hydrous Ruthenium Oxide in Pt-Ru Direct Methanol Fuel Cell Electrocatalysts: The Importance of Mixed Electron/Proton Conductivity**, Lagmuir,(1999),15 (3), pp.774-779
- [11] Schulze, Gulzow, Schonbauer, Knori, Reissner, **Segmented cells as tool for development of fuel cells and error prevention/prediagnostic in fuel cell stacks**, Journal of Power sources (2007)
- [12] J. Durts, A. Lamibrac, F. Charlot, J. Dillet, L.F. Castanheira, G. Maranzana, L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, O. Lottin, **Degradation**

**heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell: Inlet vs outlet and channel vs land**, Applied Catalysis B: Environmental, Volumes 138-139, 17 July 2013, Pages 416-426

[13] A. Caillard, C. Coutanceau, P. Brault, J. Mathias, J-M Leger, **Structure of Pt/C and PtRu/C catalytic layers prepared by plasma sputtering and electric performance in DMFC**, Journal of Power Sources (2006)

[14] Ye Q, Zhao TS., **Electrolytic hydrogen evolution in DMFCs induced by oxygen interruptions and its effect on cell performance**, Electrochem Solid State Lett 2005; 8:A211-4.

[15] Sauer DU, Sanders T, Fricke B, Baumhofer T, Wippermann K, Kulikovskiy AA et al, **Measurement of the current distribution in a direct methanol fuel cell- confirmation of parallel galvanic and electrolytic operation within one cell**. J Power Sources 2008; 176:477-83

[16] J.Liu,Z.Zhou et al., **Studies on performance degradation of a direct methanol fuel cell (DMFC) in life test**, The Journal of Physical Chemistry, 2004,6,134-137

[17] J. Park, J.Lee,Sauk, I. Son, The operating mode dependence on electrochemical performance degradation of direct methanol fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, (2008),33,4833-4843

[18] M. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons,2008

[19] C.Lai, J. Lin et al., On the electrochemical impedance spectroscopy of direct methanol fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007), 4381-4388

[20] S. Roy, M. Orazem, B. Tribollet, **Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells**, Journal of the Electrochemical Society 154 (12) B1378-B1388 (2007)

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

[22] M. Zago, **DMFC modeling: mass transport phenomena and electrochemical impedance spectroscopy**, tesi di dottorato A.A. 2013

- [23] G. Bender, **Characterizing spatial conditions within a Hydrogen and Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cell using the segmented electrode approach.**, tesi di dottorato (2005)
- [24] Zago, Casalegno, Santoro, Marchesi, **Water transport and flooding in DMFC: experimental and modeling analyses**, International Journal of Hydrogen Energy (2012)
- [25] T. Reshetyenko, G. Bender, K. Bethune, R. Rocheleau, **A segmented cell approach for studying the effects of serpentine flow field parameters on PEMFC current distribution**, Electrochimica Acta (2013)
- [26] L.C. Perez, L. Brandao, J.M.Sousa, A. Mendes, **Segmented polymer electrolyte membrane fuel cells- A review**, Renewable and sustainable Energy Reviews (2010)
- [27] Zhu, Liu, Liang, Wang, **Investigation of the effects of compression pressure on direct methanol fuel cell**, Journal of Power sources (2010)
- [28] Claycomb JR, Brazdeikis A, Le M, Yarbrough RA, Gogoshin G., Miller JH Appl. Superconductor IEEE Trans 2003; 13:211-4
- [29] Hauer KH, Potthast R, Wuster T, Stolten D. J Power Sources 2005; 143:67-74
- [30] Cleghorn SJC, derouin CR, Wilson MS, Gottesfeld S. J Appl Electrochem 1998; 28:663-72
- [31] [www.Splusplus.com](http://www.Splusplus.com)
- [32] S-M Park, S-K Kim, Seonguop Lim, D-H Jung, D-H Peck, W-H Hong
- [33] P. Hartmann, D. Gerteisen, **Local degradation analysis of a real long-term operated DMFC stack MEA.**, Journal of Power Sources (2012)
- [34] Wieser C, Helmbold A, Gulzow E., J Appl Electrochem 200; 30:803-7 → Hall
- [35] Geiger AB, Eckl R, Wokaun A, Schreere GG. J Electrochem Soc 2004; 151:A394-8
- [36] Bender G., Wilson MS, Zawodzinski TA. J Power sources 2003;123:163-71

- [37] T. Reshetyenko, G. Bender, K. Bethune, R. Rocheleau, **Effects of local variations of the gas diffusion layer properties on PEMFC performance using a segmented cell system**, Electrochemical Acta (2012)
- [38] T. Reshetyenko, G. Bender, K. Bethune, R. Rocheleau, **Application of a segmented cell to detect pinhole and catalyst loading defects in proton exchange membrane fuel cells**, Electrochemical Acta (2012)
- [39] T. Reshetyenko, G. Bender, K. Bethune, R. Rocheleau, **Spatial proton exchange membrane fuel cell performance under carbon monoxide poisoning at a low concentration using a segmented cell system**, Electrochemical Acta (2012)
- [40] Stumper J, Campbell SA, Wilkinson DP, Johnson MC, Davis M., Electrochim Acta 1998; 3:5718-27
- [41] Yamamoto, Yamauchi, Sugiura, **Evaluation of self-water management type MEA in PEFC**, LRD 35b
- [42] Gagliardo JJ, Owejan JP, Trabold TA, Tighe TW, Nucl. Instrument Method Phys Res Sect A Accel Spectrom Detect Assoc Equip 2009;605:115-8
- [43] Nojonen M, Mennola T, Mikkola M, Hottinen T, Lund P. J Power Sources 2002; 106:304-12
- [44] Liu Z, Mao Z, Wu B, Wang L, Schmidt VM. Journal of power sources 2005;141:205-10
- [45] Natarjan D, Van nguyen T. AlChE J 2005;51:2587-98
- [46] Zhang GS, Guo Lj, Ma B, Shang D, Guo L, Sun H, Liu HT, J Power Sources 2009;188:213-19
- [47] J. Richards, K. Schmidt, **Review- Metallic Bipolar Plates and Their Usage in Energy Conversion Systems**, [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com)
- [48] [www.engineeringplant.it](http://www.engineeringplant.it)
- [49] Wang, Kang, Gao, Du, Jia, Sun, **Corrosion behaviour of austenitic stainless steel as a function of methanol concentration for direct methanol fuel cell bipolar plate**, Journal of power sources (2013)

- [50] Yang, Zhao, Ye, **In situ visualization study of CO<sub>2</sub> gas bubble behavior in DMFC anode flow fields**, Journal of power sources (2004)
- [51] Hental, P.L. et al., Journal of Power Soures 80 (1999) 235-241
- [52] Guo, Leu, **Effect of different graphite materials on the electrical conductivity and flexual strength of bipolar plates fabricasated using selective lase sintering**, (2011)
- [53] S. Burgmann, M. Blank, J. Wartmann, A. Heinzl, **Investigation of the effect of CO<sub>2</sub> bubbles and slugs on the performance of a DMFC by means of laser optical flow measurements**, Energy Procedia (2012)
- [54] M.D. Lundin, M.J. McCready, **Reduction of a carbon dioxide gas formation at the anode of a direct methanol fuel cell using chemically enhanced solubility**, Journal of Power Sources