

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea in
Ingegneria Energetica

Dipartimento di Energia



ANALISI SPERIMENTALE IN ARIA E IN OSSIGENO PURO DELLE PRESTAZIONI DI CELLE A COMBUSTIBILE POLIMERICHE

Relatore: Prof. Andrea CASALEGNO
Correlatore: Dott. Andrea BARICCI

Tesi di Laurea Magistrale di:
Roberto SVANELLA
Matr. 801207

Anno Accademico 2013/2014

Ringraziamenti

Ringrazio i miei genitori per avermi dato la possibilità di portare avanti questo percorso di studi; in particolare mia madre perché mi ha ascoltato e incoraggiato in momenti in cui un po' di incoraggiamento era tutto quello di cui avevo bisogno. Ringrazio mio fratello Riccardo, perché anche se non se n'è mai reso conto, mi ha sempre spinto a dare il meglio di me.

Ringrazio nonni, zii e cugini, perché non è affatto scontata una famiglia come quella in cui ho avuto la fortuna di crescere io.

Ringrazio gli amici, quelli di una vita, che mi hanno visto cambiare, quelli che chiamo *poveri*, che senza riserve si rivolgono a me col medesimo epiteto, quelli dell'università, perché è con loro che ho condiviso gioie e sofferenze al PoliMi. Tutti i miei amici ho da ringraziare, perché le giornate (e le serate) con loro sono quelle che mi ricordano di cosa deve esser fatta una vita per essere vissuta a pieno (avrei voluto scrivere 'degnamente', ma in cuor mio so che molti degli interessati non mi avrebbero creduto).

Ringrazio il mio maestro, Stefano, perché è stato una figura presente e per me di grande esempio e ispirazione.

Ringrazio i compagni di karate; ho imparato molto in quella palestra e non so fino a che punto possano comprendere quanto sia stata dura per me allontanarmi da essa.

Ringrazio i miei compagni di classe del liceo, perché è lì con loro, tra quei banchi, che è cominciato tutto.

Ringrazio il professor Andrea Casalegno per avermi permesso di sviluppare il mio lavoro di tesi presso MRT Fuel Cell lab. del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano.

Ringrazio il dott. Andrea Baricci per avermi seguito, un po' meno per quando non l'ha fatto e un po' di più per come ha saputo spronarmi nello sprint finale. Non so se sarà felice di leggerlo, ma la cosa ad oggi che più di altre sento di aver appreso da lui è l'importanza di riderci sopra.

Ringrazio gli amici del laboratorio tutti, per il loro aiuto, ma soprattutto per aver creato un ambiente di lavoro davvero sereno, e avermi permesso di farne parte.

Ringrazio il Politecnico di Milano, perché me l'ha fatta sudare, mi ha fatto arrabbiare, disperare e imprecare... mi ha costretto a passare chiuso in casa o in università giornate di festa e settimane estive delle più belle, a studiare per

sessioni d'esame che cominciano il giorno dopo la fine delle lezioni di un semestre, alle volte qualche giorno prima, a sostenere esami ad una manciata di giorni di distanza l'uno dall'altro, ad aspettare, con il sole, la pioggia, la neve e anche il lunedì mattina, che finisse la lezione di qualcun altro, prima dell'inizio della mia, in coda con più di 300 colleghi pronti a tutto pur di accaparrarsi un banco, fuori da un'aula che conta 200 posti a sedere, se non appena un centinaio. Forse non ringrazio il Politecnico di Milano per tutto questo, ma è sicuro lo ringrazio. In questa università, tra i suoi mille difetti, mi è stata fornita un'istruzione di primissimo livello, e mi è stata venduta ad un prezzo che in fin dei conti è non mai stato troppo alto.



Indice generale

Indice generale	7
Elenco delle figure	11
Elenco delle tabelle	21
Sommario	23
Abstract	25
Introduzione	27
Capitolo 1	29
1.1. Presentazione della tecnologia delle celle a combustibile polimeriche ...	30
1.1.2. PEMFC.....	32
1.1.2. HT-PEMFC	33
1.1.3. DMFC	34
1.2. Funzionamento del catodo	35
1.2.1. Il gas diffusion layer.....	37
1.3. Obiettivi del lavoro	38
Capitolo 2	39
2.1. Descrizione degli impianti sperimentali.....	40
2.1.1. Schemi d'impianto	40
2.1.2. Cella a combustibile.....	42
2.1.3. Strumentazione.....	45
2.1.4. Analisi dei dati	47
2.2. Metodi di indagine	47
2.2.1. Curva di polarizzazione.....	47
2.2.2. Spettroscopia di impedenza elettrochimica.....	48
2.3. Descrizione della campagna sperimentale	52
2.3.1. Parametri sperimentali e prove condotte su HT-PEMFC	52
2.3.2. Parametri sperimentali e prove condotte su DMFC	54
2.3.3. Parametri sperimentali e prove condotte su PEMFC	56
Capitolo 3	59

3.1. Prove in condizioni di riferimento	60
3.2. Prove a temperatura operativa variabile	64
3.3. Prove a stechiometria catodica variabile	68
3.4. Prove in ossigeno diluito con acqua e azoto	71
3.5. Prove in ossigeno diluito con azoto a percentuale variabile.....	75
3.6. Conclusioni relative alla campagna su HT-PEMFC.....	80
Capitolo 4.....	81
4.1. Prove in condizioni di riferimento	82
4.2. Prove con portata catodica variabile.....	86
4.3. Prove a maggiore temperatura di saturazione per l'ossigeno	90
4.4. Prova di polarizzazione anodica	94
4.5. Conclusioni relative alla campagna su DMFC	95
Capitolo 5.....	97
5.1. Prove in condizioni di riferimento	98
5.2. Prove a temperatura di saturazione variabile all'anodo.....	101
5.2.1. Prove a temperatura di saturazione al catodo sotto il riferimento ..	106
5.3. Prove a temperatura di saturazione variabile al catodo	107
5.4. Prove a stechiometria ridotta per l'ossigeno.....	114
5.5. Conclusioni relative alla campagna su PEMFC	118
Conclusioni	119
Appendice	123
A.1. Algoritmo robusto per l'eliminazione degli <i>outliers</i>	123
A.2. Trasformata di Kramers-Kronig	123
Bibliografia	125



Elenco delle figure

Figura 1.1: rappresentazione schematica delle reazioni e dell'instaurarsi della tensione in circuito aperto in una cella a combustibile polimerica [1].	31
Figura 1.2: rappresentazione schematica del funzionamento di una cella a combustibile polimerica [1].	31
Figura 1.3: rappresentazione schematica del funzionamento di una cella a combustibile polimerica a metanolo diretto [24].	34
Figura 1.4: flussi di materia in una cella a combustibile polimerica [2].	36
Figura 1.5: collocazione dei GDL all'interno di una cella PEMFC [2].	37
Figura 1.6: confronto fra carbon paper e carbon cloth [2].	38
Figura 2.1: schema concettuale dell'impianto sperimentale di HT-PEMFC.	40
Figura 2.2: schema concettuale dell'impianto sperimentale di PEMFC.	41
Figura 2.3: schema concettuale dell'impianto sperimentale di DMFC.	42
Figura 2.4: schema della struttura per l'analisi sperimentale [2].	43
Figura 2.5: esempio del diagramma di Nyquist (a), parte reale del diagramma di Bode (b) e parte immaginaria del diagramma di Bode (c) per HT-PEMFC [14].	49
Figura 2.6: esempio del diagramma di Nyquist per DMFC [12].	51
Figura 3.1: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno puro nelle condizioni di riferimento: temperatura operativa della cella 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno.	60
Figura 3.2: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.05 \text{ Acm}^{-2}$ nelle condizioni di riferimento.	61
Figura 3.3: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$ nelle condizioni di riferimento.	62
Figura 3.4: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$ nelle condizioni di riferimento.	62
Figura 3.5: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$ nelle condizioni di riferimento.	63
Figura 3.6: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno puro nelle condizioni di riferimento per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$.	63
Figura 3.7: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno alle temperature operative di 140 °C, 160 °C e 180 °C. Stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro.	64

Figura 3.8: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.05 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature operative di $140 \text{ }^\circ\text{C}$, $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro.	65
Figura 3.9: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature operative di $140 \text{ }^\circ\text{C}$, $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro.	66
Figura 3.10: confronto degli spettri di impedenza in ossigeno sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature operative di $140 \text{ }^\circ\text{C}$, $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	66
Figura 3.11: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature operative di $140 \text{ }^\circ\text{C}$, $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	67
Figura 3.12: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno per stechiometrie catodiche $\lambda_{C,O_2} = 9.52$, $\lambda_{C,O_2} = 4.76$, $\lambda_{C,ARIA} = 3$, $\lambda_{C,ARIA} = 2$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$	68
Figura 3.13: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$, per stechiometrie catodiche $\lambda_{C,O_2} = 9.52$, $\lambda_{C,O_2} = 4.76$, $\lambda_{C,ARIA} = 3$, $\lambda_{C,ARIA} = 2$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$	69
Figura 3.14: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$, per stechiometrie catodiche $\lambda_{C,O_2} = 9.52$, $\lambda_{C,O_2} = 4.76$, $\lambda_{C,ARIA} = 3$, $\lambda_{C,ARIA} = 2$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$	69
Figura 3.15: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$, per stechiometrie catodiche $\lambda_{C,O_2} = 9.52$, $\lambda_{C,O_2} = 4.76$, $\lambda_{C,ARIA} = 3$, $\lambda_{C,ARIA} = 2$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$	70
Figura 3.16: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$, per stechiometrie catodiche $\lambda_{C,O_2} = 9.52$, $\lambda_{C,O_2} = 4.76$, $\lambda_{C,ARIA} = 3$, $\lambda_{C,ARIA} = 2$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$	70
Figura 3.17: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.05 \text{ Acm}^{-2}$, per stechiometrie catodiche $\lambda_{C,O_2} = 9.52$, $\lambda_{C,O_2} = 4.76$, $\lambda_{C,ARIA} = 3$, $\lambda_{C,ARIA} = 2$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$. Ingrandimento (b) dell'intercetta con l'asse reale nella regione ad alte frequenze degli spettri in ossigeno.	71

Figura 3.18: confronto delle curve di polarizzazione in ossigeno puro e diluito con acqua e azoto per una frazione molare di 0.2. Temperatura operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	72
Figura 3.19: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno puro e diluito con acqua e azoto per una frazione molare di 0.2, per densità di corrente $i = 0.05 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	73
Figura 3.20: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno puro e diluito con acqua e azoto per una frazione molare di 0.2, per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	73
Figura 3.21: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno puro e diluito con acqua e azoto per una frazione molare di 0.2, per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	74
Figura 3.22: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno puro e diluito con acqua e azoto per una frazione molare di 0.2, per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	74
Figura 3.23: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno puro e diluito con acqua e azoto per una frazione molare di 0.2, per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	75
Figura 3.24: confronto delle curve di polarizzazione in aria, in ossigeno puro e diluito con azoto per frazioni molari 0.2 e 0.5. Temperatura operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro e le miscele con azoto.....	76
Figura 3.25: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria, ossigeno puro e diluito con azoto per frazioni molari di 0.2 e 0.5, per densità di corrente $i = 0.05 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro e le miscele con azoto.....	77
Figura 3.26: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria, ossigeno puro e diluito con azoto per frazioni molari di 0.2 e 0.5, per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro e le miscele con azoto.....	77
Figura 3.27: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria, ossigeno puro e diluito con azoto per frazioni molari di 0.2 e 0.5, per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura	

operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro e le miscele con azoto.....	78
Figura 3.28: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria, ossigeno puro e diluito con azoto per frazioni molari di 0.2 e 0.5, per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro e le miscele con azoto.....	78
Figura 3.29: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno puro e diluito con azoto per frazioni molari di 0.2 e 0.5, per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	79
Figura 3.30: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno puro e diluito con azoto per frazioni molari di 0.2 e 0.5, per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	79
Figura 4.1: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno nelle condizioni di riferimento: temperatura operativa della cella 75 °C, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ °C}$, portata al catodo 70.59 Nml/min per l'ossigeno e 336 Nml/min per l'aria, portata all'anodo 4 ml/min, soluzione acquosa di metanolo 1 M.	82
Figura 4.2: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, nelle condizioni di riferimento.	83
Figura 4.3: confronto sul diagramma di Nyquist degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, della DMFC nelle condizioni di riferimento e della PEMFC nelle condizioni di riferimento, a meno della temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 80 \text{ °C}$	83
Figura 4.4: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, nelle condizioni di riferimento.....	84
Figura 4.5: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, nelle condizioni di riferimento.	85
Figura 4.6: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.4 \text{ Acm}^{-2}$, nelle condizioni di riferimento.	85
Figura 4.7: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno con portate al catodo pari a $V_{\text{O}_2} = 70.59 \text{ Nml/min}$, $V_{\text{O}_2} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{\text{O}_2} = 672 \text{ Nml/min}$ per l'ossigeno e $V_{\text{ARIA}} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{\text{ARIA}} = 672 \text{ Nml/min}$ per l'aria. Temperatura operativa della cella 75 °C, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ °C}$, portata all'anodo 4 ml/min, soluzione acquosa di metanolo 1 M.	86
Figura 4.8: confronto degli spettri di impedenza in aria sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, con portate al catodo pari a $V_{\text{ARIA}} = 336 \text{ Nml/min}$	

e $V_{\text{ARIA}} = 672 \text{ Nml/min}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M87

Figura 4.9: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, con portate al catodo pari a $V_{\text{ARIA}} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{\text{ARIA}} = 672 \text{ Nml/min}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M87

Figura 4.10: confronto degli spettri di impedenza in ossigeno sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, con portate al catodo pari a $V_{\text{O}_2} = 70.59 \text{ Nml/min}$, $V_{\text{O}_2} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{\text{O}_2} = 672 \text{ Nml/min}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M88

Figura 4.11: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, con portate al catodo pari a $V_{\text{O}_2} = 70.59 \text{ Nml/min}$, $V_{\text{O}_2} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{\text{O}_2} = 672 \text{ Nml/min}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M88

Figura 4.12: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, con portate al catodo pari a $V_{\text{ARIA}} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{\text{ARIA}} = 672 \text{ Nml/min}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M89

Figura 4.13: confronto degli spettri di impedenza in ossigeno sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$ con portate al catodo pari a $V_{\text{O}_2} = 70.59 \text{ Nml/min}$, $V_{\text{O}_2} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{\text{O}_2} = 672 \text{ Nml/min}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M89

Figura 4.14: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, con portate al catodo pari a $V_{\text{O}_2} = 70.59 \text{ Nml/min}$, $V_{\text{O}_2} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{\text{O}_2} = 672 \text{ Nml/min}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M90

Figura 4.15: confronto delle curve di polarizzazione in ossigeno nelle condizioni di riferimento e a portata $V_{\text{O}_2} = 336 \text{ Nml/min}$ con temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{sat,C}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M91

Figura 4.16: confronto degli spettri di impedenza in ossigeno sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$ nelle condizioni di riferimento e a portata $V_{\text{O}_2} = 336 \text{ Nml/min}$ con temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

e $T_{\text{sat,C}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M	91
Figura 4.17: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, nelle condizioni di riferimento e a portata $V_{\text{O}_2} = 336 \text{ Nml/min}$ con temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{sat,C}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M	92
Figura 4.18: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, nelle condizioni di riferimento e a portata $V_{\text{O}_2} = 336 \text{ Nml/min}$ con temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{sat,C}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M	93
Figura 4.19: confronto degli spettri di impedenza in ossigeno sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, nelle condizioni di riferimento e a portata $V_{\text{O}_2} = 336 \text{ Nml/min}$ con temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{sat,C}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M	93
Figura 4.20 curva di polarizzazione anodica con temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata di idrogeno al catodo 60 Nml/min , portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M	94
Figura 4.21: confronto tra il potenziale catodico della DFMC in aria e in ossigeno, calcolato a partire dalle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno nelle condizioni di riferimento.	94
Figura 5.1: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno nelle condizioni di riferimento: temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_{\text{A}} = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_{\text{C}} = 2$ per l'aria e $\lambda_{\text{C}} = 9.52$ per l'ossigeno puro.	98
Figura 5.2: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno nelle condizioni di riferimento per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$. .	99
Figura 5.3: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria e in ossigeno nelle condizioni di riferimento per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$	99
Figura 5.4: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno nelle condizioni di riferimento per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$	100
Figura 5.5: spettro di impedenza in aria sul piano di Nyquist nelle condizioni di riferimento per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$	100
Figura 5.6: spettro di impedenza in ossigeno sul piano di Nyquist nelle condizioni di riferimento per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$	101

Figura 5.7: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno nelle condizioni di riferimento per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$	101
Figura 5.8: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro.	102
Figura 5.9: confronto degli spettri di impedenza in aria sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$	102
Figura 5.10: confronto degli spettri di impedenza in ossigeno sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	103
Figura 5.11: confronto degli spettri di impedenza in aria sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$	103
Figura 5.12: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	104
Figura 5.13: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	104
Figura 5.14: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$	105
Figura 5.15: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$,	

temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	105
Figura 5.16: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	106
Figura 5.17: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro.	107
Figura 5.18: confronto delle curve di polarizzazione in aria alle temperature di saturazione del flusso all'catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$	108
Figura 5.19: confronto delle curve di polarizzazione in ossigeno alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	108
Figura 5.20: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$	109
Figura 5.21: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$	109
Figura 5.22: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$	110
Figura 5.23: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$	110

Figura 5.24: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$111

Figura 5.25: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$111

Figura 5.26: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$112

Figura 5.27: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$112

Figura 5.28: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$113

Figura 5.29: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$113

Figura 5.30: confronto delle curve di polarizzazione in ossigeno in condizioni di riferimento e con stechiometrie catodiche $\lambda_C = 3$ e $\lambda_C = 9.52$ e temperature di saturazione al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$114

Figura 5.31: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, in condizioni di riferimento e con stechiometrie catodiche $\lambda_C = 3$ e $\lambda_C = 9.52$ e temperature di saturazione al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$115

Figura 5.32: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno puro per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, in condizioni di riferimento e con stechiometrie catodiche $\lambda_C = 3$ e $\lambda_C = 9.52$ e temperature di saturazione al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$ 116

Figura 5.33: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno puro per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, in condizioni di riferimento e con stechiometrie catodiche $\lambda_C = 3$ e $\lambda_C = 9.52$ e temperature di saturazione al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$ 116

Figura 5.34: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno puro per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, in condizioni di riferimento e con stechiometrie catodiche $\lambda_C = 3$ e $\lambda_C = 9.52$ e temperature di saturazione al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$ 117

Figura 5.35: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno puro per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, in condizioni di riferimento e con stechiometrie catodiche $\lambda_C = 3$ e $\lambda_C = 9.52$ e temperature di saturazione al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$ 117

Elenco delle tabelle

Tabella 1: condizioni operative di riferimento per HT-PEMFC	52
Tabella 2: condizioni operative di riferimento per DMFC	54
Tabella 3: condizioni operative di riferimento per DMFC	56



Sommario

I fenomeni riguardanti il catodo nelle celle a combustibile polimeriche sono di forte interesse, in quanto risiedono in questo componente forti limitazioni alle prestazioni del sistema, attribuibili alla ridotta attività dei catalizzatori ad oggi utilizzati e ai difficoltosi fenomeni di trasporto di massa all'interno dei mezzi porosi che compongono l'elettrodo.

Nell'ambito di questo lavoro sono state indagate svariate condizioni di funzionamento alimentando al catodo aria e ossigeno puro. Sono state studiate diverse tipologie di celle a combustibile polimeriche: tradizionali (PEMFC), ad alta temperatura (HT-PEMFC) e a metanolo diretto (DMFC).

L'utilizzo di reagente puro permette di evidenziare di quali perdite di potenziale elettrico e di efficienza sia responsabile il trasporto di massa nel comparto catodico, e quanto queste pesino sulle prestazioni del sistema. Questo lavoro apre alla possibilità di una maggiore comprensione dei fenomeni di base che regolano il funzionamento del catodo.

Parole chiave: celle a combustibile polimeriche; catodo; trasporto di massa



Abstract

The phenomena for the cathode in the polymer electrolyte membrane fuel cell are of great interest, because strong limitations to the performance of the system reside in this component, attributable to the reduced activity of the catalysts used nowadays and difficult mass transport phenomena inside the porous materials that make up the electrode.

As part of this work several operating conditions were investigated by feeding air and pure oxygen to the cathode. Different types of polymer fuel cells were studied: traditional (PEMFC), high temperature (HT-PEMFC) and direct methanol (DMFC).

The use of pure reagent allows detection of such loss of electrical potential and efficiency the mass transport in the cathode compartment is responsible and as these weigh on system performance. This work opens the possibility of a greater understanding of the basic phenomena that govern the operation of the cathode.

Keywords: polymer electrolyte membrane fuel cell; cathode; mass transport



Introduzione

Le celle a combustibile polimeriche sono una tecnologia per la produzione di energia elettrica con ampie potenzialità, tuttavia ancora non sono una tecnologia matura e questo a causa del catodo per le perdite di attivazione, la degradazione, il costo, legato all'uso del platino come catalizzatore.

Con particolare riferimento al catodo, sono di interesse i fenomeni sia fisici che chimici connessi alla limitata concentrazione dell'ossigeno, diretta conseguenza dell'alimentazione del sistema in aria.

Sono molteplici i fenomeni di trasporto di massa del reagente nell'alimentazione comune in aria che si manifestano come perdite per il sistema a livello di prestazioni. L'ossigeno vede una concentrazione, pari a circa il 21% in ingresso, in diminuzione lungo la canalina che distribuisce il flusso al GDL e quindi all'elettrodo. La diminuzione della concentrazione è dovuta al progressivo consumo di reagente per le reazioni chimiche. Le ultime zone servite vedono quantità ridotte di ossigeno, in concentrazioni più basse rispetto all'ingresso. Oltre ciò l'ossigeno deve raggiungere per diffusione i siti catalitici dove avviene la reazione. Dato che la diffusione è il fenomeno principe nel trasporto di massa in questo caso, si instaurano dei gradienti di concentrazione tra il flusso nella canalina e le zone in prossimità dei siti. Tali gradienti portano ad una concentrazione effettiva di reagente nella zona di reazione sul sito catalitico inferiore. L'insieme di questi due fenomeni porta alle cosiddette perdite di concentrazione, che causano consistenti cali di prestazione per il sistema ad alte correnti, limitando quindi il range di correnti di funzionamento.

L'alimentazione di reagente puro al catodo permette di avvicinarsi alla comprensione di fenomeni diffusivi secondari, annullando gli effetti sopra descritti della bassa concentrazione dell'ossigeno nel flusso d'aria.

Indagando campi di funzionamento differenti per concentrazioni, stechiometrie, temperature, livelli di umidificazione, e avvalendosi di metodi di indagine opportuni, quali la spettroscopia di impedenza elettrochimica, è possibile determinare quali fenomeni siano più o meno colpiti dall'utilizzo di reagente non puro, a quali densità di corrente di funzionamento questi sono o meno rilevanti, individuando anche limiti e difetti della struttura stessa della cella a combustibile.

In questo lavoro ci si propone di indagare questa tematica sviluppando un'analisi critica dei risultati ottenuti. È stata pianificata una campagna sperimentale all'interno del MRT Fuel Cell lab. del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano, volta a determinare gli effetti dell'alimentazione in aria e in ossigeno in condizioni operative differenti per tre tipologie di celle a combustibile polimeriche.

Il lavoro si articola nel seguente modo:

Capitolo 1: introduzione alla tecnologia delle celle a combustibile polimeriche e definizione degli obiettivi.

Capitolo 2: descrizione degli impianti sperimentali, dei metodi di indagine e delle prove condotte su HT-PEMFC, DMFC e PEMFC.

Capitolo 3: risultati della campagna sperimentale su HT-PEMFC, analisi e interpretazione.

Capitolo 4: Risultati della campagna sperimentale su DMFC, analisi e interpretazione.

Capitolo 5: Risultati della campagna sperimentale su PEMFC, analisi e interpretazione.

Capitolo 1

Introduzione alla tecnologia delle celle a combustibile polimeriche

In questo capitolo si descrive brevemente la tecnologia delle celle a combustibile polimeriche, ponendo particolare attenzione al componente catodo e vengono introdotti gli obiettivi del lavoro.

1.1. Presentazione della tecnologia delle celle a combustibile polimeriche

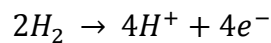
Le celle a combustibile sono dispositivi che consentono, tramite reazioni elettrochimiche di ossidazione, la conversione diretta dell'energia chimica, contenuta nel combustibile, in energia elettrica, senza quindi passare attraverso la combustione. Così facendo è possibile superare il limite imposto alle macchine termiche dal secondo principio della termodinamica, come noto fin dagli inizi dell'800 grazie agli studi di Carnot. Come noto, secondo Carnot il massimo rendimento ottenibile da un ciclo termodinamico è funzione della temperatura a cui viene introdotto il calore.

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

Non passando attraverso cicli termodinamici, la produzione di energia può raggiungere rendimenti sensibilmente più alti, motivo per cui le celle a combustibile sono molto studiate in ambito sia scientifico che industriale.

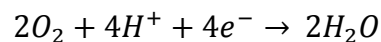
Il funzionamento di una generica cella a combustibile può essere descritto come segue. Si considerino due piastre di platino separate da un elettrolita. Si pongano su una di esse due molecole di idrogeno, questa sarà l'anodo della cella, e una molecola di ossigeno sull'altra (catodo).

Sull'anodo avviene la scissione delle molecole di idrogeno in protoni ed elettroni:



I quattro protoni vengono trasportati al catodo attraverso l'elettrolita, mentre i quattro elettroni restano sul platino all'anodo. Si ha dunque un accumulo di cariche negative.

Al catodo si ha la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR, *Oxygen Reduction Reaction*) la molecola di ossigeno reagisce con i quattro protoni provenienti dall'anodo e con 4 elettroni che prende dal platino, generando due molecole d'acqua:



Il metallo (platino) al catodo si carica positivamente. In questo modo sono state generate due molecole d'acqua e tra i due elettrodi (anodo e catodo) si misura una differenza di potenziale (OCV, *Open Circuit Voltage*).

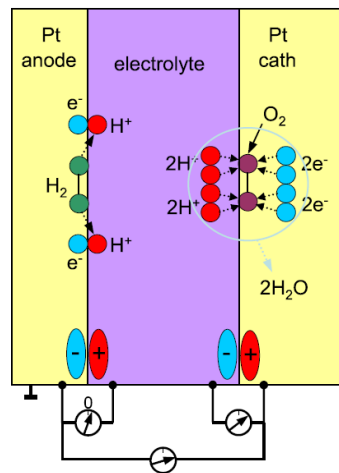


Figura 1.1: rappresentazione schematica delle reazioni e dell'instaurarsi della tensione in circuito aperto in una cella a combustibile polimerica [1].

Tale differenza di potenziale può essere sfruttata per generare corrente elettrica, quindi lavoro utile.

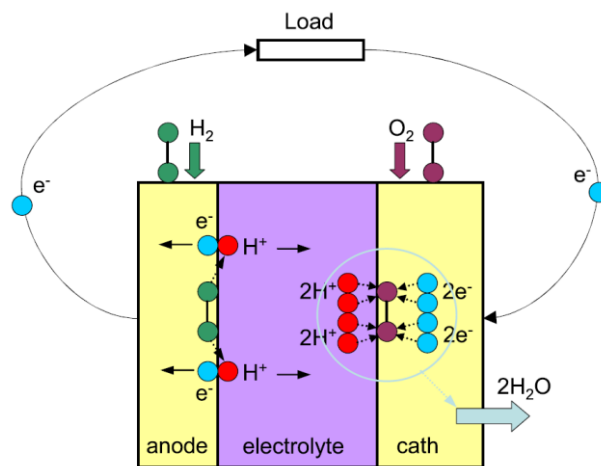


Figura 1.2: rappresentazione schematica del funzionamento di una cella a combustibile polimerica [1].

In Figura si osserva una cella a combustibile a idrogeno in funzione: per sostenere la produzione continua di corrente elettrica è necessario alimentare con continuità idrogeno all'anodo e ossigeno al catodo. I protoni si muovono attraverso l'elettrolita, mentre gli elettroni percorrono un circuito esterno dall'anodo al catodo rendendo disponibile lavoro utile [1].

La corrente è per definizione la quantità di carica trasportata nell'unità di tempo. Essendo le cariche trasportate (elettroni) i prodotti della reazione all'anodo e i reagenti al catodo, la corrente è un indice di quanto veloce procedono le reazioni, quindi del consumo effettivo di combustibile e ossidante.

1.1.2. PEMFC

Fra le varie tecnologie esistenti di celle a combustibile, quelle polimeriche si distinguono per il materiale di cui è costituito l'elettrolita, che è un polimero solido nel quale sono presenti degli ioni di idrogeno mobili. Tali celle sono identificate con l'acronimo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell* o *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*). Le singole celle funzionano a temperature relativamente basse, tra i 60 °C e i 100 °C e dunque la reazione chimica è per natura lenta. Per aumentarne la velocità si utilizzano dei catalizzatori ed elettrodi sofisticati. Come catalizzatore viene impiegato il platino.

Questa tecnologia è considerata promettente per applicazioni quali la propulsione di autoveicoli, la micro generazione distribuita di energia elettrica e l'alimentazione di strumentazione elettronica portatile. I principali vantaggi di questa tecnologia sono l'elevata densità di potenza, efficienza molto elevata ed emissioni inquinanti nulle o molto basse, coadiuvati da tempi di start-up e variazioni di carico molto limitati. Nonostante questi intrinseci vantaggi, alcune importanti problematiche di natura tecnica ed economica hanno limitato ad oggi l'ingresso di questa tecnologia nel mondo industriale. Le principali problematiche includono [2]:

- Il costo della PEMFC (in particolare del platino impiegato come catalizzatore) sono ad oggi troppo elevati. L'utilizzo è quindi limitato ad applicazioni di nicchia, in quanto con costi specifici così alti non riescono a competere con le tecnologie tradizionali sul largo impiego.
- Il catalizzatore a base platino è molto sensibile all'avvelenamento: esso non tollera una quantità di monossido di carbonio presente nel combustibile superiore ai 20 ppm.
- L'elettrolita è tipicamente un polimero, e.g. Nafion® che richiede un elevato livello di idratazione per garantire una sufficiente conducibilità protonica. Ciò costringe all'umidificazione dei reagenti al fine di mantenere la membrana in un corretto stato di idratazione, a fronte di ulteriori costi e di una maggiore complicazione dell'impianto.
- Operando a pressione ambiente è necessario mantenere la temperatura sotto alla temperatura di ebollizione dell'acqua. Questo da un lato comporta la necessità di un complesso sistema di raffreddamento, dall'altro il fatto che il calore asportato è ottenuto ad un basso livello termico e quindi è poco interessante per molte applicazioni.

1.1.2. HT-PEMFC

Per rendere interessante il recupero termico del calore di scarto, e quindi migliorare le prestazioni in assetto cogenerativo, diverse alternative possono essere considerate. In particolare, tra gli elettroliti polimerici più studiati in alternativa al Nafion®, vi è il polibenzimidazolo (PBI) impregnato di acido fosforico: quest'ultimo opera a temperature operative maggiori di quelle delle celle a combustibile polimeriche convenzionali, dell'ordine dei 160 °C – 200 °C. Per questo motivo si considera appartenere alla categoria delle celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura (HT-PEMFC).

Le celle a combustibile polimeriche ad alta temperatura a base di PBI impregnato di acido fosforico, presentano i seguenti vantaggi, rispetto alla tecnologia convenzionale:

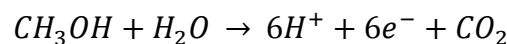
- Diminuzione dell'effetto di avvelenamento del catalizzatore da impurità nel combustibile: l'adsorbimento del CO, H₂S (e altre impurità del combustibile) sulle nanoparticelle di platino riduce la frazione di siti disponibili del catalizzatore, riducendone l'attività. Questo fenomeno è di natura esotermica e pertanto favorito alle basse temperature. Aumentando la temperatura la reazione di adsorbimento viene sfavorita e quindi aumenta la tolleranza dell'elettrodo alla presenza del monossido di carbonio. A 200 °C è tollerabile una concentrazione di CO nei reagenti di circa il 3%.
- Semplificazione della gestione dell'acqua: operando a pressione ambiente a temperature superiori a 100 °C non si hanno flussi di acqua liquida. Questo permette una più semplice progettazione delle canaline di distribuzione di reagenti. Inoltre vi è anche un vantaggio riguardante la diffusività dell'ossigeno: infatti essa nel vapore è diversi ordini di grandezza maggiore che nell'acqua liquida, e inoltre essa cresce con la temperatura. Ne consegue che il trasporto di massa all'interno nel GDL è più efficiente e la concentrazione di reagenti nel luogo di reazione sarà più elevata. In ultimo l'assenza di una fase liquida rende la gestione delle fasi di accensione e spegnimento più facile.

Utilizzo del calore di scarto: circa il 50 - 60 % dell'energia alimentata con il combustibile viene convertita in energia termica. Questo calore, reso disponibile a temperatura maggiore risulta più interessante per applicazioni cogenerative, oltre ad aumentare così il rendimento exergetico dell'intero sistema.

1.1.3. DMFC

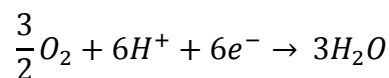
Le DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) sono una tipologia di celle a combustibile polimeriche che prevede l'utilizzo di metanolo (o alcol metilico) come combustibile all'anodo. Il metanolo viene reso disponibile in soluzione con acqua distillata. I vantaggi di questo combustibile rispetto all'idrogeno risiedono nella facilità di stoccaggio e trasporto, oltre ad una maggiore densità energetica, diretta conseguenza dello stato liquido.

All'anodo si ha la reazione di ossidazione del metanolo, detta MOR (*Methanol Oxidation Reaction*):



Si hanno protoni ed elettroni, come descritto per le altre celle, producendo anidride carbonica.

La reazione al catodo è la stessa delle PEMFC:



I coefficienti stechiometrici sono adattati al bilanciamento con la reazione anodica che coinvolge una molecola di metanolo.

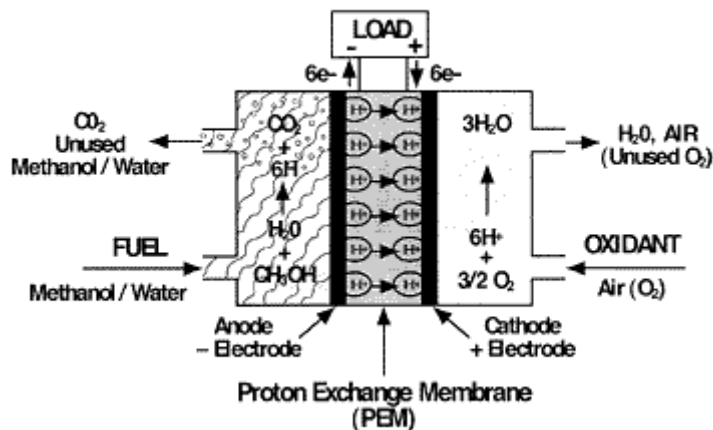


Figura 1.3: rappresentazione schematica del funzionamento di una cella a combustibile polimerica a metanolo diretto [24].

Le DMFC presentano potenziale e rendimento inferiore alle PEMFC a idrogeno, in particolare a causa dal fenomeno del *crossover* di metanolo: parte del metanolo alimentato fluisce al catodo non reagito dove viene ossidato dall'ossigeno (ragione per cui si usano soluzioni diluite di combustibile).

1.2. Funzionamento del catodo

Il catodo di una cella a combustibile, come precedentemente descritto, è il luogo avviene la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR).

Affinché ciò avvenga è necessario l'incontro di tre fasi: catalizzatore (platino), carbonio e polimero. Il carbonio trasporta gli elettroni e il polimero i protoni. A questi va aggiunto l'ossigeno che deve essere alimentato in maniera tale da raggiungere protoni ed elettroni nei siti attivi del catalizzatore.

Dai canali di afflusso, il gas è trasportato attraverso il GDL (*Gas Diffusion Layer*) verso gli elettrodi. Gli elettrodi sono costituiti da una miscela porosa di particelle di carbonio caricate di platino, ricoperte da un sottile strato di ionomero per la conduzione protonica. Queste particelle formano agglomerati separati da canali dove i gas reagenti arrivano per diffusione.

Al catodo si ha la formazione di acqua per la reazione di riduzione dell'ossigeno. Oltre al trasporto di massa dei reagenti e la cinetica chimica, il bilancio idrico è fondamentale per il corretto funzionamento della cella.

Nelle PEMFC e DMFC l'acqua è introdotta nella cella insieme ai gas reagenti (umidificati). L'acqua permette il trasporto dei protoni attraverso l'elettrolita, muovendosi dall'anodo al catodo. Una parte torna dal catodo all'anodo per diffusione. Da un lato il contenuto d'acqua nel polimero (Nafion®) deve essere mantenuto alto per assicurare una buona conducibilità protonica. D'altra parte non è possibile alzare eccessivamente il livello di umidificazione, in quanto il GDL deve consentire flussi di gas e liquidi simultanei per rimuovere l'acqua in eccesso generata nella ORR attraverso il flusso di gas [3].

Nel funzionamento in aria delle celle a combustibile polimeriche il raggiungimento da parte del reagente ossigeno dei siti attivi del catalizzatore è ostacolato dalla presenza delle altre specie, prevalentemente azoto, componenti l'aria. Il fenomeno di trasporto dell'ossigeno attraverso le altre specie inerti si manifesta come una resistenza, quindi una perdita nelle prestazioni della cella. Nel comune funzionamento con alimentazione ad aria al catodo insorgono le cosiddette perdite di concentrazione. Sulla superficie del catalizzatore l'ossigeno viene consumato dalla reazione. Si genera una zona a più bassa concentrazione rispetto al flusso nei canali più lontano dalla superficie del catalizzatore. Si genera un gradiente di concentrazione tale da garantire la diffusione dell'ossigeno verso i siti catalitici. Tali perdite diventano prevalenti nel funzionamento ad alte densità di corrente, dove le reazioni procedono molto velocemente, richiedono più ossigeno, sviluppando quindi un gradiente di concentrazione più forte per garantire un maggiore flusso diffusivo dell'ossigeno.

Un'ulteriore problema derivante dalla presenza di specie inerti in miscela con l'ossigeno è la progressiva riduzione della concentrazione di quest'ultimo nel flusso lungo la canalina di approvvigionamento. Le ultime zone dell'elettrodo

servite dai canali diffusivi vedranno una portata di aria con una minore frazione di ossigeno perché parzialmente consumato nelle zone precedenti. La minore presenza di reagente causa un rallentamento delle reazioni in quelle zone, dove si genera un minor potenziale. Essendo l'elettrodo una superficie equipotenziale, globalmente questo causa un abbassamento della tensione generata dalla cella. Per arginare tali problematiche si utilizzano portate d'aria con largo eccesso rispetto alla stechiometria.

Durante il regolare funzionamento di una cella a combustibile polimerica si possono individuare diversi flussi di materia attraverso le varie parti che la compongono. In Figura 1.1 è riportato uno schema che riproduce i flussi di specie attraverso l'elettrodo e il gas diffusion layer nel lato catodico di una cella a combustibile polimerica.

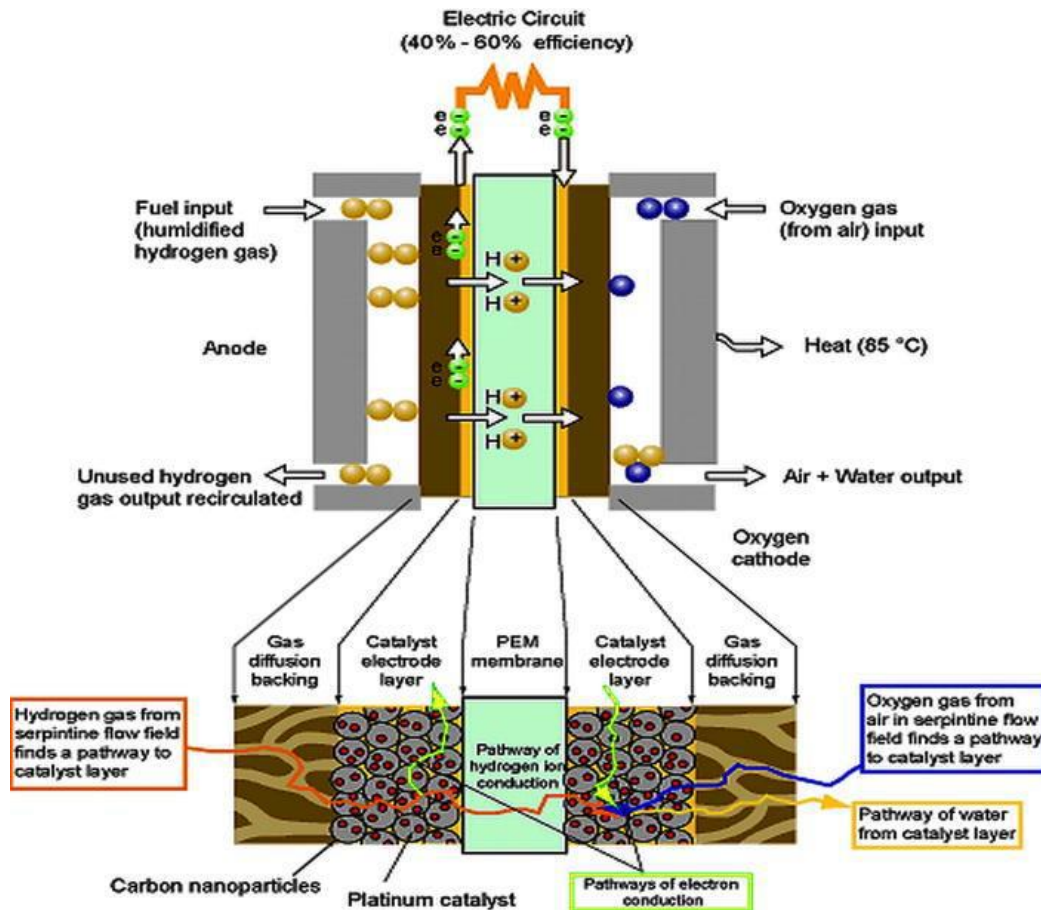


Figura 1.4: flussi di materia in una cella a combustibile polimerica [2].

Dall'immagine è possibile intuire come il problema del trasporto di massa non sia affatto banale. Innanzitutto esso avrà una componente diffusiva, governata da una

differenza di concentrazione di una determinata specie fra zone limitrofe all'interno della cella, e una permeativa governata da differenze di pressione.

1.2.1. Il gas diffusion layer

I *gas diffusion layer* (GDL) sono setti porosi costituiti da uno o più strati di materiale a base di carbonio. Nelle celle a combustibile essi trovano collocazione fra la MEA (*Membrane and Electrode Assembly*, che comprende la membrana elettrolitica e gli elettrodi) e i distributori di reagente, come evidenziato in Fig. 4:

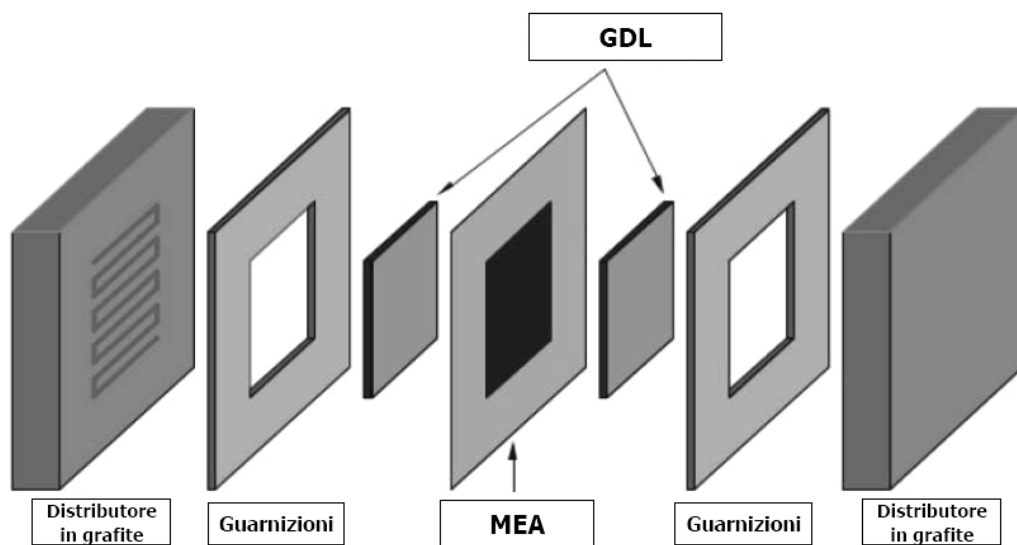


Figura 1.5: collocazione dei GDL all'interno di una cella PEMFC [2].

Sono componenti fondamentali all'interno delle celle a combustibile, in quanto hanno sia il compito di permettere un apporto omogeneo di reagente verso i catalizzatore agli elettrodi della cella sia di gestire il trasporto d'acqua sia in fase vapore che liquida. Inoltre ad essi è richiesto di trasportare il flusso di elettroni generato e di condividere, assieme alle guarnizioni, il carico di compressione a cui la cella è sottoposta per fare tenuta.

Per adempiere al loro compito, allo stato dell'arte i GDL sono costituiti da una complessa struttura porosa di fibre carboniose, particelle di carbonio e, in alcuni casi anche una matrice di polimeri idrofobici.

Dal punto di vista strutturale essi sono realizzati sostanzialmente in due modi, la cui morfologia è riportata in Figura 1.6.

- Carbon fiber paper: è una struttura ottenuta tramite un processo di sinterizzazione ad alta temperatura, ha una grande rigidità e elevata conducibilità elettrica e termica

-
- Woven carbon cloth: è un tessuto in fibra di carbonio con maggiore flessibilità rispetto al carbon paper e di una migliore conducibilità elettrica, a scapito di una porosità minore.

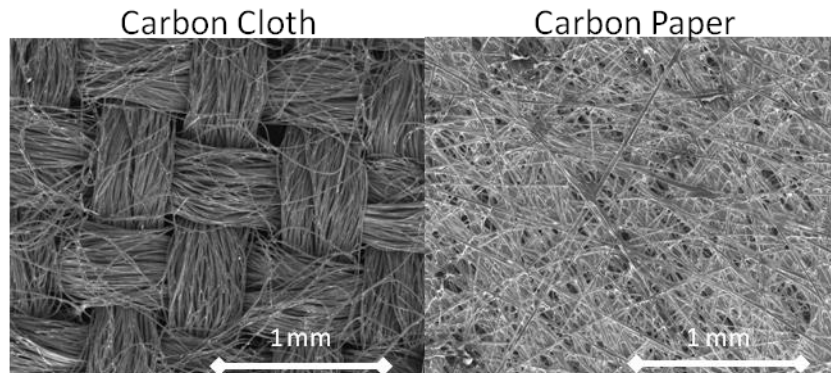


Figura 1.6: confronto fra carbon paper e carbon cloth [2].

Nel campo delle celle a combustibile ad alta temperatura, lo stato dell'arte prevede che i GDL abbiano una configurazione a doppio strato, sul substrato di GDL, indifferentemente costituito da carbon paper o carbon cloth, viene depositato un sottile strato di materiale microporoso, denominato *Microporous Layer (MPL)*. Il MPL è costituito da particelle di carbonio e contribuisce ulteriormente ad uniformare l'apporto di reagente verso l'elettrodo. Inoltre funziona da barriera fortemente idrofobica: consente di ridurre l'accumulo di acqua liquida sull'elettrodo catodico ed evita la deidratazione della membrana elettrolitica.

1.3. Obiettivi del lavoro

Questo lavoro si propone di verificare come le prestazioni delle celle a combustibile, appartenenti alle tipologie sopra descritte, siano influenzate dall'utilizzo di ossigeno puro come reagente piuttosto che aria. Per questo sono affrontate sperimentalmente un'ampia varietà di condizioni operative.

Il fine ultimo è quello di fornire le basi per una maggiore comprensione dei fenomeni fisici e chimici che avvengono al catodo, consentendo lo sviluppo di modelli più accurati.

In particolare sulla PEMFC si osservano, congiuntamente all'utilizzo alternato di ossigeno puro ed aria, gli effetti di diversi livelli di umidificazione dei reagenti allo scopo di determinare le migliori condizioni di funzionamento in questo senso.

Capitolo 2

Descrizione degli impianti, dei metodi di indagine e della campagna sperimentale

In questo capitolo sono descritti gli impianti sperimentali utilizzati durante la campagna sperimentale eseguita all'interno di questo lavoro. Entrambi sono stati messi a punto e installati presso MRT Fuel Cell Lab. del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. La prima parte del capitolo descrive la configurazione degli impianti, componenti e strumentazione. La seconda parte è dedicata alla discussione dei metodi di indagine utilizzati. Il capitolo è completato dalla descrizione della campagna sperimentale, quindi dalla definizione delle condizioni di funzionamento prese a riferimento per le diverse fasi del lavoro e dalla descrizione delle prove eseguite.

2.1. Descrizione degli impianti sperimentali

Di seguito verrà descritta le conFigurazioni degli impianti utilizzati durante le indagini sperimentali.

2.1.1. Schemi d'impianto

Nella Figura 2.1 è rappresentato lo schema dell'impianto utilizzato per l'effettuazione della campagna sperimentale su HT-PEMFC. Al centro della struttura è posta la cella a combustibile. Essa è collegata tramite cavi elettrici al carico elettronico, che impone la corrente e assorbe la potenza prodotta, oltre a fornire la lettura delle grandezze elettriche. La distribuzione dei reagenti (aria, ossigeno, idrogeno) e del gas inerte (azoto) è eseguito per mezzo di un sistema di canali controllati a monte da flussimetri.

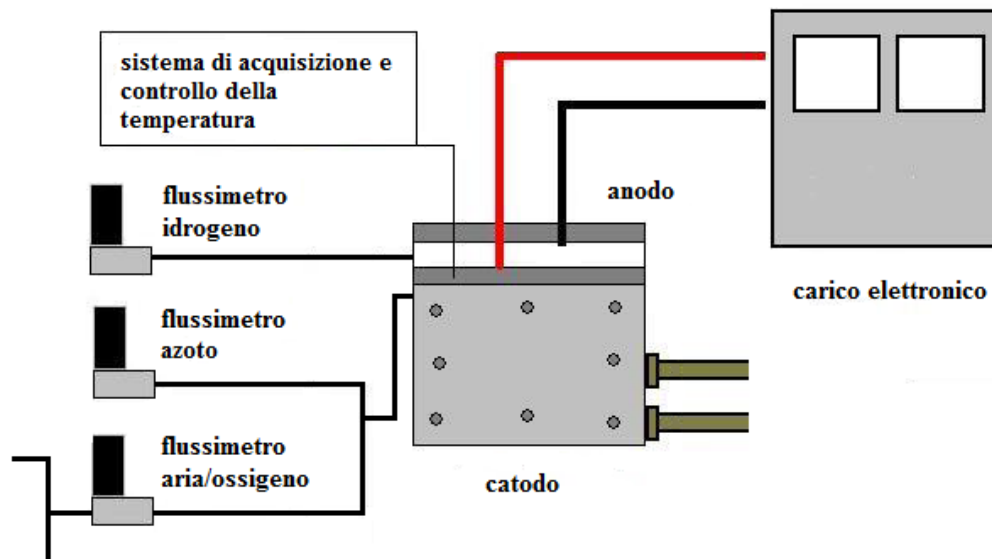


Figura 2.1: schema concettuale dell'impianto sperimentale di HT-PEMFC.

Nell'utilizzo della HT-PEMFC non è previsto alcun sistema di umidificazione dei reagenti. Nell'indagine su PEMFC, come rappresentato in Figura 2.2, sono posti due saturatori prima degli ingressi dei flussi al catodo e all'anodo: uno sulla linea aria/ossigeno a valle del flussimetro e sulla linea dell'idrogeno.

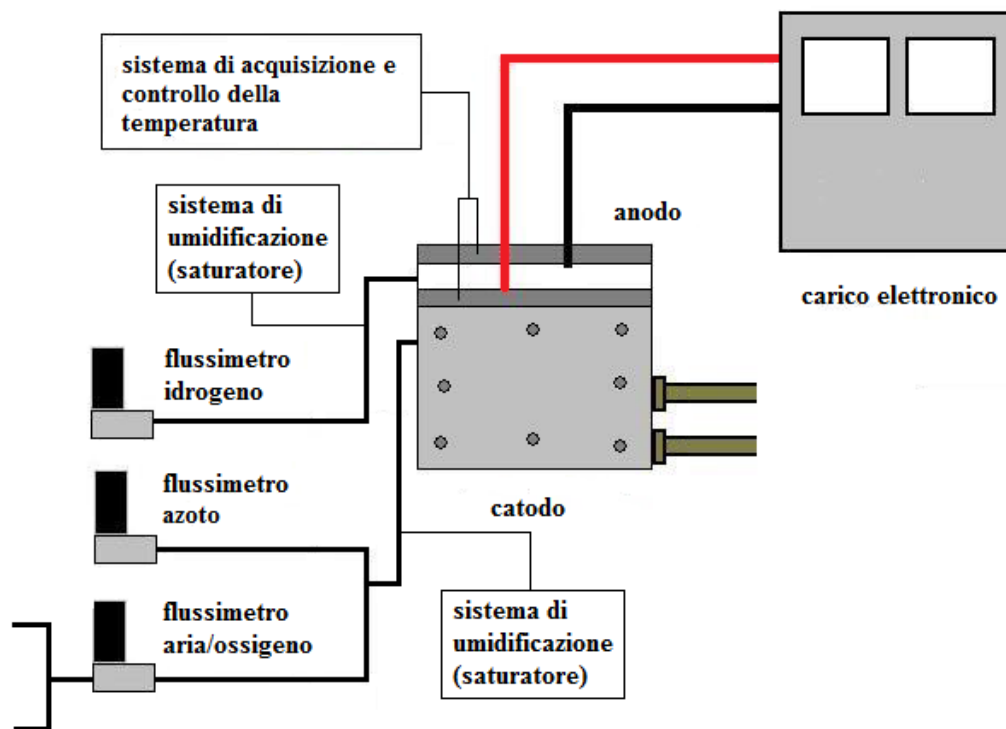


Figura 2.2: schema concettuale dell'impianto sperimentale di PEMFC.

In Figura 2.3 è raffigurato lo schema dell'impianto utilizzato nell'indagine su DMFC: non essendo sfruttato idrogeno, ma una soluzione acquosa di metanolo, non sono presenti il saturatore né il flussimetro a monte dell'anodo, ma una pompa per la movimentazione del liquido.

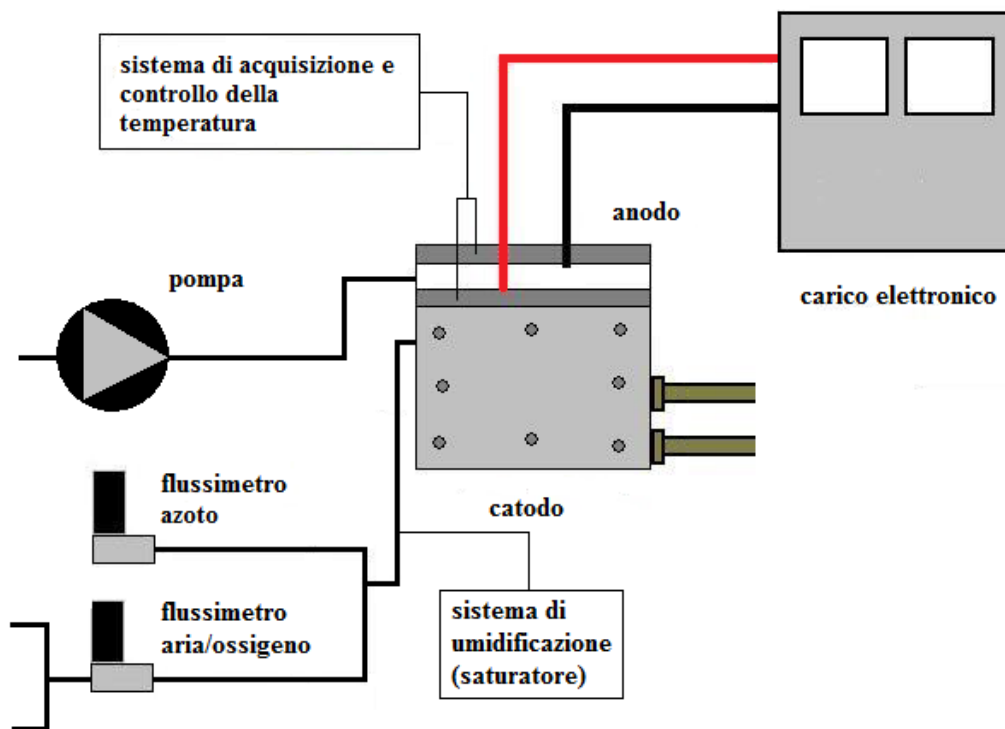


Figura 2.3: schema concettuale dell'impianto sperimentale di DMFC.

La temperatura della cella è controllata da un algoritmo di tipo PID sviluppato in ambiente LabVIEW®. L'intera struttura è stata posizionata sotto cappa di aspirazione in modo da poter smaltire i flussi in uscita.

I componenti dell'impianto sono di seguito descritti in dettaglio, ponendo attenzione alla strumentazione utilizzata ed eventualmente alle incertezze di misura.

2.1.2. Cella a combustibile

In maniera coerente con la norma internazionale [4], gli elementi che costituiscono la struttura della HT-PEMFC e della PEMFC.

1. Membrane - Electrode Assembly (MEA)
2. Guarnizioni
3. Distributori dei reagenti
4. Collettori di corrente
5. Piastre di serraggio e di riscaldamento
6. Elementi per il bloccaggio della struttura

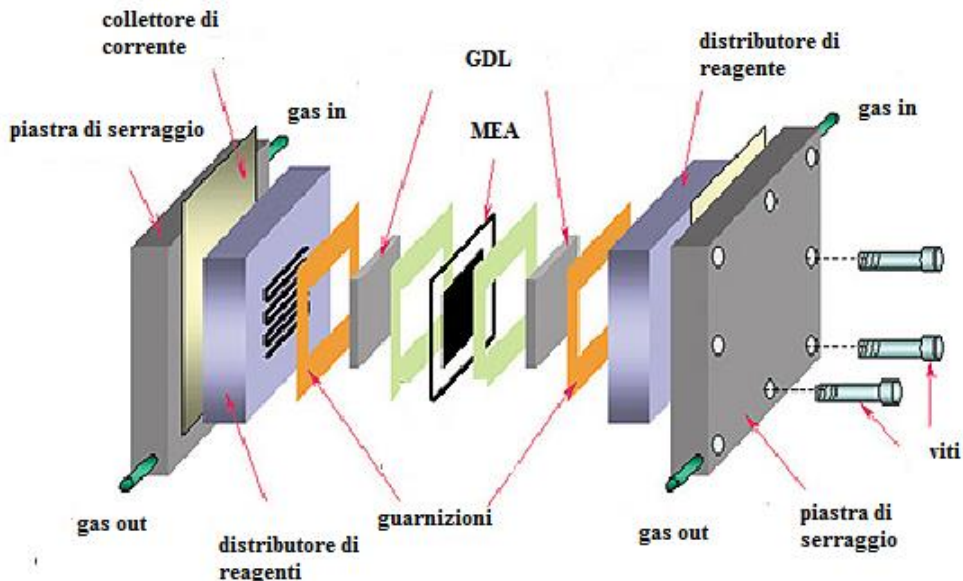


Figura 2.4: schema della struttura per l'analisi sperimentale [2].

MEA

La MEA (*Membrane Electrode Assembly*) è l'elemento chiave della cella a combustibile, comprende la membrana, gli elettrodi e i GDL.

La MEA della HT-PEMFC è un prodotto commerciale (Dapozol G55[®]), realizzata da *Danish Power System (DPS)*. Si tratta di una cella a combustibile ad elettrolita polimerico a base di polibenzimidazolo dopato con acido fosforico. Ha uno spessore di $40\ \mu\text{m}$ e come catalizzatore utilizza platino puro con un carico di $0.9\ \text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ al catodo e $0.31\ \text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$ all'anodo. Il costruttore ha fornito il valore dell'area attiva che risulta essere di $23.04\ \text{cm}^2$.

La MEA della PEMFC è stata costruita da *IRD - Fuel Cell Technology*, impiega *Nafion®115* quale costituente, materiale appartenente alla famiglia dei polimeri sulfonati, composto da politetrafluoroetilene (noto come *PTFE* o *Teflon®*) che gli conferisce un'elevata stabilità chimica. Ha uno spessore di $127\ \mu\text{m}$. Il carico catalitico dell'elettrodo catodico è di $1.2\ \text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$. All'anodo il platino è utilizzato in lega con il rutenio, indicativamente in pari quantità, con un carico catalitico complessivo di $1.8\ \text{mg}_{\text{Pt}}\text{cm}^{-2}$. L'area attiva è pari a $25\ \text{cm}^2$.

Entrambe le MEA hanno forma quadrata di lato $5\ \text{cm}$ in modo da ricoprire perfettamente la superficie descritta dalla serpentina del distributore.

Guarnizioni

I campioni di GDL vengono tagliati a formare un rettangolo di area pari a un certo valore prefissato e chiusi fra guarnizioni in PTFE di spessore noto. Le guarnizioni utilizzate sono realizzate in PTFE, materiale che garantisce resistenza alla

temperatura operativa e risulta compatibile con i materiali della cella. Lo spessore misurato è di $200\ \mu\text{m}$ per l'HT-PEMFC, mentre per la PEMFC si sono utilizzate doppie guarnizioni da $100\ \mu\text{m}$. Il campione così assemblato è stato poi posto all'interno della struttura, in modo da ricoprire una ben precisa porzione del *flow field* descritto dalle serpentine dei distributori, per poi essere infine chiuso fra le piastre di serraggio.

Le guarnizioni hanno la funzione di mantenere una distanza fissa fra la membrana e i distributori in modo da garantire la tenuta proteggendo però la MEA da compressioni eccessive.

Le guarnizioni sono state ritagliate in modo da ricavare in esse una forma quadrata delle stesse dimensioni della MEA, con un gioco di $1\ \text{mm}$ da tutti e quattro i lati.

Distributori dei reagenti

I distributori dei reagenti sono costituiti da due blocchi di grafite, materiale che garantisce impermeabilità al passaggio di gas e un'elevata conduttività elettrica. In essi sono ricavate per micro fresatura le canaline di distribuzione, costituite da canali di sezione quadrata di lato $0,8\ \text{mm}$ e lunghezza complessiva di $700\ \text{mm}$. Essi descrivono due serpentine che ricoprono una superficie quadrata di $25\ \text{cm}^2$, pari a quella della MEA, speculari l'una rispetto all'altra per garantire flussi di reagenti in configurazione equicorrente. Il circuito anodico è dotato di serpentina singola, mentre quello catodico di serpentina tripla. La configurazione con tre serpentine garantisce minori perdite di carico separando la portata, ed è stata posta sul lato catodico dal momento che la portata volumetrica su quel lato è maggiore (sia per l'utilizzo di una stechiometria maggiore, sia per la diluizione dell'ossigeno in aria).

Collettori di corrente

Sono costituiti da una lastra di metallo ad alta conduttività elettrica interposta fra i distributori e le piastre di serraggio, e sono ricoperti da un sottile strato d'oro, in modo da ridurre la resistenza elettrica e di contatto del materiale. In questo modo la caduta di tensione sul componente è trascurabile. Su di essi sono stati ricavati dei fori in modo da facilitare l'attacco dei cavi per il passaggio della corrente. Sul dorso delle lastre, fra di esse e le piastre di serraggio, è posto uno strato di isolante in PTFE per garantire l'isolamento elettrico fra i due componenti, in modo da non avere cortocircuiti fra i due lati della cella.

Piastre di serraggio ed elementi per il bloccaggio della struttura

Le piastre di serraggio costituiscono la parte più esterna della struttura e sono costituite da acciaio inossidabile. Una di esse è forata, mentre nell'altra sono

ricavate le madreviti per ospitare le viti per il bloccaggio. Le piastre contengono gli alloggiamenti per le termocoppie di controllo e i resistori per il riscaldamento. La MEA con le guarnizioni, dopo essere stata posta fra i distributori e centrata tramite apposite guide, è stata infine posta fra le piastre e bloccata fra di esse imponendo un momento torcente di 12 *Nm* per l'HT-PEMFC e 13 *Nm* per la PEMFC.

2.1.3. Strumentazione

Carico elettronico

Il carico elettronico (Chroma 63640-80-80) è utilizzato per imporre la corrente di funzionamento alla cella e misurare la sua tensione, oltre ad assorbirne la potenza prodotta. Esso viene utilizzato anche per effettuare le misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica, essendo in grado di imporre anche un segnale sinusoidale di corrente elettrica. Grazie alla configurazione a quattro punte, la corrente viene imposta attraverso due cavi (*sources*) distinti da quelli attraverso cui si misura la tensione (*senses*), che risulta così indipendente dalla resistenza dei cavi. Questo strumento permette di operare a corrente imposta con due fondo scala differenti nel campo di interesse di questo lavoro: 8 oppure 80 A. Per quanto riguarda la misura di tensione, il fondo scala è di 6 V. Il carico elettronico comunica direttamente con il computer attraverso una porta USB. Per quanto riguarda l'incertezza intrinseca nelle misure si compone della somma di un termine pari allo 0.05% della misura di corrente e uno pari allo 0.05% del fondo scala. Per la tensione, l'incertezza è pari allo 0.025% della misura letta, a cui viene sommato lo 0.01% del fondo scala relativo allo strumento.

Flussimetri

Per controllare le portate dei reagenti sono stati utilizzati tre flussimetri digitali (Brooks 5850S), tarati in una fase preliminare al loro utilizzo: uno per aria, uno per azoto e uno per misurare la portata in uscita dal lato aria. Il flussimetro dell'aria ha un fondo scala di 2 *Nl/min* ed è alimentato alternativamente con aria secca a 5 *bar* proveniente dalla rete del laboratorio e da una bombola a 5 *bar* (contenente ossigeno puro al 99.995 %); quello dell'azoto ha fondo scala 0.2 *Nl/min* ed è alimentato da una bombola (contenente azoto puro al 99.995 %) e attraverso riduttore di pressione mantenuto a 5 *bar*. Il flussimetro dell'idrogeno ha un fondo scala di 0.2 *Nl/min* ed è alimentato da una bombola alla pressione di 5 *bar* (contenente idrogeno con purezza del 99.999%). Mentre aria/ossigeno e idrogeno vengono alimentati in continuo per garantire il normale funzionamento della cella, l'azoto serve durante l'accensione e lo spegnimento della cella, oppure in caso di

emergenza, in modo da utilizzare un inerte invece di aria per impedire repentini sbalzi di tensione che danneggerebbero la cella.

I gas azoto e idrogeno sono portati alla struttura per mezzo di un sistema di condotti in Teflon da 1/8 *in* uniti fra loro con raccordi in acciaio (Swagelok®). L'aria è portata con un analogo sistema di condotti in Teflon fino ad uno snodo prima del flussimetro. Da quel punto per arrivare al flussimetro e alla struttura sono utilizzati condotti in acciaio inox da 1/8 *in*. Tale accorgimento si è reso necessario per l'utilizzo in sicurezza dell'ossigeno puro. Prima di procedere con la campagna sperimentale è stata condotta una prova di tenuta per verificare l'assenza di perdite nelle linee del gas.

Per tutti e tre i flussimetri l'incertezza di misura si compone di un termine fisso pari a 0.2% del fondo scala e uno pari allo 0.7% della lettura.

Pompa

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:

Modello testina: Watson - Marlow 501RL

Massima velocità testina: 220 rpm

Intervallo di portate: 0.33 ÷ 27 g/min

Saturatori

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.

Sistema di acquisizione e controllo della temperatura

Come nell'impianto della prima indagine sperimentale, la temperatura della HT-PEMFC è misurata per mezzo di una termocoppia di tipo K, alloggiata nella

piastra catodica, connessa ad una scheda di acquisizione delle temperature (*National Instruments 9211*) ed è controllata tramite un algoritmo PID, sviluppato in ambiente LabVIEW®. Un'altra termocoppia è posta nella piastra anodica per verificare l'uniformità della temperatura. Il controllore poi agendo sull'alimentazione delle resistenze elettriche presenti situate internamente alle piastre di serraggio fornisce potenza termica al sistema, in modo da mantenere la temperatura misurata al setpoint imposto. L'incertezza della temperatura misurata dai sensori di umidità si compone di un termine fisso (0.2) e uno pari allo 0.25% della misura stessa.

Sistema di acquisizione dati

Il controllo della strumentazione avviene in continuo durante tutta la durata delle prove attraverso il PC, con un sistema National Instruments DAQmx® interfacciato con l'utente in ambiente LabVIEW®. Sull'interfaccia grafica vengono monitorate le grandezze relative ai flussi, temperature, pressioni, umidità relative, tensione e corrente. La frequenza di acquisizione è pari a 1 Hz.

2.1.4. Analisi dei dati

Una procedura di analisi dati è stata implementata al fine di eliminare i transitori e gli *outliers*. Per quanto riguarda i transitori si è implementato un metodo in grado di effettuare una regressione lineare per diversi gruppi di punti consecutivi, la cui pendenza è confrontata secondo un criterio percentuale definito empiricamente per ogni variabile. Una volta eliminato il transitorio si è definito un algoritmo robusto (cfr. Appendice A.1) con il quale sono stati eliminati gli *outliers* e i punti affetti da rumore. Per quanto riguarda le misure di impedenza si è proceduto all'eliminazione degli *outliers* attraverso l'utilizzo della trasformata di *Kramers-Kronig* (cfr. Appendice A.2). Dopo aver eliminato tutti i dati che inficiavano le variabili, si è calcolata una media sul campione.

2.2. Metodi di indagine

2.2.1. Curva di polarizzazione

La curva di polarizzazione rappresenta l'andamento della tensione agli elettrodi della cella a combustibile in funzione della densità di corrente imposta dal carico (misurata in A/cm²), è la tecnica usata per caratterizzare la prestazione di una cella. Osservando il suo andamento si può risalire al contributo dei singoli fenomeni alla perdita di prestazione globale.

Nella prima parte della curva, alle basse densità di corrente, il potenziale scende a causa delle cinetiche di trasporto di carica, questa perdita è chiamata di attivazione. Nelle DMFC la reazione determinante è quella di ossidazione del metanolo all'anodo, mentre nelle PEMFC e HT-PEMFC la reazione che determina maggiori perdite di attivazione è la riduzione dell'ossigeno prevale sulla riduzione dell'idrogeno.

Alle densità di corrente intermedie la curva è determinata dalle resistenze interne sia elettriche, dovute al contatto imperfetto tra i componenti e alla conduttività degli stessi, sia protoniche, concentrate maggiormente nella membrana polimerica [5].

Il tratto finale della curva, alle alte densità di corrente, permette di visualizzare il contributo delle perdite per trasporto di massa poiché alle alte velocità di reazione diventa limitante la diffusione dei reagenti dal canale al sito catalitico. È una zona critica per le DMFC anche a causa della natura bifase del flusso anodico [6].

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

2.2.2. Spettroscopia di impedenza elettrochimica

La spettroscopia di impedenza elettrochimica, più comunemente denominata con l'acronimo EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*), è una tecnica sperimentale *in situ* che consiste nella misura della risposta lineare in frequenza del sistema elettrochimico in un vasto range di frequenze. La procedura consiste nell'imporre un piccolo segnale sinusoidale di corrente per un campo di frequenze molto ampio e successivamente misurare la risposta del sistema in termini di tensione elettrica oscillante sinusoidale alla medesima frequenza. Sarà quindi possibile ottenere una misura di impedenza come rapporto tra la corrente e la tensione alternate. Data una corrente del tipo:

$$I_{AC} = I \sin(\omega t)$$

Dove ω è la frequenza, I l'ampiezza del segnale e t il tempo. Sotto l'ipotesi di linearità e regime periodico stabilizzato, la tensione elettrica misurata è:

$$V_{AC} = V[\sin(\omega t - \theta)]$$

Dove θ è la fase e V è l'ampiezza del segnale della tensione. E' quindi esprimibile la misura di impedenza come:

$$Z(j\omega) = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)}$$

A seconda della frequenza del segnale in corrente alternata, si eccitano diversi fenomeni fisici nella cella a combustibile, ciascuno dei quali ha un proprio tempo caratteristico. Le reazioni elettrochimiche veloci rispondono ad alta frequenza, mentre i fenomeni più lenti, come il trasporto di massa, sono visibili alle basse frequenze. Tra le rappresentazioni più comuni della spettroscopia di impedenza elettrochimica vi sono i diagrammi di Bode, dove l'ampiezza dell'impedenza e la fase sono espressi in funzione del logaritmo della frequenza, e il diagramma di Nyquist, dove la parte immaginaria dell'impedenza è diagrammata rispetto alla sua parte reale.

A titolo esemplificativo, in Figura 2.5 sono riportati i diagrammi di Nyquist e Bode tipici di una EIS per una HT-PEMFC.

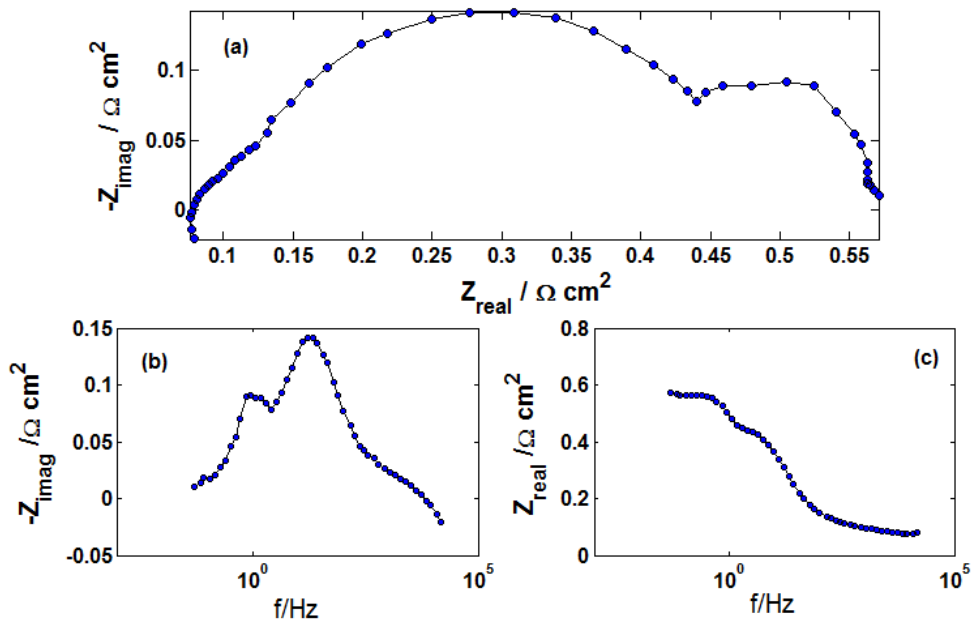


Figura 2.5: esempio del diagramma di Nyquist (a), parte reale del diagramma di Bode (b) e parte immaginaria del diagramma di Bode (c) per HT-PEMFC [14].

Procedendo da sinistra a destra lungo lo spettro sul diagramma di Nyquist la frequenza diminuisce e si possono distinguere diversi elementi caratteristici, che corrispondono a differenti fenomeni.

A seguire vengono discussi isolatamente i principali fenomeni osservabili negli spettri di impedenza di HT-PEMFC con le interpretazioni attribuite in letteratura.

Resistenza limite ad alta frequenza e tratto lineare

L'intersezione dello spettro d'impedenza con l'asse reale alle alte frequenze rappresenta la resistenza interna (resistenza ohmica), della HT-PEMFC. In questo termine rientrano sia le resistenze di contatto tra i vari elementi della cella sia la resistenza protonica della membrana [7]. Procedendo verso destra il successivo elemento riconoscibile è un tratto lineare. Esso rappresenta essenzialmente la conduzione dei protoni all'interno degli elettrodi. I protoni, infatti, vengono trasportati negli elettrodi fino ai siti catalitici dove avviene la reazione di riduzione dell'ossigeno. Proprio a causa della presenza di questa ricombinazione di cariche questo fenomeno non è rappresentabile da un elemento puramente resistivo, bensì da un'impedenza complessa, riconoscibile nel tratto a 45° [8].

Elementi capacitivi ad alta frequenza

Nell'intervallo di frequenze appena successivo all'intercetta della resistenza della membrana è riconoscibile un piccolo arco, che rappresenta la resistenza relativa alla cinetica anodica. Il semicerchio successivo, molto grande e riconoscibile chiaramente alle alte frequenze, rappresenta, invece, la reazione di riduzione dell'ossigeno [9]. Essa risulta molto più evidente, in quanto, rappresenta la reazione maggiormente limitante nel funzionamento della HT-PEMFC e PEMFC. Dato che la reazione di ossidazione dell'idrogeno è notoriamente caratterizzata da una densità di corrente di scambio molto più elevata di quella di riduzione dell'ossigeno, spesso si considera un unico arco comprendente la cinetica di entrambi gli elettrodi.

Elementi capacitivi a bassa frequenza

Il semicerchio a bassa frequenza è generalmente associato ai fenomeni di trasporto di massa [9]. Questi avvengono molto più lentamente della reazione elettrochimica e quindi l'arco risulta visibile solo alle basse frequenze. Anche per quanto riguarda il trasporto di massa, è noto che il fenomeno globalmente limitante coinvolga la diffusione dell'ossigeno verso lo strato catalitico del catodo. Questo fenomeno risulta in generale difficoltoso a causa della bassa concentrazione dell'ossigeno in aria, della presenza dell'acido fosforico e della generazione di acqua sull'elettrodo.

Alcuni autori [3] hanno dimostrato che il semicerchio sia sempre causato da fenomeni di trasporto di massa, ma dovuto non tanto alla resistenza alla diffusione dell'ossigeno attraverso l'azoto e l'acqua, bensì al consumo dell'ossigeno stesso lungo il canale. A basse frequenze, la concentrazione di ossigeno locale subisce oscillazioni dovute alla reazione catodica che avviene nei tratti a monte. Queste oscillazioni (osservabili fra l'altro dalle misure di umidità relativa nel reflujo catodico durante la prova di EIS) si ripercuotono sul trasporto di massa locale, a

causa della minore o maggiore concentrazione dell'ossigeno. Ciò produce sullo spettro in quel punto un forte aumento del semicerchio a bassa frequenza, sempre maggiore man mano che si procede verso l'uscita del canale, e di conseguenza lo spettro globale (che non è altro che il medio lungo il canale) ne risentirà. Gli stessi autori sono riusciti a misurare queste variazioni sullo spettro locale utilizzando una cella segmentata.

Gli spettri di impedenza ottenibili da una EIS per una DMFC differiscono da quelli descritti per PEMFC e HT-PEMFC.

Per meglio illustrare le diverse zone della EIS caratteristiche delle DMFC, si faccia riferimento alla Figura 2.6.

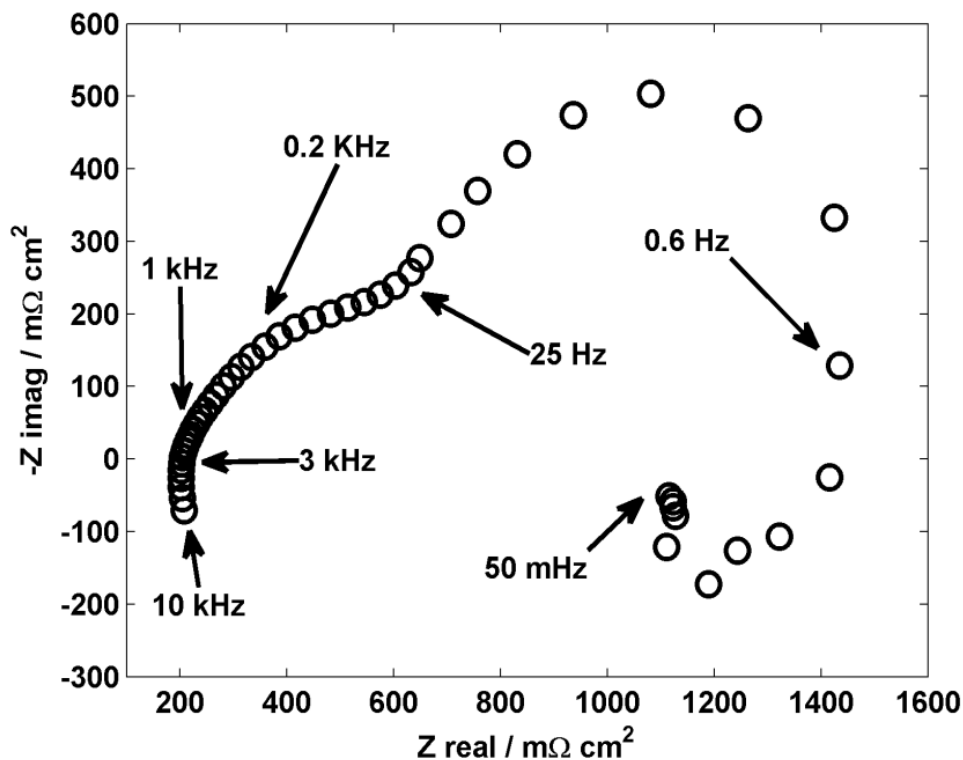


Figura 2.6: esempio del diagramma di Nyquist per DMFC [12].

Nell'intervallo ad altissime frequenze, compreso tra 10 kHz e circa 1 kHz, si ha l'intersezione della parte iniziale dello spettro con l'asse reale; questo valore rappresenta la resistenza ohmica della membrana. Il secondo range di interesse, tra 3 kHz e 0.2 kHz circa, riguarda il cosiddetto tratto lineare; è denominato *linear branch* e mostra invece il livello di resistenza protonica degli elettrodi.

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

Da ultimo le basse frequenze, da 0.6 Hz a 0.05 Hz, mostrano gli effetti del trasporto di massa nel *GDL* [10] 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 [11]. 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 [12].

2.3. Descrizione della campagna sperimentale

Di seguito è proposta una descrizione delle prove condotte e dei parametri sperimentali adottati. Le indagini sperimentali prevedono la variazione selettiva dei parametri sperimentali rispetto ai riferimenti entro determinati range, al fine di osservare gli effetti di tali variazioni sulle prestazioni del sistema.

2.3.1. Parametri sperimentali e prove condotte su HT-PEMFC

HT-PEMFC è stata portata alle condizioni di riferimento, i cui parametri operativi, suggeriti dal costruttore, sono riportati di seguito in Tabella 1:

Tabella 1: condizioni operative di riferimento per HT-PEMFC.

Parametro operativo	Valore	Unità di misura
Temperatura	160	°C
Stechiometria anodica	1.2	-
Portata di idrogeno	38.54	<i>Nml/min</i>
Stechiometria catodica aria	2	-
Portata di aria	153.6	<i>Nml/min</i>
Stechiometria catodica ossigeno	9.52	-
Portata di ossigeno	153.6	<i>Nml/min</i>
Densità di corrente imposta	0.2	<i>Acm⁻²</i>

Al fine di mantenere pari portata catodica nel funzionamento in aria come in quello in ossigeno, la stechiometria in quest'ultima condizione è notevolmente più alta. In funzione della frazione molare che l'ossigeno copre nell'aria (21 %),

in un flusso di ossigeno puro il numero di moli di tale reagente è 4.76 volte superiore rispetto al numero di moli in un equivalente flusso di aria.

Le stechiometrie anodiche e catodiche (λ_A e λ_C) sono definite rispettivamente come:

$$\lambda_{A/C} = \frac{nF \cdot \dot{N}_{A/C}}{I}$$

Esse esprimono il rapporto fra la specie chimica alimentata, convertita in corrente con il termine nF moltiplicato per la portata molare di reagente alimentato, dove n è il numero di moli di elettroni necessari alla reazione elettrochimica per mole di reagente convertito e F è la costante di Faraday, e I la corrente di cella, che rappresenta il flusso di protoni che attraversano la membrana.

Le densità di corrente scelte come punti per la curva di polarizzazione sono: 0.05 Acm^{-2} , 0.1 Acm^{-2} , 0.2 Acm^{-2} , 0.4 Acm^{-2} , 0.6 Acm^{-2} , 0.8 Acm^{-2} e 1 Acm^{-2} . Ogni punto è stato mantenuto per 10 minuti.

Le prove EIS sono state effettuate alle densità di corrente: 0.1 Acm^{-2} , 0.2 Acm^{-2} e 1 Acm^{-2} . L'ampiezza di oscillazione della corrente imposta intorno al valor medio è pari al 8%. Sono indagate 60 frequenze, con 5 cicli ciascuna, in un range compreso tra 0.05 Hz e 10000 Hz .

Prove a temperatura operativa variabile

Sono state condotte per temperature operative pari a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ e $180 \text{ }^\circ\text{C}$, in aria e in ossigeno, a parità degli altri parametri operativi, al fine di osservare oltre ai già ben noti effetti della temperatura di funzionamento sulle prestazioni di una cella a combustibile, come questi effetti differiscano nell'alimentazione in ossigeno rispetto a quella in aria.

Prove a stechiometria catodica variabile

Ci si è proposti di osservare analogie e differenze nel comportamento del sistema tra il funzionamento in aria e in ossigeno puro, se alimentato con stechiometrie analoghe nei due casi. Sono state condotte prove in ossigeno a stechiometria catodica inferiore al riferimento, $\lambda_{C,O_2} = 4.76$, e in aria superiore ad esso e pari a $\lambda_{C,ARIA} = 3$, a parità degli altri parametri operativi.

Non si è potuto utilizzare una stechiometria ancora più bassa per l'ossigeno puro in quanto la portata risultante sarebbe stata troppo piccola, confrontabile per ordine di grandezza all'errore di misura del flussimetro.

Prove in ossigeno diluito con acqua e azoto

Sono state condotte delle prove con flusso di ossigeno umidificato mediante saturatore, in modo da ottenere una frazione molare di acqua pari a circa il 20%.

Il flusso di ossigeno è stato saturato alla temperatura di 62 °C, a cui corrisponde una pressione di saturazione dell'acqua pari a 217.57 mbar. Stimando una pressione all'ingresso della cella di 1100 mbar, che tiene conto delle perdite di carico nella serpentina, sommandole alla pressione atmosferica all'uscita, si è ottenuto un flusso in ingresso al catodo di ossigeno con acqua al 19.79%. Successivamente la cella è stata alimentata con un flusso di ossigeno diluito con azoto al 19.79% al fine di operare un confronto diretto tra le prestazioni registrate nel caso sopradescritto di reagente umidificato e quelle con il reagente in miscela con un inerte a pari concentrazione. Gli altri parametri operativi non sono stati variati.

Il flusso di ossigeno e azoto è stato ottenuto mediante l'utilizzo dei due flussimetri in parallelo, facendo confluire i due flussi in un unico condotto prima dell'ingresso alla cella.

Prove in ossigeno diluito con azoto a percentuale variabile

Utilizzando i flussimetri in parallelo, sono state condotte prove alimentando la cella con flussi di ossigeno puro diluito con azoto, a parità di tutti gli altri parametri operativi.

Sono state scelte frazioni molari di azoto pari al 19.79% (utilizzata anche per i confronti precedenti) e al 50%. In questo modo si è cercato di definire dei livelli intermedi di diluizione dell'ossigeno tra il reagente puro e l'aria, dove l'azoto molare è presente con una frazione molare circa del 79%.

2.3.2. Parametri sperimentali e prove condotte su DMFC

Le condizioni di riferimento per la DMFC sono riportate di seguito in Tabella 2:

Tabella 2: condizioni operative di riferimento per DMFC.

Parametro operativo	Valore	Unità di misura
Temperatura	75	°C
Stechiometria anodica	6.17	-
Concentrazione soluzione di metanolo	1	mol/l
Portata all'anodo	4.00	ml/min
Stechiometria catodica aria	3.24	-
Portata di aria	336	Nml/min
Stechiometria catodica ossigeno	3.24	-
Portata di ossigeno	70.59	Nml/min
Temperatura di saturazione flusso catodico	30	°C
Densità di corrente imposta	0.25	Acm ⁻²

Le portate al catodo e all'anodo sono mantenute fisse durante le singole prove, dunque le stechiometrie non sono costanti alle diverse densità di corrente imposte per una curva di polarizzazione.

Durante le prove nel passaggio da una densità di corrente alla successiva, la cella viene sottoposta ad un ciclo di refresh della durata di 1 minuto, composta da 30 secondi di OCV, che si raggiunge col distacco del carico, e 30 secondi di no air, condizione che prevede l'azzeramento del flusso al catodo, mantenendo quello anodico, oltre al carico ancora distaccato. Tale procedimento si rende necessario nelle DMFC per limitare la degradazione temporanea che affronta il sistema [12].

Le densità di corrente scelte come punti per le curve di polarizzazione sono: 0.01 Acm^{-2} , 0.05 Acm^{-2} , 0.1 Acm^{-2} , 0.15 Acm^{-2} , 0.2 Acm^{-2} , 0.25 Acm^{-2} , 0.3 Acm^{-2} , 0.35 Acm^{-2} e 0.4 Acm^{-2} . Ogni punto è stato mantenuto per 10 minuti.

Le prove EIS sono state effettuate alle densità di corrente: 0.1 Acm^{-2} , 0.25 Acm^{-2} e 0.4 Acm^{-2} . L'ampiezza di oscillazione della corrente imposta intorno al valor medio è pari al 8%. Sono indagate 60 frequenze, con 5 cicli ciascuna, in un range compreso tra 0.05 Hz e 10000 Hz .

Prove con portata catodica variabile

Sono state condotte prove assegnando portate catodiche maggiori rispetto al riferimento. Sono stati imposti 336 Nml/min in ossigeno puro, al fine di poter operare un confronto a pari portata con il riferimento in aria. Quindi sono state investigate sia in aria che in ossigeno condizioni di funzionamento a portata doppia: 672 Nml/min .

Prove a maggiore temperatura di saturazione per l'ossigeno

È stata indagata una condizione di maggiore umidificazione del flusso catodico, nell'alimentazione in ossigeno puro, ottenuta imponendo una temperatura di saturazione nel saturatore pari a $T_{\text{sat}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Tale prova viene effettuata con lo scopo di operare un confronto tra gli effetti analoghi a livello di prestazioni tra l'utilizzo di una portata inferiore e quelli di una maggiore umidificazione.

Prova di polarizzazione anodica

La DMFC sfruttata in questo lavoro, è la stessa cella a combustibile che è successivamente stata utilizzata con idrogeno, quindi in assetto PEMFC. È stata condotta una polarizzazione anodica nelle condizioni di riferimento, con portata di idrogeno al catodo pari a 60 Nml/min , umidificato mediante saturatore alla temperatura di saturazione di $30 \text{ }^\circ\text{C}$, al fine di valutare il potenziale anodico. Sommando le perdite ohmiche e il potenziale anodico alla tensione descritta nella curva di polarizzazione, a meno delle perdite ohmiche, è possibile determinare il potenziale catodico sviluppato dalla cella.

2.3.3. Parametri sperimentali e prove condotte su PEMFC

Le condizioni di riferimento per la PEMFC sono riportate di seguito in Tabella 3:

Tabella 3: condizioni operative di riferimento per PEMFC.

Parametro operativo	Valore	Unità di misura
Temperatura	75	°C
Stechiometria anodica	1.5	-
Portata di idrogeno	65.34	Nml/min
Temperatura di saturazione flusso anodico	75	°C
Stechiometria catodica aria	2	-
Portata di aria	10.371	Nml/min
Stechiometria catodica ossigeno	9.52	-
Portata di ossigeno	10.371	Nml/min
Temperatura di saturazione flusso catodico	75	°C
Densità di corrente imposta	0.25	Acm ⁻²

Le densità di corrente scelte come punti per le curve di polarizzazione sono: 0.05 Acm⁻², 0.1 Acm⁻², 0.2 Acm⁻², 0.25 Acm⁻², 0.4 Acm⁻² e 0.6 Acm⁻². Ogni punto è stato mantenuto per 20 minuti.

Le prove EIS sono state effettuate alle densità di corrente: 0.1 Acm⁻², 0.25 Acm⁻² e 0.6 Acm⁻². L'ampiezza di oscillazione della corrente imposta intorno al valor medio è pari al 8%. Sono indagate 60 frequenze, con 5 cicli ciascuna, in un range compreso tra 0.05 Hz e 10000 Hz.

Prove a temperatura di saturazione variabile all'anodo

Sono state indagate condizioni di funzionamento del sistema, sia in aria che in ossigeno, per temperature di saturazione del flusso anodico in un intorno del riferimento, pari a $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ °C}$ e $T_{\text{sat,A}} = 80 \text{ °C}$, a parità degli altri parametri sperimentali. Si osservano gli effetti di diversi livelli di umidificazione all'anodo. A tale scopo sono state inoltre effettuate prove con temperatura di saturazione all'anodo variabile nel medesimo range, imponendo tuttavia una temperatura di saturazione per il flusso catodico più bassa del riferimento, $T_{\text{sat,C}} = 70 \text{ °C}$.

Prove a temperatura di saturazione variabile al catodo

Per studiare gli effetti di diversi livelli di umidificazione del reagente al catodo, sono state condotte prove alle temperature di saturazione per il flusso catodico

$T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{sat,C}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, poi confrontate con il riferimento, mantenendo invariati gli altri parametri sperimentali.

Prove a stechiometria ridotta per l'ossigeno

È stato investigato l'utilizzo di stechiometria ridotta rispetto al riferimento per l'ossigeno puro pari a $\lambda_{\text{C,O}_2} = 3$. Data la minore portata corrispondente, il sistema necessitava per restituire prestazioni stabili di un minore livello di umidificazione del flusso, la temperatura di saturazione al catodo è stata abbassata a $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$.



Capitolo 3

Risultati dell'indagine sperimentale su HT-PEMFC

In questo capitolo si riportano e discutono i risultati dell'indagine sperimentale su HT-PEMFC.

3.1. Prove in condizioni di riferimento

In Figura 3.1 sono rappresentate le curve di polarizzazione caratterizzanti HT-PEMFC nelle condizioni di riferimento descritte nel paragrafo 2.3.1 nel funzionamento in aria e in ossigeno puro.

Le prestazioni in ossigeno puro sono maggiori di quelle ottenute in aria. Si registra una tensione per bassissime densità di corrente di 681 mV per l'aria e 748 mV per l'ossigeno. Ad alte densità di corrente si raggiungono i valori di 334 mV per l'aria e 532 mV per l'ossigeno.

Si può notare come le due curve mostrino pendenze diverse nei tratti a media e alta corrente. La tensione nel funzionamento in aria, rispetto quello in ossigeno puro, cala più velocemente all'aumentare della densità di corrente.

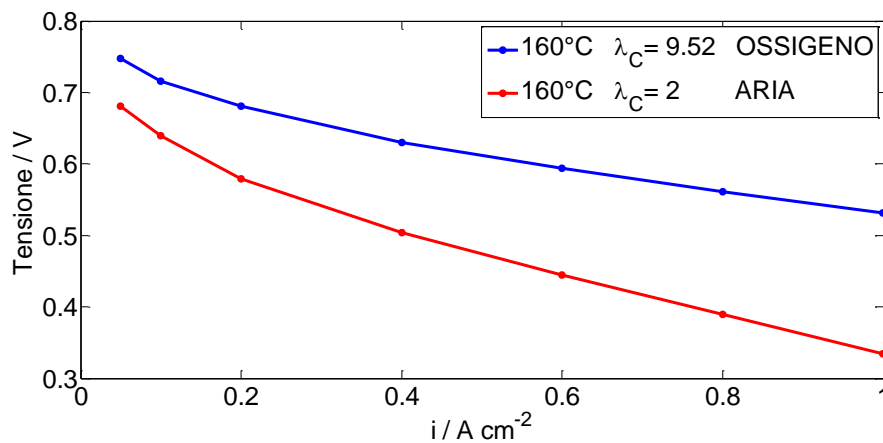


Figura 3.1: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno puro nelle condizioni di riferimento: temperatura operativa della cella 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno.

Le migliori prestazioni in ossigeno puro sono attribuibili alla più alta concentrazione del reagente, che favorisce la sua diffusione. Nelle zone ad alta densità di corrente le perdite prevalenti sono quelle di concentrazione: in ossigeno puro queste sono molto limitate. Si ha un aumento in ossigeno, rispetto all'aria, del potenziale che il sistema può generare in circuito aperto, in conseguenza all'aumento della pressione parziale dell'ossigeno nel flusso secondo l'equazione di Nerst:

$$E^{OCV} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right)$$

La differenza di pendenza è inoltre imputabile alla diversa stechiometria. Nel funzionamento in ossigeno puro si ha un maggiore eccesso di reagente introdotto.

In Figura 3.2 sono riportati gli spettri di impedenza a 0.05 Acm^{-2} , rappresentati nel diagramma di Nyquist. La resistenza ohmica, evidenziata nell'intersezione del diagramma di Nyquist con l'asse reale, è la stessa sia in aria che in ossigeno. Tale parametro è influenzato solo dalla presenza di acqua e dalla temperatura. I valori assunti dalla resistenza ohmica vanno da $0.11 - 0.12 \text{ } \Omega\text{cm}^{-2}$, in accordo con i valori descritti in letteratura [13]. A basse densità di corrente l'attività dei catalizzatori, connessa al trasporto delle cariche, governa il funzionamento del sistema: non si osserva il secondo cerchio imputabile ai fenomeni di trasporto di massa. Lo spettro dell'ossigeno è più basso di quello dell'aria, descrivendo un'impedenza inferiore.

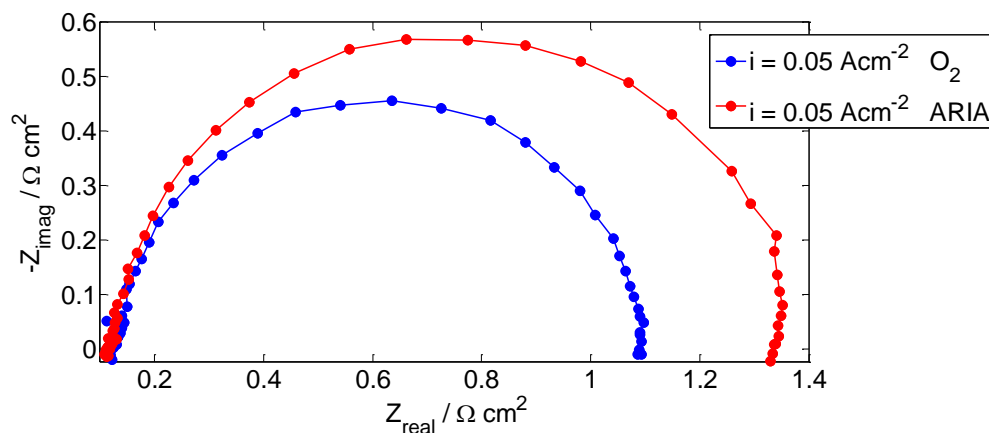


Figura 3.2: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.05 \text{ Acm}^{-2}$ nelle condizioni di riferimento.

La differenza tra i due spettri in Figura 3.2 è imputabile a fenomeni di trasporto di massa del reagente nell'agglomerato e nel *catalyst layer*, che vengono evidenziati come impedenze in concomitanza con la cinetica chimica [3].

In Figura 3.3 sono riportati i risultati delle EIS a media densità di corrente (0.2 Acm^{-2}): si osserva la presenza del secondo cerchio nello spettro dell'aria. Tale tratto di diagramma non è presente per l'ossigeno. Nella parte immaginaria del diagramma di Bode, Figura 3.4(a), si distinguono i due picchi corrispondenti per l'aria, e un unico picco a frequenze più alte per l'ossigeno.

La resistenza ohmica, uguale per aria e ossigeno, risulta pari a $0.8 \text{ } \Omega\text{cm}^{-2}$, minore rispetto a quella misurata per densità di correnti inferiori, in accordo con osservazioni presenti in letteratura [14].

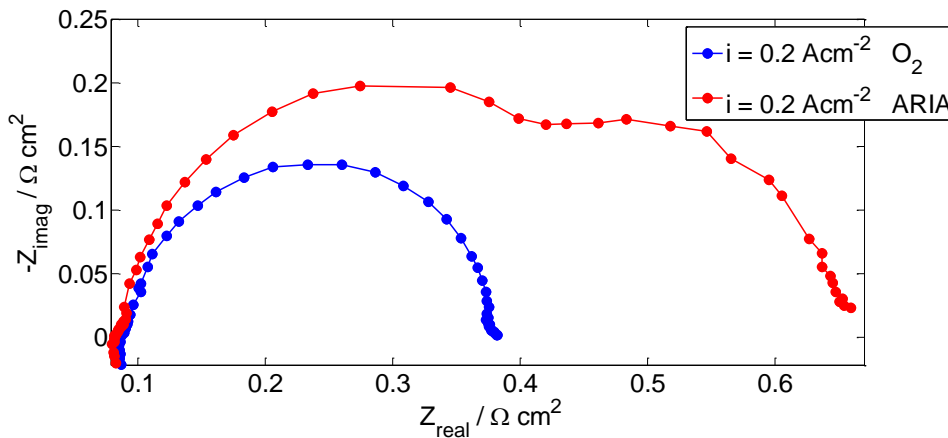


Figura 3.3: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.2 \text{ A cm}^{-2}$ nelle condizioni di riferimento.

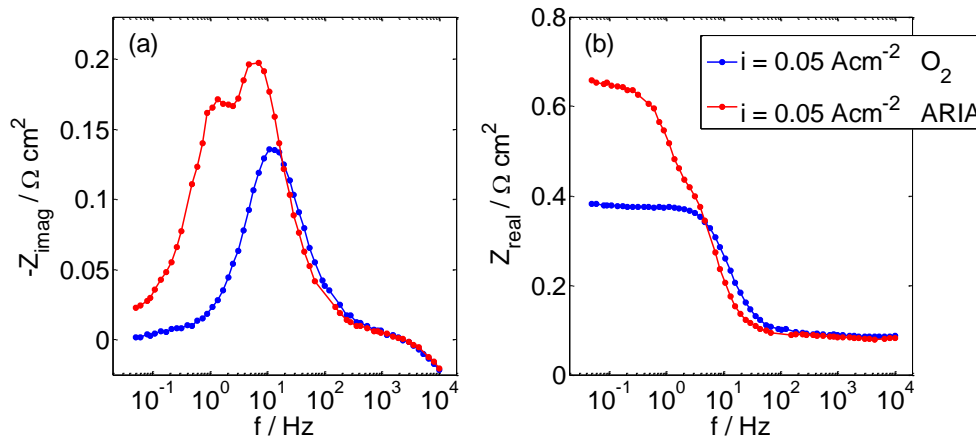


Figura 3.4: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.2 \text{ A cm}^{-2}$ nelle condizioni di riferimento.

Per correnti più alte le reazioni procedono più velocemente, in aria si instaurano gradienti di concentrazione più forti abbassando ulteriormente la concentrazione del reagente nei tratti finali della canalina e ai siti catalitici. I fenomeni di trasporto di massa acquistano rilevanza a medie correnti, e si manifestano come impedenze alle basse frequenze in aria nel picco immaginario più basso nel diagramma di Bode e nel secondo cerchio nel diagramma di Nyquist [3]. Nell'alimentazione in ossigeno puro non si ha la progressiva riduzione della concentrazione del reagente lungo la canalina che alimenta il catodo, né l'instaurarsi di forti gradienti di concentrazione tra il flusso nella canalina e i siti catalitici. Come si nota in Figura 3.4(a) l'impedenza immaginaria tende a zero per frequenze inferiori a 1 Hz. Il picco di impedenza immaginaria ad alte frequenze si trova a frequenze minori per l'aria rispetto all'ossigeno puro, in quanto risente maggiormente dei fenomeni diffusivi nell'agglomerato e nella *catalyst layer* precedentemente citati, che si

sovrappongono come impedenza sviluppata, alla cinetica chimica, rispetto alla quale hanno però frequenze caratteristiche più basse.

Per densità di corrente pari a 1 Acm^{-2} , come si può notare in Figura 3.5, lo spettro di impedenza in aria è molto più ampio di quello in ossigeno. Non si distinguono i due cerchi nel diagramma di Nyquist. Nella parte immaginaria del diagramma di Bode, rappresentato in Figura 3.6(a), si può osservare un unico picco di impedenza anche per l'aria. Il picco dello spettro immaginario dell'ossigeno puro è più basso e si trova a frequenze più alte.

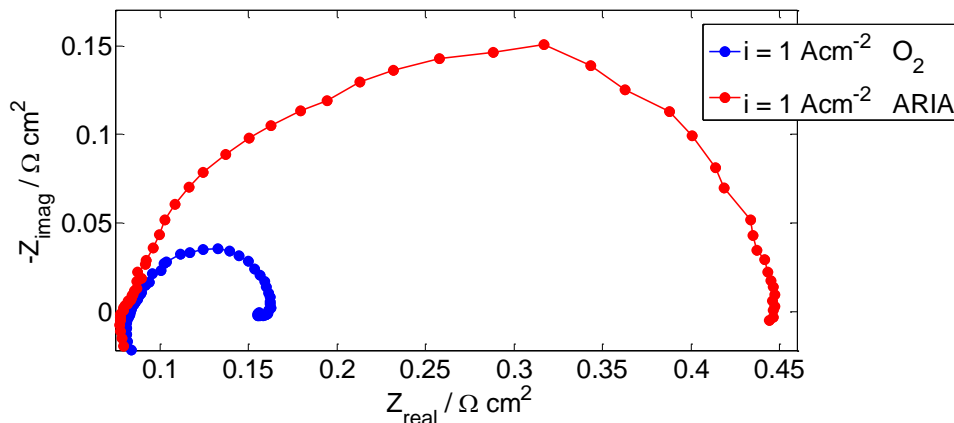


Figura 3.5: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$ nelle condizioni di riferimento.

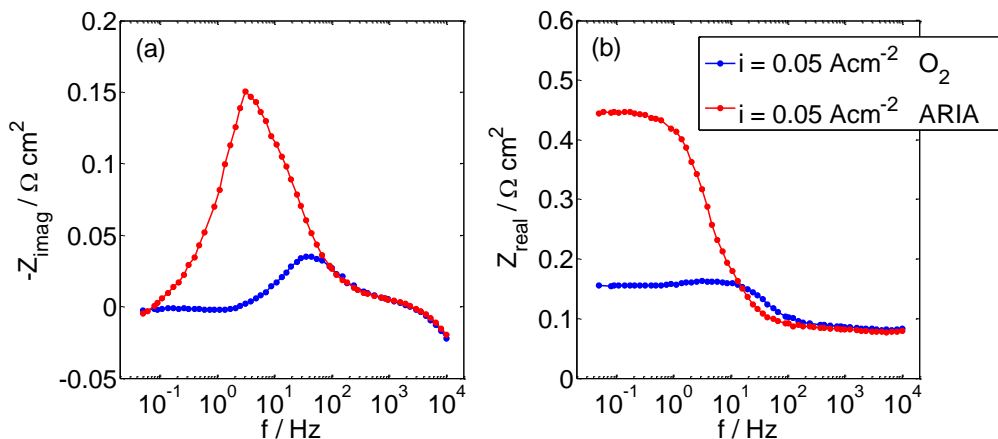


Figura 3.6: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno puro nelle condizioni di riferimento per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$.

Le perdite di concentrazione prevalgono, le resistenze al trasporto di massa pesano più delle altre, portando il cerchio a basse frequenze nel diagramma di Nyquist ad ampliarsi fino a confondersi con il primo. Per questo appare un unico picco immaginario anche per l'aria nel diagramma di Bode. Come conseguenza

del prevalere dell'impedenza per trasporto di massa il picco dell'aria si trova a frequenze più basse.

3.2. Prove a temperatura operativa variabile

In Figura 3.7 sono riportate le curve di polarizzazione a confronto per le diverse temperature operative indagate, sia in aria che in ossigeno. Un incremento di temperatura comporta un aumento delle prestazioni della cella, come ben noto in letteratura [13] [15].

Nel funzionamento in aria passando da 140 °C a 180 °C la tensione a 0.05 Acm^{-2} aumenta da 667 mV a 693 V, mentre in ossigeno si va da 738 mV a 756 mV. A 1 Acm^{-2} in aria la tensione a 140 °C risulta troppo bassa, per questo la prova si ferma a 0.93 Acm^{-2} , registrando 308 mV. A 180 °C a 1 Acm^{-2} si registrano 375 mV: un miglioramento di 41 mV rispetto al riferimento.

In ossigeno i miglioramenti sono meno sensibili: a 1 Acm^{-2} si passa da 507 mV a 140 °C a 539 mV a 180 °C, evidenziando uno scarso incremento di prestazioni rispetto ai 532 mV del riferimento. Si osserva un certo peggioramento delle prestazioni per le alte densità di corrente nel passaggio dal riferimento (160 °C) alla temperatura di 180 °C. La curva mostra una pendenza maggiore, avvicinandosi a quella di riferimento verso le alte densità di corrente.

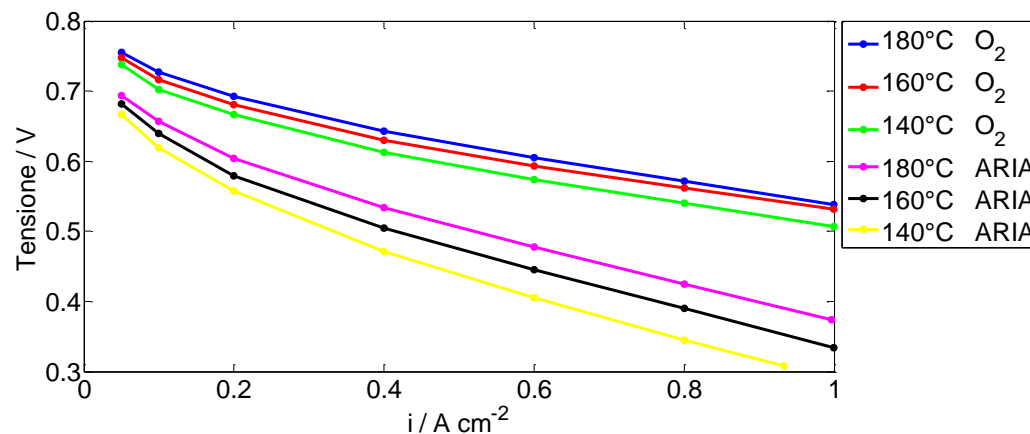


Figura 3.7: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno alle temperature operative di 140 °C, 160 °C e 180 °C. Stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro.

Il miglioramento di prestazioni che si osserva per temperature operative più alte è da ricondurre al miglioramento della cinetica chimica e ad un aumento della conduttività protonica, grandezza che dipende dalla temperatura secondo una legge di tipo Arrhenius [16].

Gli effetti della variazione di temperatura sono più consistenti nel funzionamento in aria rispetto a quello in ossigeno puro. Inoltre si osserva che l'incremento di

prestazioni diminuisce man mano che la temperatura cresce, in accordo con quanto affermato da Zhang et al [13]. A densità di corrente di 0.4 Acm^{-2} il miglioramento in aria tra $140 \text{ }^\circ\text{C}$ e $160 \text{ }^\circ\text{C}$ è di 33.8 mV , mentre tra $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e $180 \text{ }^\circ\text{C}$ è 29.2 mV ; alla stessa densità di corrente in ossigeno si misura un incremento di potenziale tra $140 \text{ }^\circ\text{C}$ e $160 \text{ }^\circ\text{C}$ pari a 17.8 mV , mentre tra $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e $180 \text{ }^\circ\text{C}$ di 12.1 mV . La riduzione del miglioramento osservabile per temperature crescenti, particolarmente evidente in ossigeno, è riconducibile alla maggiore deidratazione a cui va incontro la membrana, come riportato da Mamlouk et al. [17]. Lobato et al. [18] affermano che l'acido fosforico, deidratandosi, libera una molecola d'acqua formando acido pirofosforico, il quale è un elettrolita meno conduttivo, tanto da contrastare gli effetti positivi sulle prestazioni del sistema derivanti dall'aumento di conduttività della membrana per effetto della temperatura. Il peggioramento di prestazioni alle alte correnti osservato sulla curva di polarizzazione in ossigeno a $180 \text{ }^\circ\text{C}$, Figura 3.7, indica che in quell condizioni la deidratazione dell'acido fosforico assume molta rilevanza come fenomeno legato all'aumento di temperatura.

In Figura 3.8 sono riportati gli spettri di impedenza sul piano di Nyquist a densità di corrente 0.05 Acm^{-2} , dove sono evidenti le minori impedenze elettrochimiche sviluppate nel sistema all'aumentare della temperatura.

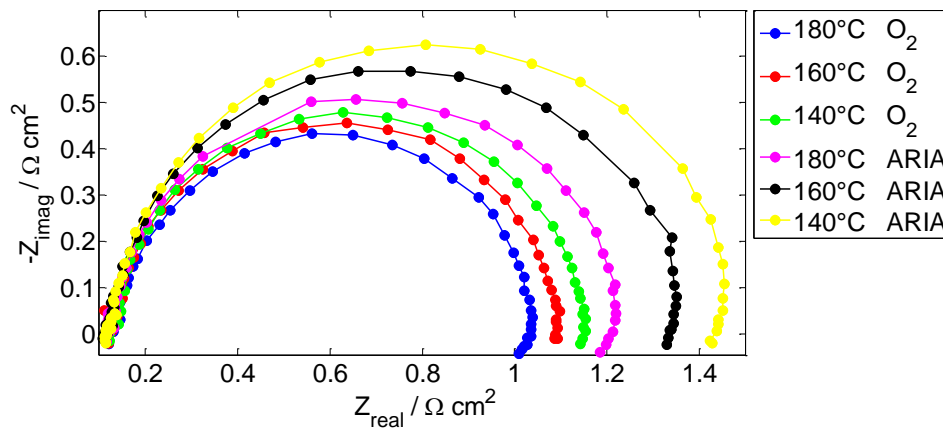


Figura 3.8: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.05 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature operative di $140 \text{ }^\circ\text{C}$, $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro.

A basse densità di corrente il funzionamento del sistema è, come già detto, governato dall'attività dei catalizzatori, connessa al trasporto delle cariche. Si riflette in questo grafico il sopracitato effetto positivo della temperatura: a resistenza relativa alla cinetica chimica risulta diminuire con l'aumentare della temperatura, per una maggiore promozione delle reazioni [19].

Nelle EIS a medie densità di corrente (0.2 Acm^2), in Figura 3.9, si osserva l'effetto dei fenomeni di trasporto di massa negli spettri di impedenza. Come già osservato per l'aria si sviluppa il secondo cerchio, a basse frequenze. Si nota una variazione della resistenza ohmica, in diminuzione all'aumentare della temperatura, in accordo con la letteratura [20]; non è tuttavia possibile trarre forti conclusioni in merito, in quanto il trend di riduzione osservato è molto debole e basato su un limitato numero di temperature studiate.

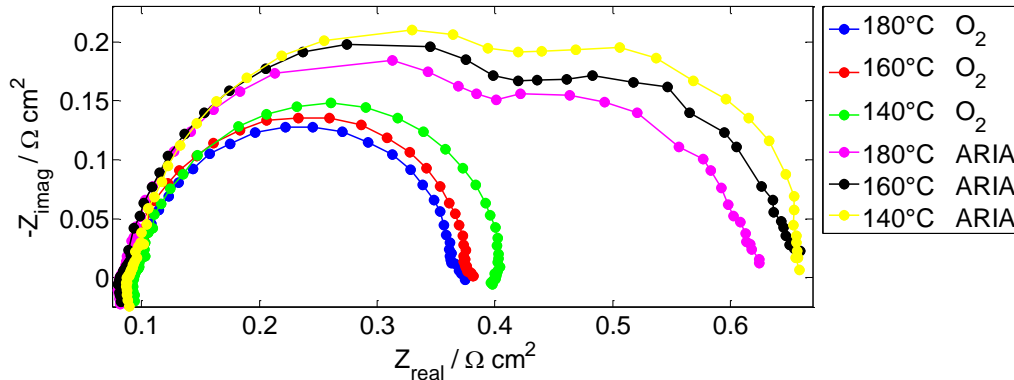


Figura 3.9: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^2$, alle temperature operative di $140 \text{ }^\circ\text{C}$, $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stochiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro.

In Figura 3.10 sono riportate gli spettri d'impedenza in ossigeno per densità di corrente pari a 1 Acm^2 . A $180 \text{ }^\circ\text{C}$, si osserva distintamente quanto già accennato nella descrizione delle curve di polarizzazione, riguardo il peggioramento delle prestazioni in ossigeno. La resistenza ohmica non mostra un trend strettamente decrescente: a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ è pari a quella osservabile a $160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Lo spettro di impedenza a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ si discosta da quelli alle altre temperature alle medie-alte frequenze, descrivendo un più lungo tratto lineare a 45° .

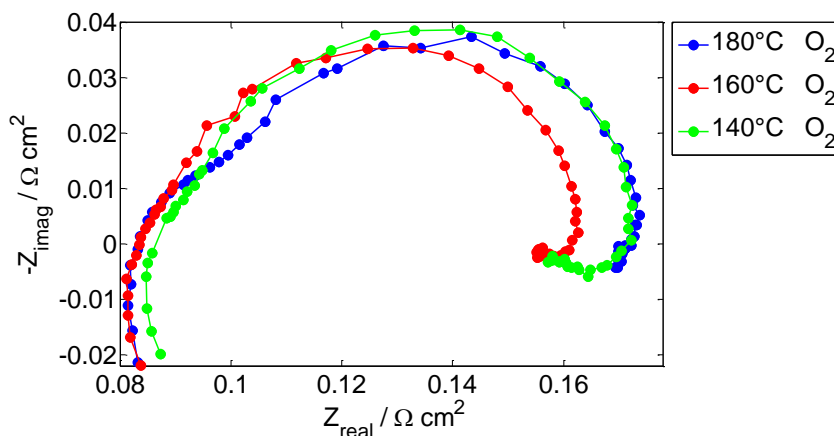


Figura 3.10: confronto degli spettri di impedenza in ossigeno sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^2$, alle temperature operative di $140 \text{ }^\circ\text{C}$, $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stochiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

La costanza della resistenza ohmica della membrana tra 160 °C e 180 °C è in accordo con quanto osservato da Jespersen et al. [20].

Come spiegato nella descrizione dei metodi di indagine nel paragrafo 2.6.2, il tratto a 45° del diagramma di Nyquist è rappresentativo del trasporto dei protoni verso i siti catalitici dove avviene la ORR, pertanto quello riscontrato è un aumento della resistenza protonica, conseguenza, come già detto, della deidratazione dell'acido fosforico.

Si evince l'incremento di resistenza protonica dai diagrammi di Bode, in Figura 3.11, dove si osserva che l'impedenza a 180 °C alle frequenze intorno ai 1000 Hz assume valori maggiori rispetto all'impedenza registrata alle altre temperature, sia nella parte immaginaria che nella parte reale.

Il picco di impedenza immaginaria, Figura 3.11(a), risulta più alto per lo spettro a 140 °C, mentre quello a 180 °C, non appare più basso del riferimento, bensì leggermente più alto. L'impedenza reale a basse frequenze misurata per la temperatura di 180 °C, Figura 3.11(b), è la più alta tra le tre prove condotte.

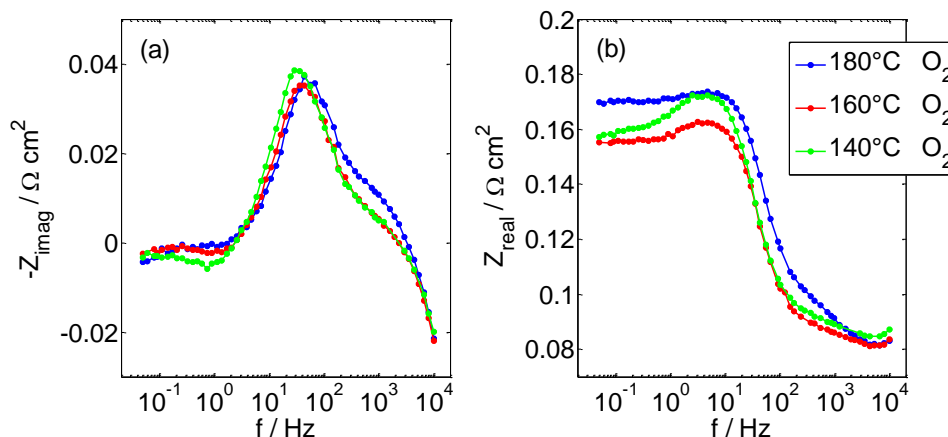


Figura 3.11: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 1 \text{ A cm}^{-2}$, alle temperature operative di 140 °C, 160 °C e 180 °C. Stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

In questo contesto si osservano gli effetti della temperatura sul trasporto di massa. L'aumento della temperatura conduce a due effetti contrapposti [19]: un innalzamento della diffusività dei reagenti negli elettrodi ed una diminuzione della solubilità nell'elettrolita, essendo il livello di acqua contenuto nell'acido fosforico minore per temperature più alte. E' presumibile che per medie densità di corrente il fenomeno predominante risulti l'innalzata diffusività, mentre per densità di corrente più elevate l'effetto principale sia quello della diminuzione della solubilità [14].

Mamlouk et al. [17] affermano che al di sopra di una certa temperatura, ad elevate densità di corrente, una maggiore impedenza al trasporto di massa, e conseguenti perdite di potenziale, si riscontra per effetto della deidratazione della membrana,

che comporta un innalzamento nella viscosità dell'acido fosforico portando ad una diminuzione della diffusività dell'ossigeno.

3.3. Prove a stechiometria catodica variabile

Come descritto nel paragrafo 2.3.1, sono stati indagati gli effetti di una variazione di stechiometria catodica: rispetto al riferimento è stata adottata una stechiometria più alta per l'aria, $\lambda_C = 3$, e ridotta della metà per l'ossigeno puro, $\lambda_C = 4.76$. Di seguito, in Figura 3.12, sono rappresentate le curve di polarizzazione. Sia in aria che in ossigeno i livelli di tensione registrati per $i = 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ a diversa stechiometria sono sostanzialmente gli stessi dei riferimenti. Per il funzionamento in ossigeno non vi sono effetti sensibili nell'utilizzo di una stechiometria dimezzata sulle prestazioni della cella. Nell'alimentazione in aria, con stechiometria maggiore, il sistema mostra tensioni più alte, in particolare per alte densità di corrente, unitamente ad una pendenza inferiore. A 1 A cm^{-2} la tensione misurata è pari 382 mV , più alta del riferimento alla stessa corrente (334 mV). I risultati ottenuti e le osservazioni esposte sono in accordo con quanto osservato da J. Zhang et al. [13].

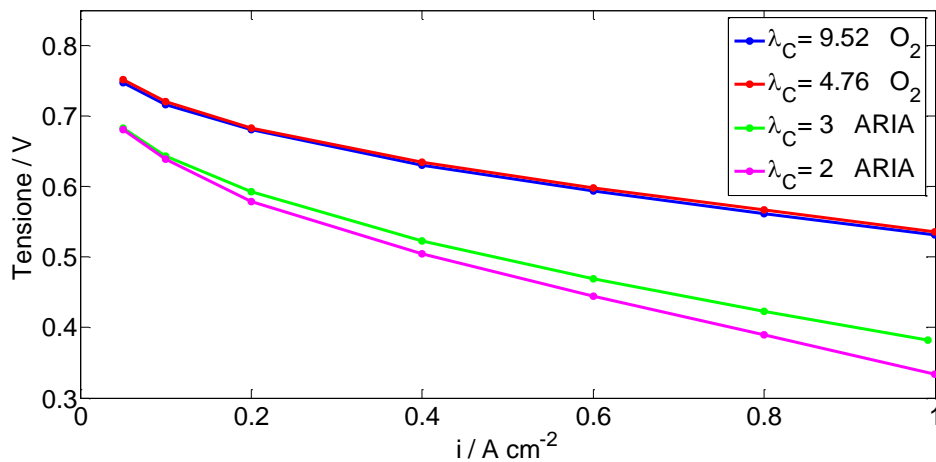


Figura 3.12: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno per stechiometrie catodiche $\lambda_{C,\text{O}_2} = 9.52$, $\lambda_{C,\text{O}_2} = 4.76$, $\lambda_{C,\text{ARIA}} = 3$, $\lambda_{C,\text{ARIA}} = 2$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$.

L'effetto di un maggiore eccesso di reagente si riscontra là dove le perdite di concentrazione assumono maggiore rilevanza, quindi a correnti più alte. Nel funzionamento in aria un maggiore flusso di reagente in ingresso consente di ottenere una più alta concentrazione dello stesso lungo tutta la serpentina, in particolare nelle ultime zone dell'elettrodo servite, come descritto da Jalani et al. [21]. Questo porta ad una minore pendenza della curva di polarizzazione. In ossigeno puro non si osservano incrementi di prestazioni in quanto il sistema

alimentato in quelle condizioni non risente delle perdite di concentrazione come in aria.

Le considerazioni sopra esposte trovano riscontro nelle EIS. In Figura 3.13 si osserva come la maggiore stechiometria in aria, a densità di corrente 0.2 Acm^{-2} riduca l'ampiezza dello spettro di impedenza alle basse frequenze, portando a non distinguere più chiaramente i due cerchi caratteristici. Analogamente nei diagrammi di Bode che seguono, in Figura 3.14(a), si ha un abbassamento dei picchi di impedenza, che porta il primo picco a basse frequenze a non essere a pieno distinguibile dal secondo a frequenze più alte.

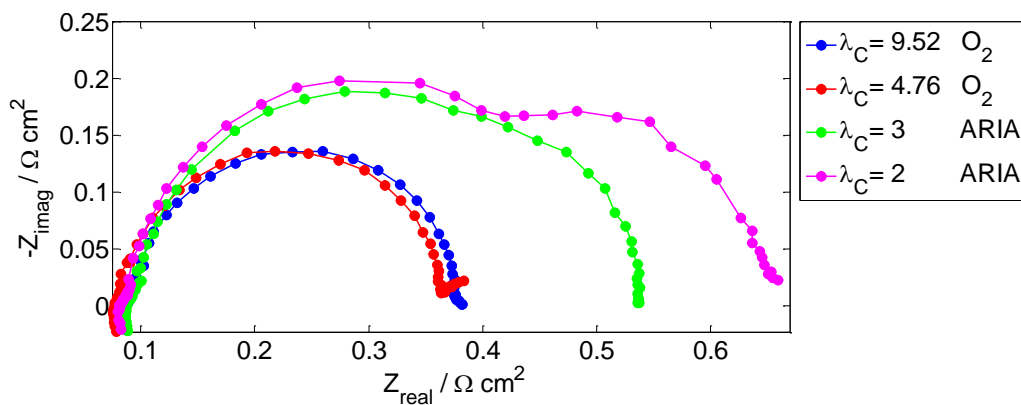


Figura 3.13: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$, per stechiometrie catodiche $\lambda_{C,O_2} = 9.52$, $\lambda_{C,O_2} = 4.76$, $\lambda_{C,ARIA} = 3$, $\lambda_{C,ARIA} = 2$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$.

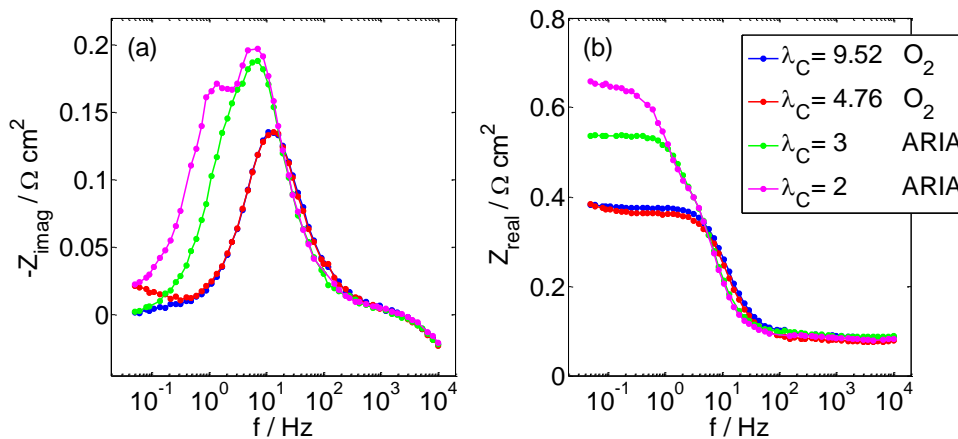


Figura 3.14: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$, per stechiometrie catodiche $\lambda_{C,O_2} = 9.52$, $\lambda_{C,O_2} = 4.76$, $\lambda_{C,ARIA} = 3$, $\lambda_{C,ARIA} = 2$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$.

Ad alte densità di corrente, in Figura 3.15, si può osservare come la maggiore stechiometria in aria porti a forti riduzioni dell'impedenza alle medie e basse frequenze rispetto al riferimento. Andamento riscontrabile nel diagramma di

Bode in Figura 3.16. Il picco immaginario in Figura 3.16(a) dello spettro in aria a stechiometria maggiore è più basso rispetto al riferimento, e spostato a destra, verso frequenze più alte, come conseguenza della riduzione sensibile delle resistenze legate al trasporto di massa.

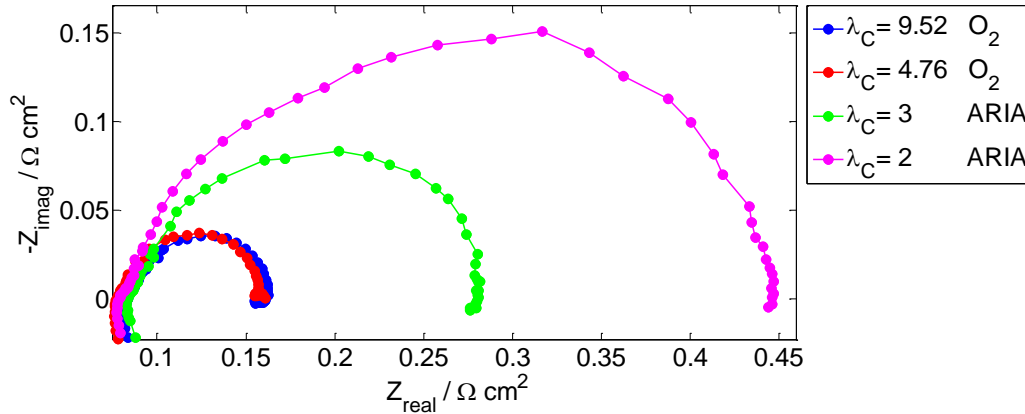


Figura 3.15: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$, per stechiometrie catodiche $\lambda_{C,O_2} = 9.52$, $\lambda_{C,O_2} = 4.76$, $\lambda_{C,ARIA} = 3$, $\lambda_{C,ARIA} = 2$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$.

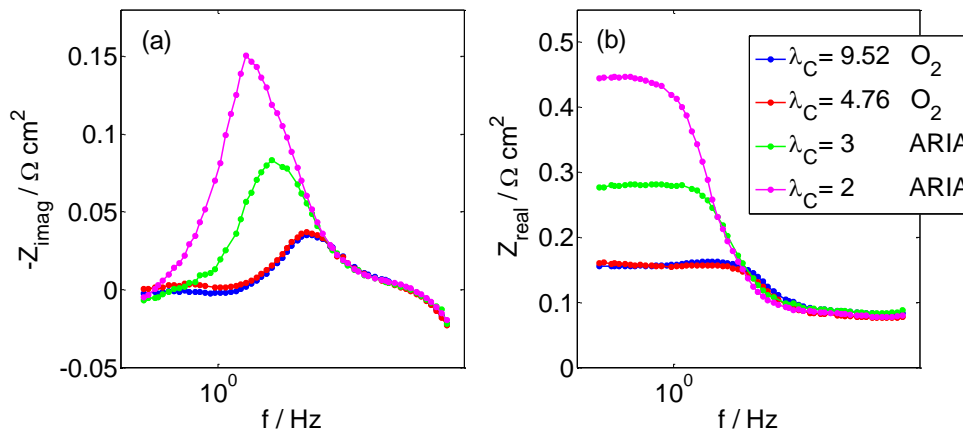


Figura 3.16: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$, per stechiometrie catodiche $\lambda_{C,O_2} = 9.52$, $\lambda_{C,O_2} = 4.76$, $\lambda_{C,ARIA} = 3$, $\lambda_{C,ARIA} = 2$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$.

In Figura 3.17 sono riportate le EIS a 0.05 Acm^{-2} . In aria lo spettro a stechiometria maggiore descrive un'impedenza inferiore al riferimento: l'utilizzo di una stechiometria più alta porta ad un aumento della concentrazione di reagente disponibile ai siti catalitici, con conseguente riduzione delle resistenze alla cinetica chimica. Per l'ossigeno puro la concentrazione di reagente ai siti catalitici sempre molto alta fa sì che il sistema non mostri peggioramenti a livello di prestazioni per la stechiometria inferiore al riferimento.

Una riduzione della stechiometria porta ad una diminuzione della resistenza ohmica, visibile per l'ossigeno in Figura 3.17 nell'ingrandimento (b), da $0.12 \Omega \text{cm}^2$ a $0.10 \Omega \text{cm}^2$. Tale diminuzione è imputabile al minore essiccamento della membrana, conseguenza di una minore portata alimentata che asporta meno acqua. Gli effetti di una maggiore idratazione della membrana si traducono in un migliore trasporto delle cariche, che spiega la minore impedenza a basse densità di corrente descritta in Figura 3.17 dallo spettro dell'ossigeno a stechiometria ridotta.

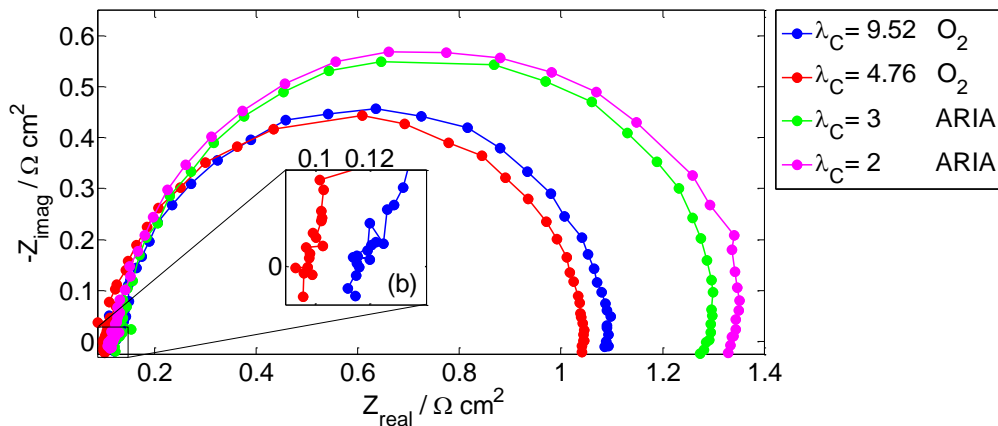


Figura 3.17: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.05 \text{ Acm}^{-2}$, per stechiometrie catodiche $\lambda_{C,O_2} = 9.52$, $\lambda_{C,O_2} = 4.76$, $\lambda_{C,ARIA} = 3$, $\lambda_{C,ARIA} = 2$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$. Ingrandimento (b) dell'intercetta con l'asse reale nella regione ad alte frequenze degli spettri in ossigeno.

3.4. Prove in ossigeno diluito con acqua e azoto

Le curve di polarizzazione, riportate in Figura 3.18, mostrano un leggero calo di prestazioni per densità di corrente medio-alte nel caso di diluizione con azoto rispetto al riferimento in ossigeno puro: a 1 Acm^{-2} si registra una tensione di 520 mV , di poco inferiore ai 528 mV del riferimento; la tensione misurata a bassa corrente è sostanzialmente invariata rispetto ad esso. Nell'alimentazione di ossigeno umidificato si osservano leggeri miglioramenti di prestazione per le basse correnti rispetto al riferimento, a 0.05 Acm^{-2} si passa da 748 mV a 757 mV ; non sono evidenti sensibili variazioni nel funzionamento a medie e alte densità di corrente.

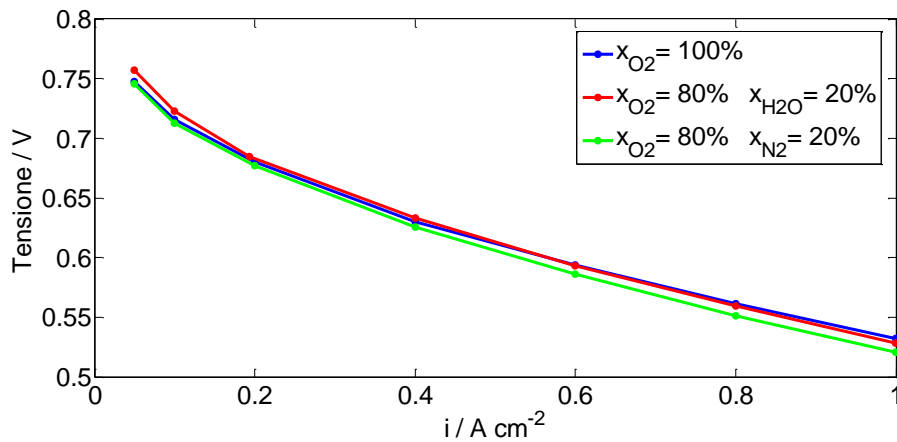


Figura 3.18: confronto delle curve di polarizzazione in ossigeno puro e diluito con acqua e azoto per una frazione molare di 0.2. Temperatura operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

Gli effetti della diluizione con acqua non sono gli stessi della diluizione con un inerte. La presenza dell'azoto va ad incrementare le perdite di concentrazione, quindi pesa sulle prestazioni ad alte densità di corrente della cella. A conferma di ciò le EIS a bassa e media densità di corrente, gli spettri di impedenza del riferimento e del flusso diluito con azoto, rappresentati in Figura 3.19 e Figura 3.20, non si discostano significativamente.

Come noto in letteratura [16] l'acqua migliora la conduttività protonica e riduce la resistenza ohmica della membrana. Riducendo le perdite imputabili al trasporto delle cariche, gli effetti positivi derivanti dall'umidificazione del flusso di ossigeno sono osservabili nella zona a basse densità di corrente della curva di polarizzazione, dove sono dominanti le perdite di attivazione.

La diminuzione della resistenza ohmica della membrana per il flusso umidificato rispetto al riferimento è osservabile distintamente nelle EIS a tutte le densità di corrente, sui diagrammi di Nyquist in Figura 3.19, Figura 3.20, Figura 3.22 e nelle parti reali dei diagrammi di Bode in Figura 3.21(b) e Figura 3.23(b).

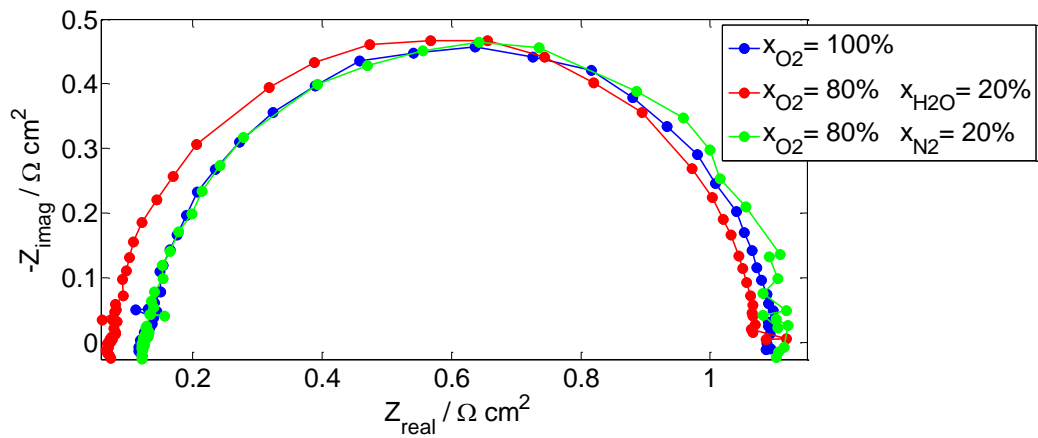


Figura 3.19: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno puro e diluito con acqua e azoto per una frazione molare di 0.2, per densità di corrente $i = 0.05 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

Nelle EIS a media ed alta densità di corrente (0.2 Acm^{-2} e 1 Acm^{-2}), riportate nei diagrammi di Nyquist in Figura 3.20 e Figura 3.22, si osserva un complessivo innalzamento dello spettro di impedenza per il flusso umidificato rispetto a quelli secchi. Tale innalzamento si riscontra nella parte immaginaria dei diagrammi di Bode, in Figura 3.21(a) e 3.23(a), come picco di impedenza più alto.

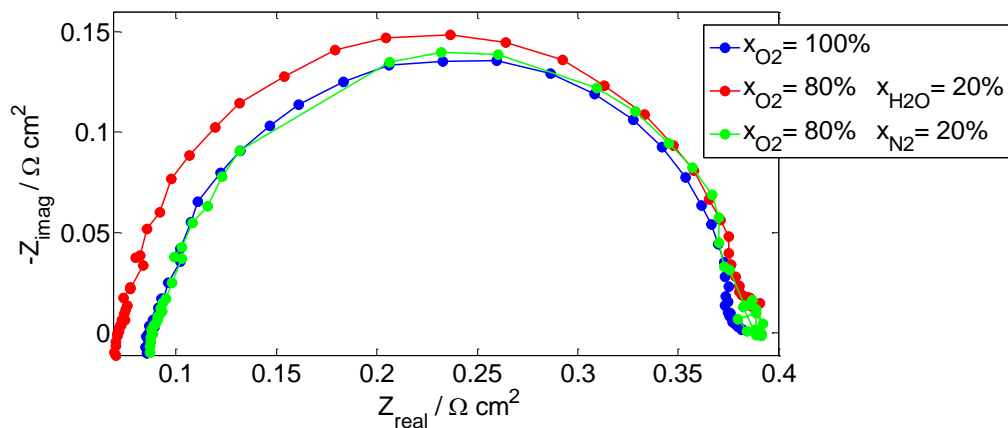


Figura 3.20: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno puro e diluito con acqua e azoto per una frazione molare di 0.2, per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

La presenza di acqua può portare al fenomeno del *flooding*: l'acido fosforico umidificato si espande e allaga gli elettrodi. La diffusione dei reagenti attraverso il *catalyst layer* è ostacolata. Tale resistenza aggiunta alla diffusione è responsabile della maggiore impedenza osservata.

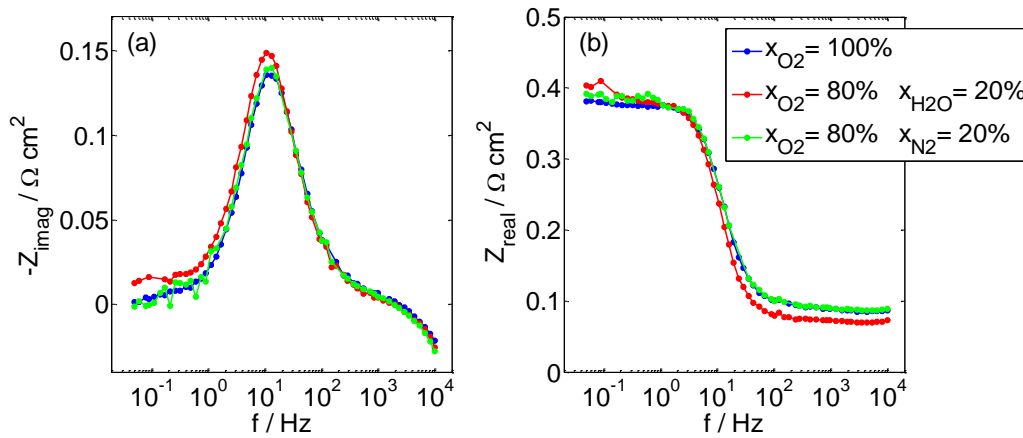


Figura 3.21: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno puro e diluito con acqua e azoto per una frazione molare di 0.2, per densità di corrente $i = 0.2 \text{ A cm}^{-2}$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

Per densità di corrente pari a 1 A cm^{-2} si osserva nel diagramma di Nyquist, in Figura 3.22, e in quelli di Bode, Figura 3.23, un'impedenza leggermente più alta per il flusso diluito con azoto rispetto al riferimento nella regione a medie e basse frequenze.

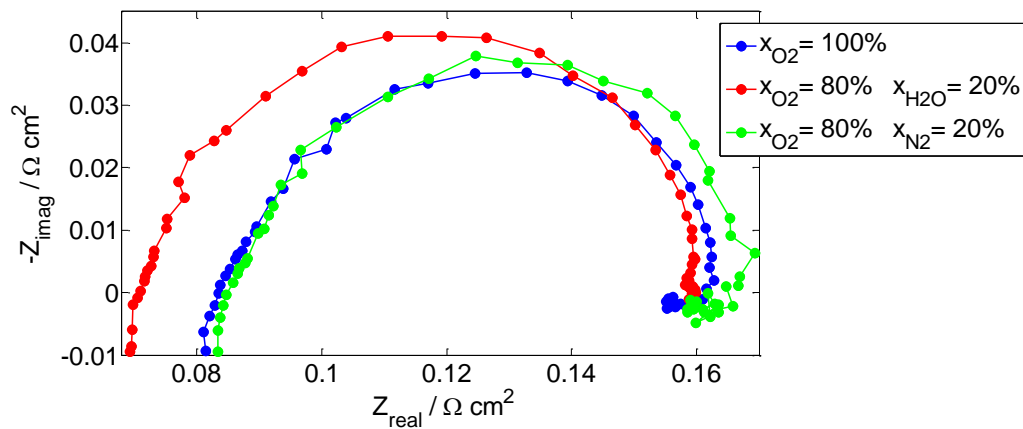


Figura 3.22: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno puro e diluito con acqua e azoto per una frazione molare di 0.2, per densità di corrente $i = 1 \text{ A cm}^{-2}$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

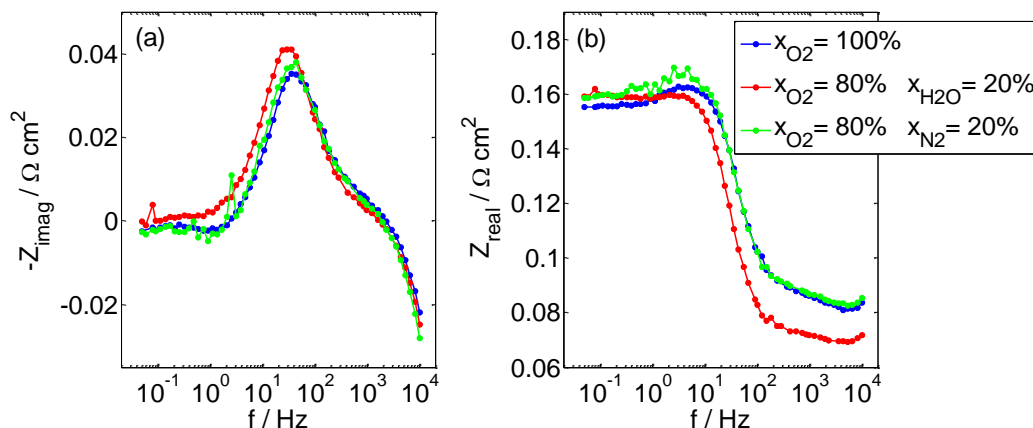


Figura 3.23: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno puro e diluito con acqua e azoto per una frazione molare di 0.2, per densità di corrente $i = 1 \text{ A cm}^{-2}$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

L'impedenza maggiore per il flusso diluito con azoto è imputabile a fenomeni di trasporto di massa. La riduzione della concentrazione del reagente nel flusso alimentato acquista rilevanza ad alte correnti, portando a maggiori perdite di concentrazione.

Le instabilità che si osservano nelle regioni a basse frequenze degli spettri per la miscela di ossigeno e azoto sono dovute alle instabilità nel controllo della portata dei flussimetri, le quali sono amplificate nell'utilizzo di questi in parallelo.

3.5. Prove in ossigeno diluito con azoto a percentuale variabile

Nelle curve di polarizzazione riportate in Figura 3.24, ottenute per le diverse miscele con cui il sistema è stato alimentato, si osserva una forte dipendenza delle prestazioni dal grado di diluizione del reagente con l'inerte. Le curve dell'ossigeno puro e diluito sono sostanzialmente parallele tra loro, quella dell'aria mostra una pendenza maggiore, descrivendo un peggioramento di prestazioni rispetto all'ossigeno che aumenta al crescere della densità di corrente.

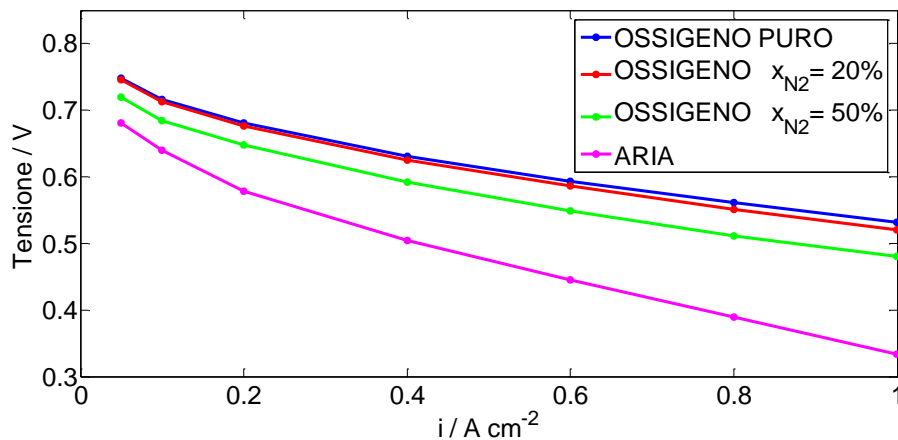


Figura 3.24: confronto delle curve di polarizzazione in aria, in ossigeno puro e diluito con azoto per frazioni molari 0.2 e 0.5. Temperatura operativa 160 °C, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro e le miscele con azoto.

La differenza di pendenza tra le curve di aria e ossigeno diluito è dovuta alla diversa stechiometria. Per l'aria si ha $\lambda_C = 2$, mentre in ossigeno viene mantenuta la stechiometria $\lambda_C = 9.52$, l'azoto viene aggiunto mediante miscelazione di portate a valle dei flussimetri per raggiungere la frazione molare desiderata.

Con diluizione maggiore si abbassa la pressione parziale dell'ossigeno nel flusso, diminuendo il potenziale di circuito aperto a cui tendere il sistema.

Gli effetti più importanti della diluizione del reagente con un inerte sono quelli relativi ai fenomeni di trasporto di massa [14]. Gli spettri di impedenza delle EIS a tutte le densità di corrente sono più ampi per percentuali maggiori di azoto, come si può osservare in Figura 3.25, Figura 3.26 e Figura 3.28.

In Figura 3.25, per la EIS a $0.05\ A\ cm^{-2}$, lo spettro di impedenza rispetto all'ossigeno puro della miscela con frazione 0.5 di azoto mostra gli effetti negativi della presenza dell'inerte sulla diffusione del reagente nell'agglomerato e nel *catalyst layer*. Non si hanno effetti sensibili per azoto al 20%.

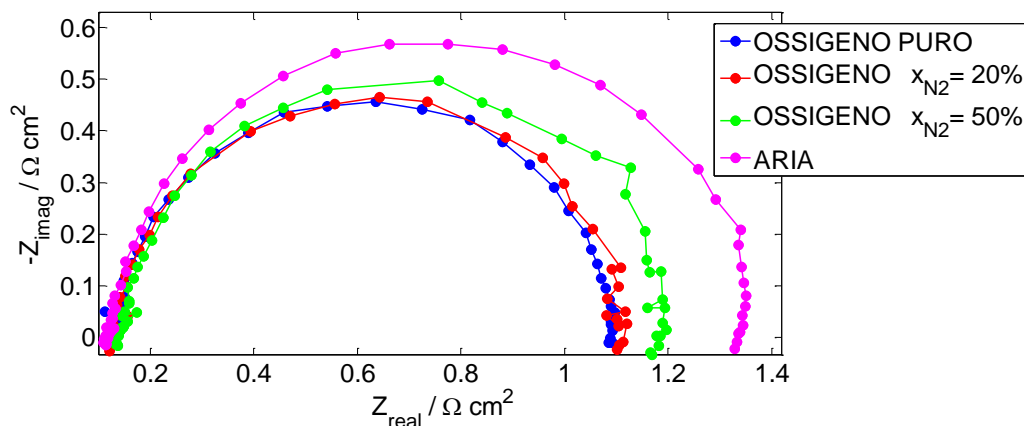


Figura 3.25: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria, ossigeno puro e diluito con azoto per frazioni molari di 0.2 e 0.5, per densità di corrente $i = 0.05 \text{ A cm}^{-2}$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro e le miscele con azoto.

Nelle EIS a 0.2 A cm^{-2} gli spettri delle miscele azoto ossigeno, visibili in Figura 3.26, non presentano il secondo cerchio a basse frequenze. Nei diagrammi di Bode, in Figura 3.27(a), si osserva la presenza di un unico picco immaginario, a differenza dell'aria, analogamente a quanto accade per un aumento di stechiometria, descritto al paragrafo 3.3.

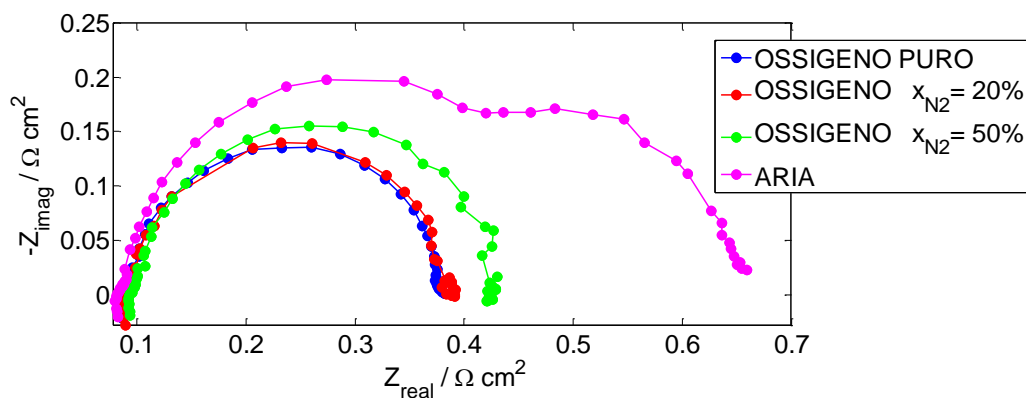


Figura 3.26: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria, ossigeno puro e diluito con azoto per frazioni molari di 0.2 e 0.5, per densità di corrente $i = 0.2 \text{ A cm}^{-2}$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro e le miscele con azoto.

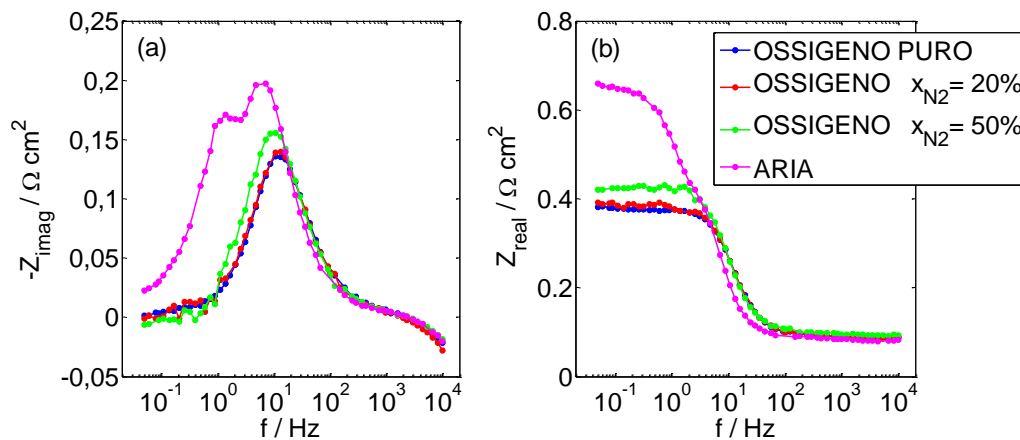


Figura 3.27: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria, ossigeno puro e diluito con azoto per frazioni molari di 0.2 e 0.5, per densità di corrente $i = 0.2 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro e le miscele con azoto.

L'assenza a medie densità di corrente del secondo cerchio nel diagramma di Nyquist e del picco a basse frequenze nella parte immaginaria del diagramma di Bode è imputabile alla stechiometria molto più alta nelle miscele di azoto e ossigeno, che permette di limitare molto le resistenze al trasporto di massa.

Come si può notare in Figura 3.28, sempre a causa dell'alta stechiometria la miscela al 50% di azoto mostra uno spettro ad alte correnti molto vicino a quello dell'ossigeno puro e molto meno ampio di quello dell'aria.

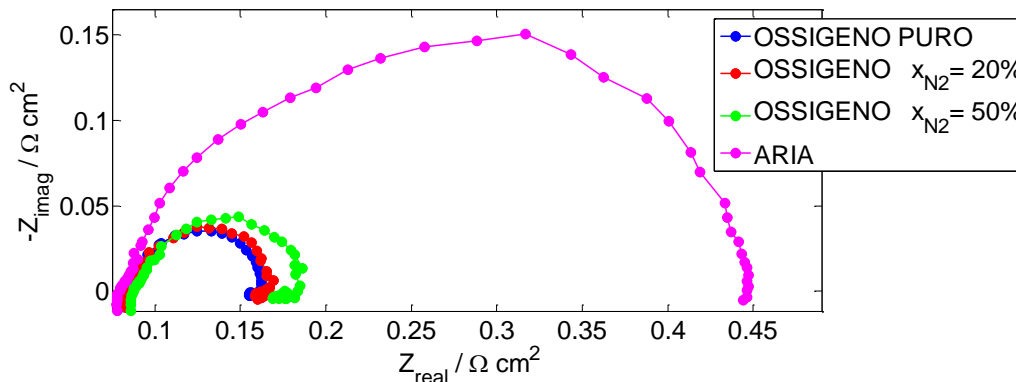


Figura 3.28: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria, ossigeno puro e diluito con azoto per frazioni molari di 0.2 e 0.5, per densità di corrente $i = 1 \text{ Acm}^{-2}$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro e le miscele con azoto.

In Figura 3.29 si considerano le EIS ad alta densità di corrente delle sole miscele di ossigeno puro diluito. Si può osservare come gli spettri di impedenza di discostino tra loro alle basse frequenze. Un peggioramento di prestazioni è visibile

qui anche per la miscela al 20% di azoto rispetto all'ossigeno puro, come già osservato nel paragrafo 3.4.

Tale informazione di evince anche dai diagrammi di Bode, Figura 3.30, dove si nota una crescita del picco immaginario, e un sensibile aumento della parte reale dell'impedenza alle basse frequenze anche per la miscela al 20% di azoto.

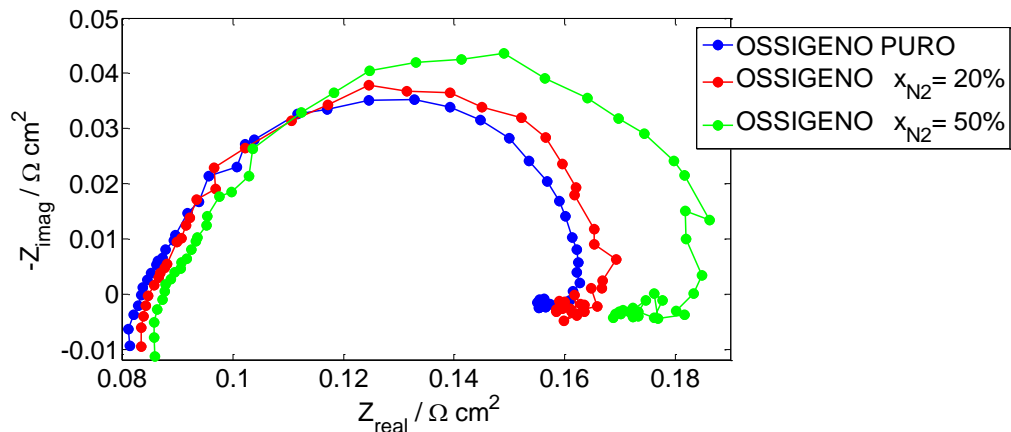


Figura 3.29: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno puro e diluito con azoto per frazioni molari di 0.2 e 0.5, per densità di corrente $i = 1 \text{ A cm}^{-2}$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

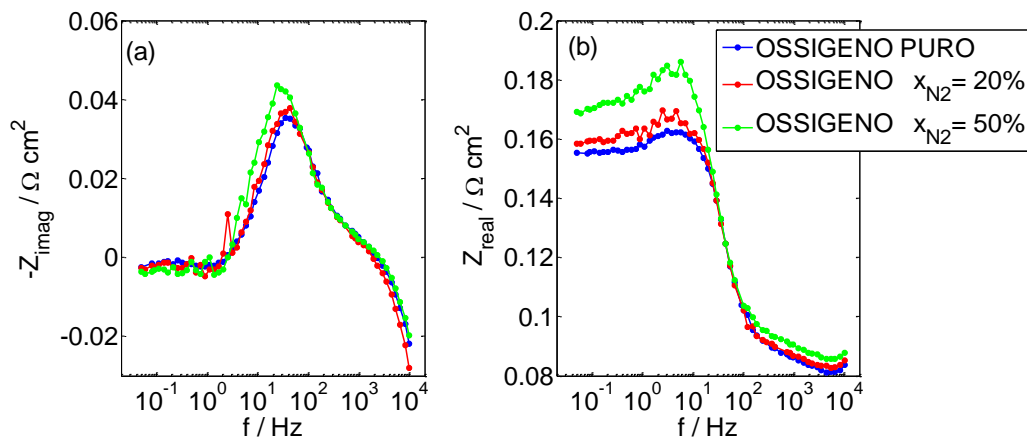


Figura 3.30: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno puro e diluito con azoto per frazioni molari di 0.2 e 0.5, per densità di corrente $i = 1 \text{ A cm}^{-2}$. Temperatura operativa $160 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.2$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

In tutte le prove EIS si osserva un aumento della resistenza ohmica in funzione di una maggiore diluizione dell'ossigeno con l'azoto, particolarmente evidente nel diagramma di Nyquist in Figura 3.29 e nella parte reale del diagramma di Bode in Figura 3.30(b). Tale incremento di resistenza ohmica è attribuibile ad un essiccamento del catodo, dovuto alla maggiore portata che viene inviata al sistema, ottenuta come somma della portata fissa di ossigeno e di un flusso crescente di azoto per ottenere la diluizione voluta.

Come già visto nelle prove al paragrafo 3.4, nelle EIS si denota un'instabilità alle basse frequenze per le miscele di azoto e ossigeno, imputabile all'utilizzo in parallelo dei flussimetri.

3.6. Conclusioni relative alla campagna su HT-PEMFC

Alimentando ossigeno puro al catodo piuttosto che aria, le prestazioni del sistema sono molto più alte, le resistenze al trasporto di massa del reagente si riducono notevolmente, sviluppando impedenze inferiori anche a basse densità di corrente; le differenze più consistenti nelle prestazioni si osservano ad alte densità di corrente dove è considerevole il peso della concentrazione del reagente nelle perdite di potenziale elettrico.

Temperature operative maggiori portano come ben noto in letteratura a prestazioni migliori, in funzione di un miglioramento della cinetica chimica e di una migliore conduttività protonica. Per temperature crescenti i miglioramenti di prestazioni osservabili si riducono, fino ad arrivare a un peggioramento delle prestazioni. Questo fenomeno è causato dalla deidratazione dell'acido fosforico, che forma acido pirofosforico, la cui conduttività protonica è inferiore, oltre che dall'aumento della viscosità della membrana, sempre per deidratazione, che incrementa la resistenza alla diffusione dell'ossigeno.

L'utilizzo di una stechiometria inferiore per l'ossigeno non porta a sensibili variazioni nelle prestazioni, sebbene la riduzione della portata alimentata assicuri una condizione di maggiore idratazione del catodo e della membrana, e di conseguenza resistenze ohmiche e protoniche leggermente inferiori.

Nel funzionamento in aria l'effetto di una stechiometria più alta è positivo sulle prestazioni, andando a ridurre sensibilmente le perdite di potenziale alla concentrazione del reagente; l'aumento della resistenza ohmica è trascurabile rispetto agli effetti positivi derivanti dalla più alta concentrazione di reagente lungo tutta la canalina e in prossimità dei siti catalitici.

Gli effetti della diluizione con acqua al 20% non sono gli stessi della diluizione con un inerte, anche se presenti in pari frazioni molarie. La presenza di acqua garantisce una maggiore umidificazione del sistema, quindi resistenza ohmica inferiore. D'altro canto l'acido fosforico umidificato si espande e può allargare gli elettrodi, ostacolando la diffusione del reagente.

La diluizione del reagente con un inerte porta ad un peggioramento delle prestazioni in relazione all'aumento delle resistenze al trasporto di massa del reagente, in virtù della minore concentrazione.

Capitolo 4

Risultati dell'indagine sperimentale su DMFC

In questo capitolo si riportano e discutono i risultati dell'indagine sperimentale su DMFC.

4.1. Prove in condizioni di riferimento

Le curve di polarizzazione in Figura 4.1 mostrano le prestazioni della DMFC in ossigeno e in aria nelle condizioni di riferimento precedentemente descritte al paragrafo 2.3.2. A densità di corrente pari a 0.01 Acm^{-2} si registrano 600 mV in aria e 637 mV in ossigeno. Ad alte densità di corrente (0.04 Acm^{-2}) si misurano le tensioni di 161 mV in aria e 353 mV in ossigeno.

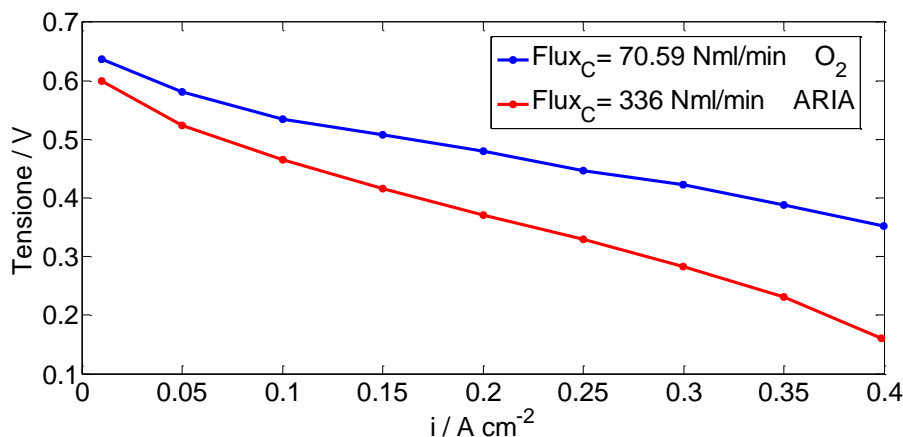


Figura 4.1: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno nelle condizioni di riferimento: temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata al catodo 70.59 Nml/min per l'ossigeno e 336 Nml/min per l'aria, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M .

Le stechiometrie sono uguali per le due tipologie di alimentazione a pari corrente: $\lambda_{\text{C}} = 3.24$ per la densità di corrente di riferimento 0.25 Acm^{-2} . Il divario che si osserva tra le prestazioni aumenta alle alte densità di corrente. Ciò è imputabile alla concentrazione di reagente nel flusso d'aria che si riduce progressivamente, come ampiamente descritto nel capitolo precedente, inoltre si ha un minore potenziale esprimibile dal sistema in circuito aperto in aria rispetto all'ossigeno puro che genera una differenza iniziale per le bassissime densità di corrente [22].

Le EIS a tutte le densità di corrente rivelano una resistenza ohmica inferiore per lo spettro in ossigeno puro rispetto a quello in aria, osservabile nei diagrammi di Nyquist in Figura 4.2, Figura 4.5 e Figura 4.6 e nella parte reale del diagramma di Bode in Figura 4.4. Il tratto a 45° ad alte frequenze nei diagrammi di Nyquist, che rappresenta la resistenza protonica del sistema, è più breve per l'ossigeno. Tali differenze sono una conseguenza della portata molto inferiore che il sistema vede quando alimentato in ossigeno puro. Un flusso maggiore al catodo asporta più acqua essiccando l'elettrodo e la membrana, riducendo la conduttività elettrica e protonica del sistema. Nelle celle a combustibile polimeriche con elettrolita solido Nafion® il trasporto dei protoni dipende molto dal livello di umidificazione

della membrana, gli effetti di una deidratazione sono più pesanti di quelli osservati su HT-PEMFC.

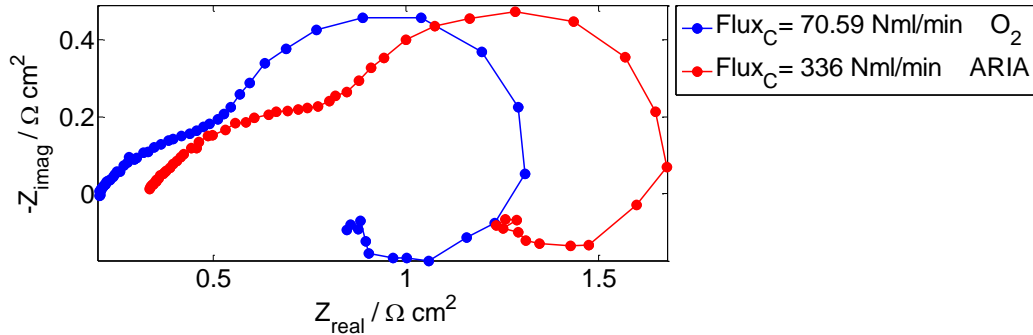


Figura 4.2: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, nelle condizioni di riferimento.

Con riferimento alla Figura 4.2, si osserva che l'impedenza relativa alla cinetica catodica si trova a frequenze intermedie; il cerchio più ampio, a basse frequenze è imputabile ai fenomeni di trasporto di massa all'anodo. Come noto, nelle DMFC il combustibile alimentato non è puro (come l'idrogeno per PEMFC e HT-PEMFC), ma fortemente diluito in acqua.

Tale interpretazione trova riscontro in letteratura [23], inoltre si evince nella comparazione, riportata in Figura 4.3, dello spettro ottenuto per DMFC in ossigeno con lo spettro di impedenza di PEMFC anch'essa alimentata in ossigeno sul piano di Nyquist. Si ha la stessa cella che sfrutta idrogeno come combustibile e non metanolo.

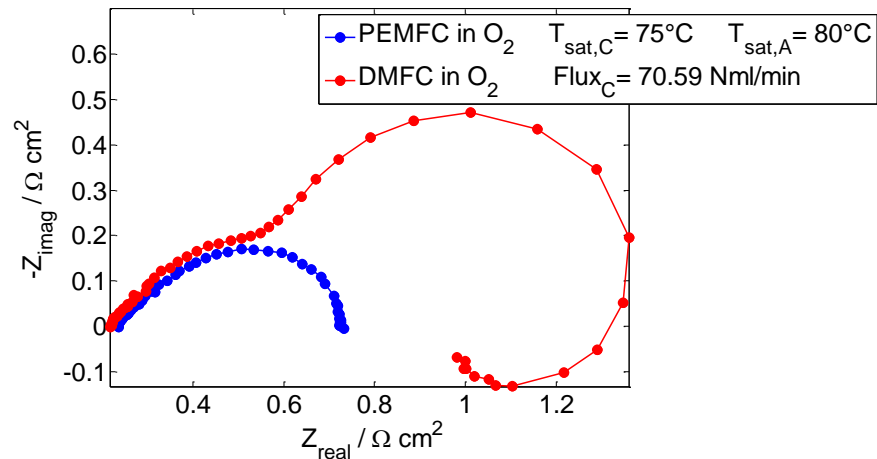


Figura 4.3: confronto sul diagramma di Nyquist degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, della DMFC nelle condizioni di riferimento e della PEMFC nelle condizioni di riferimento, a meno della temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

In ossigeno puro al catodo e idrogeno all'anodo la EIS di PEMFC descrive solo il cerchio imputabile alla cinetica catodica. Tale cerchio, si nota in Figura 4.3, è direttamente confrontabile con il primo tratto dello spettro di DMFC.

Sul diagramma di Bode, in Figura 4.4(a), si vede come le parti immaginarie degli spettri in ossigeno e in aria si discostino ad alte frequenze, descrivendo una diversa conduttività protonica come già osservato, e a medie frequenze, nella regione imputabile alla cinetica catodica. L'aria descrive un'impedenza immaginaria, e anche reale (Figura 4.4(b)), maggiore in quel tratto, imputabile ai fenomeni diffusivi che interessano agglomerato e *catalyst layer*.

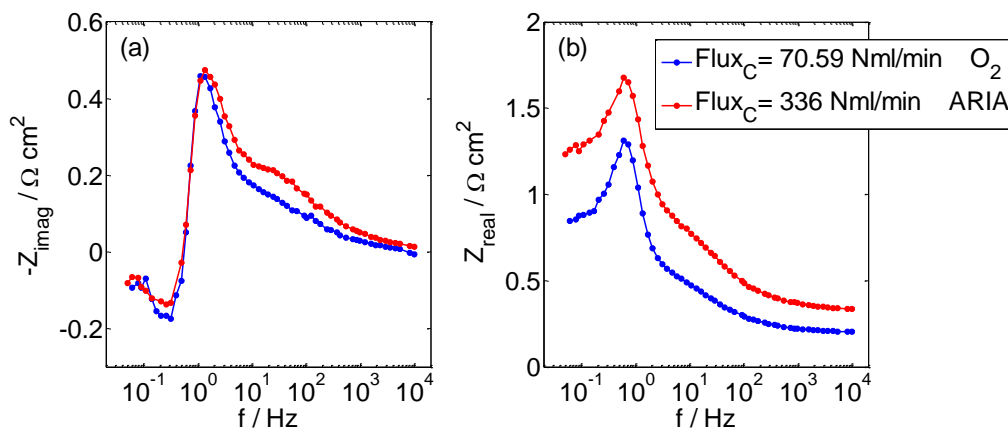


Figura 4.4: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1 \text{ A cm}^{-2}$, nelle condizioni di riferimento.

Le resistenze diffusive al catodo, maggiori nell'alimentazione in aria, causano perdite di potenziale inferiori a quelle osservate per HT-PEMFC, in quanto l'impedenza maggiore sviluppata dal sistema è dovuta al trasporto di massa all'anodo.

Analoghe considerazioni possono essere fatte sugli spettri di impedenza a media e alta densità di corrente, riportati in Figura 4.5 e Figura 4.6. Si osserva un ingrandimento del cerchio catodico che va a confondersi con quello anodico, in maniera tale da non rendere i due cerchi distinguibili. Ad alte correnti, le reazioni non avvengono uniformemente sullo spessore dell'elettrodo, ma prevalentemente nella zona più vicina alla membrana dove giungono prima i protoni. Per fare avvenire le reazioni i reagenti devono diffondere dal GDL più in profondità nell'elettrodo, aumenta quindi molto l'impedenza dovuta al trasporto di massa.

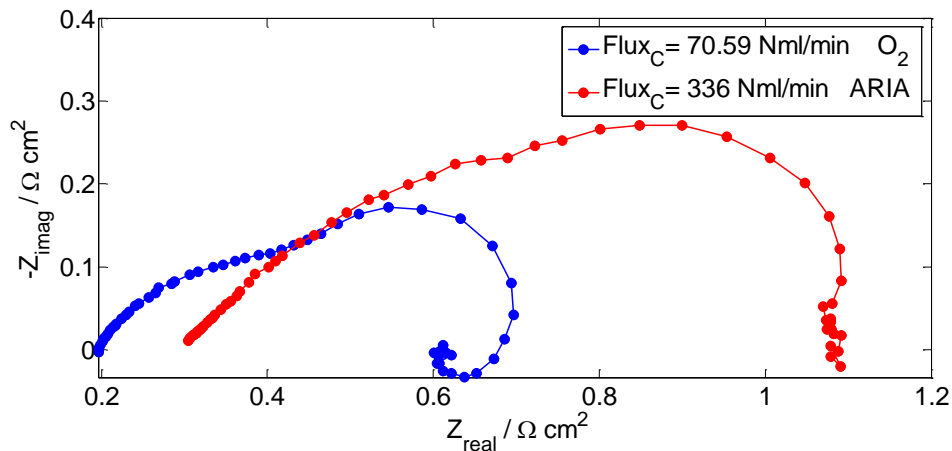


Figura 4.5: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.25 \text{ A cm}^{-2}$, nelle condizioni di riferimento.

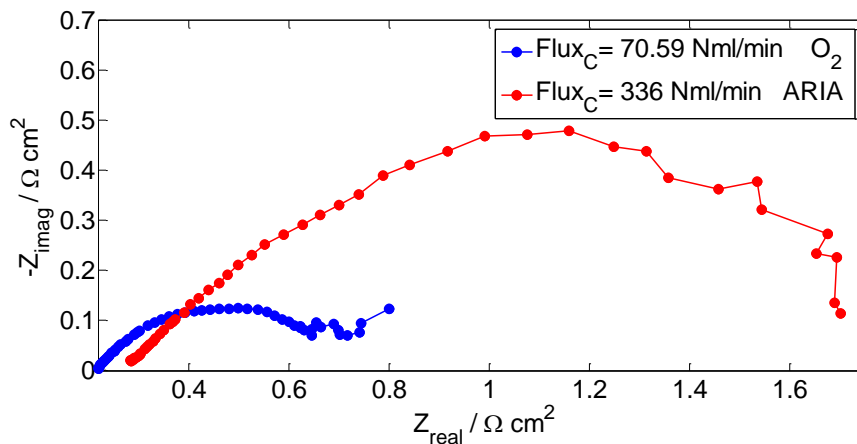


Figura 4.6: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno per densità di corrente $i = 0.4 \text{ A cm}^{-2}$, nelle condizioni di riferimento.

Le EIS ad alte densità di corrente, Figura 4.6, mostrano instabilità alle basse frequenze. Una possibile causa potrebbe essere l'insorgere di una condizione di *flooding*.

Globalmente l'alimentazione in ossigeno puro piuttosto che in aria permette di raggiungere prestazioni superiori, tuttavia i miglioramenti ottenibili sono limitati in quanto le perdite prevalenti nelle DMFC dipendono dal *crossover* di metanolo e dalle resistenze al trasporto di massa all'anodo. È necessario tenere conto della perdita di potenziale che si ha per l'attivazione della reazione chimica di ossidazione del metanolo, che è comparabile a quella della riduzione dell'ossigeno, mentre nell'utilizzo di idrogeno come combustibile la perdita di attivazione attribuibile alla reazione di ossidazione all'anodo è molto inferiore a quella di riduzione al catodo [24].

4.2. Prove con portata catodica variabile

Come si osserva in Figura 4.7, aumentando la portata al catodo le prestazioni del sistema non mostrano variazioni sensibili rispetto al riferimento a basse correnti, mentre calano a medie e alte densità di corrente. A 0.4 A cm^{-2} in ossigeno la tensione cala a 252 mV per una portata pari a quella del riferimento in aria, e a 186 mV per la portata doppia; si ha un peggioramento di prestazioni rispetto al riferimento di 101 mV e uno ulteriore di 66 mV . Alla stessa densità di corrente, in aria la tensione misurata con portata doppia rispetto al riferimento è pari a 142 mV , manifestando una perdita di potenziale di 19 mV .

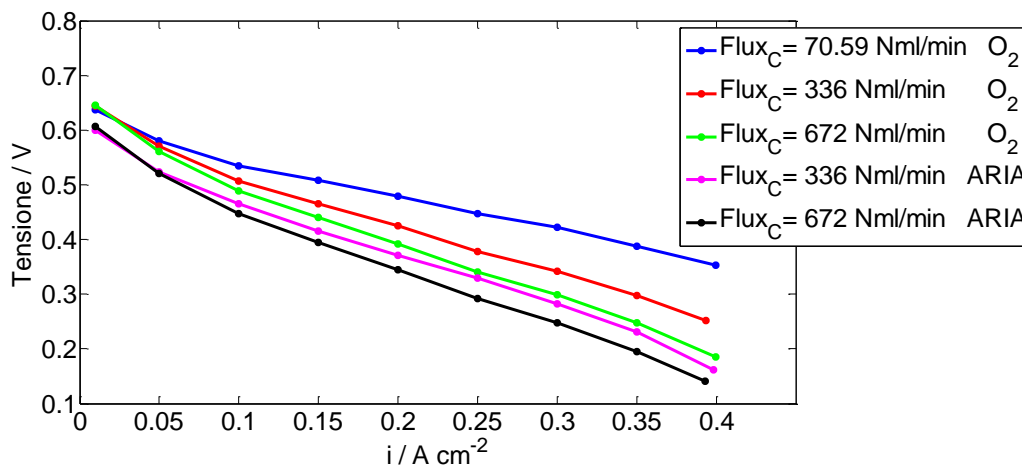


Figura 4.7: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno con portate al catodo pari a $V_{O_2} = 70.59 \text{ Nml/min}$, $V_{O_2} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{O_2} = 672 \text{ Nml/min}$ per l'ossigeno e $V_{ARIA} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{ARIA} = 672 \text{ Nml/min}$ per l'aria. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{sat,C} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M .

Per tutte le EIS, sui diagrammi di Nyquist in Figura 4.8, Figura 4.10, Figura 4.12 e Figura 4.13 e sulle parti reali dei diagrammi di Bode in Figura 4.9(b), Figura 4.11(b) e Figura 4.14(b), si osserva come la resistenza ohmica sia inferiore per portate maggiori. Nonostante aumenti la stechiometria catodica, gli effetti della maggiore portata legati alle perdite ohmiche, in virtù del più spinto essiccamento del catodo, prevalgono, come si vede nelle curve di polarizzazione in Figura 4.7. Tali perdite in aria prevalgono sulle altre solo a media densità di corrente; alle alte correnti diventano più rilevanti le perdite di concentrazione. Per le curve di polarizzazione in aria, si osserva un miglioramento nelle prestazioni ad alte densità di corrente per la prova a portata doppia rispetto al riferimento, conseguenza diretta della più alta stechiometria utilizzata. A 0.25 A cm^{-2} si ha una differenza di tensione tra i due casi pari a 36 mV , a 0.4 A cm^{-2} si misura una differenza di soli 19 mV . Per quanto osservato si può affermare che le perdite di concentrazione si riducono per l'aumento della stechiometria, in accordo con quanto descritto da T.S. Zhao e C. Xu [22].

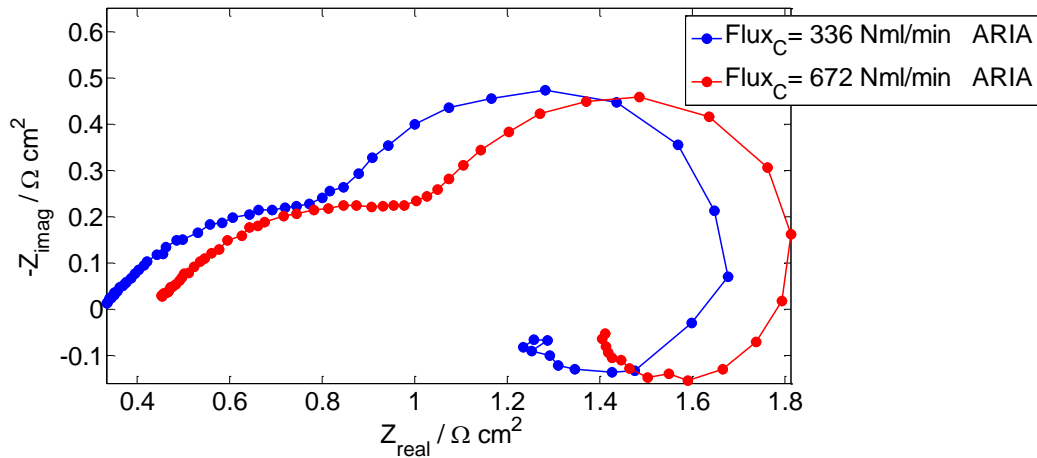


Figura 4.8: confronto degli spettri di impedenza in aria sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, con portate al catodo pari a $V_{\text{ARIA}} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{\text{ARIA}} = 672 \text{ Nml/min}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M .

Nei diagrammi di Bode in Figura 4.9 si osserva come a 0.1 Acm^{-2} gli spettri dell'aria differiscano tra loro per impedenza immaginaria solo nel tratto a medio-alte frequenze (intorno ai 100 Hz). Analoghe osservazioni possono essere fatte per gli spettri in ossigeno, in Figura 4.11. A basse correnti una maggiore portata al catodo comporta un aumento della resistenza protonica, in accordo con quanto osservato da Yang et al. [25]. Tale effetto è una diretta conseguenza dell'essiccamento della membrana.

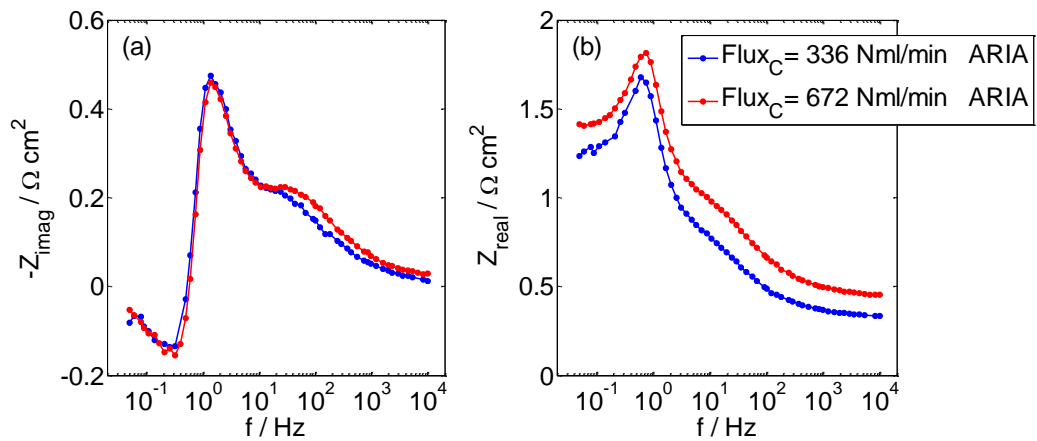


Figura 4.9: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, con portate al catodo pari a $V_{\text{ARIA}} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{\text{ARIA}} = 672 \text{ Nml/min}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M .

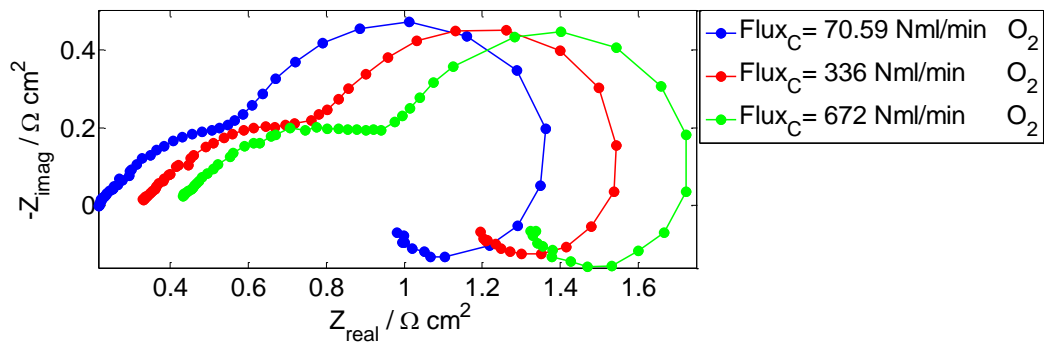


Figura 4.10: confronto degli spettri di impedenza in ossigeno sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.1 \text{ A cm}^{-2}$, con portate al catodo pari a $V_{O_2} = 70.59 \text{ Nml/min}$, $V_{O_2} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{O_2} = 672 \text{ Nml/min}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M .

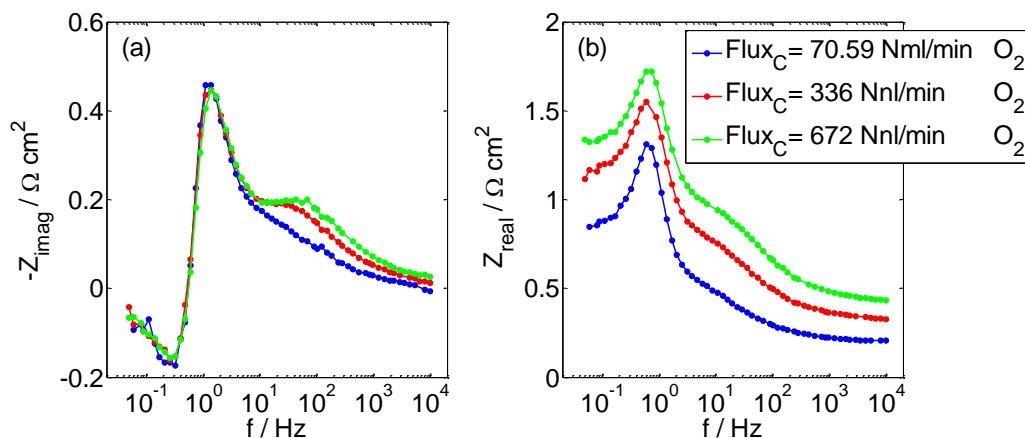


Figura 4.11: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1 \text{ A cm}^{-2}$, con portate al catodo pari a $V_{O_2} = 70.59 \text{ Nml/min}$, $V_{O_2} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{O_2} = 672 \text{ Nml/min}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M .

Nelle EIS a 0.25 A cm^{-2} , come si può osservare in Figura 4.12, si manifestano gli effetti dei fenomeni di trasporto di massa che portano impedenze maggiori per la portata di aria minore, essendo questa causa di concentrazioni di reagente più basse ai siti catalitici e lungo la canalina.

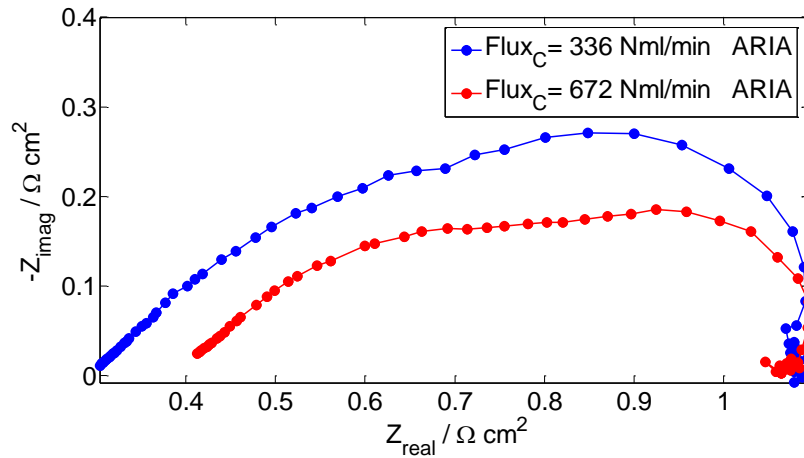


Figura 4.12: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, con portate al catodo pari a $V_{\text{ARIA}} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{\text{ARIA}} = 672 \text{ Nml/min}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M .

Gli stessi fenomeni diffusivi a 0.25 Acm^{-2} hanno effetti meno rilevanti sugli spettri d'impedenza in ossigeno, come si può notare in Figura 4.13.

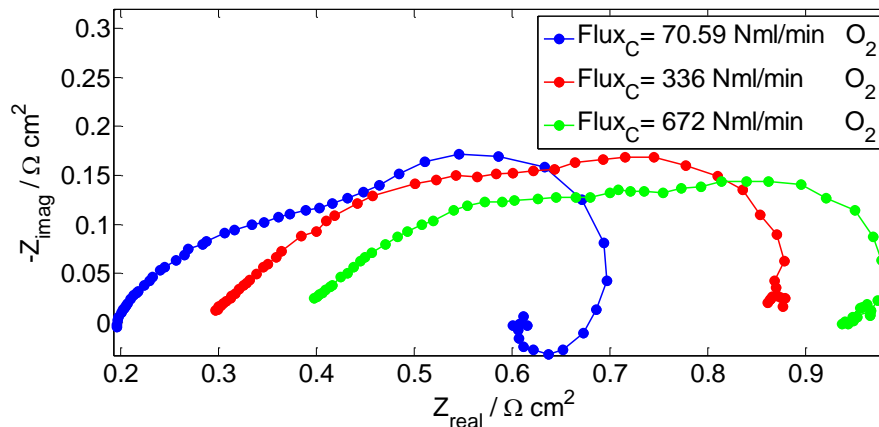


Figura 4.13: confronto degli spettri di impedenza in ossigeno sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$ con portate al catodo pari a $V_{\text{O}_2} = 70.59 \text{ Nml/min}$, $V_{\text{O}_2} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{\text{O}_2} = 672 \text{ Nml/min}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M .

In Figura 4.14(a) si osserva l'abbassamento del picco di impedenza immaginaria per il flusso di ossigeno a maggiore portata. Questo abbassamento è indice di una diminuzione della resistenza al trasporto di massa nella *catalyst layer* e negli agglomerati [23], dovuta al largo eccesso di reagente alimentato. Nella prova con portata intermedia la stechiometria non era sufficientemente alta da ridurre sensibilmente la resistenza diffusiva, quindi abbassare lo spettro di impedenza a quelle frequenze.

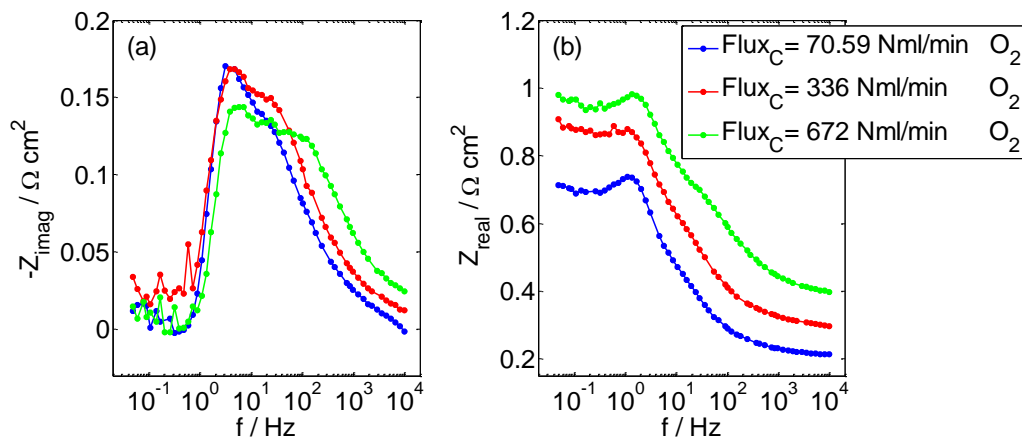


Figura 4.14: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, con portate al catodo pari a $V_{O_2} = 70.59 \text{ Nml/min}$, $V_{O_2} = 336 \text{ Nml/min}$ e $V_{O_2} = 672 \text{ Nml/min}$. Temperatura operativa della cella 75°C , temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M .

A basse frequenze si registra una certa instabilità per portate superiori al riferimento già a medie densità di corrente (Figura 4.12 e Figura 4.14(a)). Per eccessiva instabilità non sono state condotte EIS a maggiore densità di corrente.

4.3. Prove a maggiore temperatura di saturazione per l'ossigeno

Si consideri un'alimentazione in ossigeno puro umidificato a $T_{\text{sat}} = 30^\circ\text{C}$, con portata maggiore del riferimento, pari a quella imposta nel riferimento in aria. Nelle curve di polarizzazione in Figura 4.15 si può notare come una maggiore umidificazione del flusso catodico, con $T_{\text{sat}} = 40^\circ\text{C}$, porti ad un leggero miglioramento delle prestazioni, pari a 13 mV a 0.4 Acm^{-2} , rispetto alla condizione sopra descritta. La tensione registrata rimane molto inferiore, con una differenza di 95 mV a 0.4 Acm^{-2} , a quella della stessa prova condotta nelle condizioni di riferimento, quindi con portata molto più bassa.

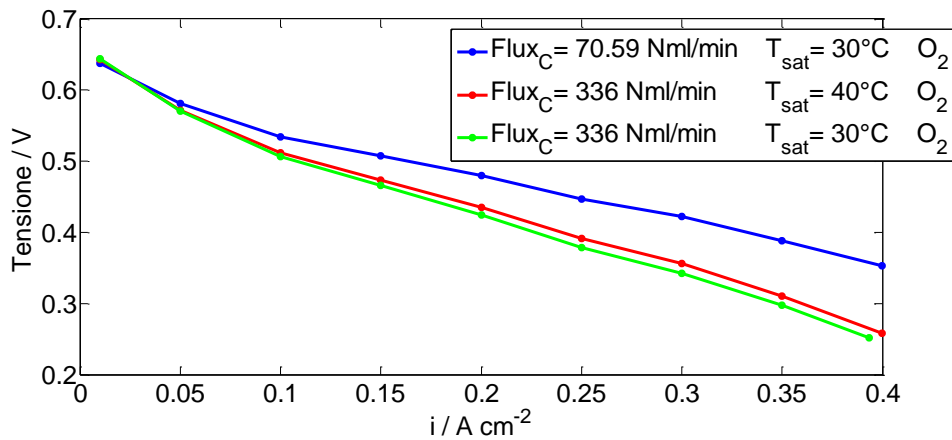


Figura 4.15: confronto delle curve di polarizzazione in ossigeno nelle condizioni di riferimento e a portata $V_{O_2} = 336 \text{ Nml/min}$ con temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{sat,C}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M .

Come descritto nei paragrafi precedenti, lo scadimento di prestazioni a medie e alte correnti in ossigeno per portate catodiche più alte è da attribuire alle perdite ohmiche, conseguenza del maggiore essiccamento del catodo e della membrana. Secondo questa interpretazione una maggiore umidificazione del flusso, dovrebbe portare ad una riduzione di questo calo di prestazioni. Tale effetto, come osservato nelle curve in Figura 4.15 sopra descritte, è verificato; tuttavia l'utilizzo di una portata più bassa, come nel riferimento, garantisce prestazioni largamente migliori.

Dalle EIS a tutte le densità di corrente si evidenzia una resistenza ohmica di poco inferiore per il flusso umidificato $T_{\text{sat}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ rispetto a quello a pari portata e $T_{\text{sat}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; tale parametro risulta in ogni caso molto più alto del riferimento.

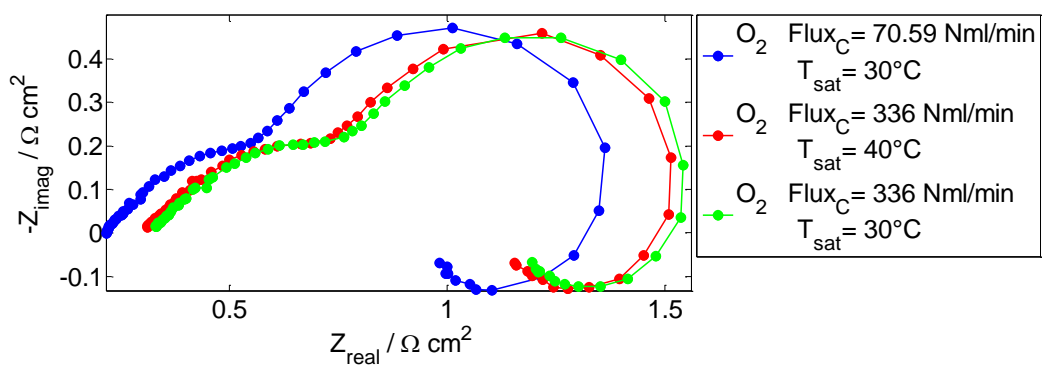


Figura 4.16: confronto degli spettri di impedenza in ossigeno sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$ nelle condizioni di riferimento e a portata $V_{O_2} = 336 \text{ Nml/min}$ con temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{sat,C}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M .

Sul diagramma di Bode in Figura 4.17 sono riportati gli spettri delle EIS a 0.1 Acm^{-2} . Si nota come le differenze nella parte immaginaria rispetto al riferimento si concentrino intorno ai 100 Hz . Il picco di impedenza risulta lo stesso per tutti e tre i flussi a confronto. Si ha una resistenza protonica più bassa per il riferimento, mentre tra i flussi a maggiore portata non si riscontrano scostamenti apprezzabili nella parte immaginaria degli spettri di impedenza; la parte reale mostra degli andamenti sostanzialmente paralleli per i due flussi. Osservazioni analoghe possono essere fatte per il diagramma in Figura 4.19, che rappresenta le EIS a 0.25 Acm^{-2} .

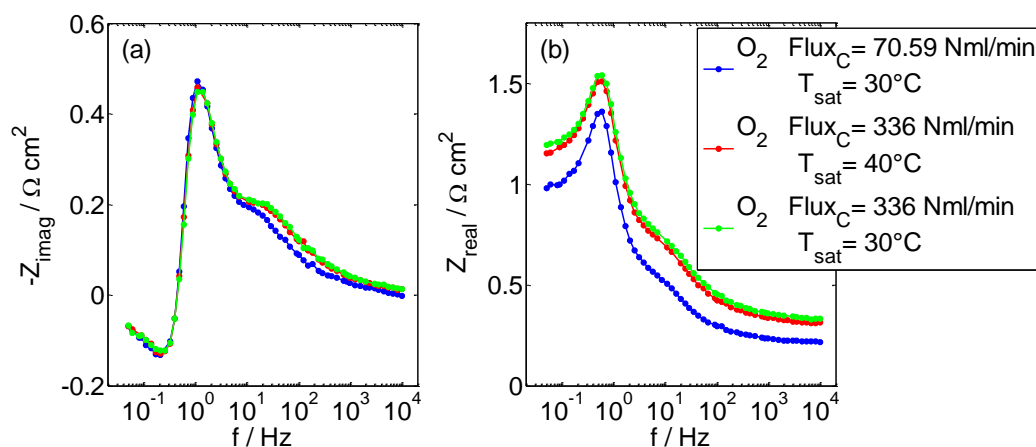


Figura 4.17: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, nelle condizioni di riferimento e a portata $V_{O_2} = 336 \text{ Nml/min}$ con temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ °C}$ e $T_{\text{sat,C}} = 40 \text{ °C}$. Temperatura operativa della cella 75 °C , portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M .

Nei diagrammi di Bode in Figura 4.18 si accentua il discostamento dal riferimento, per gli spettri a portate maggiori, nella regione intorno ai 10 Hz : si ha una resistenza al trasporto di massa all'agglomerato. La diffusione dell'ossigeno attraverso lo strato di Nafion® che ricopre gli agglomerati è favorita da una condizione di maggiore umidificazione dello stesso. I flussi a maggiore portata essiccano maggiormente il polimero, il quale deidratato si restringe, riducendo le sezioni di passaggio dei suoi pori, attraverso i quali l'ossigeno deve diffondere per raggiungere i siti catalitici [26].

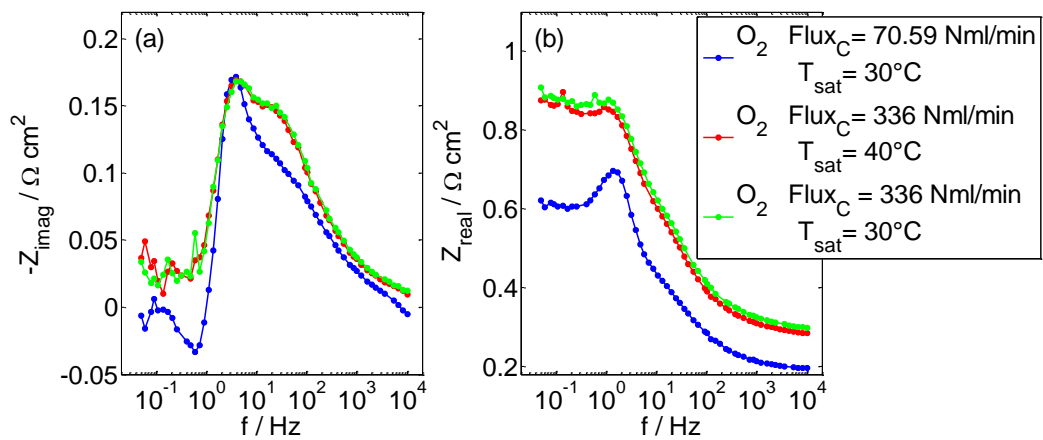


Figura 4.18: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, nelle condizioni di riferimento e a portata $V_{O_2} = 336 \text{ Nml/min}$ con temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{sat,C}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M .

Non essendoci differenze nella parte immaginaria a basse frequenze per una temperatura di saturazione più alta a pari portata, sembrerebbe verificata l'assenza di *flooding*. L'instabilità alle basse frequenze non dovrebbe dunque essere imputabile a tale fenomeno.

Come si può osservare in Figura 5.18, considerazioni analoghe alle precedenti possono essere fatte per le EIS a medie densità di corrente (0.25 Acm^{-2}). Il cerchio corrispondente al catodo si amplia come già osservato precedentemente, a causa dei fenomeni diffusivi sopra descritti.

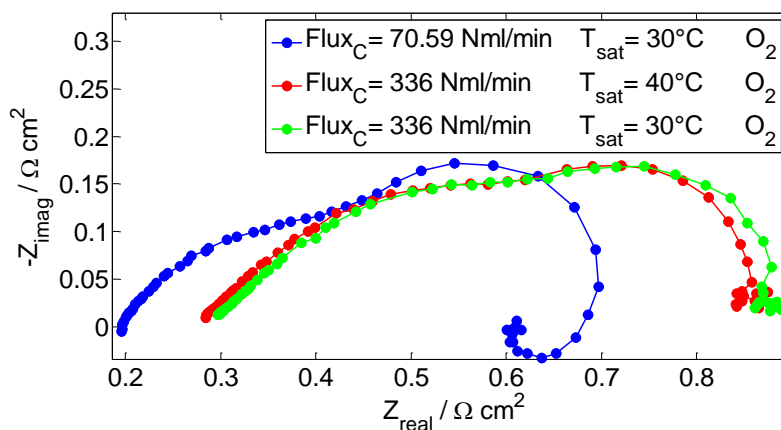


Figura 4.19: confronto degli spettri di impedenza in ossigeno sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, nelle condizioni di riferimento e a portata $V_{O_2} = 336 \text{ Nml/min}$ con temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{\text{sat,C}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, portata all'anodo 4 ml/min , soluzione acquosa di metanolo 1 M .

4.4. Prova di polarizzazione anodica

La curva di polarizzazione anodica in Figura 4.20 mostra valori di tensione in accordo con la letteratura [12].

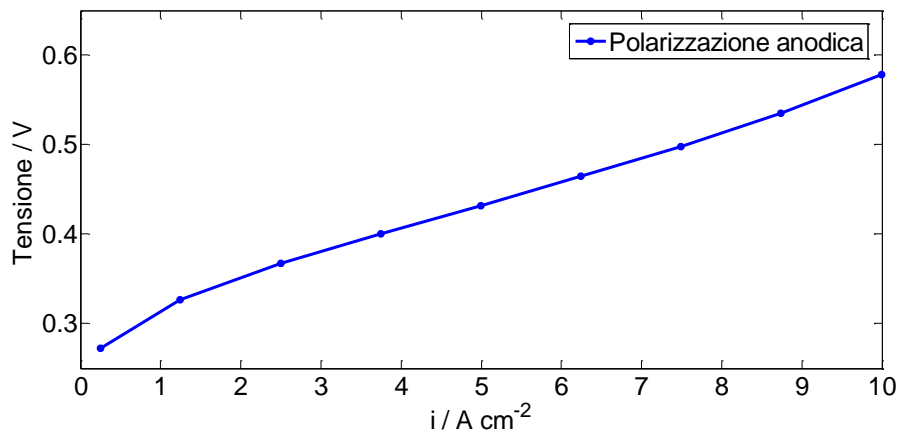


Figura 4.20 curva di polarizzazione anodica con temperatura operativa della cella 75 °C, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{sat,C} = 30$ °C, portata di idrogeno al catodo 60 *Nml/min*, portata all'anodo 4 *ml/min*, soluzione acquosa di metanolo 1 *M*.

Come si può osservare in Figura 4.21, il potenziale catodico nel caso di alimentazione in ossigeno puro è più alto di quello in aria. Tale divario si fa più consistente ad alte densità di corrente, in virtù delle perdite di concentrazione che si fanno più rilevanti in aria.

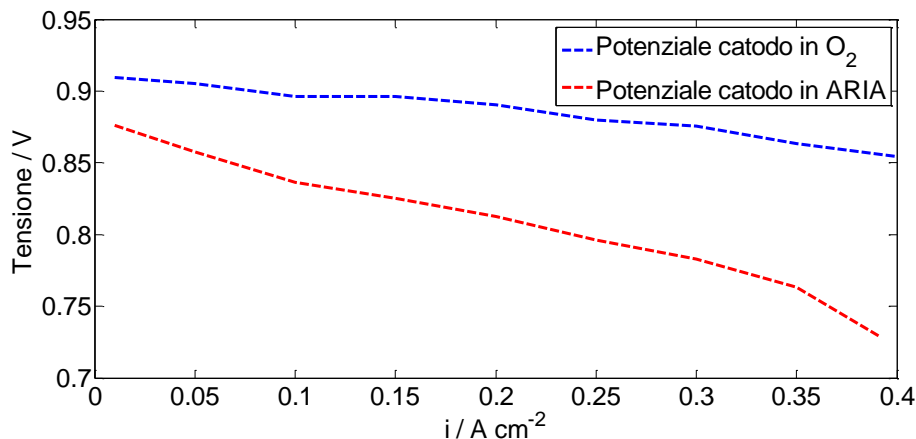


Figura 4.21: confronto tra il potenziale catodico della DFMC in aria e in ossigeno, calcolato a partire dalle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno nelle condizioni di riferimento.

Il potenziale catodico dipende dalla reazione di riduzione dell'ossigeno, che è molto favorita nell'alimentazione di reagente puro, essendo la sua pressione parziale più alta rispetto all'alimentazione in aria. Il potenziale è più alto per una maggiore pressione parziale del reagente.

Entrambi risentono delle perdite di *crossover*. Tuttavia, data la pendenza più forte per l'aria, sembra che tali perdite pesino di più nel funzionamento in aria, in accordo con quanto concluso da Liu et al. [27].

Per l'aria si osserva infine una caduta di potenziale più forte alle alte correnti attribuibile alle perdite di concentrazione.

4.5. Conclusioni relative alla campagna su DMFC

L'alimentazione in ossigeno puro piuttosto che in aria della DMFC permette sì di raggiungere prestazioni superiori, tuttavia i miglioramenti osservati sono inferiori a quelli misurati su HT-PEMFC. Sono limitati in quanto le perdite di potenziale elettrico nelle DMFC sono prevalentemente imputabili al *crossover* di metanolo e alle resistenze al trasporto di massa all'anodo, oltre che alla cinetica anodica le cui perdite di attivazione non sono trascurabili rispetto a quelle della ORR, come invece si riscontra nell'alimentazione all'anodo di idrogeno.

Miglioramenti delle condizioni di funzionamento al catodo, soprattutto riguardo conduttività e fenomeni di trasporto di massa, consentono di ottenere prestazioni più alte, ma non oltre un certo limite, dettato da condizioni esterne al catodo stesso.

Portate più alte al catodo hanno come effetto principale un peggioramento delle prestazioni del sistema: asportando più acqua portano ad un essiccamento maggiore dell'elettrodo e della membrana, con conseguenti incrementi delle resistenze ohmiche e nel trasporto delle cariche.

Ad alte densità di corrente, nell'alimentazione in aria, si osserva una riduzione delle perdite di concentrazione, quindi un miglioramento dei fenomeni di trasporto di massa, dovuta alla più alta stechiometria. Per una portata di ossigeno molto maggiore del riferimento si osserva un beneficio imputabile al più alto eccesso di reagente per quanto riguarda i fenomeni diffusivi nell'agglomerato e nel *catalyst layer*.

L'utilizzo di una portata catodica inferiore in ossigeno puro consente di ottenere vantaggi analoghi a quelli ottenibili con un'umidificazione del flusso, tuttavia un incremento di 10 °C della temperatura di saturazione a pari portata non permette di ottenere gli stessi consistenti miglioramenti nelle prestazioni. Potrebbe essere necessaria un'umidificazione del flusso molto più spinta.

Il potenziale catodico in ossigeno è più alto e subisce una riduzione al crescere della densità di corrente, imputabile al fenomeno del *crossover* di metanolo, minore rispetto a quello in aria. Ad alte correnti quest'ultimo risente delle perdite di concentrazione, mostrando un calo di potenziale più forte.



Capitolo 5

Risultati dell'indagine sperimentale su PEMFC

In questo capitolo si riportano e discutono i risultati dell'indagine sperimentale su PEMFC.

5.1. Prove in condizioni di riferimento

La cella a combustibile mostra un comportamento instabile per umidificazioni dei reagenti con saturazione sotto la temperatura operativa ($75\text{ }^{\circ}\text{C}$). Condizioni di funzionamento sufficientemente stabili sono state raggiunte per flussi di reagenti saturi, quindi con temperature di saturazione poste pari alla temperatura operativa della cella. Le curve di polarizzazione in Figura 5.1 mostrano le prestazioni del sistema nelle condizioni di riferimento descritte al paragrafo 2.3.3. A 0.05 Acm^{-2} si registrano 857 mV in aria e 882 mV in ossigeno. Le differenze più consistenti si hanno alle alte densità di corrente (0.6 Acm^{-2}), dove la tensione assume i valori di 428 mV in aria e 610 mV in ossigeno.

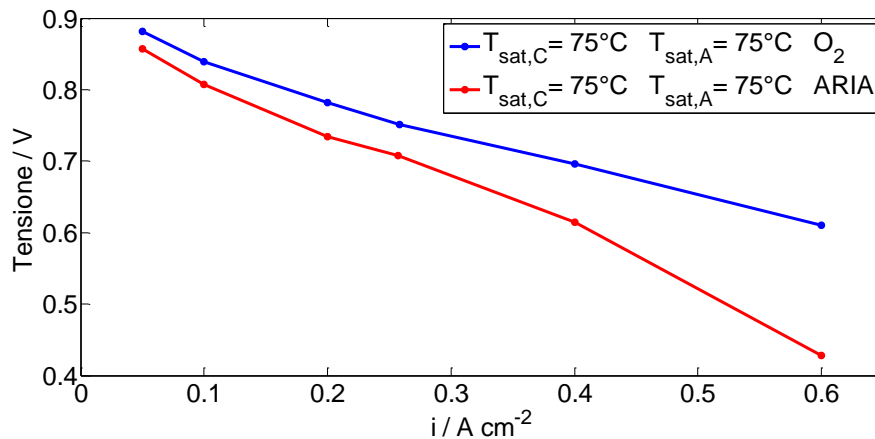


Figura 5.1: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno nelle condizioni di riferimento: temperatura operativa della cella $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro.

In generale le prestazioni della PEMFC sono più alte di HT-PEMFC e DMFC. Le prestazioni migliori in ossigeno rispetto all'aria, in particolare a medie e alte densità di corrente, analogamente a quanto già osservato nei capitoli precedenti, sono da imputare a minori perdite di concentrazione, quindi alla sempre alta concentrazione del reagente lungo la canalina e in prossimità dei siti catalitici, oltre che alla più alta stechiometria.

In Figura 5.2 sono riportate le EIS a bassa densità di corrente (0.1 Acm^{-2}). Non si osservano differenze sensibili tra il funzionamento in aria e quello in ossigeno puro per quanto riguarda la resistenza ohmica: i due spettri nel diagramma di Nyquist sono sovrapposti alle alte frequenze. Alle medie e basse frequenze lo spettro dell'aria risulta più ampio, definendo un'impedenza complessivamente maggiore.

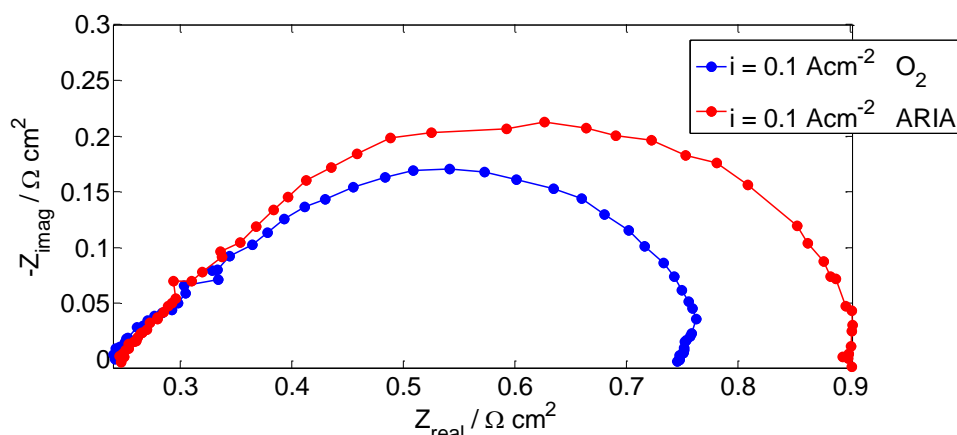


Figura 5.2: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno nelle condizioni di riferimento per densità di corrente $i = 0.1 \text{ A cm}^{-2}$.

Come evidenziato nei diagrammi di Bode in Figura 5.3, dove gli spettri si discostano solo intorno alle frequenze di 10 Hz e inferiori, non si osservano apprezzabili differenze nella resistenza protonica del sistema. Lo spettro immaginario, in Figura 5.3(a), descrive un picco più alto per l'aria e spostato a frequenze più basse rispetto a quello dell'ossigeno.

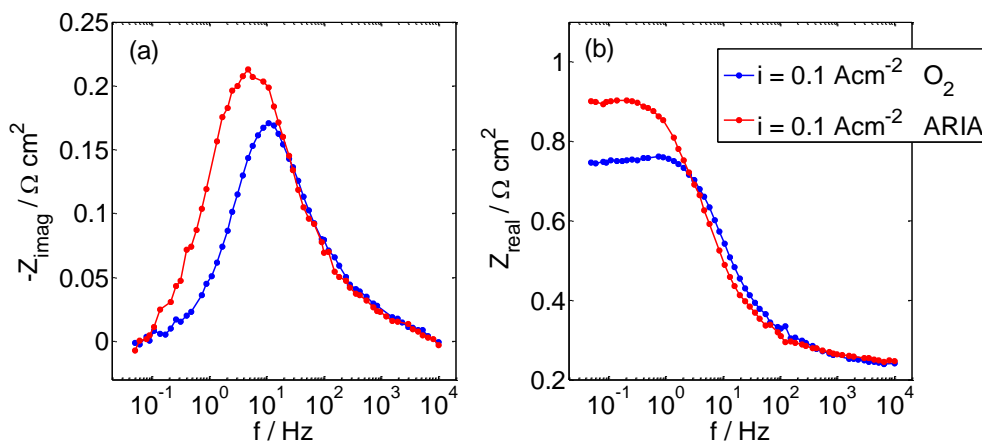


Figura 5.3: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria e in ossigeno nelle condizioni di riferimento per densità di corrente $i = 0.1 \text{ A cm}^{-2}$.

La differenza degli spettri a 0.1 A cm^{-2} è imputabile a fenomeni diffusivi nella *catalyst layer* e nell'agglomerato, che sono visibili, come impedenze nel diagramma di Nyquist, in concomitanza con la cinetica chimica catodica, ma a frequenze caratteristiche minori. Le maggiori resistenze alla diffusione del reagente in aria portano ad un picco immaginario a frequenze più basse.

Le EIS a media e alta densità di corrente (0.25 A cm^{-2} e 0.6 A cm^{-2}), in Figura 5.4 e Figura 5.5, mostrano uno spettro per l'aria molto più ampio e più instabile alle

basse frequenze di quello in ossigeno puro. Non si distinguono i due cerchi caratteristici in maniera evidente.

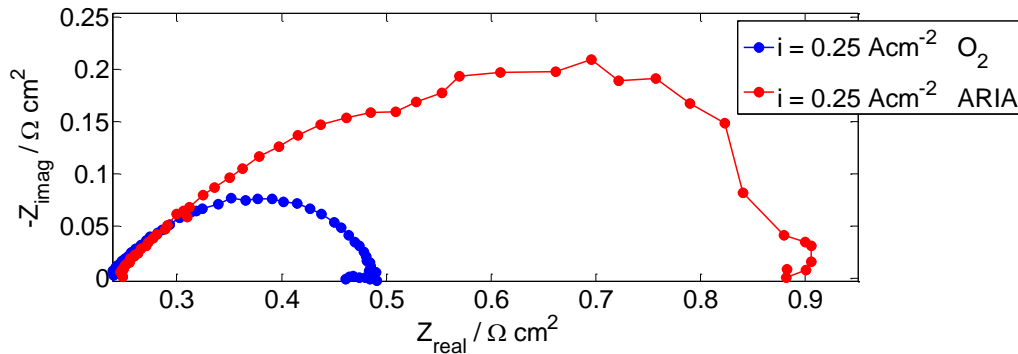


Figura 5.4: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria e in ossigeno nelle condizioni di riferimento per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$.

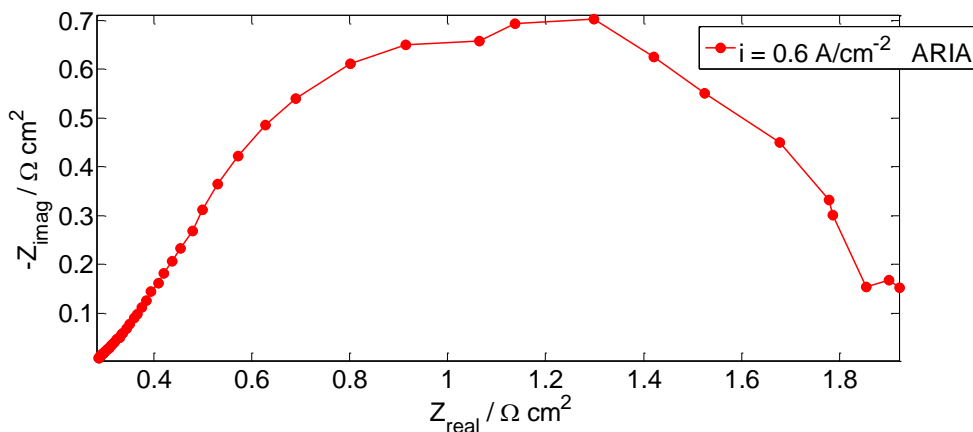


Figura 5.5: spettro di impedenza in aria sul piano di Nyquist nelle condizioni di riferimento per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$.

La presenza di un unico cerchio suggerisce che il sistema potrebbe essere in *flooding*. Il *flooding* è un fenomeno che prevede l'allagamento delle porosità del GDL e dell'elettrodo al catodo, che ostacola il trasporto dell'ossigeno ai siti catalitici, causando una forte riduzione delle prestazioni [28]. Nelle presenti condizioni operative il flusso in ingresso al catodo è saturo. La condizione di *flooding* è probabile, e in accordo con quanto riportato da Jeon et al. [29].

In Figura 5.6 è riportata la EIS a 0.6 Acm^{-2} in ossigeno sul piano di Nyquist. Il sistema mostra una certa instabilità. Si riconosce il cerchio per cinetica catodica e si osserva la formazione a basse frequenze di un secondo arco. Tale arco si riconosce nella parte immaginaria del diagramma di Bode in Figura 5.7(a) un secondo picco immaginario a basse frequenze, per le quali però si delinea un andamento instabile che non permette di trarre forti conclusioni.

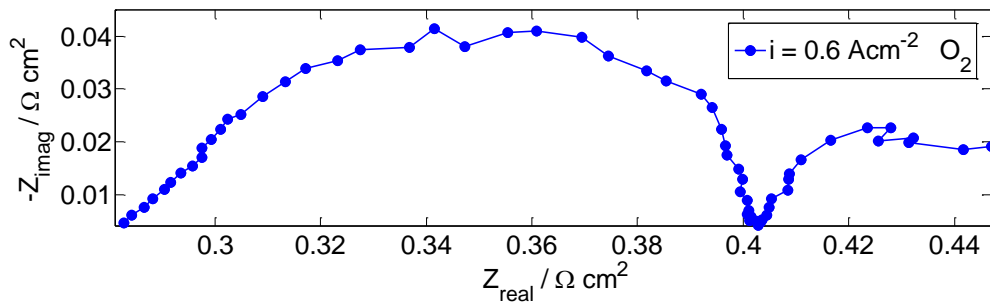


Figura 5.6: spettro di impedenza in ossigeno sul piano di Nyquist nelle condizioni di riferimento per densità di corrente $i = 0.6 \text{ A cm}^{-2}$.

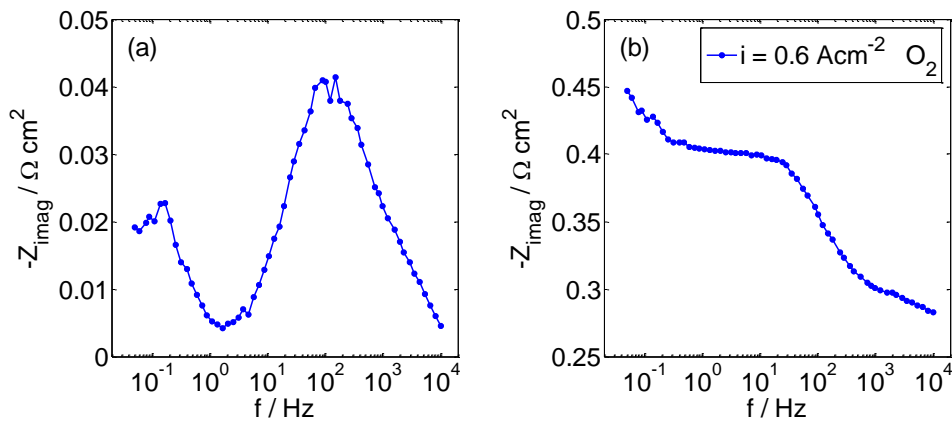


Figura 5.7: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno nelle condizioni di riferimento per densità di corrente $i = 0.6 \text{ A cm}^{-2}$.

L'arco che si va delineando in ossigeno alle basse frequenze nel diagramma di Nyquist, quindi il picco di impedenza immaginaria e il tratto crescente di impedenza reale a basse frequenze diagrammi di Bode, è imputabile a fenomeni di trasporto di massa. Tali fenomeni assumono rilevanza nell'alimentazione in ossigeno puro, in particolare per la diffusione del reagente negli agglomerati per raggiungere i siti catalitici [26], restano trascurabili in aria rispetto ai fenomeni di trasporto di massa nel GDL e nel *catalyst layer*, legati alla bassa concentrazione del reagente.

5.2. Prove a temperatura di saturazione variabile all'anodo

Le curve di polarizzazione in Figura 5.8 mostrano che non vi sono sostanziali differenze nelle prestazioni alle basse densità di corrente al variare del livello di umidificazione del flusso anodico, in un intorno del riferimento. Differenze più evidenti si riscontrano alle alte densità di corrente, dove la tensione sviluppata dal sistema è più alta per temperature di saturazione del flusso maggiori. A 0.6 A cm^{-2}

², in ossigeno si ha una tensione di 545 mV a $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ e 624 mV a $T_{\text{sat,A}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. In aria alla stessa densità di corrente si registrano 406 mV a $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ e 473 mV a $T_{\text{sat,A}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

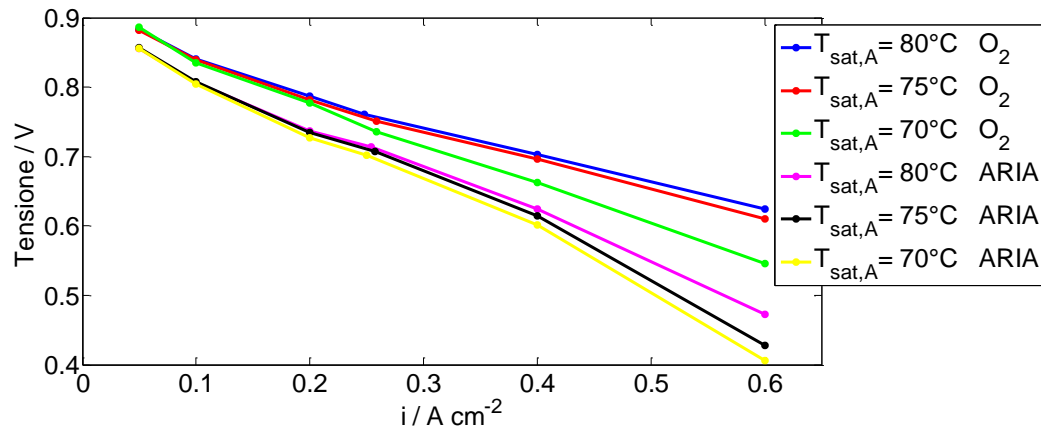


Figura 5.8: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro.

Come noto in letteratura [29] un maggiore livello di umidificazione dei reagenti migliora la conduttività del sistema, riducendo le perdite ohmiche, come si evince dalle EIS che seguono a tutte le densità di corrente, sia in aria che in ossigeno.

A basse densità di corrente (0.1 Acm^{-2}) le EIS, riportate in Figura 5.9 per l'aria e in Figura 5.10 per l'ossigeno, mostrano differenze negli spettri per i diversi livelli di umidificazione a basse frequenze, oltre che nella resistenza ohmica ad alte frequenze. Il valore complessivo di resistenza sviluppato dal sistema, ovvero l'intercetta dello spettro con l'asse reale alle basse frequenze, appare maggiore per temperature di saturazione del flusso minori.

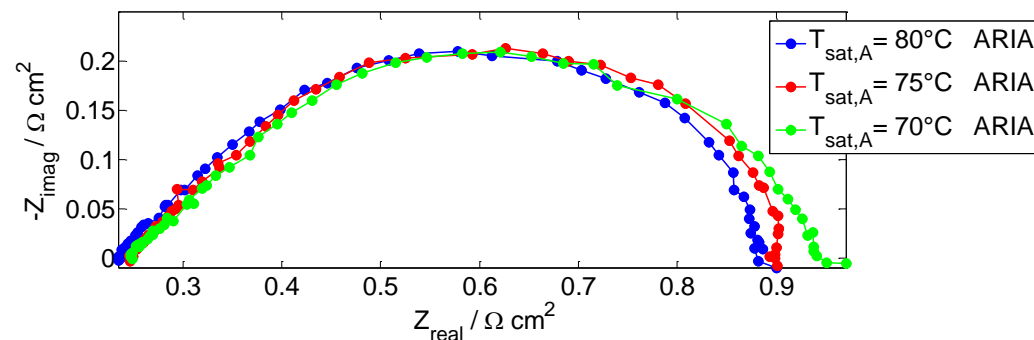


Figura 5.9: confronto degli spettri di impedenza in aria sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$.

Nelle EIS in ossigeno, riportate in Figura 5.10, Figura 5.12 e Figura 5.15, si osserva un consistente aumento della resistenza ohmica della membrana per la temperatura di saturazione inferiore al riferimento, mentre ha un miglioramento sensibile per la temperatura di saturazione maggiore.

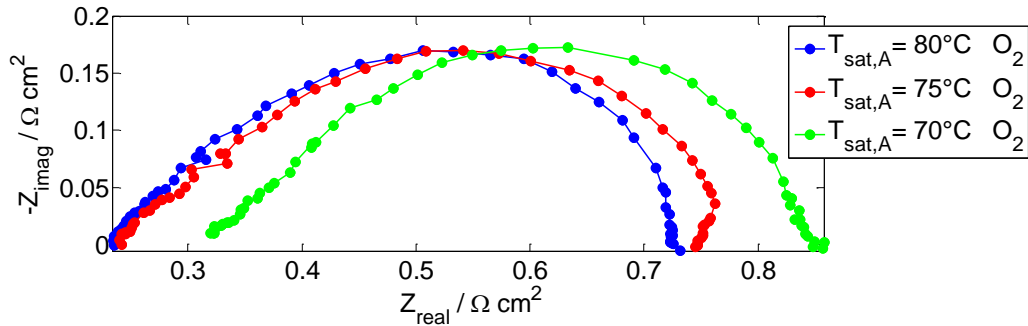


Figura 5.10: confronto degli spettri di impedenza in ossigeno sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{sat,A} = 70^\circ\text{C}$, 75°C e 80°C . Temperatura operativa della cella 75°C , temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{sat,C} = 75^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

In Figura 5.11 sono rappresentati gli spettri di impedenza in aria a 0.25 Acm^{-2} . A basse frequenze il comportamento è troppo instabile per trarre conclusioni, tuttavia sembrerebbe che la temperatura di saturazione $T_{sat,A} = 80^\circ\text{C}$ porti un certo miglioramento a basse frequenze, indice di minori resistenze al trasporto di massa, rispetto alle condizioni di $T_{sat,A} = 70^\circ\text{C}$ e $T_{sat,A} = 75^\circ\text{C}$, le quali non sono pienamente distinguibili tra loro.

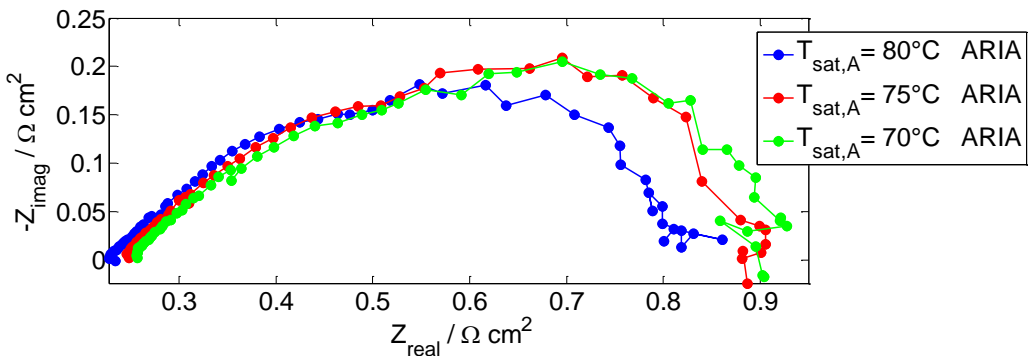


Figura 5.11: confronto degli spettri di impedenza in aria sul piano di Nyquist per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{sat,A} = 70^\circ\text{C}$, 75°C e 80°C . Temperatura operativa della cella 75°C , temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{sat,C} = 75^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$.

L'ossigeno per raggiungere i siti catalitici deve diffondere attraverso le porosità dello ionomero (Nafion®) che ricopre con uno strato le particelle di carbonio su cui è depositato il platino. Quando il livello di umidificazione del sistema è basso, il Nafion® deidratato si restringe, riducendo l'ampiezza dei pori attraverso cui l'ossigeno diffonde, aumenta quindi complessivamente la resistenza al trasporto

di massa. Tale interpretazione trova riscontro nel lavoro di Zhiani et al. [26]. Lo spettro in aria per $T_{\text{sat,A}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ in Figura 5.11 descrive per questo un'impedenza minore alle basse frequenze rispetto alle temperature di saturazione inferiori.

Nelle EIS a 0.25 Acm^{-2} in ossigeno, rappresentate sul piano di Nyquist in Figura 5.12, si osserva uno spettro di impedenza più alto rispetto agli altri per $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, a cui corrisponde a un picco di impedenza immaginaria più alto sul diagramma di Bode in Figura 5.13(a).

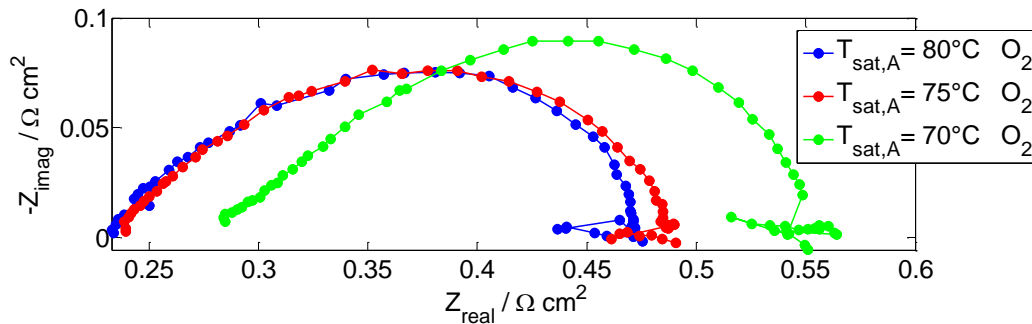


Figura 5.12: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

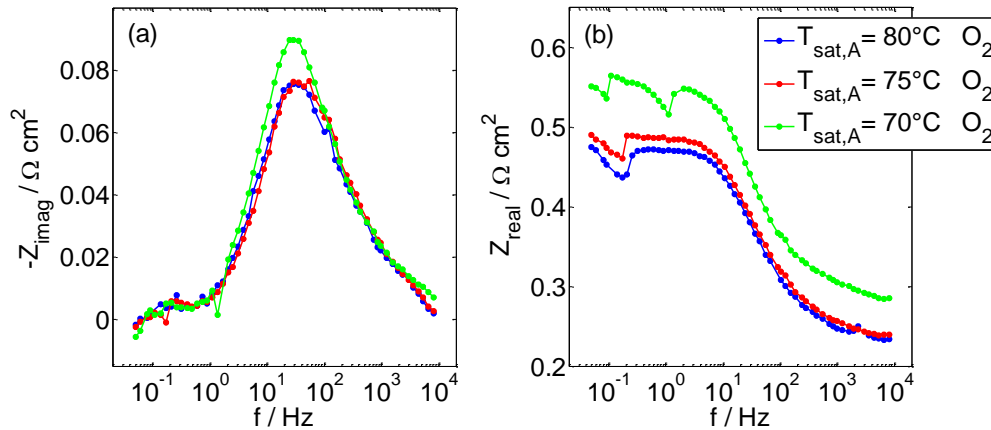


Figura 5.13: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

L'andamento dello spettro per $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ in ossigeno può essere spiegato come una conseguenza della minore idratazione. Come affermano Silva et al. [30] l'espansione della MEA, conseguente ad una maggiore idratazione, permette probabilmente un migliore contatto tra le tre fasi (catalizzatore, carbonio e polimero) nelle zone di reazione al catodo, che promuove le reazioni chimiche.

Nelle EIS in aria a 0.6 Acm^{-2} , in Figura 5.14, l'andamento instabile degli spettri a basse frequenze, in particolare per $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, tale da non permettere alcun confronto utile.

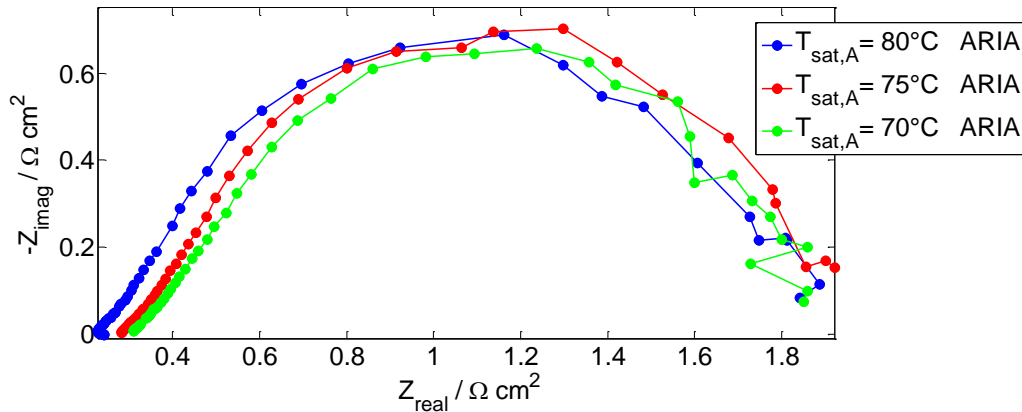


Figura 5.14: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$.

Negli spettri in ossigeno a 0.6 Acm^{-2} , in Figura 5.15, si distingue il cerchio per la cinetica catodica alle medie frequenze e l'inizio di un secondo cerchio a basse frequenze, visibile per ogni spettro in Figura 5.16(a) come picco di impedenza immaginaria a basse frequenze, analogamente a quanto visto nell'analisi dei riferimenti.

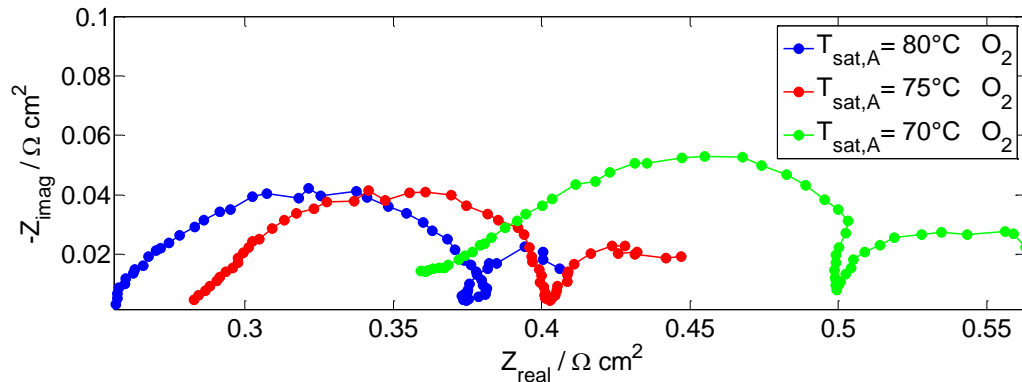


Figura 5.15: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

Lo spettro a $T_{\text{sat,A}} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ in Figura 5.15 mostra un *loop* tra la fine del primo cerchio e l'inizio del secondo, attribuibile all'accumulo di acqua, che riempiendo i pori del *catalyst layer* porta ad una carenza di reagente sulla sua interfaccia interna, verso la membrana [31].

Nel diagramma di Bode in Figura 5.16, il sistema a $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ descrive un'impedenza complessivamente maggiore alle altre.

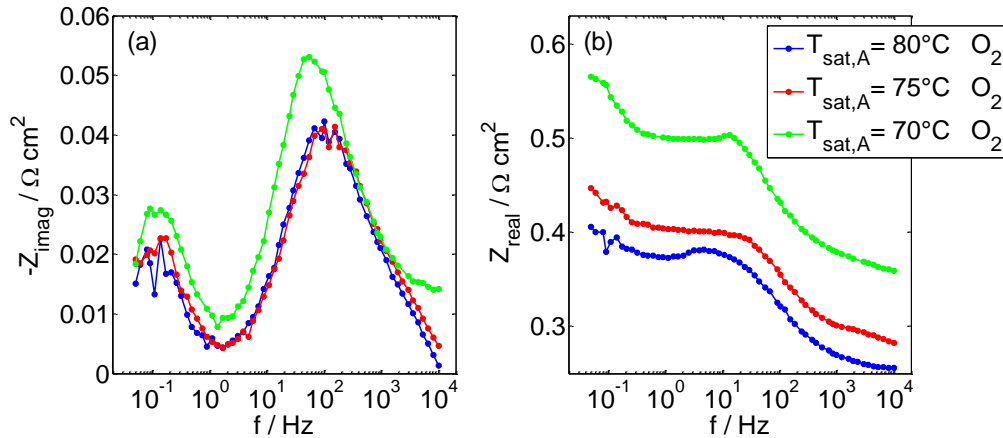


Figura 5.16: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

Il picco di impedenza in ossigeno a basse frequenze, presente ad alte densità di correnti, rappresentativo dei fenomeni di trasporto di massa all'agglomerato, è più alto per la condizione con temperatura di saturazione inferiore, in quanto come già spiegato, la diffusione del reagente attraverso il Nafion® per raggiungere i siti catalitici è ostacolata dalla deidratazione, e conseguente restringimento dei pori, del polimero stesso [26].

5.2.1. Prove a temperatura di saturazione al catodo sotto il riferimento

Mantenendo la temperatura di saturazione al catodo sotto il riferimento ($T_{\text{sat,C}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$), la cella si mostra molto instabile, come si evince in Figura 5.17, dagli andamenti poco regolari delle curve di polarizzazione, in particolare a medie densità di corrente, dove gli effetti della variazione di umidificazione all'anodo non risultano univoci.

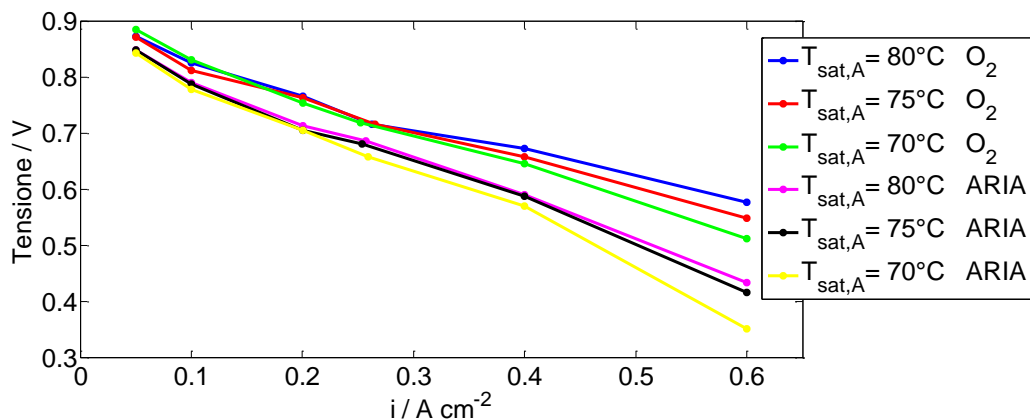


Figura 5.17: confronto delle curve di polarizzazione in aria e in ossigeno alle temperature di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$ per l'aria e $\lambda_C = 9.52$ per l'ossigeno puro.

La $T_{\text{sat,C}} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ causa un essiccamento della membrana e una conseguente instabilità nelle prestazioni del sistema, motivo per cui questo campo di funzionamento non è stato ulteriormente indagato.

5.3. Prove a temperatura di saturazione variabile al catodo

Le curve di polarizzazione in aria in Figura 5.18 e quelle in ossigeno in Figura 5.19 mostrano effetti sulle prestazioni del sistema delle variazioni della temperatura di saturazione del flusso al catodo più visibili rispetto alle variazioni all'anodo descritte nei paragrafi precedenti.

Per l'aria tali effetti si possono osservare, in Figura 5.18, anche a basse correnti. A 0.05 Acm^{-2} si hanno 850 mV a $T_{\text{sat,C}} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 832 mV a $T_{\text{sat,C}} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. A 0.6 Acm^{-2} si misurano le tensioni di 418 mV a $T_{\text{sat,C}} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 337 mV a $T_{\text{sat,C}} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Si osserva un peggioramento di prestazioni ad alte densità di corrente per la curva a del riferimento, che vede il livello di umidificazione più alto: si denota un aumento della pendenza rispetto alle altre prove, che è probabilmente attribuibile al fenomeno del *flooding* [28].

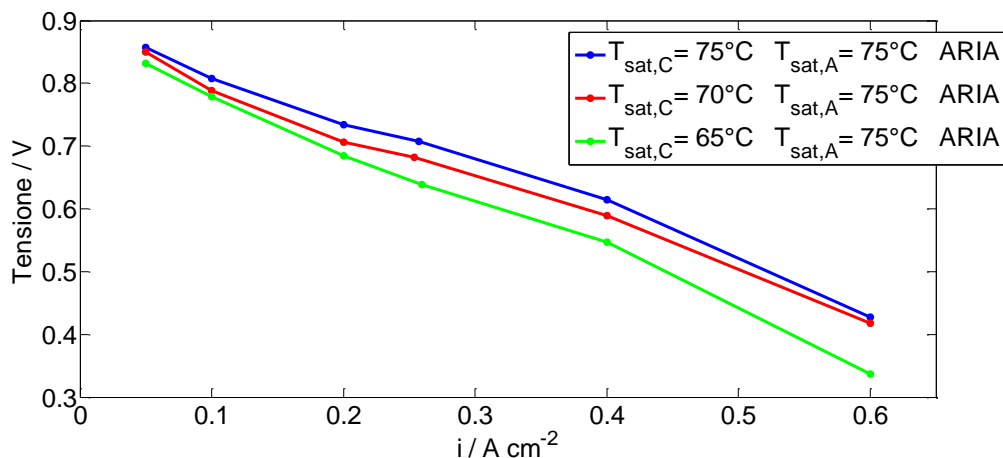


Figura 5.18: confronto delle curve di polarizzazione in aria alle temperature di saturazione del flusso all'catodo $T_{sat,C} = 65^\circ C$, $70^\circ C$ e $75^\circ C$. Temperatura operativa della cella $75^\circ C$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{sat,A} = 75^\circ C$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$.

In ossigeno (Figura 5.19) a $0.05\ A\ cm^{-2}$ si misurano $874\ mV$ sia per $T_{sat,C} = 70^\circ C$ che per $T_{sat,C} = 65^\circ C$, denotando una differenza, anche se di poco conto, rispetto al riferimento di $882\ mV$. A $0.6\ A\ cm^{-2}$ si hanno $550\ mV$ a $T_{sat,C} = 70^\circ C$ e $486\ mV$ a $T_{sat,C} = 65^\circ C$. Per $T_{sat,C} = 65^\circ C$ la curva di polarizzazione in ossigeno mostra un andamento poco regolare a medie densità di corrente. La secchezza del catodo e della membrana a $T_{sat,C} = 65^\circ C$ portano ad un crollo di prestazioni a medie densità di corrente.

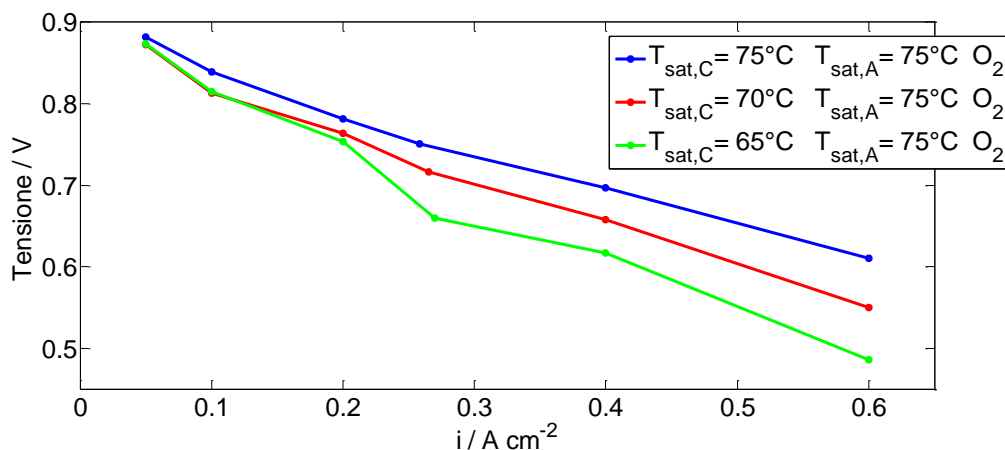


Figura 5.19: confronto delle curve di polarizzazione in ossigeno alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{sat,C} = 65^\circ C$, $70^\circ C$ e $75^\circ C$. Temperatura operativa della cella $75^\circ C$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{sat,A} = 75^\circ C$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

Il maggiore impatto della temperatura di saturazione del flusso al catodo sulle prestazioni del sistema rispetto quella all'anodo è attribuibile al fatto che, in termini assoluti, la portata al catodo è molto maggiore di quella all'anodo: a pari

variazioni della temperatura di saturazione la quantità di acqua immessa nel sistema varia maggiormente per il flusso catodico.

Per la stessa ragione in tutte le EIS, sia in aria che in ossigeno, si distingue un trend crescente per le resistenze ohmiche sulla temperatura di saturazione al catodo decrescente, più forte di quello osservato per la temperatura di saturazione variabile all'anodo.

Le EIS a 0.1 Acm^{-2} in aria, riportate in Figura 5.20 sul piano di Nyquist, mostrano spettri più bassi rispetto al riferimento per le temperature di saturazione inferiori. Nella parte immaginaria del diagramma di Bode, Figura 5.21(a), gli spettri a temperature di saturazione inferiori non presentano discostamenti tra loro e i picchi risultano più bassi e posizionati a frequenze più alte rispetto al riferimento.

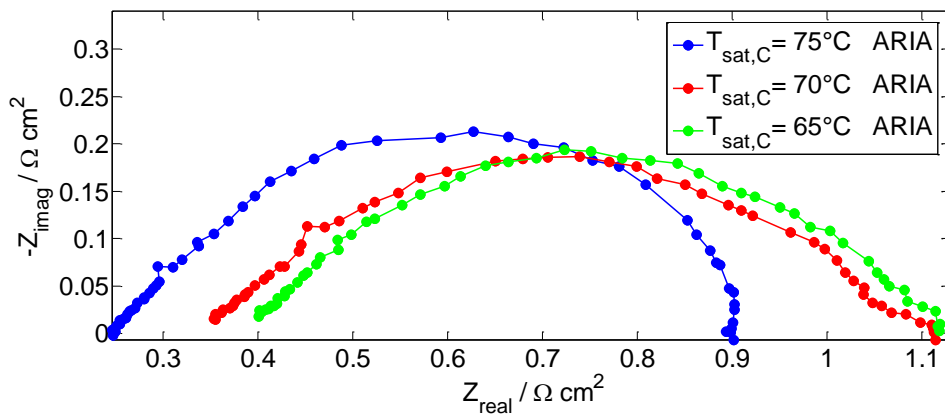


Figura 5.20: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ °C}$, 70 °C e 75 °C . Temperatura operativa della cella 75 °C , temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ °C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$.

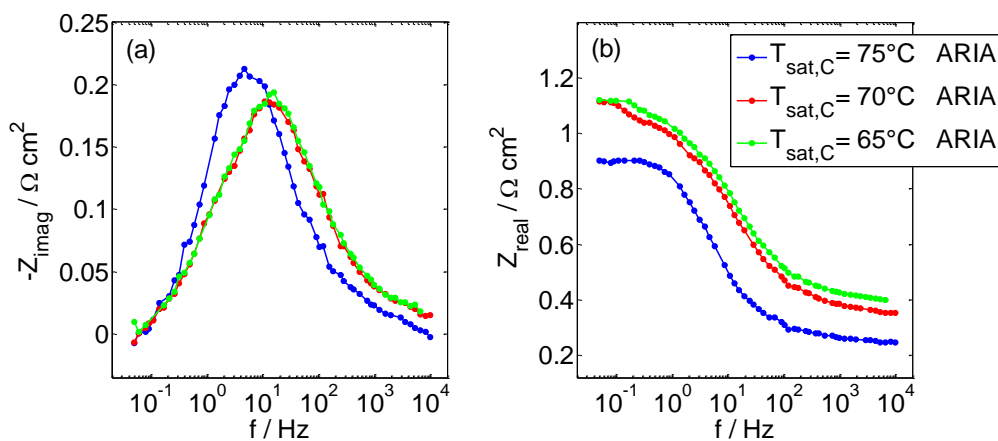


Figura 5.21: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo

$T_{\text{sat,C}} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$.

Gli spettri di impedenza immaginaria in ossigeno $0.1\text{ }Acm^{-2}$, rappresentati in Figura 5.22(a), non mostrano differenze di altezza; il picco immaginario del riferimento nel diagramma di Bode è posizionato comunque a frequenze più basse.

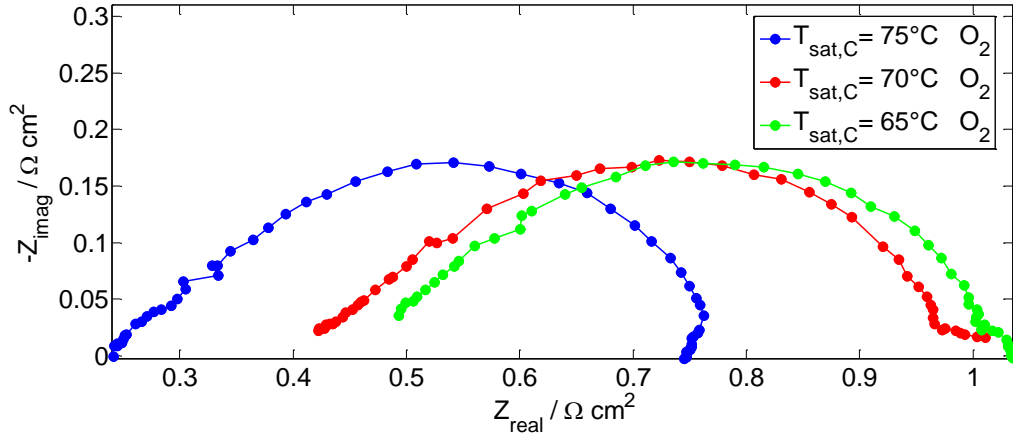


Figura 5.22: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1\text{ }Acm^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

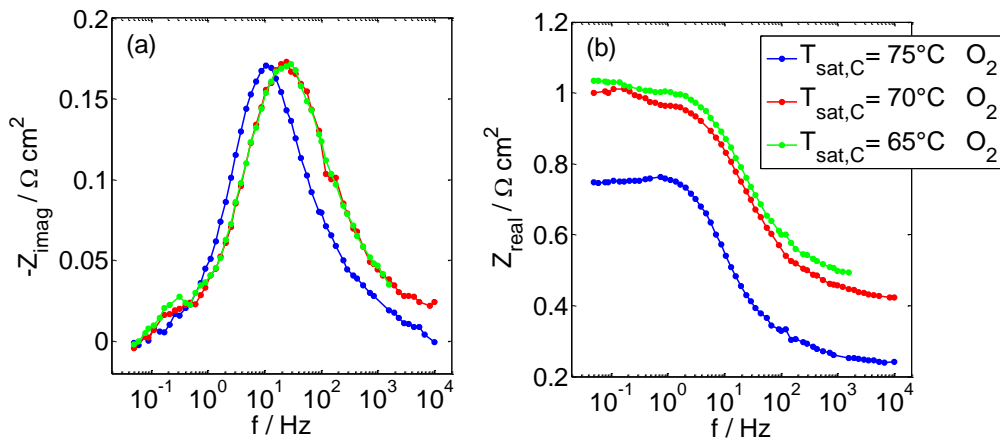


Figura 5.23: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1\text{ }Acm^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$.

A $T_{\text{sat,C}} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ l'elettrodo può risultare in certi punti allagato, sviluppando una resistenza maggiore alla diffusione del reagente nei suoi pori [28], che spiega la maggiore impedenza misurata, e la presenza del picco immaginario a frequenze più basse. Tale condizione può verificarsi meno diffusamente sull'elettrodo per

temperature di saturazione inferiori, non essendo in quei casi i flussi in ingresso al sistema saturi.

Nelle EIS a medie densità di corrente si sviluppa una certa instabilità. Gli spettri in aria, riportati in Figura 5.24, non mostrano distintamente i due cerchi caratteristici sul diagramma di Nyquist. La presenza di un unico cerchio nel diagramma di Nyquist conferma l'ipotesi di allagamento dell'elettrodo accennata precedentemente. Le resistenze al trasporto di massa imputabili a tale fenomeno portano a spettri più alti per temperature di saturazione più alte.

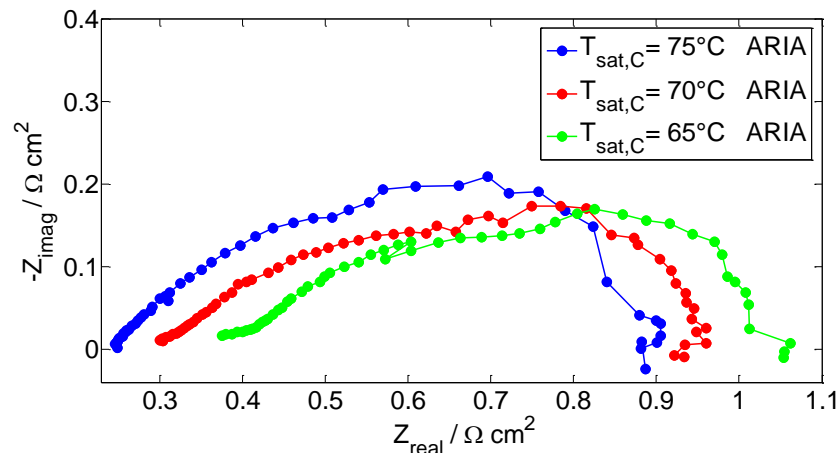


Figura 5.24: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$.

In ossigeno a 0.25 Acm^{-2} , Figura 5.24, gli spettri non mostrano altezze diverse, per le diverse temperature di saturazione. È osservabile una forte instabilità per $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$.

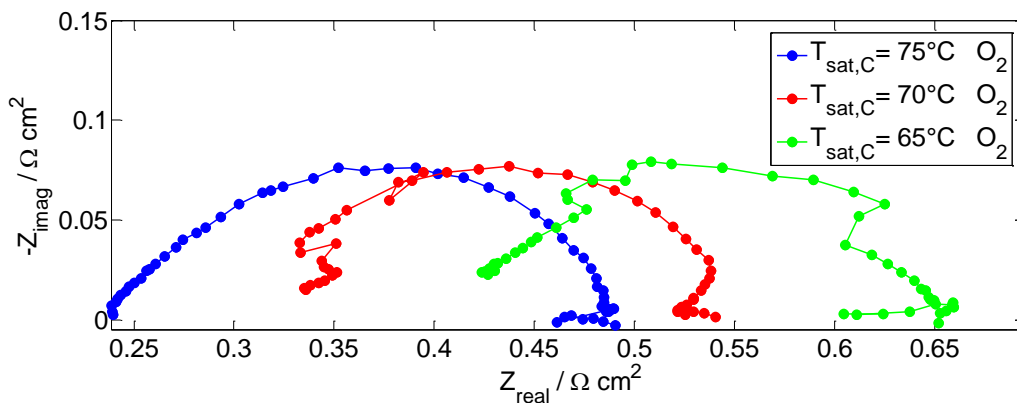


Figura 5.25: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$.

Gli andamenti degli spettri in aria ad alte densità di corrente, osservabili in Figura 5.26, mostrano una consistente riduzione di ampiezza per temperature di saturazione minori, che si manifesta nella parte immaginaria del diagramma di Bode, Figura 5.27(a), con un picco di impedenza più basso per temperature di saturazione minori, conseguenza del maggiore peso che acquistano alle alte correnti le resistenze ai fenomeni diffusivi, attribuibili al *flooding*.

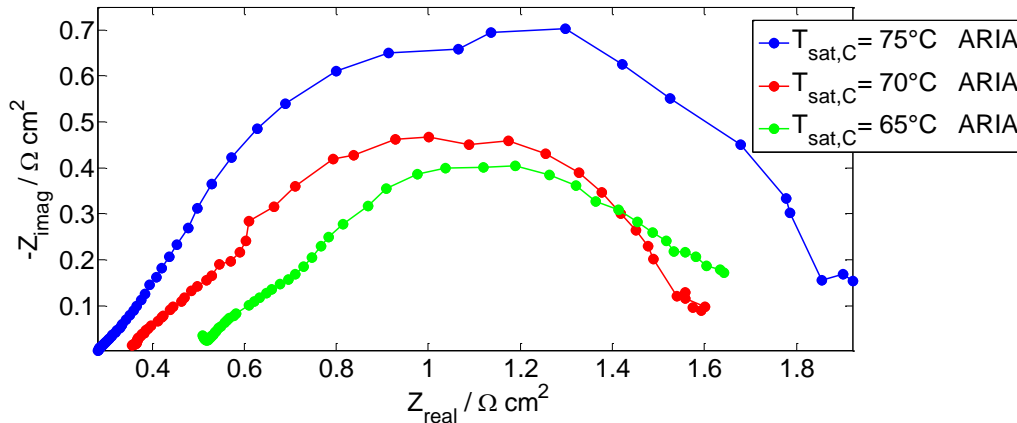


Figura 5.26: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in aria per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_C = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$.

Nel tratto a più basse frequenze per lo spettro in aria a $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, si osserva un aumento di impedenza immaginaria (Figura 5.27(a)), che arriva ai valori di quella del riferimento, a dimostrare una resistenza alla diffusione del reagente maggiore rispetto alle altre temperature di saturazione, sviluppata dal polimero che ricopre i siti catalitici e disidratato vede un restringimento dei suoi pori [26].

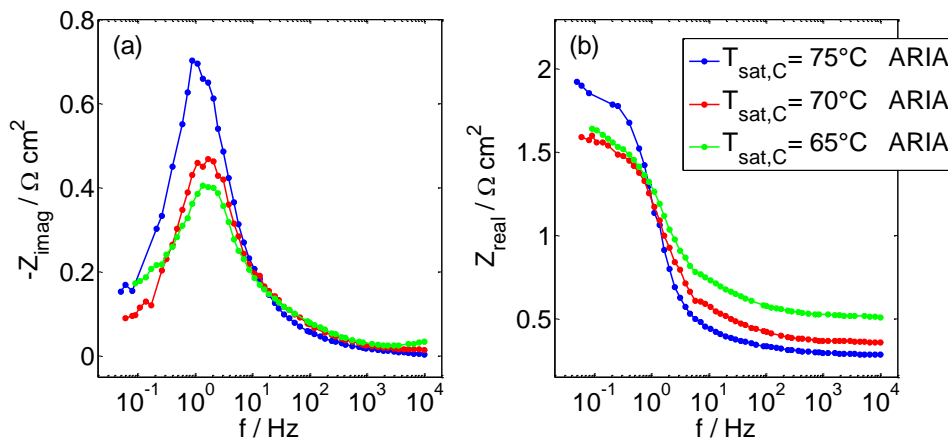


Figura 5.27: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in aria per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$.

Gli spettri di impedenza dell'ossigeno ad alte densità di corrente, riportati in Figura 5.28, mostrano andamenti analoghi a quelli osservati nei paragrafi precedenti, ovvero la formazione di un secondo arco a basse frequenze, più alto per temperature di saturazione più basse, riscontrabile come picco di impedenza immaginaria alle basse frequenze nel diagramma di Bode, in Figura 5.29(a). Il trasporto di massa responsabile di questo tratto di diagramma è la diffusione dell'ossigeno nel polimero che ricopre gli agglomerati precedentemente descritta per l'aria.

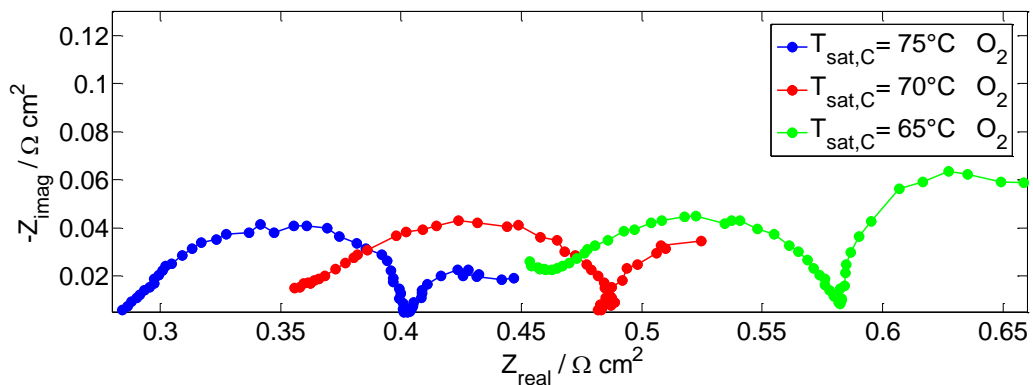


Figura 5.28: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno per densità di corrente $i = 0.6 \text{ A cm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 9.52$

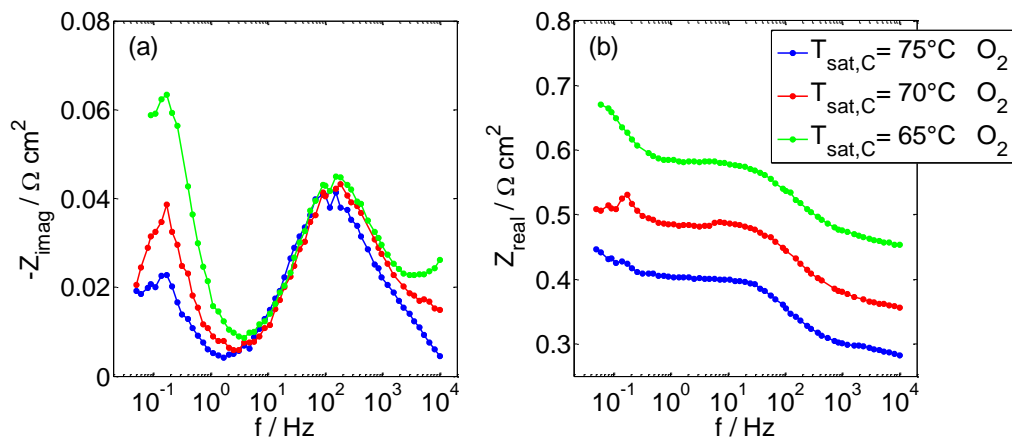


Figura 5.29: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno per densità di corrente $i = 0.6 \text{ A cm}^{-2}$, alle temperature di saturazione del flusso al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$, stechiometria catodica $\lambda_C = 2$.

In ossigeno puro, essendo molto bassa la resistenza al trasporto di massa del reagente nell'elettrodo, come piccoli sono i gradienti di concentrazione che si

vengono a creare lungo la canalina, diventa rilevante, e si manifesta come impedenza preponderante a $T_{\text{sat,C}} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, la diffusione del reagente nello ionomero all'agglomerato. In aria l'impedenza derivante da questo fenomeno è appena visibile in Figura 5.27(a) per $T_{\text{sat,C}} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, come precedentemente descritto, in quanto il trasporto di massa nell'elettrodo e le perdite di concentrazione prevalgono largamente.

5.4. Prove a stechiometria ridotta per l'ossigeno

Le curve di polarizzazione in Figura 5.30 mostrano che a pari temperatura di saturazione ($T_{\text{sat,C}} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$), una stechiometria inferiore, in ogni caso sufficiente a garantire un largo eccesso di reagente ($\lambda_{\text{C}} = 3$) garantisce prestazioni molto più alte e stabili, in accordo con Santarelli et al. [32], vicine a quelle del riferimento, nonostante questo preveda un flusso umidificato ad una temperatura di saturazione maggiore di $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Gli effetti più consistenti sono ad alte densità di corrente. A 0.6 A cm^{-2} per l'alimentazione a stechiometria di riferimento e $T_{\text{sat,C}} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ si misura una tensione di 486 mV , mentre per la stechiometria ridotta alla stessa densità di correntesi registrano 592 mV , molto più vicino al riferimento (610 mV).

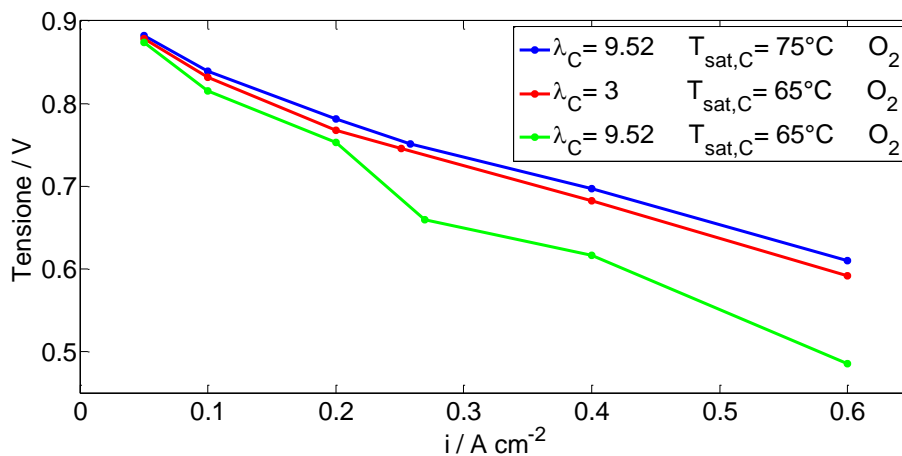


Figura 5.30: confronto delle curve di polarizzazione in ossigeno in condizioni di riferimento e con stechiometrie catodiche $\lambda_{\text{C}} = 3$ e $\lambda_{\text{C}} = 9.52$ e temperature di saturazione al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura operativa della cella $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_{\text{A}} = 1.5$.

Come osservato nel capitolo precedente, nei risultati delle prove condotte sulla DMFC, una portata inferiore asporta meno acqua durante il suo passaggio, essiccando meno il catodo.

Gli effetti sulla funzionamento del sistema sono simili a quelli di una maggiore umidificazione del flusso. In tutte le EIS è possibile osservare come la resistenza ohmica per il flusso a stechiometria ridotta sia vicina a quella del riferimento e minore di quella del flusso saturato alla stessa temperatura e stechiometria di riferimento.

In Figura 5.31 sono riportate le EIS a 0.1 A cm^{-2} sul piano di Nyquist, dove si nota uno spettro più alto per la prova a stechiometria ridotta rispetto al riferimento. Osservando il diagramma di Bode delle stesse EIS, in Figura 5.32(a), si può notare che il picco di impedenza immaginaria per la prova a stechiometria ridotta è leggermente più alto del riferimento. Questa è una diretta conseguenza della minore quantità di reagente alimentato che sfavorisce la cinetica chimica.

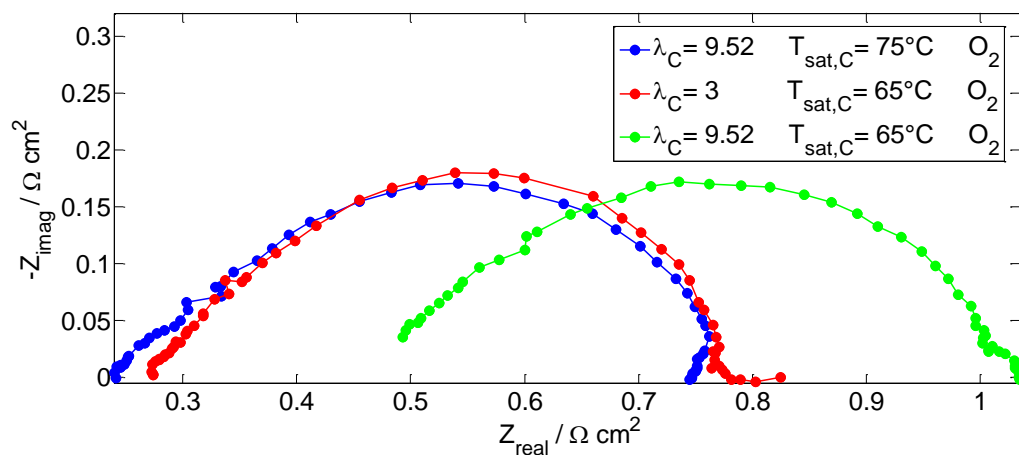


Figura 5.31: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno per densità di corrente $i = 0.1 \text{ A cm}^{-2}$, in condizioni di riferimento e con stechiometrie catodiche $\lambda_C = 3$ e $\lambda_C = 9.52$ e temperature di saturazione al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella 75°C , temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$.

Nel diagramma di Bode, Figura 5.32(a), lo spettro di impedenza immaginaria a $T_{\text{sat,C}} = 65^\circ\text{C}$ e stechiometria di riferimento è alla stessa altezza del riferimento ma a frequenze più alte.

Inoltre lo stesso spettro ad alte frequenze descrive un'impedenza immaginaria sempre più alta delle altre, ad indicare una maggiore resistenza protonica, imputabile come già visto alla minore idratazione della membrana.

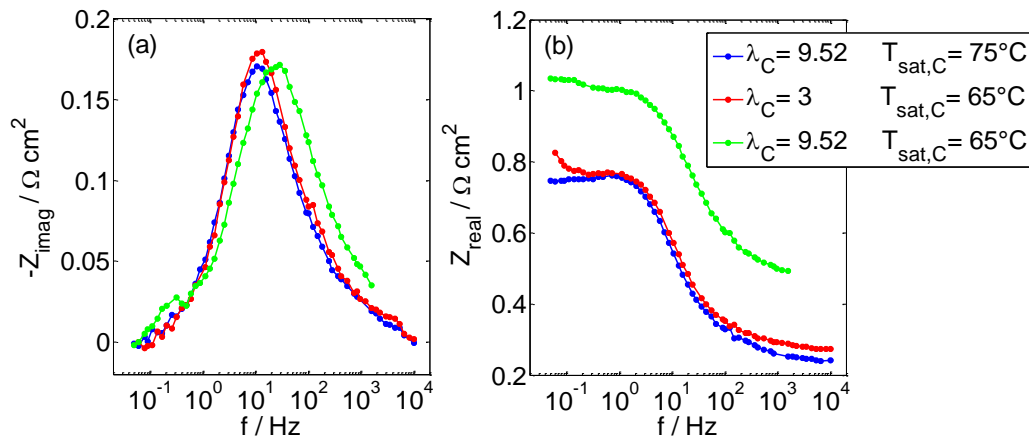


Figura 5.32: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno puro per densità di corrente $i = 0.1 \text{ Acm}^{-2}$, in condizioni di riferimento e con stechiometrie catodiche $\lambda_C = 3$ e $\lambda_C = 9.52$ e temperature di saturazione al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella 75°C , temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$.

Il picco di impedenza immaginaria, in Figura 5.32(a), del flusso a stechiometria di riferimento e $T_{\text{sat,C}} = 65^\circ\text{C}$ si trova a frequenze maggiori rispetto al riferimento in quanto l'elettrodo a per $T_{\text{sat,C}} = 75^\circ\text{C}$ può risultare allagato, come già spiegato nei paragrafi precedenti, presentando un ostacolo aggiuntivo alla diffusione del reagente [28].

Lo spettro a 0.25 Acm^{-2} , riportato in Figura 5.33, a stechiometria di riferimento e $T_{\text{sat,C}} = 65^\circ\text{C}$ mostra forte instabilità, a differenza di quello a stechiometria ridotta, che ha un andamento stabile e analogo al riferimento.

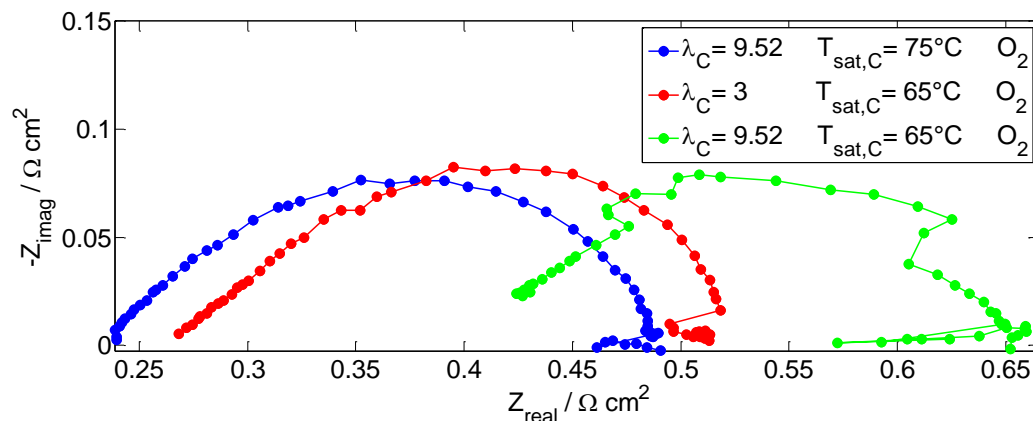


Figura 5.33: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno puro per densità di corrente $i = 0.25 \text{ Acm}^{-2}$, in condizioni di riferimento e con stechiometrie catodiche $\lambda_C = 3$ e $\lambda_C = 9.52$ e temperature di saturazione al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella 75°C , temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$.

Negli spettri in ossigeno a 0.6 Acm^{-2} sul piano di Nyquist, in Figura 5.34, compare a basse frequenze un secondo arco, come osservato nei paragrafi precedenti, visibile come picco a basse frequenze nella parte immaginaria del diagramma di Bode in Figura 5.35(a), più ampio per lo spettro a stechiometria di riferimento e temperatura di saturazione inferiore.

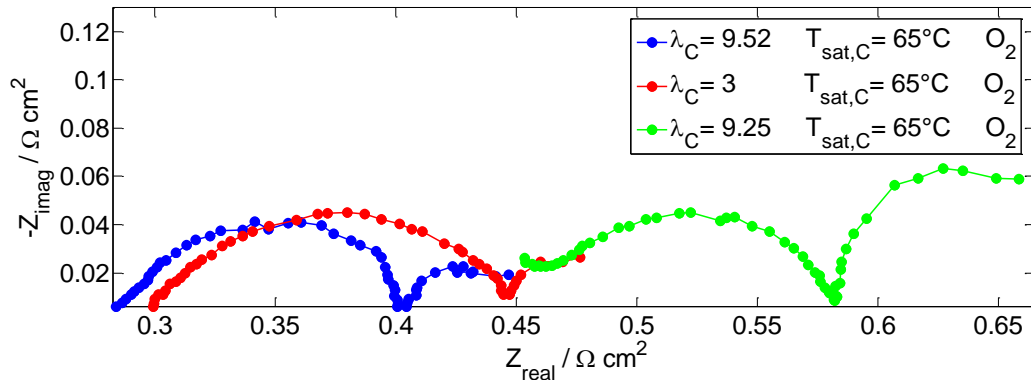


Figura 5.34: confronto degli spettri di impedenza sul piano di Nyquist in ossigeno puro per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, in condizioni di riferimento e con stechiometrie catodiche $\lambda_C = 3$ e $\lambda_C = 9.52$ e temperature di saturazione al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella 75°C , temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$.

Come già spiegato si riscontrano resistenze alla diffusione del reagente attraverso il Nafion® che ricopre l'agglomerato, che deidratato vede un restringimento dei pori attraverso cui l'ossigeno deve diffondere per raggiungere i siti catalitici [26]. Tali resistenze diventano prevalenti come impedenza in ossigeno per flussi non sufficientemente umidificati. Lo spettro di impedenza immaginaria, in Figura 5.35(a), a stechiometria ridotta mostra a basse frequenze un andamento simile a quello ottenibile con maggiore umidificazione del flusso.

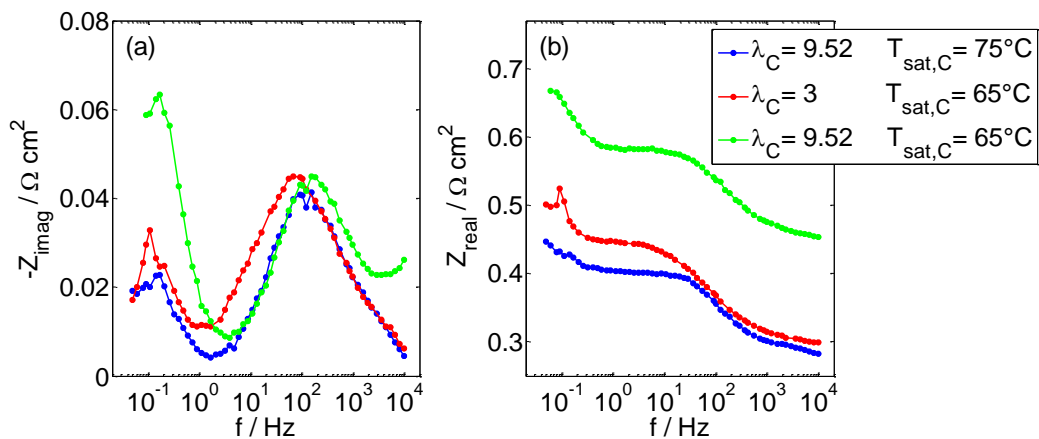


Figura 5.35: confronto sul diagramma di Bode della parte immaginaria (a) e della parte reale (b) degli spettri di impedenza in ossigeno puro per densità di corrente $i = 0.6 \text{ Acm}^{-2}$, in condizioni di riferimento e con stechiometrie catodiche $\lambda_C = 3$ e $\lambda_C = 9.52$ e temperature di saturazione al catodo $T_{\text{sat,C}} = 65^\circ\text{C}$. Temperatura operativa della cella 75°C , temperatura di saturazione del flusso all'anodo $T_{\text{sat,A}} = 75^\circ\text{C}$, stechiometria anodica $\lambda_A = 1.5$.

5.5. Conclusioni relative alla campagna su PEMFC

Nel funzionamento in aria rispetto a quello in ossigeno si osservano anche su PEMFC i già noti effetti dei fenomeni diffusivi legati ai gradienti di concentrazione del reagente.

Ad alte densità di corrente viene evidenziata per l'aria un'impedenza molto alta imputabile a fenomeni di trasporto di massa, in cui rientrano resistenze diffuse aggiuntive oltre a quelle già note. Si riscontra una probabile condizione di *flooding*. Variando la temperatura di saturazione al catodo sono stati evidenziati gli effetti del *flooding*, che risultano preponderanti in aria.

In ossigeno si manifestano resistenze diffuse all'agglomerato, dove lo strato di Nafion®, che ricopre le particelle di carbonio e platino, se deidratato si restringe, e con esso i suoi pori attraverso cui deve diffondere l'ossigeno per raggiungere i siti catalitici. Gli effetti di queste resistenze diffuse sono osservabili anche in aria mantenendo le condizioni al catodo inalterate e variando la temperatura di saturazione del flusso all'anodo.

La variazione del livello di umidificazione del flusso sia all'anodo che al catodo, influisce sulle prestazioni del sistema portando ad un miglioramento complessivo per temperature di saturazione maggiori, principalmente come conseguenza della riduzione della resistenza ohmica.

Un effetto positivo osservato per una più alta temperatura di saturazione del flusso all'anodo è legato all'espansione della MEA, in conseguenza ad una maggiore idratazione, che migliora il contatto tra le tre fasi agli agglomerati al catodo, incentivando le reazioni chimiche, riducendo l'impedenza per la cinetica catodica.

Mantenendo le temperature di saturazione dei flussi pari a condizioni per cui il sistema si dimostra instabile ed con elevate perdite di potenziale attribuibili alla scarsa idratazione della MEA, l'utilizzo di una stechiometria catodica ridotta consente di ottenere prestazioni migliori e più stabili. Gli effetti sul funzionamento del sistema sono simili a quelli di una maggiore umidificazione del flusso, a meno di un incremento di impedenza, comunque limitato per via della sempre alta concentrazione di ossigeno, per quanto riguarda la cinetica chimica, che risente del minore eccesso di reagente alimentato.

Conclusioni

Nell'ambito di questo lavoro sono state condotte analisi sperimentali delle prestazioni di tre tipologie di celle a combustibile polimeriche. Ci si è concentrati nello studio dei fenomeni riguardanti il catodo, indagando le differenze nel comportamento del sistema per l'alimentazione in aria e in ossigeno puro, a parità di altri parametri sperimentali. I risultati ottenuti e le informazioni ottenute dalle osservazioni effettuate sono di seguito riportati.

Per tutte le tipologie di celle a combustibile studiate è possibile affermare che alimentando ossigeno puro piuttosto che aria si riducono notevolmente le resistenze al trasporto di massa del reagente, portando a prestazioni del sistema molto più alte; le differenze più consistenti nelle prestazioni si osservano ad alte densità di corrente dove è considerevole l'effetto della concentrazione del reagente nelle perdite di potenziale.

Dalla prima campagna sperimentale, su HT-PEMFC, si possono trarre le seguenti conclusioni. Temperature operative maggiori portano, come ben noto in letteratura, a prestazioni migliori, tuttavia per temperature crescenti i miglioramenti di prestazioni osservabili diminuiscono per via della progressiva deidratazione dell'acido fosforico, che forma acido pirofosforico, caratterizzato da una conducibilità protonica inferiore. A temperature troppo alte si è osservato un incremento della resistenza al trasporto di massa dell'ossigeno, dovuta ad un aumento della viscosità della membrana, conseguente alla deidratazione.

L'utilizzo di una stechiometria inferiore per l'ossigeno non porta a sensibili variazioni nelle prestazioni. Nel funzionamento in aria l'effetto di una stechiometria più alta è positivo sulle prestazioni, andando a ridurre sensibilmente le perdite di potenziale elettrico attribuibili alla concentrazione del reagente.

Gli effetti della diluizione del reagente con acqua non sono gli stessi della diluizione con un inerte. La presenza di acqua garantisce una maggiore umidificazione del sistema, quindi resistenza ohmica e resistenza protonica inferiori. D'altro canto l'acido fosforico umidificato si espande e può allagare gli elettrodi, ostacolando la diffusione del reagente.

La diluizione dell'ossigeno con un inerte porta ad un peggioramento delle prestazioni. Si osserva un aumento delle resistenze al trasporto di massa del reagente, in relazione alla minore concentrazione dello stesso.

Dalla seconda campagna sperimentale, su DMFC, si è concluso che l'alimentazione in ossigeno puro piuttosto che in aria permette sì di raggiungere prestazioni superiori, tuttavia i miglioramenti ottenibili sono limitati in quanto le

perdite di potenziale nelle DMFC sono prevalentemente imputabili al *crossover* di metanolo e alle resistenze al trasporto di massa all'anodo, oltre che all'attivazione della MOR, le cui perdite di attivazione non sono trascurabili rispetto a quelle della ORR.

Portate più alte al catodo hanno come effetto principale un peggioramento delle prestazioni del sistema: asportando più acqua portano ad un essiccamento maggiore del catodo e della membrana, con conseguenti incrementi delle resistenze ohmiche e al trasporto delle cariche. Effetti positivi legati alla più alta stechiometria sono visibili in aria alle alte correnti, come conseguenza di una diminuzione delle perdite di concentrazione. In ossigeno un largo eccesso di reagente permette una riduzione delle resistenze ai fenomeni diffusivi nel *catalyst layer* e nell'agglomerato.

L'utilizzo di una portata catodica inferiore in ossigeno puro consente di ottenere vantaggi analoghi a quelli ottenibili con un'umidificazione molto maggiore del flusso.

Dalla terza campagna sperimentale, su PEMFC, si sono riscontrate in aria resistenze diffusive aggiuntive oltre a quelle già note. Si presenta una probabile condizione di parziale allagamento del elettrodo catodico. Variando la temperatura di saturazione al catodo sono stati evidenziati gli effetti del *flooding*, che risultano preponderanti in aria.

Attraverso l'alimentazione in ossigeno puro sono state identificate resistenze diffusive all'agglomerato, dove lo strato di Nafion®, che ricopre le particelle di carbonio e platino, se deidratato si restringe, e con esso i suoi pori attraverso cui deve diffondere l'ossigeno per raggiungere i siti catalitici. Gli effetti di queste resistenze diffusive sono osservabili anche in aria mantenendo le condizioni al catodo inalterate e variando la temperatura di saturazione del flusso all'anodo.

La variazione del livello di umidificazione del flusso sia all'anodo che al catodo, influisce sulle prestazioni del sistema portando ad un miglioramento complessivo per temperature di saturazione maggiori, principalmente come conseguenza della riduzione della resistenza ohmica.

Un ulteriore effetto positivo di una più alta temperatura di saturazione del flusso all'anodo è legato all'espansione della MEA, in conseguenza ad una maggiore idratazione, che migliora il contatto tra le tre fasi agli agglomerati al catodo, incentivando le reazioni chimiche.

L'utilizzo di una stechiometria catodica ridotta consente di ottenere prestazioni stabili anche a più alte temperature di saturazione. Gli effetti sul funzionamento del sistema sono simili a quelli di una maggiore umidificazione del flusso.





Appendice

A.1. Algoritmo robusto per l'eliminazione degli *outliers*

Per individuare ed eliminare i valori anomali presenti nella popolazione di dati acquisiti si è ricorsi all'applicazione di un algoritmo che utilizza la mediana per la costruzione di intervalli di confidenza, all'esterno dei quali i valori vengono considerati *outliers*. Si supponga di disporre di n misure di tipo x_i , dotate di distribuzione normale, di un dato misurando. La mediana è definita come il valore che ha frequenza cumulata pari a 0.5. Uno stimatore della deviazione standard della distribuzione normale è $1.4826 \cdot \text{MAD}$ (*Mean Absolute Deviation*). MAD è definito come:

$$\text{MAD}(x_i) = \text{mediana}|x_i - \text{mediana}(x_i)| \text{ con } i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{A.1.1})$$

Un valore è stato ritenuto *outlier* se:

$$|x_i - \text{mediana}(x_i)| > 3 \cdot 1.4826 \cdot \text{MAD} \quad (\text{A.1.2})$$

A.2. Trasformata di Kramers-Kronig

Il metodo della trasformata di *Kramers-Kronig* (K-K) sta diventando ampiamente utilizzato per l'analisi delle misure di impedenza, in particolar modo per le misure di EIS [33]. Data infatti la sempre maggior diffusione dell'utilizzo di circuiti equivalenti per la modellizzazione dell'impedenza delle celle a combustibile, risulta di grande importanza un'adeguata analisi dei dati raccolti. Valori corretti d'impedenza obbediscono alle relazioni della trasformata K-K, che mette in relazione la parte immaginaria con quella reale nello spettro dell'impedenza. In breve, il valore immaginario di ciascun dato può essere ottenuto attraverso una trasformazione della parte reale dell'impedenza. In egual modo, il valore reale di ciascun punto può essere ottenuto da una differente trasformazione della parte immaginaria dell'impedenza. Le relazioni di trasformazione utilizzate sono:

$$Z_{re}(\omega) = Z_{re}(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x Z_{im}(x) - \omega Z_{im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (\text{A.2.1})$$

$$Z_{im}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x Z_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (\text{A.2.2})$$

Dunque comparando la trasformata della parte reale, usando l'equazione (A.2.2), con la parte immaginaria dell'impedenza e vice versa con per la trasformata da immaginaria a reale dell'equazione (A.2.1), la validità dell'impedenza può essere testata.

Bibliografia

- [1] A.A. Kulikovskiy, *Analytical modeling of Fuel Cells*, Elsevier, 2010.
- [2] A. Perego, *Analisi sperimentale e modellistica delle prestazioni e del trasporto di massa in una cella a combustibile polimerica ad alta temperatura*, Tesi di Laurea, Politecnico di Milano, 2014.
- [3] A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, G.G. Scherer, *Unraveling characteristics of the low frequency loop in air-fed PEFC impedance spectra*, Journal of the Electrochemical Society 154 (8) B770-B782, 2007.
- [4] IEC/TS Fuel cell technologies-Part 7-1: Single cell test methods for polymer electrolyte fuel cell PEFC.
- [5] J. Liu, Z. Zhou, X. Zhao, Q. Xin, G. Sun, B. Yi, *Studies on performance degradation of a direct methanol fuel cell (DMFC) in life test*, Physical Chemistry Chemical Physics 6 (1) 134-137, 2004
- [6] J.-Y. Park, J.-H. Lee, J. Sauk, I.-H. Son, *The operating mode dependence on electrochemical performance degradation of direct methanol fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy 33 (18), 4833-4843, 2008.
- [7] X. D. Zhang, «*Polarization Curve*» in *PEM Fuel Cell Diagnostic Tool*, CRC Press, Cap.2.
- [8] S.J. Andreasen, J.L. Jespersen, E. Schaltz, S.K. Kær, *Characterisation and modelling of a high temperature PEM fuel cell stack using electrochemical impedance spectroscopy*, Fuel Cell 9 (4) 463-473, 2009.
- [9] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D.P. Wilkinson, Z. Liu, S. Holdcroft, *High temperature PEM fuel cells*, Journal of Power Sources 160 (2) 872-891, 2006.
- [10] C.-M. Lai, J.-C. Lin, K.-L. Hsueh, C.-P. Hwang, K.-C. Tsay, L.-D. Tsa, Y.-M. Peng, *On the electrochemical impedance spectroscopy of direct methanol fuel cell*, International Journal of Hydrogen Energy 32 (17) 4381-4388, 2007.
- [11] 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.

-
- [12] C. Rabissi, G. Fares, *Caratterizzazione sperimentale della degradazione temporanea e permanente nelle celle a combustibile a metanolo diretto*, Tesi di Laurea, Politecnico di Milano, 2013.
- [13] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, *Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120-200 °C*, Journal of Power Sources 172 (1) 163-171, 2007.
- [14] D. Brun, *Indagine sperimentale comparativa di celle a combustibile polimeriche HT per mezzo di spettroscopia di impedenza*, Tesi di Laurea, Politecnico di Milano 2013.
- [15] Y. Oono, T. Fukuda, A. Sounai, M. Hori, *Influence of operating temperature on cell performance and endurance of high temperature proton exchange membrane fuel cells*, Journal of Power Sources 195 (4) 1007-1014, 2010.
- [16] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N.J. Bjerrum, *PBI-based polymer membranes for high temperature fuel cells - preparation, characterization and fuel cell demonstration*, Fuel Cells 4 (3) 147-159, 2004.
- [17] M. Mamlouk, K. Scott, *Analysis of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell electrodes using electrochemical impedance spectroscopy*, Electrochimica Acta 56 (16) 5493-5521, 2011.
- [18] J. Lobato, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, D. Úbeda, F.J. Pinar, *Study of the catalytic layer in polybenzimidazole-based high temperature PEMFC: effect of platinum content on the carbon support*, Fuel Cells 10 (2) 312-319, 2010.
- [19] Y. Oono, A. Sounai, M. Hori, *Influence of the phosphoric acid-doping level in a polybenzimidazole membrane on the cell performance of high temperature proton exchange membrane fuel cells*, Journal of Power Sources 189 (2) 943-949, 2009.
- [20] J.L. Jespersen, E. Schaltz, S.K. Kær, *Electrochemical characterization of a polybenzimidazole-based high temperature proton exchange membrane unit cell*, Journal of Power Sources 191 (2) 289-296, 2009.
- [21] N.H. Jalani, M. Ramani, K. Ohlsson, S. Buelte, G. Pacifico, R. Pollard, R. Staudt, R. Datta, *Performance analysis and impedance spectral signatures of high temperature PBI-phosphoric acid gel membrane fuel cells*, Journal of Power Sources 160 (2) 1096-1103, 2006.

-
- [22] T.S. Zhao, C. Xu, *Direct Methanol Fuel Cell: Overview Performance and Operational Conditions*, Encyclopedia of Electrochemical Power Source, pp 381-389, Elsevier, 2009.
- [23] J.T. Mueller, P.M. Urban, *Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy*, Journal of Power Sources 75 (1) 139-143, 1998.
- [24] L. Rampone, *Materiali avanzati per celle a combustibile a metanolo diretto: studio sperimentale di barriere al palladio ed elettrodi nanostrutturati*, Tesi di Laurea, Politecnico di Milano, 2014.
- [25] S.-H. Yang, C.-Y. Chen, W.-J. Wang, *An impedance study of an operating direct methanol fuel cell*, Journal of Power Sources 195 (8) 2319-2330, 2010.
- [26] M. Zhiani, S. Majidi, *Effect of MEA conditioning on PEMFC performance and EIS response under steady state condition*, International Journal of Hydrogen Energy 38 (23) 9819-9825, 2013.
- [27] F. Liu, C.-Y. Wang, *Mixed potential in a direct methanol fuel cell: modeling and experiments*, Journal of the Electrochemical Society 154 (6) B514-B522, 2007.
- [28] H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, A. Mazza, *A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell*, Journal of Power Sources 178 (1) 103-117, 2008.
- [29] D.H. Jeon, K.N. Kim, S.M. Baek, J.H. Nam, *The effect of relative humidity of the cathode on the performance and the uniformity of PEM fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (19) 12499-12511, 2011.
- [30] V.B. Silva, A. Rouboa, *Hydrogen-fed PEMFC: overvoltage analysis during an activation procedure*, Journal of Electroanalytical Chemistry 671 (2012) 58-66.
- [31] M. Ciureanu, R. Romerge, *Electrochemical impedance study of PEM fuel cell. Experimental diagnostics and modeling of air cathodes*, The Journal of Physical Chemistry B 105 (17) 3531-3539, 2001.
- [32] M.G. Santarelli, M.F. Torchio, M. Calì, V. Giaretto, *Experimental analysis of cathode flow stoichiometry on the electrical performance of a PEMFC stack*, International Journal of Hydrogen Energy 32 (6) 710-716, 2007.

[33] B.A. Boukamp, *Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid-state electrochemistry*, *Solid State Ionics* 62 (1-2) 131-141, 1993.