

**POLITECNICO DI MILANO**

Facoltà di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in  
Ingegneria Energetica

Dipartimento di Energia



**POLITECNICO**  
MILANO 1863

**Barriere di palladio per celle a combustibile a metanolo  
diretto: riduzione del crossover e dello spessore di membrana**

Relatore: Prof. Andrea CASALEGNO

Co-relatore:

Dott. Fabio DI FONZO, Ph.D.

Dott.Ing. Andrea PEREGO

Tesi di Laurea di:  
Andrea MONTI- Matr. 817554

Anno Accademico 2015 - 2016







# Indice generale

<b>Sommario</b> .....	<b>IX</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>X</b>
<b>Introduzione</b> .....	<b>1</b>
<b>Capitolo 1 - Lo stato dell'arte nelle DMFC e il crossover</b> .....	<b>3</b>
1.1 Introduzione alle <i>PEM</i> .....	4
1.2 Celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC) .....	6
1.2.1 Vantaggi .....	7
1.2.2 Svantaggi .....	8
1.3 Crossover di metanolo .....	10
1.4 Lo stato dell'arte sulla riduzione del crossover .....	11
1.5 Palladio.....	13
1.5.1 Trasporto dell'idrogeno e conduttività nel palladio .....	14
1.5.2 Separazione di gas con barriere palladio .....	20
1.6 Obiettivi del lavoro .....	20
<b>Capitolo 2 Metodologia sperimentale</b> .....	<b>23</b>
2.1 Struttura e componenti delle <i>DMFC</i> .....	24
2.1.1 Membrana polimerica elettrolitica (Nafion®).....	25
2.1.2 Elettrodi catalitici.....	27
2.1.3 Guarnizioni .....	29
2.1.4 Distributori e collettori di carica .....	30
2.1.5 Piastre .....	31
2.2 Impianti sperimentali .....	31
2.2.1 Configurazione <i>overall</i> .....	31
2.2.2 Configurazione anodica.....	33
2.3 Misure di diagnostica e interpretazione dei dati.....	34
2.3.1 Curva di polarizzazione.....	35
2.3.2 Spettroscopia di impedenza .....	36
2.3.3 Voltammetria ciclica .....	38
2.3.4 Voltammetria a scansione lineare .....	40
2.3.5 Misura della CO <sub>2</sub> e calcolo del crossover .....	40
2.3.6 Gascromatografia.....	43
<b>Capitolo 3 Caratterizzazione e sperimentazione delle celle di riferimento</b> .....	<b>47</b>
3.1 Celle di riferimento: confronto preliminare .....	48
3.1.1 Voltammetrie cicliche .....	48
3.1.2 Voltammetrie a scansione lineare .....	49
3.1.3 Parametri prestazionali .....	50

3.2 Nafion® XL e doppio Nafion® XL a confronto .....	52
3.2.1 Curve di polarizzazione <i>overall</i> .....	53
3.2.2 Crossover di metanolo durante il funzionamento .....	54
3.2.3 Resistenza protonica durante il funzionamento .....	54
3.2.4 Densità di potenza ed efficienza durante il funzionamento .....	57
3.3 Nafion® XL e Nafion® 115 a confronto .....	58
3.3.1 Prestazioni ed efficienza .....	59
3.4 Effetto della membrana elettrolitica sul crossover di metanolo .....	64
3.5 Analisi ex situ: XRD .....	66
3.6 Conclusioni .....	67
<b>Capitolo 4 Caratterizzazione e sperimentazione delle DMFC con barriera di palladio .....</b>	<b>69</b>
4.1 Metodi di deposizione .....	70
4.1.1 Deposizione con Pulsed Laser Deposition (PLD) .....	70
4.1.2 Deposizione con Magnetron Sputtering (MS) .....	70
4.2 Condizionamento e polarizzazione in idrogeno/idrogeno .....	71
4.3 Elettrodi e membrana .....	73
4.4 Prestazioni ed efficienza .....	75
4.5 Test di permeazione gas .....	82
4.5.1 Taratura del GC .....	83
4.5.2 Effetto della temperatura .....	83
4.5.3 Test di permeazione a 35°C .....	84
4.5.4 Test di permeazione a 75°C .....	85
4.5.5 Effetto dell'hot pressing .....	86
4.5.6 Polarizzazione idrogeno/azoto e permeazione .....	87
4.5.7 Test di permeazione post polarizzazione a fine vita .....	88
4.6 Test di degradazione della barriera PLD .....	89
4.7 Analisi ex situ: SEM, XRD .....	91
4.7.1 SEM .....	92
4.7.2 Diffrazione a raggi X (XRD) .....	95
4.8 Conclusioni .....	98
<b>Conclusioni .....</b>	<b>101</b>
<b>Appendice .....</b>	<b>I</b>
A1 Componenti dell'impianto e strumenti di misura .....	I
A2 Metodi di deposizione: PLD e Magnetron Sputtering .....	VII
A3 Diffrazione a raggi X o XRD .....	X
<b>Lista degli acronimi .....</b>	<b>I</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>I</b>

## Indice delle figure

Figura 1.1 Schema di funzionamento di una PEM .....	4
Figura 1.2 Schema di funzionamento di una DMFC (Fonte: www. wias-berlin.de) .....	7
Figura 1.3 Sistemi di stoccaggio di combustibile .....	8
Figura 1.4 Curva di polarizzazione di una DMFC [1] .....	9
Figura 1.5 Palladio .....	14
Figura 1.6 Diagrammi di fase per il sistema Pd-H [11] .....	15
Figura 1.7 Diagramma di Arrhenius della diffusività dell'idrogeno nel palladio (D) con punti sperimentali da letteratura [15] .....	19
Figura 2.1 Componenti interni di una DMFC .....	24
Figura 2.2 Molecola di Nafion® .....	27
Figura 2.3 A sinistra: guarnizione interna con rispettive misure. A destra: guarnizione esterna, elettrodo e guarnizione interna. ....	30
Figura 2.4 Impianto sperimentale in configurazione <i>overall</i> . Linee continue: flussi. Linee tratteggiate: segnali. ....	32
Figura 2.5 Impianto sperimentale in configurazione anodica. Linee continue: flussi. Linee tratteggiate: segnali .....	34
Figura 2.6 Spettro <i>overall</i> di impedenza di una DMFC operante a 0.1 A/ cm <sup>2</sup> .	37
Figura 2.7 Esempio di una CV catodica.....	39
Figura 2.8 Cromatogramma: aumento della produzione di idrogeno al variare della tensione applicata. ....	45
Figura 3.1 Voltammetrie cicliche delle DMFC di riferimento .....	48
Figura 3.2 Voltammetrie a scansione lineare delle DMFC di riferimento .....	49
Figura 3.3 Parametri caratteristici delle DMFC di riferimento .....	51
Figura 3.4 Curve di polarizzazione Nafion® XL e Nafion® doppio XL .....	53
Figura 3.5 Misure di crossover durante il funzionamento Nafion® XL e Nafion® doppio XL.....	54
Figura 3.6 Resistenza protonica durante il funzionamento Nafion® XL e doppio Nafion® XL.....	55
Figura 3.7 EIS 0.1 A/ cm <sup>2</sup> e 0.25 A/ cm <sup>2</sup> durante il funzionamento.....	56
Figura 3.8 Densità di potenza durante il funzionamento Nafion® XL e doppio Nafion® XL.....	57
Figura 3.9 Efficienza durante il funzionamento Nafion® XL e doppio Nafion® XL .....	58
Figura 3.10 Curve di polarizzazione Nafion® 115 e Nafion® XL .....	59
Figura 3.11 Misure di crossover durante la prova di polarizzazione .....	60
Figura 3.12 Resistenza protonica durante la prova di polarizzazione .....	61
Figura 3.13 Densità di potenza durante la prova di polarizzazione .....	62
Figura 3.14 Efficienza durante la prova di polarizzazione.....	63

Figura 3.15 Andamento delle concentrazioni alle interfacce .....	64
Figura 3.16 XRD Nafion® 115 e Nafion® XL .....	66
Figura 4.1 Curve di polarizzazione in idrogeno/idrogeno .....	72
Figura 4.2 Voltammetrie cicliche .....	73
Figura 4.3 Voltammetria a scansione lineare .....	74
Figura 4.4 Curve di polarizzazione .....	75
Figura 4.5 Crossover di metanolo in funzionamento .....	76
Figura 4.6 Misure di resistenza protonica in funzionamento .....	77
Figura 4.7 EIS overall a 0.1 A/cm <sup>2</sup> per le temperature di saturazione di 30°C (sopra) e 70°C (sotto) .....	79
Figura 4.8 Densità di potenza in funzionamento .....	80
Figura 4.9 Efficienza in funzionamento .....	81
Figura 4.10 Confronto curve potenza/efficienza. A sinistra le curve del lavoro precedente [5], a destra le curve attuali .....	82
Figura 4.11 Test di permeazione di idrogeno da anodo a catodo a 35°C inizio vita .....	84
Figura 4.12 Test di permeazione di idrogeno da anodo a catodo a 75°C inizio vita .....	85
Figura 4.13 Test di permeazione di idrogeno da anodo a catodo a 75°C post hot pressing .....	86
Figura 4.14 Polarizzazione idrogeno/azoto per DMFC di riferimento e con barriera .....	87
Figura 4.15 Test di permeazione di idrogeno da anodo a catodo a 75°C fine vita .....	89
Figura 4.16 Andamento della tensione nel tempo durante il test di degradazione .....	90
Figura 4.17 Andamento della concentrazione di CO <sub>2</sub> nel tempo durante il test di degradazione .....	91
Figura 4.18 Immagine SEM prima del montaggio in cella, barriera PLD .....	92
Figura 4.19 Immagine SEM prima del montaggio in cella, barriera MS .....	93
Figura 4.20 Immagine SEM di una barriera palladio PLD dopo il funzionamento .....	94
Figura 4.21 Immagine SEM di una barriera palladio MS dopo il funzionamento .....	94
Figura 4.22 XRD: Nafion® XL e Nafion® XL+Pd prima del montaggio .....	96
Figura 4.23 XRD: Nafion XL+Pd (MS) prima e dopo il funzionamento .....	97
Figura 4.24 Nafion XL + Pd (MS) prima e dopo il funzionamento .....	98
Figura A.1 PLD (Fonte: Journal of Photonics for Energy) .....	VIII
Figura A.2 Magnetron Sputtering (Fonte: www.eu.en.sunguardglass) .....	IX
Figura A.3 Diffrazione a raggi X (Fonte: www.hzdr.de) .....	XI

## Indice delle tabelle

Tabella 1.1 Confronto del potere calorifico inferiore tra una bombola di idrogeno in pressione e una tanica di metanolo .....	8
Tabella 2.1 Confronto delle principali proprietà fisiche tra il Nafion® 115 e il Nafion® XL (MD: direzione longitudinale; TD: direzione trasversale) .....	26
Tabella 3.1 ECSA delle DMFC di riferimento.....	49
Tabella 3.2 Parametri operativi Nafion® 115 e Nafion® XL.....	62
Tabella 3.3 Valori di crossover in OCV per Nafion® XL e Nafion® 2 XL, l'incertezza delle misure è stata stimata al 7% .....	65
Tabella 3.4 spessori e diffusività dei componenti delle DMFC di riferimento ..	65
Tabella 4.1 Barriere palladio depositate con PLD.....	70
Tabella 4.2 Barriere depositate con Magnetron Sputtering.....	71
Tabella 4.3 Valori di ECSA .....	74
Tabella 4.4 Parametri operativi del test di permeazione .....	83
Tabella 4.5 Valori di permeazione di idrogeno nel lato catodo per diverse DMFC con e senza barriera.....	88



## Sommario

La tecnologia delle celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC) si contraddistingue all'interno delle tradizionali celle a combustibile polimeriche (PEM) grazie alla maggiore densità di energia e al più facile e sicuro stoccaggio del combustibile. D'altro canto soffre di perdite di prestazione dovute alla cinetica anodica e al crossover di metanolo. Quest'ultimo costituisce una delle più importanti problematiche che incide negativamente sia sulle prestazioni che sull'efficienza.

Il presente lavoro si pone l'obiettivo di sviluppare una membrana composita Nafion®-Palladio in grado di bloccare il crossover ma al contempo di offrire la migliore conduttività protonica.

Nella prima parte verrà indagato l'effetto dello spessore di membrana e valutate le prestazioni e il crossover di un diverso tipo di elettrolita (Nafion® XL, più sottile, ormai allo stato dell'arte nelle PEM) confrontandola con quella tradizionale (Nafion® 115).

Nella seconda parte, invece, sono stati realizzati film sottili di palladio su Nafion® XL sia per Pulsed Laser Deposition (PLD) che per DC Sputtering: la loro caratterizzazione è avvenuta in configurazione a cella singola e corredata di misure *in-situ* di permeazione al passaggio di gas; *ex-situ*, indagando le proprietà dei materiali (SEM, XRD).

**Parole chiave:** DMFC; Nafion®; palladio; *crossover* di metanolo.

## Abstract

Direct Methanol Fuel Cell technology emerges among the traditional Polymeric Fuel Cells (PEM) for higher energy density and easier and safer fuel storage. On the other side has high performance's losses due to anodic kinetics and methanol crossover. The latter negatively affects DMFC's performances and efficiency.

The purpose of the present work is to develop a Nafion-Palladium composite membrane in order to block methanol crossover while granting the best proton conductivity available.

In the first part of this work, the effect of a different, thinner electrolyte is investigated. Performances and crossover of Nafion® XL (to date the state of the art for hydrogen PEMFC), in comparison with the traditional Nafion® 115.

In the second part, palladium thin films are fabricated on Nafion® XL by means of Pulsed Laser Deposition (PLD) and DC sputtering. Their performances and crossover are evaluated in single cell configuration, followed by in-situ permeation tests and ex-situ characterization on the material (SEM, XRD).

**Keywords:** *DMFC*; Nafion®; palladium; methanol crossover.

# Introduzione

Negli ultimi decenni, numerosi studi scientifici in campo energetico si sono concentrati sullo sviluppo di sistemi di produzione di potenza che andassero incontro alle nuove esigenze relative alla sostenibilità di produzione e consumo di energia nel mondo. Si è perciò alla ricerca di tecnologie che garantiscano emissioni inquinanti limitate e che sfruttino principalmente risorse rinnovabili. Tra queste tecnologie le celle a combustibile risultano particolarmente interessanti grazie agli elevati livelli di efficienza, flessibilità e possibilità di accoppiamento con fonti rinnovabili, obiettivi teoricamente raggiungibili grazie all'utilizzo di sostanze quali idrogeno e ossigeno per la produzione di energia. L'impiego dell'idrogeno, tuttavia, può riscontrare particolari problematiche di ingombro e sicurezza per lo stoccaggio, oltre a presentare una densità energetica piuttosto limitata se paragonata con quella di altri combustibili. Proprio per queste ragioni la ricerca si è spinta verso altri tipi di combustibili che non presentassero questi svantaggi. Seguendo questo tipo di approccio sono nate le celle a combustibile a metanolo diretto (*DMFC, Direct Methanol Fuel Cell*): l'alimentazione liquida consente loro di avere a disposizione un combustibile ad elevata densità energetica, poco costoso e facilmente stoccabile, elementi che le pongono in vantaggio rispetto alle tradizionali celle ad elettrolita polimerico (*PEM, Polymeric Electrolyte Membrane*) ad idrogeno che necessitano invece di uno stoccaggio del combustibile in bombola in pressione.

Il loro campo di impiego privilegiato risulta essere relativo ad impianti di piccola taglia, in particolare applicazioni portatili. La limitata efficienza, gli elevati costi dei materiali e un elevato tasso di degradazione rappresentano i principali ostacoli per un rapido sviluppo e una diffusione su ampia scala.

Il presente lavoro di tesi si concentra sul tema del crossover di metanolo, una delle cause principali delle inefficienze. Da un'analisi in letteratura si sono indagate le varie strategie adottate per la riduzione del crossover e si è individuata nella tecnologia delle barriere di palladio la soluzione ottimale. Rispetto al lavoro condotto da Casalegno et al. nel 2014, si intendono considerare differenti membrane elettrolitiche al fine di ridurre il crossover di metanolo con membrane più sottili rispetto alle soluzioni commerciali, inserendo un film di palladio all'interno dell'elettrolita. L'attività si concentrerà sull'ottimizzazione di questo film, in modo da garantire una buona resistenza protonica di cella e una migliore idratazione. Si intende poi caratterizzare la membrana composita Nafion® – Palladio in cella singola, valutando i parametri elettrochimici della cella e il crossover di metanolo durante il funzionamento. Verranno eseguiti inoltre test di permeazione di gas in modo da consolidare i risultati ottenuti.

Il presente trattato si articola in quattro capitoli e il lavoro verrà descritto come segue:

- Capitolo 1 – Lo stato dell’arte nelle DMFC e il crossover  
Viene presentato lo stato dell’arte delle DMFC concentrandosi in particolar modo sul fenomeno del crossover e su quanto viene riportato in letteratura nei tentativi di ridurre tale fenomeno. Viene in seguito presentato l’elemento palladio e le caratteristiche fisiche che possono essere interessanti per il nostro lavoro.
- Capitolo 2 – Metodologia sperimentale  
Si illustrano qui gli strumenti utilizzati in laboratorio, l’impianto sperimentale, l’analisi dati e infine gli strumenti di diagnostica elettrochimica per condurre l’indagine sperimentale.
- Capitolo 3 – Caratterizzazione e sperimentazione delle celle di riferimento  
In questo capitolo si espongono i risultati riguardanti l’uso di una nuova tipologia di Nafion® evidenziandone le caratteristiche fisiche e chimiche e ponendola in confronto con la tipologia tradizionale adottata per le celle a combustibile.
- Capitolo 4 – Caratterizzazione e sperimentazione delle DMFC con barriera di palladio  
Viene studiato l’effetto della membrana con barriera di palladio tramite due tecniche di deposizione, sia in termini di prestazioni che di riduzione del crossover e infine posta a confronto con le membrane di riferimento precedentemente indagate.

# Capitolo 1

## Lo stato dell'arte nelle *DMFC* e il crossover

In questo primo capitolo verranno descritti il funzionamento e le caratteristiche di una cella a combustibile PEM, introducendo in particolare la tipologia delle DMFC. Si evidenzieranno vantaggi e svantaggi concentrandosi in particolar modo sulla problematica del crossover, oggetto principale di questo lavoro. Si affronteranno pertanto studi a partire dalla letteratura presente, riguardo ai tentativi di riduzione del crossover e sulla tecnologia da noi scelta e adottata. Verrà pertanto analizzato l'elemento palladio in termini fisici e le particolari proprietà che l'hanno reso interessante per questo studio.

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

## 1.1 Introduzione alle PEM

Le celle a combustibile sono dispositivi che utilizzano processi elettrochimici per produrre energia elettrica senza che avvenga alcun processo di combustione e senza seguire un ciclo termodinamico. Pertanto questa tecnologia non è affetta dai limiti imposti dalla combustione, come il rendimento di Carnot, dal secondo principio della termodinamica. Secondo Carnot il massimo rendimento ottenibile da un ciclo termodinamico è espresso come:

$$\eta_c = 1 - \frac{T_{fredda}}{T_{calda}} \quad (1.1)$$

Tale rendimento è fortemente dipendente dalle temperature di ingresso e di scarico del calore il che può costituire un limite intrinseco per alcune tecnologie. Le celle a combustibile, invece, potrebbero raggiungere teoricamente rendimenti molto più alti, motivo per cui hanno acquisito interesse per applicazioni energetiche su larga scala.

Fra le tecnologie di celle a combustibile conosciute, quelle più studiate sono le celle ad elettrolita polimerico a bassa temperatura, con idrogeno come combustibile.

Esse sono particolarmente interessanti per molte applicazioni di tipo sia stazionario come produzione di potenza, sia mobile per autoveicoli. Inoltre la sempre più crescente sensibilizzazione mondiale verso il tema ambientale colloca tale tecnologia come particolarmente indicata per un uso anche domestico, in quanto i prodotti dell'ossidazione sono innocui.

Il funzionamento di una cella a combustibile polimerica viene illustrato in figura 1.1.

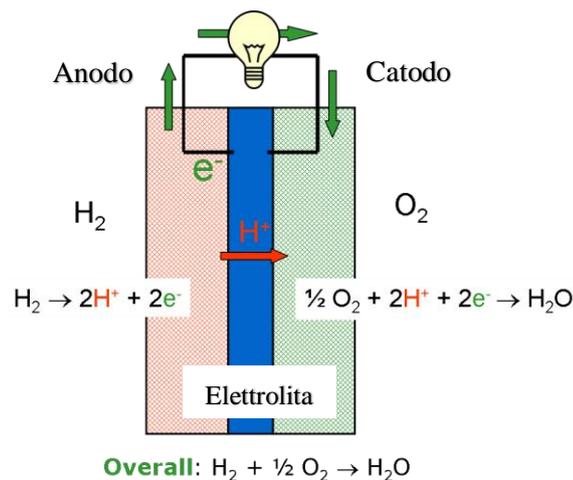


Figura 1.1 Schema di funzionamento di una PEM

I due elettrodi, anodo e catodo, sono alimentati rispettivamente dalle correnti di combustibile (tipicamente idrogeno) e comburente (ossigeno), che reagendo producono una differenza di potenziale.

L'energia elettrica viene prodotta in continua attraverso la scissione di molecole in ioni  $H^+$  che passano attraverso il polimero elettrolita posto tra anodo e catodo, mentre gli elettroni passano attraverso un circuito esterno sfruttando la differenza di potenziale generata per arrivare al carico.

Nonostante i numerosi aspetti positivi, tale tecnologia presenta ancora importanti problematiche di natura tecnica ed economica che ne limitano la diffusione su larga scala. Le principali problematiche sono:

- l'elevato costo del platino usato come catalizzatore per gli elettrodi che colloca tale tecnologia in svantaggio rispetto ad altre tradizionali impiegate su larga scala.
- il catalizzatore a base platino risulta molto sensibile all'avvelenamento da monossido di carbonio, in quanto non tollera concentrazioni superiori ai 20 ppm.
- l'utilizzo di tali dispositivi a pressione ambiente costringe a mantenere le temperature dei reagenti al di sotto della temperatura di ebollizione dell'acqua. Pertanto sarà necessario un sistema di raffreddamento adeguato oltre che un recupero del calore in uscita a basso livello termico, dunque poco interessante.
- l'uso di un elettrolita polimerico come il Nafion®, il quale necessita di una continua idratazione in modo da garantire un'adeguata conduttività protonica. Ciò rende necessario l'utilizzo di apparecchiature che umidifichino i reagenti in ingresso, complicando pertanto l'impianto oltre ad aggiungere ulteriori costi.

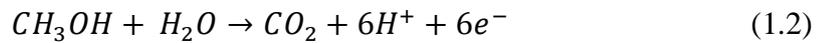
Nel tentativo di risolvere tali aspetti negativi sono sorti numerosi studi che riguardano l'utilizzo di catalizzatori più efficienti, oltre che meno costosi, e una migliore gestione del funzionamento e della degradazione delle PEM. Inoltre facendo leva su queste problematiche, sono sorte altre tipologie di celle a combustibile per applicazioni di nicchia come le celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC).

Quest'ultime utilizzano un differente combustibile al posto dell'idrogeno, come il metanolo. L'uso del metanolo miscelato in adeguate concentrazioni con l'acqua consente di semplificare l'impianto in quanto non risulta più necessario l'uso di un saturatore che umidifichi i reagenti.

## 1.2 Celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC)

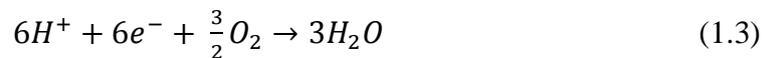
Le celle a combustibile a metanolo diretto (*DMFC, Direct Methanol Fuel Cells*) sono una particolare tipologia delle sopracitate *PEM* ed hanno la particolarità di essere alimentate con metanolo. Come le più tradizionali celle ad idrogeno operano a bassa temperatura, tra i 40°C e gli 80°C.

Come mostrato in figura 1.2 all'anodo viene alimentato metanolo liquido diluito con acqua in concentrazione che tipicamente varia da 1 a 2 molare. La reazione anodica di ossidazione andrà a produrre protoni, elettroni e biossido di carbonio come di seguito illustrato:



Il potenziale reversibile della sola reazione anodica è  $E_a^0 = 0.046 \text{ V}$ .

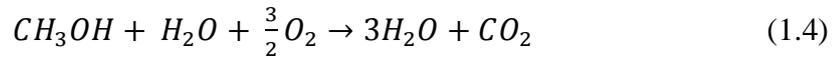
Per poter velocizzare la reazione anodica è necessario l'utilizzo di un catalizzatore (*Catalyst Layer*) all'elettrodo anodico composto da platino e rutenio, entrambi deposti su un supporto di carbonio poroso (*Gas Diffusion Layer*). I prodotti di reazione ottenuti seguiranno due strade diverse: il biossido di carbonio non attraverserà la membrana elettrolitica ma si aggiungerà all'acqua e al metanolo non reagito per essere espulso direttamente dal lato anodo. Per quanto riguarda invece gli elettroni e i protoni, giungeranno al catodo attraverso due differenti strade: i primi attraverseranno il circuito esterno passando attraverso i collettori di carica; i secondi attraverseranno la membrana polimerica costituita da Nafion® sotto forma di ioni idrogeno per ricongiungersi con i primi e con l'ossigeno con cui è alimentato il catodo. Anche sull'elettrodo catodico è presente un catalizzatore deposto su un supporto di carbonio poroso ma costituito di solo platino, in maniera simile alle più tradizionali PEM, poiché la reazione di ossidazione catodica non cambia. Pertanto, idealmente, i prodotti di reazione della semireazione catodica saranno costituiti da sola acqua e dall'aria in eccesso con cui si alimenta il catodo secondo questa reazione:



Il potenziale reversibile della sola reazione catodica è  $E_c^0 = 1.23 \text{ V}$ .

Tuttavia questa situazione ideale non si verifica in quanto è presente il fenomeno del crossover di metanolo, meglio descritto nel paragrafo 1.3, il quale attraversando la membrana polimerica giunge al catodo per reagire con l'ossigeno presente e generare biossido di carbonio che sarà un ulteriore prodotto di reazione da espellere al catodo.

Tralasciando per ora la trattazione di tale fenomeno, la reazione complessiva risulta essere:



Il potenziale reversibile teorico è perciò  $E_{tot}^0 = 1.18 \text{ V}$ , ovvero il valore teorico corrispondente alla differenza tra i potenziali reversibili di catodo e anodo a circuito aperto (*OCV*).

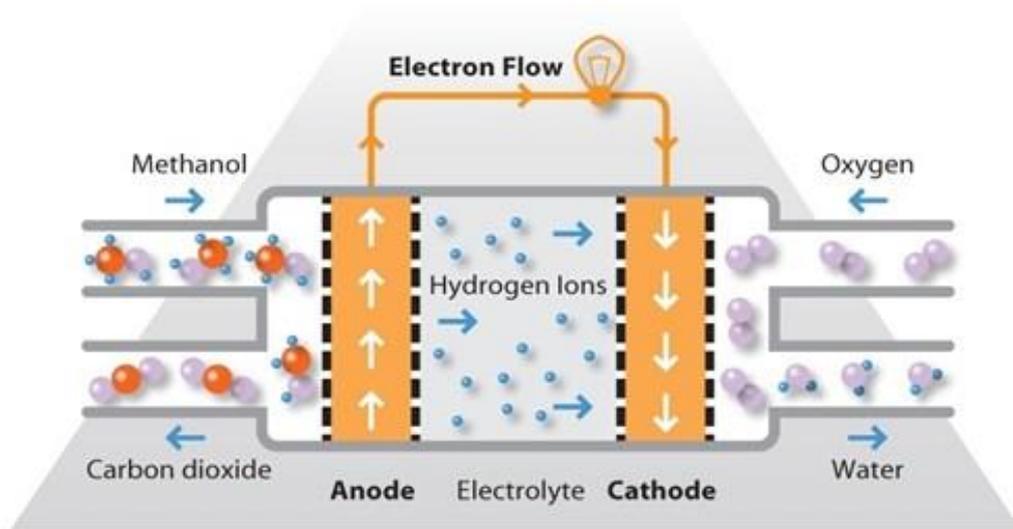


Figura 1.2 Schema di funzionamento di una DMFC (Fonte: [www.wias-berlin.de](http://www.wias-berlin.de))

### 1.2.1 Vantaggi

Le DMFC presentano particolari vantaggi rispetto alle celle PEM come già accennato in precedenza.

In primis l'alimentazione liquida delle DMFC consente un più facile stoccaggio del combustibile che, essendo costituito da metanolo, presenta una maggior densità di potenza rispetto ad un normale serbatoio in cui è compresso gas idrogeno. E' possibile infatti eseguire un calcolo termodinamico mettendo a confronto queste due tecnologie come mostrato in tabella 1.1.

	P [bar]	T [°C]	PCI [kWh/l]
H <sub>2</sub>	1	25	0,003
H <sub>2</sub>	200	25	0,542
H <sub>2</sub>	700	25	1,897
MeOH	1	25	4,333

**Tabella 1.1 Confronto del potere calorifico inferiore tra una bombola di idrogeno in pressione e una tanica di metanolo**

Si nota che il confronto risulta nettamente a vantaggio del metanolo sia sicuramente per quanto riguarda la differenza del potere calorifico tra i due combustibili a temperatura e pressione ambiente ma, cosa più importante, anche per quanto riguarda una bombola di idrogeno in pressione a 700 bar.

Bisogna inoltre considerare che lo stoccaggio di metanolo è di gran lunga più semplice e sicuro rispetto ad una bombola di idrogeno in pressione in special modo se si pensa di utilizzare le celle a combustibile per applicazioni indoor o domestiche.



**Figura 1.3 Sistemi di stoccaggio di combustibile**

### 1.2.2 Svantaggi

Il principale svantaggio delle DMFC, che rende questa tecnologia ancora immatura per lo sviluppo su larga scala, è dato dalle prestazioni, che rispetto alla tecnologia basata sull'idrogeno sono nettamente inferiori.

Il motivo di questa differenza è da ricercarsi nella cinetica della reazione anodica, che risulta essere energeticamente più dispendiosa e quindi ne deriveranno maggiori perdite [1].

Purtroppo tale tecnologia presenta ancora alcune limitazioni soprattutto dal punto di vista prestazionale rispetto alle più tradizionali PEM.

In figura 1.4 vengono illustrate le principali perdite di efficienza in una DMFC:

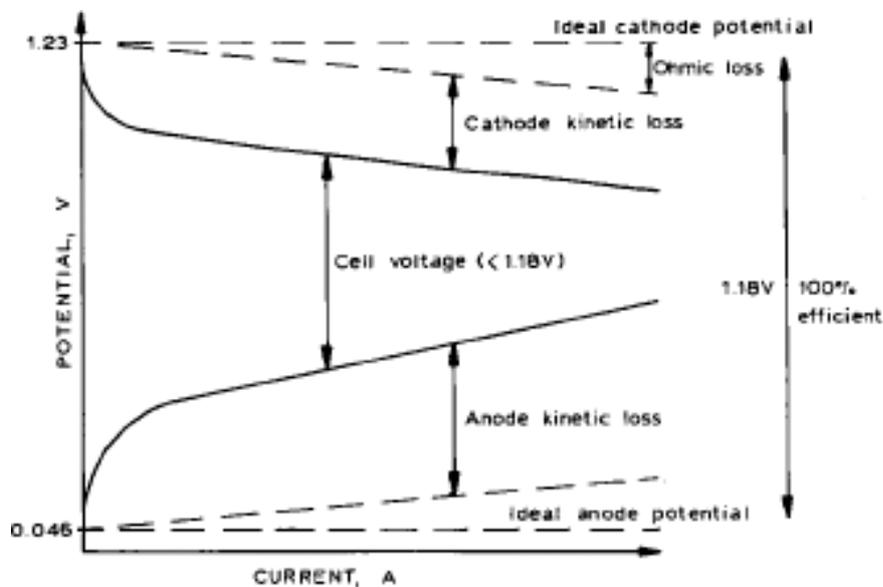


Figura 1.4 Curva di polarizzazione di una DMFC [1]

Si noti come la curva reale si discosti in maniera significativa dal potenziale teorico di cella seguendo l'asse delle ascisse.

Le principali cause di questa perdita di efficienza sono dovute alle perdite di attivazione delle reazioni che avvengono all'elettrodo catodico ed anodico, specialmente alle basse densità di corrente. Tali reazioni, infatti, seppur termodinamicamente favorite, risultano piuttosto lente dal punto di vista della cinetica penalizzando perciò le prestazioni. Per questo motivo la reazione di riduzione al catodo vedrà una perdita di tensione reversibile di circa il 25% rispetto a quella teorica, la stessa che avviene nelle PEM a idrogeno. Ulteriore elemento di svantaggio presente nelle DMFC è che anche la reazione di ossidazione all'anodo produce perdite di attivazione piuttosto elevate (25%) a causa dell'elevato potenziale necessario per attivare tale reazione. Risulta infatti molto più complessa rispetto quella che avviene nelle PEM, in quanto il metanolo è costituito da una molecola complessa che necessita di cinetiche multi-step, dunque lente. Va inoltre sottolineato che i valori di perdita di tensione reversibile sono riferiti a dei catalizzatori pienamente attivi e funzionanti. Bisogna quindi tenere conto che il progressivo utilizzo e degrado dei catalizzatori peggiorerà ulteriormente le prestazioni incrementando tali valori.

Nel tratto a correnti intermedie inoltre sono presenti le perdite ohmiche. Quest'ultime dipendono principalmente dalla resistenza dell'elettrolita e degli elettrodi al flusso di ioni e dalla resistenza degli elettrodi e dei collettori di carica

al passaggio degli elettroni. Tale perdita è direttamente proporzionale alla densità di corrente ed è influenzata dalla temperatura operativa e dal grado di idratazione della membrana.

Per quanto riguarda invece le alte densità di corrente, troviamo le perdite dovute al trasporto di massa. Ad alte densità di corrente, infatti, le cinetiche di reazione diventano via via più rapide e perciò i fenomeni di trasporto di massa nella membrana e negli elettrodi diventano i fattori limitanti. In particolare la miscela di acqua e metanolo presente all'anodo produce, in seguito alla reazione di ossidazione, un flusso bifase composto da acqua e  $\text{CO}_2$  che dovrà essere smaltita. Lo smaltimento di un flusso bifase risulta fluidodinamicamente svantaggioso e inoltre la presenza di  $\text{CO}_2$  impedisce al metanolo di raggiungere tutti i siti attivi disponibili causando una perdita di potenziale.

Infine, un elemento di grande peso è dovuto al crossover di metanolo che causa una perdita di potenziale al catodo come meglio verrà descritto nel seguente paragrafo.

### 1.3 Crossover di metanolo

Il crossover di metanolo costituisce uno dei motivi che influenzano maggiormente la perdita di potenziale reversibile in una DMFC, motivo per cui è forte oggetto di studi.

Tale fenomeno è determinato dalla diffusione indesiderata di molecole di metanolo dall'anodo al catodo attraverso la membrana polimerica che non risulta completamente impermeabile a questo tipo di molecola a causa della sua affinità con la molecola d'acqua che sotto forma di ioni  $\text{H}^+$  attraversa la membrana. Una volta raggiunto il catodo, il metanolo si ossiderà con l'ossigeno presente creando una perdita di potenziale.

Le cause che lo generano sono tre [1]:

- il gradiente di concentrazione, che causa crossover a basse densità di corrente. In tali condizioni la cella si trova in ingresso all'anodo con una concentrazione di metanolo pari a quella di alimentazione, con un basso consumo di reagenti e con un basso grado di vuoto dovuto alla poca  $\text{CO}_2$  prodotta. Si genera perciò un flusso diffusivo particolarmente significativo nella zona di ingresso anodo. Tale fenomeno rende necessario l'impiego di miscele a bassa concentrazione di metanolo, limitando pertanto l'intensità di potenza.
- il flusso di elettro-osmosi, che dipende direttamente dalla densità di corrente. Esso è legato all'affinità presente tra le molecole d'acqua e il metanolo. Durante il funzionamento gli ioni  $\text{H}^+$  che attraversano la

membrana portando con sé almeno tre molecole d'acqua la quale a sua volta porta con sé molecole di metanolo con cui è affine;

- il gradiente di pressione, dovuto alla differenza di pressione tra anodo e catodo. Tale fenomeno è ritenuto trascurabile per quanto riguarda i test effettuati in quanto sono stati eseguiti a pressione ambiente.

Gli effetti negativi dovuti al crossover sono anch'essi molteplici:

- l'effetto penalizzante dovuto al *mixed potential*, cioè alla reazione di ossidazione del metanolo al catodo che avviene a potenziale più basso causando pertanto una decrescita complessiva del potenziale al catodo di circa 200 mV. Tale fenomeno va pertanto ad influire negativamente sulle prestazioni e sull'efficienza della DMFC;
- la perdita di efficienza dovuta al consumo di combustibile al catodo che avviene senza produrre alcun effetto utile;
- la presenza di metanolo al catodo che produce un avvelenamento del catalizzatore catodico costituito da solo platino. I siti attivi vengono perciò occupati da metanolo che impedisce il verificarsi della reazione desiderata di riduzione dell'ossigeno;
- il *flooding* o allagamento del catodo dovuto ad un'ulteriore formazione di acqua a causa della reazione di ossidazione;
- l'utilizzo di miscele a bassa concentrazione per evitare una perdita consistente di efficienza e prestazioni dovuta all'eccessivo crossover, il che comporta l'utilizzo di combustibile con minor densità di potenza, limitando ulteriormente la potenza teoricamente raggiungibile.

### 1.4 Lo stato dell'arte sulla riduzione del crossover

Il problema del crossover di metanolo, come già accennato prima, risulta essere uno dei principali effetti negativi che è necessario limitare se si vogliono raggiungere prestazioni ed efficienza interessanti dal punto di vista industriale e commerciale. Per questo motivo sono stati condotti numerosi studi al fine di eliminare o comunque mitigare tale fenomeno. Di seguito sono riportati ed analizzati differenti approcci al problema.

#### Micro Porous Layer (MPL)

Da alcuni esperimenti sulle DMFC in funzionamento si è notata una considerevole penalizzazione delle prestazioni alle alte densità di corrente dovute all'allagamento dell'elettrodo catodico. Pertanto è sorta la necessità di associare

un *MPL*, ovvero uno strato di particolari proprietà idrofobiche all'anodo a fianco del *GDL* (*Gas Diffusion Layer*), in modo da limitare il trasporto di specie liquide come l'acqua riducendo la dimensione dei pori, come si può notare dagli esperimenti condotti da M. Zago et al. [2]. Poiché la molecola di metanolo è affine a quella dell'acqua, anch'esso viene considerevolmente ridotto, migliorando ulteriormente le prestazioni dell'elettrodo catodico. La riduzione del crossover ottenuta dai test con l'aggiunta dell'MPL anodico è compresa tra il 40% e il 50%.

### **Membrane Nafion® modificate**

Questa prima tipologia comprende membrane Nafion® a cui sono stati applicati differenti trattamenti superficiali. Nguyen T. et al [3], ad esempio, hanno sperimentato un trattamento che prevede una membrana composita costituita da una matrice porosa di poliammide riempita da Nafion® (PI/Nafion®) che ha garantito delle ottime prestazioni dal punto di vista della conduttività protonica che è rimasta piuttosto simile a quella del solo Nafion®, riducendo al contempo notevolmente il crossover di metanolo grazie ai micropori della matrice. Hwang M. e Ha H-Y, Kim [4] invece hanno sintetizzato membrane composite di zirconio meta- sulfofenil acido fosforico (Zr - msPPA) / Nafion® 117, che ha permesso la formazione di nano conduttori protonici attraverso le reazioni di cloridi di zirconio e meta – sulfofenil acido fosforico. Tali membrane hanno raggiunto prestazioni considerevoli sia in termini di conduttività protonica, anche se leggermente diminuita, sia in termini di riduzione del crossover che è stato ridotto di circa due ordini di grandezza. Infine Casalegno et al. [5] hanno indagato metodi di riduzione del crossover innovativi tra cui la deposizione di palladio tramite Sputtering su una membrana di Nafion® 117. Tali esperimenti hanno conseguito buoni risultati dal punto di vista della riduzione del crossover che è circa dimezzato, ma sono state penalizzate considerevolmente le prestazioni a causa dell'aumento della resistenza protonica. Pertanto tale esperimento costituirà uno dei punti di partenza di questo lavoro di tesi.

In generale molti di questi trattamenti hanno mostrato una diminuzione del crossover piuttosto accentuata, ma anche un aumento della resistenza protonica che ne penalizza le prestazioni. Spesso perciò sommando questi due aspetti si è giunti a risultati che, in termini di efficienza, non evidenziavano significativi miglioramenti rispetto alle DMFC tradizionali.

### **Membrane copolimeriche e membrane miscelate**

Questo tipo di approccio punta a investigare nuovi materiali, con cui realizzare la membrana, che intrinsecamente possiedono una minore permeabilità al metanolo oltre che essere altamente porosi. Tra i migliori risultati raggiunti citiamo quelli di Youngstai Woo et al. [6], che hanno realizzato una membrana composta da poliimmide con differenti livelli di sulfonizzazione acida che ha

permesso di ottenere buoni risultati grazie alla combinazione degli effetti di elevata stabilità termica e resistenza agli stress meccanici del poliimmide e la buona conduttività protonica ottenuta grazie al gruppo sulfonato. Risultati ancora migliori sono stati ottenuti da Zhongqing Jiang et al. [7], realizzando una membrana attraverso una tecnica di polimerizzazione con plasma di una membrana sulfonata ultra sottile.

### **Membrane composite**

Questa classificazione si basa sull' utilizzo di materiali compositi a matrice polimerica che grazie alle loro proprietà di leggerezza ma anche resistenza sono ritenuti adatti come membrane per le DMFC. Inoltre è possibile controllare facilmente la porosità del materiale e più specificatamente la dimensione dei pori, fondamentale per la soppressione del crossover di metanolo. Munakata et al. [8] hanno fabbricato membrane con matrice poliammidica e con diametro dei pori di 200 nm che hanno permesso una significativa riduzione del crossover non intaccando la conduttività protonica che risulta invece indipendente dalla dimensione dei pori. Pivovar et al. [9], invece, hanno utilizzato le caratteristiche delle membrane di alcoli polivinilici ottenuti per evaporazione che sono un'ottima barriera per il crossover, ma possiedono una bassa conduttività protonica. Tuttavia le membrane di polibenzimidazolo hanno mostrato anche una bassa resistenza protonica mantenendo le caratteristiche necessarie al bloccaggio del crossover.

## **1.5 Palladio**

Il palladio è un metallo prezioso del gruppo del platino di numero atomico 46. La sua struttura cristallina cubica a facce centrate (fcc) lo rende permeabile a gas, in particolare all'idrogeno, grazie all'elevato numero di interstizi ottaedrici [10]. Per questa sua caratteristica risulta interessante per l'utilizzo come barriera per il crossover di metanolo. L'intrinseca permeabilità all'idrogeno garantisce il passaggio degli ioni  $H^+$  attraverso il metallo e al contempo impedisce il passaggio di metanolo come di altre sostanze. Pertanto tale materiale è impiegato in numerosi sistemi per la pulizia di correnti di idrogeno gassoso da inquinanti come illustrato nei seguenti paragrafi.

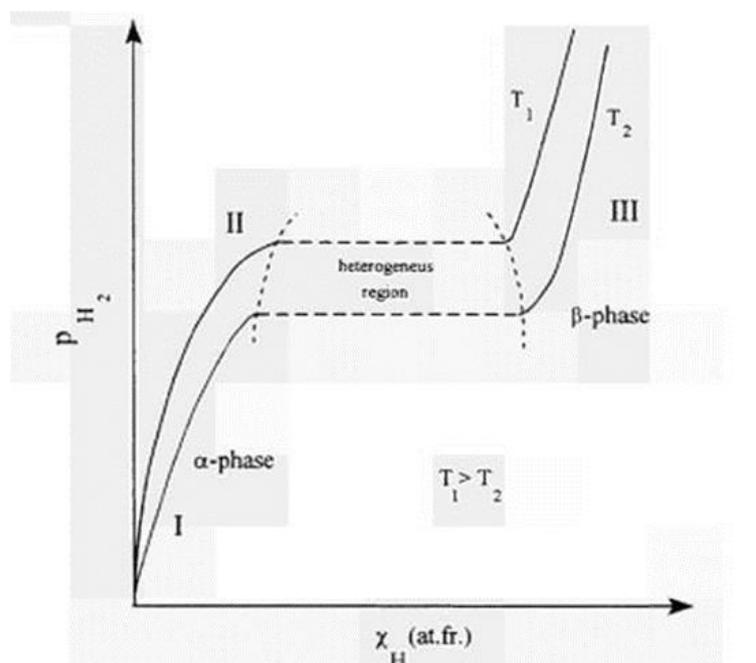


Figura 1.5 Palladio

### 1.5.1 Trasporto dell'idrogeno e conduttività nel palladio

Per meglio comprendere il funzionamento della barriera è utile innanzitutto avere chiari i meccanismi che regolano il trasporto degli ioni idrogeno all'interno del materiale.

L'interazione di molecole di idrogeno gassoso con il palladio porta alla formazione di idruri di palladio e al cambiamento di fase del palladio stesso, senza però modificarne la struttura, ma espandendola, figura 1.6.



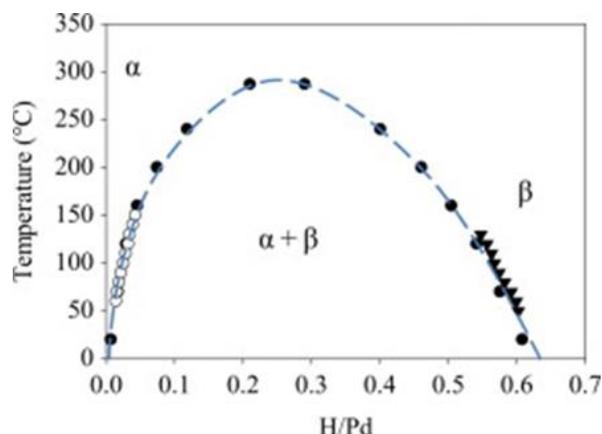


Figura 1.6 Diagrammi di fase per il sistema Pd-H [11]

Si distinguono pertanto 3 regioni all'interno del diagramma bifase:

- **Regione 1:** corrisponde alla fase  $\alpha$  in cui sono presenti basse concentrazioni di idrogeno. Tale fase è ampiamente utilizzata nell'industria dei gas di sintesi per la pulizia del flusso di idrogeno da contaminanti. Da alcuni studi condotti da Wieslaw P., Jakubik [11], si è notato come per quanto riguarda la fase  $\alpha$  la resistenza del palladio aumenta all'aumentare della concentrazione di idrogeno nel flusso d'aria secondo un andamento lineare, il che lo rende più simile ad un semiconduttore.

Ciò è dovuto al fatto che gli atomi di idrogeno vanno ad inserirsi negli spazi interstiziali della matrice del palladio espandendolo di circa il 3.5% [12] e aumentando perciò la distanza tra gli atomi metallici conduttivi.
- **Regione 2:** corrisponde alla regione eterogenea dove coesistono le fasi  $\alpha$  e  $\beta$ . In tale zona il reticolo cristallino si espande a causa dell'aumento degli interstizi che promuovono una maggiore solubilità dell'idrogeno. Tale regione, per temperature vicine a quella ambiente, è compresa tra valori di 0.03 e 0.6 di H/Pd. Anche in questa zona la resistenza aumenta con un andamento quasi lineare all'aumentare del contenuto di idrogeno.
- **Regione 3:** corrisponde alla fase  $\beta$ , fase in cui la concentrazione di idrogeno diminuisce a causa della repulsione dovuta all'eccessiva presenza di atomi di idrogeno. Per ogni atomo di idrogeno che entra, infatti, ve ne sarà uno che esce perché sbalzato fuori in quanto il palladio è saturo di atomi di idrogeno. Esperimenti condotti in tale fase [11] mostrano che la resistenza tende a diminuire aumentando la concentrazione di idrogeno nel flusso d'aria, in quanto si accentua il fenomeno di repulsione tra gli atomi di idrogeno espellendoli. Questa fase in particolare è molto interessante per il trasporto protonico.

### Meccanismi di adsorbimento

Si distinguono due tipi di processi:

- Processi di superficie
- Processi di bulk

### Processi di superficie

Prendono parte alla superficie del solido. Questa prima interazione tra le molecole di idrogeno e il solido viene definita fisisorbimento o adsorbimento fisico. Le forze messe in gioco sono quelle di Van der Waals, dunque i legami risultano piuttosto deboli e pertanto tali forze non riescono a dissociare la molecola di idrogeno che compare ancora in forma molecolare. La reazione è debolmente esotermica (8 kJ/mol). Inoltre la superficie di molti metalli risulta essere insatura dal punto di vista degli elettroni di valenza e tende a formare legami chimici con gli atomi di gas. Tale processo è detto chemisorbimento o adsorbimento chimico, dove l'idrogeno molecolare si divide in atomi e si lega chimicamente con gli atomi del solido. Anche questo processo è esotermico, ma l'energia associata risulta notevolmente più elevata (48 kJ/mol). L'attivazione del chemisorbimento infatti necessita il superamento di una certa energia di attivazione necessaria a formare il legame covalente tra il metallo e l'atomo di gas. Pertanto il rilascio degli atomi di idrogeno dalla superficie solida e la loro successiva ricombinazione in molecole gassose (desorbimento) sono processi che richiedono il superamento di un'energia di attivazione che è la somma di quella dell'adsorbimento fisico e chimico.

### Processi di bulk

Dopo aver attraversato la superficie esterna, l'idrogeno atomico adsorbito si inserisce negli interstizi sub-superficiali diffondendosi nel reticolo metallico attraverso un processo di diffusione.

Si parla pertanto di assorbimento di idrogeno nel palladio, ovvero, riassumendo, l'idrogeno in fase gas ( $H_{2,gas}$ ) viene prima di tutto adsorbito nella superficie ( $H_{ads}$ ) e successivamente penetra nel bulk ( $H_{abs}$ ) [13]. A livello atomico il processo può essere espresso come una dissociazione molecolare superficiale dovuta alla collisione delle molecole di gas con gli atomi superficiali metallici ed una successiva migrazione dell'idrogeno atomico nel bulk, ovvero verso posizioni a più bassa energia libera. Semplificando si può considerare la seguente reazione di equilibrio per schematizzare il problema:



L'idrogeno andrà così ad inserirsi negli spazi interstiziali ottaedrici del reticolo di palladio deformandolo. Gli atomi di idrogeno, infatti, sono dotati di alta mobilità il che permette loro di inserirsi negli spazi interstiziali ottaedrici secondo il criterio di Westlake dove solo siti con raggio maggiore di 0.4 Å possono ospitare atomi di idrogeno [14]. Una volta penetrato l'idrogeno, a seconda della concentrazione in cui è presente, potrà formare due diverse fasi solide idruriche (Pd-H)  $\alpha$  e  $\beta$  come sopra citato.

### Solubilità e diffusione

La solubilità di un gas in un materiale è definita come la concentrazione del gas disciolto nel campione all'equilibrio sotto una data pressione  $p$  e temperatura  $T$ :

$$S = C_{eq} \left[ \frac{mol}{m^3} \right] \quad (1.6)$$

Poiché l'idrogeno è un gas biatomico il potenziale chimico all'equilibrio in fase gas è espresso come:

$$\mu_g = 2 \mu_s \left[ \frac{J}{mol} \right] \quad (1.7)$$

Il potenziale chimico di un atomo di idrogeno disciolto e non interagente è definito come:

$$\mu_s = \mu_{s0} + RT \log \left( \frac{\frac{C_{eq}}{z}}{1 - \frac{C_{eq}}{z}} \right) \quad (1.8)$$

dove  $\mu_{s0}$  è il potenziale standard dipendente solo dalla temperatura,  $R$  è la costante dei gas,  $z$  è il numero di siti in soluzione e vale 1 per siti ottaedrici in fcc.

Il potenziale dell'idrogeno in fase gassosa invece è dato da:

$$\mu_g = \mu_{g0} + RT \log(p) \quad (1.9)$$

Pertanto ponendo a sistema le due equazioni precedenti ricaviamo che:

$$\frac{\frac{C_{eq}}{z}}{1 - \frac{C_{eq}}{z}} = \exp \left( \frac{\mu_{g0} - \mu_{s0}}{RT} \right) p^{\frac{1}{2}} \quad (1.10)$$

Per basse concentrazioni di idrogeno inoltre  $C_{eq} \ll 1$  ed esprimendo la dipendenza della temperatura tramite la legge di Gibbs

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T \Delta S_s = \mu_{s0} - \mu_{g0} \quad (1.11)$$

Otteniamo quella che è conosciuta come la legge di Sievert:

$$S = K_s p^{\frac{1}{2}} = K_{0s} \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right) p^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

con  $K_s$  detta costante di Sievert.

Siccome tale legge vale per basse concentrazioni di idrogeno e siccome il palladio invece assorbe molto idrogeno, sarà necessario aggiungere un termine  $\Delta\mu_H$  che esprima la deviazione dall'idealità:

$$\Delta\mu_H = \Delta\mu_{H^+} + \Delta\mu_{e^-} \quad (1.13)$$

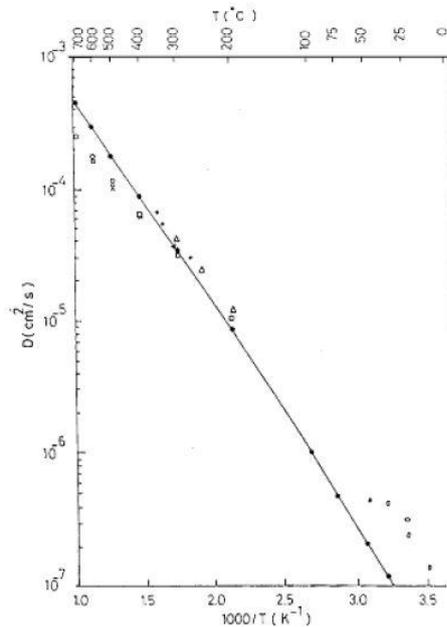
Per comodità tale termine è stato diviso in due parti che esprimono il primo ( $\Delta\mu_{H^+}$ ) il contributo elastico originato dall'allargamento della struttura ad opera dell'ingresso degli atomi di idrogeno, che tende a diminuire all'aumentare della concentrazione e ben descrive la regione eterogenea; il secondo ( $\Delta\mu_{e^-}$ ) l'ascesa degli elettroni degli atomi di idrogeno disciolto al di sopra del livello di Fermi in seguito all'interazione con gli elettroni della struttura cristallina del metallo ospite che ben descrive la regione della fase  $\beta$ .

Per quanto riguarda il coefficiente di diffusione, invece, sono state proposte in letteratura numerose correlazioni, molte delle quali però si riferiscono a determinati *range* di temperatura e pressione e non sono applicabili per i nostri scopi. Tuttavia il valore che più può avvicinarsi è quello proposto da Toda [15] che è valido per pressioni di idrogeno da 11.865 kPa a 98.658 kPa e per temperature comprese tra i 180°C e 290°C:

$$D_H = 5.18 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{5650}{RT}} \quad (1.14)$$

$D_H$  è il coefficiente di diffusione dell'idrogeno nel palladio in  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ , R è la costante universale dei gas espressa come  $1.987 \text{ calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  e T è la temperatura espressa in gradi Kelvin.

Utilizzando la correlazione è stato possibile ricavare un coefficiente di diffusione dell'idrogeno per una temperatura di 75°C pari a  $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , ma essendo fuori dal campo di validità della correlazione si è anche fatto riferimento al grafico lineare in figura 1.7, in cui è riportato il coefficiente di diffusione in funzione della temperatura, ed osservando questo andamento è possibile confermare l'ordine di grandezza ottenuto.



**Figura 1.7** Diagramma di Arrhenius della diffusività dell'idrogeno nel palladio (D) con punti sperimentali da letteratura [15]

Si assume pertanto un valore di diffusività dell'idrogeno nel palladio di  $0.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Con il coefficiente di diffusione di massa precedentemente calcolato è possibile ricavare lo spessore massimo di palladio che sostiene un determinato flusso di idrogeno. Tale calcolo costituisce il punto di partenza nella scelta degli spessori di palladio da testare durante la campagna sperimentale.

Il calcolo eseguito si basa sull'ipotesi che la diffusione sia il meccanismo cinetico dominante rispetto ai meccanismi di adsorbimento dissociativo e desorbimento ricombinativo che avvengono sulle superfici rispettivamente ad alta e bassa pressione parziale di idrogeno. Tale ipotesi è ragionevole in quanto durante il funzionamento della cella a combustibile in metanolo, la barriera di palladio viene attraversata esclusivamente da protoni, senza perciò intervenire nei processi di adsorbimento dissociativo e desorbimento ricombinativo, in quanto questi due processi avvengono già negli elettrodi: all'anodo avviene la formazione dei protoni dalla molecola di metanolo, al catodo avviene la reazione di riduzione con l'ossigeno reagente. Pertanto è stato stimato dall'equazione (1.15) che lo spessore massimo di palladio sostenibile dato un determinato flusso di idrogeno è di circa 300 nm ipotizzando un flusso J di idrogeno per una corrente di  $0,4 \text{ A/cm}^2$  dalla legge di Faraday e una differenza di pressione parziale ai lati della membrana  $P_1 - P_2$  minima in quanto la cella è alimentata da idrogeno per entrambi gli elettrodi.

$$\Delta z = \frac{D N_b}{K_s * J} P_1^{0,5} - P_2^{0,5} \quad (1.15)$$

I valori di diffusività (D), costante di Sievert ( $K_s$ ) e concentrazione di atomi di palladio nel metallo ( $N_b$ ) sono stati ricavati da uno studio modellistico riguardo i meccanismi di permeazione dell'idrogeno attraverso il palladio [16].

### 1.5.2 Separazione di gas con barriere palladio

Tra i vari utilizzi nei quali è impiegato il palladio, di particolare rilievo assume quello di barriera per la pulizia di gas idrogeno da inquinanti, in particolare nei processi di reforming nei quali l'idrogeno è spesso miscelato con metano, anidride carbonica e monossido di carbonio oltre ad altre sostanze. Il palladio viene generalmente impiegato con l'argento in diversi sistemi di pulizia di gas. Tipicamente questi sistemi sono costituiti da un tubo metallico di palladio in lega con altri materiali come argento o rame, riscaldato sopra i 300°C in cui viene immessa una corrente di idrogeno da purificare. Sono inoltre presenti altri sistemi che usano invece un film denso di palladio di qualche micrometro di spessore depositato su strutture porose attraverso cui far passare l'idrogeno che andrà ad inserirsi nel reticolo cristallino. Anche questi sistemi operano a temperature piuttosto elevate, sopra i 400°C in modo da ottenere quantità significative di idrogeno purificato e bloccare il passaggio delle altre sostanze [17], [18].

## 1.6 Obiettivi del lavoro

Il presente lavoro realizzato in collaborazione con l'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT)@PoliMi, si pone l'obiettivo di fabbricare e caratterizzare membrane Nafion® XL dotate di barriere di palladio. In questo modo l'incremento di resistenza protonica dovuta alla barriera verrà parzialmente mitigato dalla presenza di una membrana più sottile rispetto alle membrane comunemente usate per le DMFC composte da Nafion® 115 o Nafion® 117.

Tale lavoro verrà pertanto diviso in più parti come segue:

- caratterizzazione delle celle a combustibile di riferimento (Nafion® 115, XL e 2XL), attraverso opportuni test di diagnostica condotti in laboratorio con il fine di valutare le prestazioni, il crossover e le diffusività al metanolo;
- indagine e caratterizzazione delle diverse barriere di palladio di differenti spessori depositate attraverso metodi di Magnetron Sputtering (MS) e Pulsed Laser Deposition (PLD) su uno strato di Nafion® XL e inserite

nella struttura della cella a combustibile. La barriera di palladio si troverà quindi chiusa tra due strati di Nafion® XL oppure chiusa da uno strato di Nafion® 115 in modo che sia direttamente confrontabile con la cella di riferimento precedentemente indagata, evidenziando così gli effetti dovuti all'inserimento della barriera di palladio nella membrana;

- analisi del comportamento di alcuni gas come idrogeno e azoto durante alcune prove di permeazione attraverso le membrane realizzate. Tali test verranno eseguiti prima e dopo il funzionamento in metanolo in modo da valutare gli effetti dovuti ad una possibile degradazione;
- analisi *ex situ* per la caratterizzazione dei materiali prima e dopo il funzionamento in cella.

Di fondamentale importanza, come si vedrà, è stato il lavoro di interpretazione dei dati ricavati dalle prove sperimentali in quanto è stato determinante nella scelta della direzione sperimentale da seguire in particolare per quanto riguarda lo spessore ottimale di membrana e i metodi di fabbricazione.



## Capitolo 2

### Metodologia sperimentale

In questo capitolo viene descritta la metodologia utilizzata per la campagna sperimentale. Inizialmente verranno illustrati i componenti che costituiscono una DMFC assemblata, sia per quanto riguarda le caratteristiche tecniche e le criticità presenti, sia per quanto riguarda le modifiche apportate rispetto ad una DMFC tradizionale pre-assemblata al fine di valutare i parametri di interesse.

In seguito si riporteranno le configurazioni impiantistiche adottate durante la campagna sperimentale.

Infine verranno presentate le tecniche di diagnostica utilizzate per l'acquisizione dei parametri e il procedimento di acquisizione ed interpretazione dei dati attraverso i bilanci di massa e il calcolo del crossover.

Una volta concluso questo capitolo, sarà terminata la trattazione teorica e impiantistica, gettando le basi per la presentazione dei risultati della campagna sperimentale vera e propria.

## 2.1 Struttura e componenti delle DMFC

La struttura di una DMFC è costituita da una MEA (*Membrane – Electrode Assembly*), ovvero l'insieme costituito dalla membrana polimerica sulle cui facce vengono depositi i *Catalyst Layer* di anodo e catodo. In maniera simmetrica, su di essi, vengono depositi i *Gas Diffusion Layer* (o *GDL*) e le rispettive guarnizioni di tenuta e canaline di distribuzione poste a diretto contatto con i collettori di carica. La struttura complessiva, infine, viene sigillata da due piastre in acciaio.

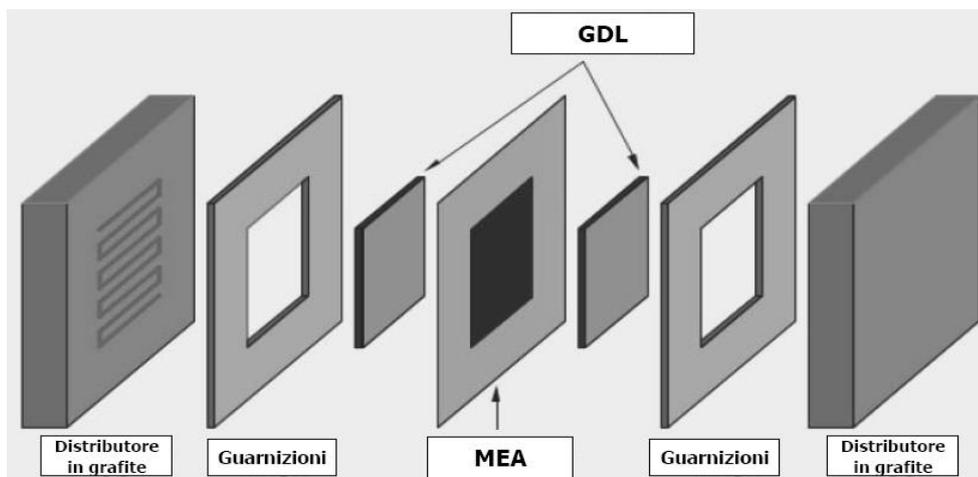


Figura 2.1 Componenti interni di una DMFC

L'obiettivo del lavoro è di studiare l'effetto della barriera di palladio per ridurre il crossover di metanolo. Innanzitutto in questo lavoro di tesi sono stati utilizzati due differenti spessori di Nafion® al cui interno è stato inserito lo strato di palladio. Inoltre non sono stati usati dei GDL, ma bensì dei GDE (*Gas Diffusion Electrode*), ovvero GDL su cui sono stati depositati direttamente gli elettrodi catalizzatori. Infine sono state inserite anche guarnizioni interne tra i GDE e la membrana Nafion®, in modo da eliminare le possibili perdite di trafilamento del metanolo negli interstizi tra la guarnizione esterna e l'elettrodo e confinare l'area attiva.

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

### 2.1.1 Membrana polimerica elettrolitica (Nafion®)

La membrana elettrolitica viene posta tra gli elettrodi anodico e catodico e consente il trasporto protonico. Nell'ambito delle DMFC è costituita da un materiale polimerico (Nafion®), con spessore di poche centinaia di micrometri ( $25 \div 300 \mu\text{m}$ ).

Il Nafion® è composto da gruppi eterei perfluorovinilici terminanti con una molecola di acido sulfonato ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) che a contatto con l'acqua si ionizza nella forma  $\text{SO}_2^- \text{H}_2\text{O}^+$ rendendo possibile il trasporto di protoni attraverso la membrana. Il tutto è posto su uno scheletro di politetrafluoroetilene (PTFE) che garantisce stabilità termica e chimica al polimero.

Oltre al trasporto protonico, la membrana è in grado di isolare elettricamente gli elettrodi di anodo e catodo in quanto impedisce il trasporto di elettroni che passano nel circuito esterno generando il flusso di corrente necessario ad alimentare il carico applicato.

Altro aspetto importante è la necessità di mantenere la membrana idratata in modo da migliorare il trasporto protonico. La natura liquida del combustibile all'anodo aiuta il meccanismo di idratazione e dunque migliora il trasporto protonico, ma d'altra parte l'affinità della molecola di metanolo con la molecola d'acqua comporta il fenomeno del crossover di metanolo attraverso la membrana che non risulta completamente impermeabile a tale molecola.

In particolare le celle a combustibile da noi realizzate sono composte da due strati di Nafion® sovrapposti in modo tale da poter inserire lo strato di palladio depositato attraverso PLD e Magnetron Sputtering [A2] sullo strato di Nafion® più sottile. Lo strato di Nafion® più spesso o di spessore pari al secondo strato, è stato posizionato a diretto contatto con l'elettrodo anodico, mentre quello più sottile viene posto a diretto contatto con l'elettrodo catodico. In questo modo è possibile confrontare direttamente le celle di riferimento costituite dai soli due strati di Nafion® sovrapposti e le celle in cui è stato inserito il palladio tra le due membrane.

In questo lavoro sono stati usati Nafion® di differenti spessori e composizione:

- Nafion® 115  
Spessore:  $127 \mu\text{m}$
- Nafion® XL  
Spessore:  $28 \mu\text{m}$

Questi due tipi di membrane presentano, come già accennato, non solo un differente spessore, ma anche differenti caratteristiche di composizione. Dalle specifiche tecniche descritte dal costruttore si possono notare alcune differenze sostanziali; vengono di seguito riportate le principali differenze tra i due tipi di Nafion® utilizzati:

		<b>Nafion® 115</b>	<b>Nafion® XL</b>
<b>Resistenza massima a trazione [Mpa]</b>	MD	43	45
	TD	32	40
<b>Allungamento % a rottura</b>	MD	225	200
	TD	310	185
<b>Conduttività [mS/cm]</b>		0.10	0.05
<b>Contenuto d'acqua a secco [%]</b>		5	5
<b>Water uptake da secca a 100°C per 1 ora [%]</b>		38	50
<b>Incremento dell'espansione lineare</b>	* <sub>1</sub>	10	5
	* <sub>2</sub>	15	11

\*1 da 50 % RH a 23°C a 100% RH a 23°C

\*2 da 50% RH a 23°C a 100% RH a 100°C

**Tabella 2.1 Confronto delle principali proprietà fisiche tra il Nafion® 115 e il Nafion® XL (MD: direzione longitudinale; TD: direzione trasversale)**

La scheda tecnica mostra che il Nafion® XL presenta una maggiore resistenza alle sollecitazioni a trazione che tuttavia non coincide con un maggiore allungamento percentuale. Dal punto di vista conduttivo risulta più isolante rispetto al Nafion®115, mentre per quanto riguarda le proprietà idrolitiche i due Nafion® risultano praticamente identici quando sono secchi, ma ciò non accade quando sono immersi in acqua. Tuttavia anche qui l'aumento della quantità d'acqua nella membrana non comporta, per il Nafion® XL, una maggiore espansione lineare rispetto al Nafion® 115. Pertanto in conclusione il Nafion® XL risulta più resistente, denso e meno elastico rispetto al Nafion® 115. Queste caratteristiche l'hanno reso il materiale più adatto per la deposizione di palladio tramite Pulsed Laser Deposition e Magnetron Sputtering.

Sono state pertanto realizzate diverse combinazioni di membrane:

- Celle composte da Nafion® 115 + Nafion® XL
- Celle composte da Nafion® XL + Nafion® XL

### **Trattamento del Nafion®**

Per aumentare la conducibilità protonica della membrana e per garantire una migliore adesione della barriera di palladio alla membrana, si è effettuato un trattamento [5] sul Nafion® prima di procedere all'assemblaggio o alla procedura di deposizione. Le membrane sono state fatte bollire in successione in una

soluzione 5% di  $H_2O_2$ , in acqua deionizzata (DI), in una soluzione 1M di  $H_2SO_4$  e, infine, ancora in acqua deionizzata. Ogni step è durato 10 minuti e il ciclo di bollitura è stato ripetuto due volte. Dopo questo processo le membrane umide sono state poste tra due strati di carta da *wetlab* e pressate ad una temperatura di  $100^\circ C$  per due minuti in un'apposita macchina in modo da renderle più facilmente maneggiabili per la deposizione. Infine sono state fatte asciugare in aria per una notte. Le membrane sono quindi state ripulite da tutte le particelle presenti con il risultato di avere una superficie omogenea senza imperfezioni che ostacolano il passaggio di protoni.

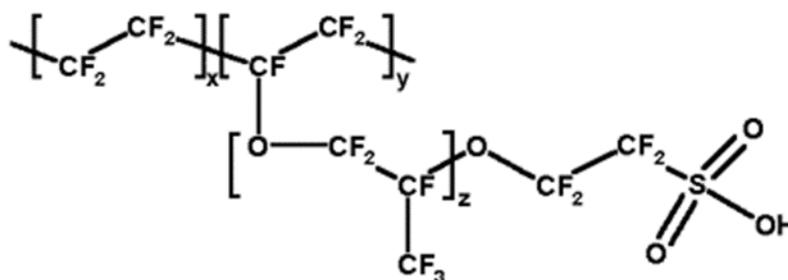


Figura 2.2 Molecola di Nafion®

### 2.1.2 Elettrodi catalitici

Gli elettrodi GDE costituiscono l'elemento principale in cui avvengono le reazioni all'interno della cella. Come già accennato precedentemente i GDE sono costituiti dall'insieme di GDL e *Catalyst Layer*.

La funzione dei GDL è principalmente quella di garantire un adeguato scambio di materia con l'elettrodo e, al contempo, permettere un'efficiente conduzione degli elettroni da e verso i conduttori di carica.

La struttura dei GDL è costituita da un composto a base di carbonio, organizzato in uno strato planare della medesima dimensione del *Catalyst Layer* e sovrapposto ad esso, con uno spessore dell'ordine di  $100 \div 500 \mu m$ . La composizione carboniosa ha il duplice scopo di conferire la porosità necessaria al trasporto di massa e alla conduzione degli elettroni. Il tutto assolve la funzione di supporto meccanico per l'intero apparato.

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

dose eccessiva diminuirebbe significativamente la conducibilità elettrica del componente.

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

I *Catalyst Layer*, invece, sono anch'essi costituiti da una matrice di carbonio nella quale però vengono finemente disperse nanoparticelle di catalizzatore e piccoli filamenti dello stesso polimero di cui è costituita la membrana. Il tutto forma una struttura planare dello spessore di  $10 \div 50 \mu\text{m}$ .

Le particelle di catalizzatore promuovono lo sviluppo della reazione, generando o richiedendo protoni ed elettroni a seconda dell'elettrodo considerato. I filamenti di ionomero permettono il trasferimento di protoni all'interno dell'elettrodo fino alla membrana, mentre la matrice carboniosa favorisce la conduzione degli elettroni ai relativi GDL e quindi ai collettori di carica.

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

In questo lavoro, per le DMFC, sono stati impiegati GDE denominati ELT0012 (AB5C) per l'anodo e ELT0013 (AB5B) per il catodo, prodotti dall'azienda IRD (DK), ([www.ird.dk](http://www.ird.dk)).

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

Gli spessori sono di circa  $350 \mu\text{m}$  per l'anodo e di  $326 \mu\text{m}$  per il catodo.

La superficie attiva impiegata è determinata dalle guarnizioni interne che ricoprono una piccola parte dell'elettrodo ed è di  $8.64 \text{ cm}^2$ . Gli elettrodi infatti sono stati tagliati in forma rettangolare di dimensioni di  $5 \text{ cm}$  e  $2 \text{ cm}$  per lato. Come vedremo in seguito, tra l'elettrodo e il Nafion® sarà applicata una mascherina di PTFE rettangolare di dimensioni  $4.8 \text{ cm}$  e  $1.8 \text{ cm}$  per lato che definiscono la superficie attiva.

### 2.1.3 Guarnizioni

Le guarnizioni hanno la funzione di consentire il serraggio dell'intera struttura fornendo un appoggio ai distributori e ai GDE, evitando perdite o trafileamenti verso l'esterno.

Durante l'assemblaggio della cella sono state realizzate due diverse tipologie di guarnizioni: guarnizioni esterne (gaskets) e guarnizioni interne (sub-gaskets).

Le guarnizioni esterne sono poste a contornare il GDE intagliando manualmente una finestrella rettangolare di dimensioni 5.1 cm e 2.1 cm per lato in modo da assicurare che tutti i reagenti vadano a diffondersi su tutta la superficie del GDE.

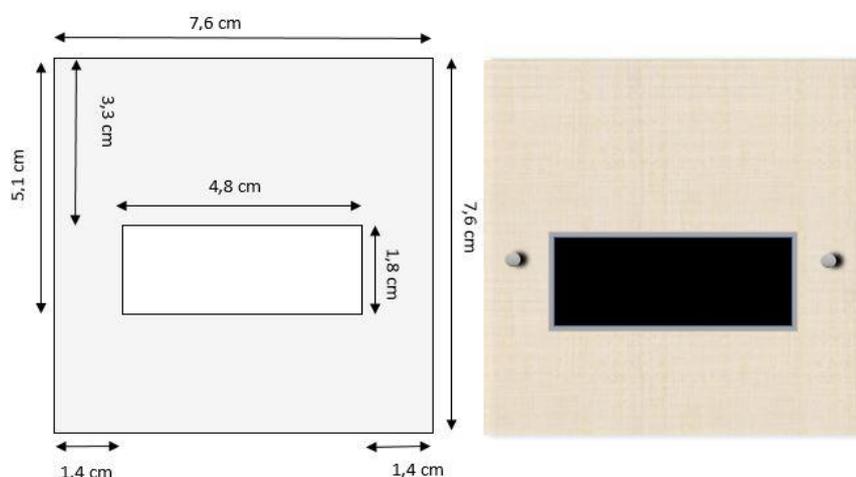
Sono costituite da una fibra di vetro rivestita da PTFE; la sua particolare composizione permette di mantenere lo spessore desiderato tra le due piastre di grafite, evitando in tal modo una pressatura eccessiva dello strato diffusore e della MEA con il rischio di occludere parzialmente i canali di distribuzione.

Le guarnizioni interne, invece, sono poste tra il GDE e la membrana di Nafion®, in modo da definire l'area attiva dell'elettrodo. Per tale motivo le dimensioni della finestra sono di 4.8 cm e 1.8 cm per lato così da avere un'area attiva di 8.64 cm<sup>2</sup>.

Esse sono costituite da Mylar®, un materiale idrofobico che garantisce l'impermeabilità dei reagenti che potrebbero trafilare dagli interstizi tra la guarnizione esterna e l'elettrodo.

Gli spessori delle guarnizioni impiegate per il Nafion® sono:

- Guarnizioni esterne: 220 µm
- Guarnizioni interne: 50 µm per l'anodo  
25 µm per il catodo



**Figura 2.3** A sinistra: guarnizione interna con rispettive misure. A destra: guarnizione esterna, elettrodo e guarnizione interna.

#### 2.1.4 Distributori e collettori di carica

I distributori garantiscono lo scambio delle specie reagenti e di quelle prodotte dai GDE. Sono costituiti da due blocchi di grafite, all'interno dei quali sono incavate le canaline che trasportano i fluidi da e verso gli strati diffusivi della cella. Il materiale di cui sono costituiti i distributori ha lo scopo di garantire un'ottima conduttività elettrica in modo da trasmettere le cariche direttamente ai collettori di carica con cui sono a diretto contatto; permettono inoltre la necessaria solidità strutturale per sopportare il serraggio dell'insieme. Il materiale è stato inoltre trattato termicamente attraverso un processo di pirolisi così da renderlo impermeabile al metanolo e agli altri fluidi impiegati. Oltretutto dovrà resistere alla corrosione del metanolo che viene alimentato al lato anodico ed alla successiva formazione di  $\text{CO}_2$ . Al catodo invece la grafite dovrà resistere in maniera efficace in contatto con idrogeno e ossigeno.

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

I collettori di carica, con cui sono a contatto i distributori, sono piatti metallici esternamente dorati così da favorire la conduttività elettrica. Ad essi sono collegati i cavi di potenza al carico elettronico o al *power supply*; inoltre i collettori sono isolati dalle piastre di serraggio per non avere cortocircuiti fra gli elettrodi.

### 2.1.5 Piastre

L'assemblaggio dell'assieme viene infine completato per mezzo di due piastre in acciaio inossidabile, serrate tramite otto bulloni di collegamento mediante chiave dinamometrica. Esse assolvono la funzione di unire solidamente tutti i componenti della DMFC attorno alla membrana.

La chiusura attraverso chiave dinamometrica è stata regolata a 11 N\*m e il processo di serraggio è avvenuto attraverso una chiusura incrociata così da non sollecitare stress direzionali nella MEA.

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

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

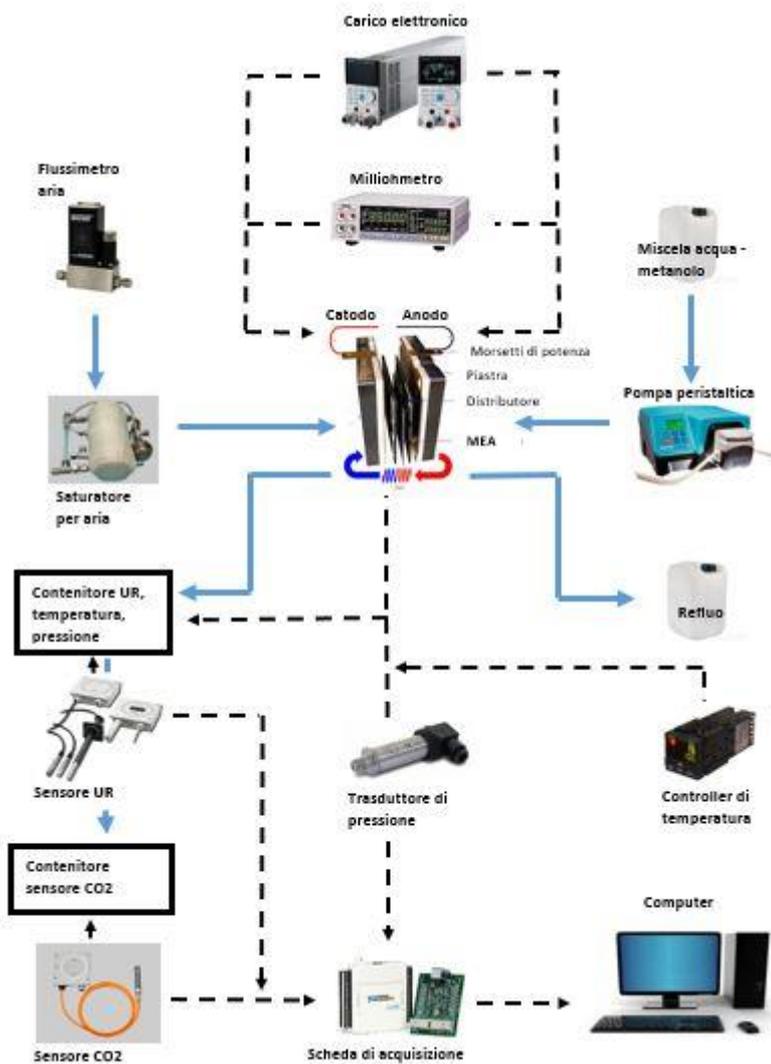
## 2.2 Impianti sperimentali

La campagna sperimentale ha richiesto due tipi di configurazione impiantistica: la configurazione *overall* e la configurazione anodica. La prima presenta un funzionamento in regime galvanico utilizzata nella maggior parte dei casi e rappresentativa del reale funzionamento della cella. La seconda, invece, opera in maniera tale da valutare il comportamento della DMFC durante i test di permeazione gas e di polarizzazione in idrogeno. Le due configurazioni riescono a fornire informazioni in maniera esaustiva in modo da valutare i vari meccanismi operativi o di degradazione di una DMFC.

In seguito si descrivono in maniera completa i due differenti approcci e l'impianto sperimentale. Per un elenco ed una descrizione dettagliata degli strumenti di misura e delle relative specifiche tecniche, si rimanda all'Appendice A1.

### 2.2.1 Configurazione *overall*

Lo schema semplificato dell'impianto sperimentale è riportato in figura 2.4. Tale esposizione viene ritenuta valida anche per la configurazione anodica che verrà descritta successivamente.



**Figura 2.4** Impianto sperimentale in configurazione *overall*. Linee continue: flussi. Linee tratteggiate: segnali.

La DMFC in funzionamento *overall* si trova ad operare in modalità galvanostatica simulando il funzionamento reale. All'anodo si alimenta metanolo in miscela con acqua in concentrazioni comprese tra 1 e 3 molare. La miscela viene raccolta da un serbatoio attraverso una pompa peristaltica opportunamente tarata e a numero di giri regolabile; il refluo anodico invece viene scaricato verso un secondo serbatoio posto al di sotto della stazione di lavoro.

L'aria che andrà ad alimentare l'elettrodo catodico è fornita da un compressore dipartimentale alla pressione di 10 bar, espansa attraverso un riduttore di

pressione interno al laboratorio fino a 5 bar e successivamente regolata da un flussimetro per l'alimentazione in cella. Prima di raggiungere l'ingresso catodo, l'aria attraversa un saturatore di cui è possibile variare la temperatura di saturazione tramite un controller di temperatura. Il passaggio attraverso il saturatore fornisce all'aria la quantità d'acqua corrispondente alla temperatura di saturazione, in quanto quella proveniente dal compressore è secca e non simulerebbe in maniera soddisfacente il funzionamento reale con aria atmosferica.

All'uscita del catodo i prodotti di reazione vanno a confluire in una struttura in cui sono presenti un sensore di umidità relativa, un sensore di temperatura che regola la temperatura della struttura stessa e un trasduttore di pressione. La struttura è infine collegata ad un contenitore in cui è opportunamente inserito un sensore di anidride carbonica per misurare in maniera indiretta il crossover di metanolo, in quanto la  $\text{CO}_2$  risulta essere un prodotto della reazione di ossidazione del metanolo al catodo. Tutti questi elementi interfacciano con il calcolatore attraverso una scheda di acquisizione.

Le temperature operative di riscaldamento della cella e del saturatore sono mantenute grazie ad un sistema di riscaldamento elettrico tramite un sistema PID costituito da una termocoppia per la cella e una per il saturatore e due cartucce riscaldanti inserite nelle piastre di anodo e catodo e collegate al sistema elettrico tramite un relè.

L'impianto è munito anche di un milliohmometro per la misura della resistenza protonica della membrana, in modo da valutare lo stato della MEA.

La misura di tensione, invece viene fornita da tre differenti strumenti: dal milliohmometro stesso, dal carico al quale la cella è attaccata e infine dalla scheda di acquisizione tramite la PTU che consente un'acquisizione più precisa dei valori rispetto al carico.

### 2.2.2 Configurazione anodica

La configurazione anodica riportata in maniera semplificata nella figura 2.5 è più semplice di quella *overall*. In questo assetto si vuole valutare l'effetto principalmente della membrana durante le prove di polarizzazione in idrogeno/idrogeno e idrogeno/azoto, limitando il contributo dell'elettrodo in cui è presente idrogeno poiché a potenziale circa nullo.

L'idrogeno che alimenta il catodo è prodotto da un elettrolizzatore a circa 3.5 bar di pressione e viene gestito tramite un flussimetro e infine da un saturatore prima di raggiungere il catodo.

Dal punto di vista impiantistico la differenza principale rispetto alla configurazione *overall* sta nel fatto che ora è necessario fornire corrente alla cella tramite un *power supply* dalla quale poi si avrà una risposta in tensione a seconda della prova sperimentale.

Per quanto riguarda la misura della resistenza protonica, si è preferito eliminare il milliohmmetro dall'impianto a causa delle interferenze con il *power supply*. A una misura della resistenza protonica per le diverse correnti imposte tuttavia si può risalire tramite altri tipi di misure come vedremo in seguito.

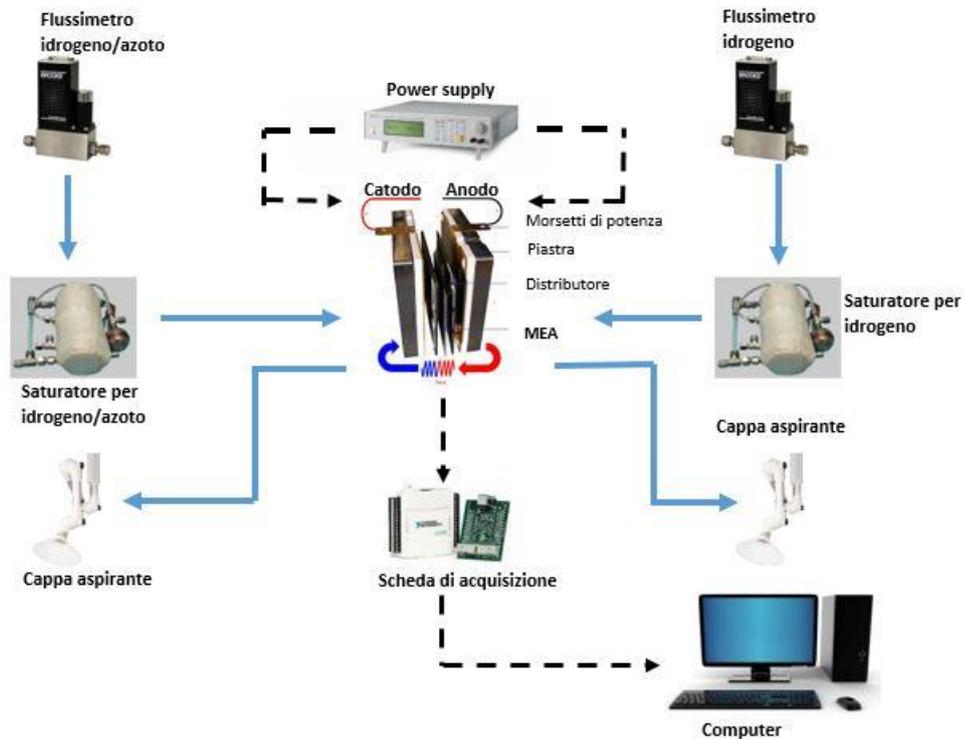


Figura 2.5 Impianto sperimentale in configurazione anodica. Linee continue: flussi. Linee tratteggiate: segnali

### 2.3 Misure di diagnostica e interpretazione dei dati

Al fine di valutare quantitativamente i fenomeni che avvengono all'interno di una DMFC è necessario presentare nel dettaglio le tecniche di diagnostica utilizzate nel laboratorio, ponendo particolare attenzione alle prestazioni e al fenomeno del crossover.

### 2.3.1 Curva di polarizzazione

La curva di polarizzazione è la tecnica diagnostica più utilizzata per caratterizzare le prestazioni di una DMFC. Consiste nella descrizione dell'andamento del potenziale di una cella al variare della densità di corrente espressa in  $A/cm^2$ . Queste variazioni avvengono secondo determinati *step* a gradini a partire dalla densità di corrente più bassa verso quella più elevata; in questo lavoro di tesi si sono adottati questi *step*: 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, mantenuti per 10 minuti ciascuno e intervallati da 30 secondi di circuito aperto e 30 secondi di catodo non alimentato (*refresh*).

Il potenziale in risposta alla variazione del carico disegna una curva decrescente, soggetta a diversi tipi di fenomeni dissipativi che ne alterano la pendenza diminuendola come descritto nel paragrafo 1.2.3.

Per le basse densità di corrente, la principale perdita di potenziale è dovuta alla reazione di ossidazione anodica che, essendo molto lenta, limita il trasporto di carica e perciò le prestazioni della DMFC. Inoltre si fa sentire considerevolmente il fenomeno del crossover di metanolo a causa della differenza di concentrazione tra anodo e catodo che costituisce la principale causa di questo fenomeno.

A densità di corrente intermedie si notano principalmente gli effetti dovuti alla resistenza sia elettrica, dovuta alla non ideale conducibilità dei componenti, che protonica, dovuta alla membrana. Ciò è ben descritto dalla linearità della curva. Gli effetti del crossover in questa zona sono invece principalmente dovuti al fenomeno del drag elettro – osmotico, nel quale le molecole di metanolo passano da anodo a catodo trasportate dal flusso di ioni  $H^+$ .

Nella regione ad elevate densità di corrente si evidenziano oltre alle perdite di resistenza, anche quelle dovute al trasporto di massa, in particolar modo all'anodo a causa della natura bifase del flusso [19].

Per quanto riguarda il solo anodo, invece, è possibile eseguire una polarizzazione anodica, nella quale non viene considerato l'effetto dell'elettrodo catodico nel quale viene alimentato idrogeno gassoso che funziona da elettrodo di riferimento. La curva di potenziale effettiva evidenzia pertanto il solo contributo dell'*overpotential* anodico e pertanto il suo andamento è crescente. A differenza della polarizzazione *overall*, è necessario far lavorare la cella in regime galvanostatico, imponendo correnti crescenti a gradini come in precedenza. Valgono comunque le stesse tempistiche della polarizzazione *overall*.

Dal confronto delle curve di polarizzazione è dunque possibile estrapolare importanti informazioni riguardanti le problematiche principali della DMFC.

Bisogna ricordare che durante l'analisi dei dati si è costruita una media dei valori registrati per ogni corrente eliminando i valori di *outliers*.

### 2.3.2 Spettroscopia di impedenza

La spettroscopia d'impedenza o *EIS* (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) è una tecnica diagnostica volta ad indagare le proprietà di accumulo e dissipazione di energia di un sistema elettrochimico tramite la misura di impedenza [20]. Ogni sistema elettrochimico infatti esercita una serie di ostacoli al passaggio della corrente come:

- la resistenza al trasporto di carica in soluzione;
- il problema della diffusione all'elettrodo della specie che deve reagire;
- la reattanza capacitiva del doppio strato all'interfase tra elettrodo e soluzione;
- la sovratensione per il trasferimento elettronico tra molecola ed elettrodo e molti altri ancora, a seconda del caso esaminato.

Ciascuno di questi ostacoli può essere modellizzato tramite la combinazione di elementi di un circuito elettrico.

La tecnica consiste nell'imposizione di un'onda sinusoidale grazie ad un potenziostato/galvanostato con frequenze decrescenti e per una data densità di corrente e si registra così la risposta del sistema tramite una misura di tensione e quindi di impedenza. Si ottiene una misura di tensione sinusoidale in risposta alla corrente alternata imposta. In queste misure per mantenere l'ipotesi di linearità è necessario limitare l'oscillazione ad un valore inferiore al 10% del valore assoluto di corrente a cui si sta eseguendo la prova. In questo modo è direttamente ricavabile il valore di impedenza come rapporto tra i valori di tensione e corrente.

La prova nel laboratorio MRT si svolge con l'acquisizione di 50 *step* con un *range* di frequenze che va da 10 kHz a 50 mHz suddiviso in scala logaritmica. La EIS viene eseguita in configurazione *overall* tramite l'uso del carico elettronico Chroma e in configurazione anodica tramite l'uso del potenziostato/galvanostato *Autolab* per entrambi i casi senza interrompere il normale funzionamento della cella.

Ad ogni frequenza sono infine associati due valori corrispondenti alla parte reale e immaginaria dell'impedenza rappresentati da un diagramma di Nyquist rispettivamente in ascissa e ordinata cambiata di segno perché in genere di origini capacitive e dunque negativa come in figura 2.6.

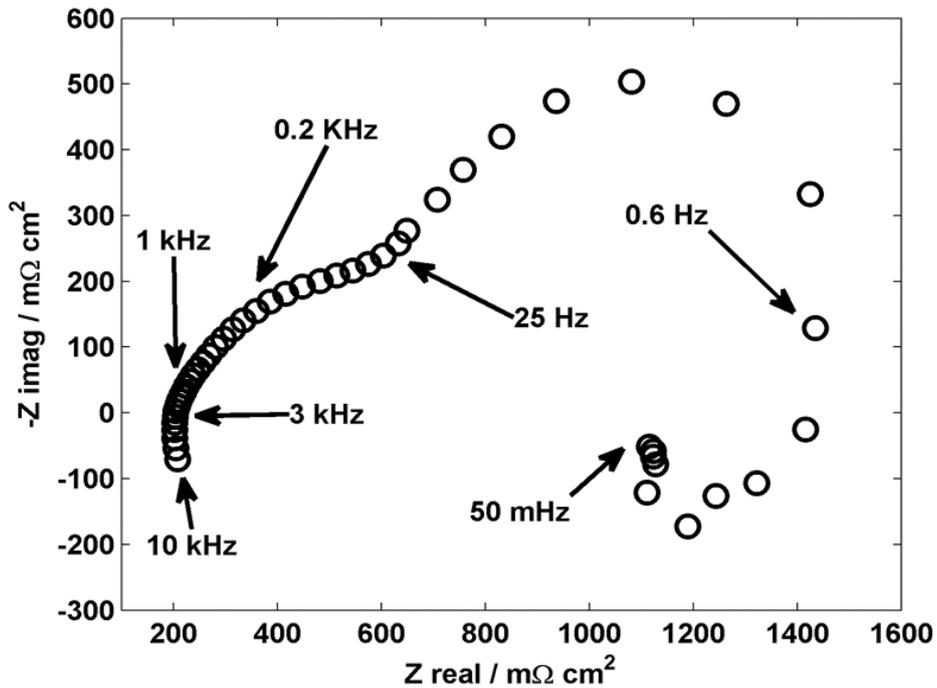


Figura 2.6 Spettro *overall* di impedenza di una DMFC operante a  $0.1 \text{ A/cm}^2$

Come detto in precedenza, la EIS descrive molte problematiche e caratteristiche della cella a combustibile tramite le diverse zone dello spettro.

Nell'intervallo ad altissime frequenze tra 10 kHz e 1 kHz si nota l'intersezione dello spettro con l'asse reale che descrive la resistenza protonica della membrana in quanto il contributo capacitivo è trascurabile.

Nel successivo *range* di frequenze, tra 3 kHz e 0.2 kHz, si nota il cosiddetto tratto lineare o *linear branch* che mostra il livello di resistenza protonica degli elettrodi.

A medie frequenze, tra 10 Hz e 0.6 Hz si forma il semicerchio che rappresenta l'impedenza di trasferimento di carica o *charge transfer* ed è correlato alle cinetiche chimiche di reazione e alla superficie attiva del catalizzatore.

Infine a basse frequenze, tra 0.6 Hz e 0.05 Hz, si denotano gli effetti del trasporto di massa nel GDL [21] e attraverso gli elettrodi. Questa parte dello spettro corrisponde al *loop* induttivo, associato all'impedenza anodica e può arrivare ad intersecare l'asse reale. Inoltre problemi considerevoli di trasporto di massa possono portare alla formazione di un ulteriore semicerchio induttivo associato a vari disturbi del segnale.

Infine il valore per il quale lo spettro interseca per la seconda volta l'asse reale è rappresentativo della resistenza ohmica totale della cella a combustibile e

corrisponde alla pendenza della curva di polarizzazione nell'intorno del punto a cui si sta effettuando la EIS.

La configurazione anodica invece presenta uno spettro rappresentativo del solo anodo. La sua interpretazione comunque risulta non del tutto chiara in quanto entrano in gioco numerosi fenomeni legati al flusso bifase nell'elettrodo e alle reazioni catalitiche [22]. Nonostante ciò è possibile dare un'interpretazione dello spettro anodico attraverso un'interpretazione simile a quella dello spettro in configurazione *overall*. Ad alte frequenze si nota ancora una volta il *linear branch* che descrive la resistenza protonica dell'elettrodo; a medie frequenze notiamo invece il semicerchio del *charge transfer* dovuto alle interazioni tra elettrodo e membrana. Infine a basse frequenze si assiste ad un comportamento fortemente induttivo dovuto al trasporto di massa e all'avvelenamento del catalizzatore dovuto probabilmente agli intermedi di reazione.

### 2.3.3 Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica o CV è una tecnica diagnostica che permette di valutare lo stato di salute dei catalizzatori in un sistema elettrochimico. Lo svantaggio di questa tecnica è che non può essere operata durante il funzionamento della cella a combustibile in quanto è necessario un cambiamento dell'assetto della cella. A seconda che la CV venga fatta all'anodo o al catodo vengono alimentati flussi di idrogeno e azoto con portate definite e costanti. Prendiamo come esempio la CV fatta all'elettrodo catodico: l'anodo funziona da elettrodo di riferimento e viene pertanto alimentato da idrogeno saturato al 100% dal saturatore con una portata di 50 ml/min; il catodo invece assume il ruolo di elettrodo di lavoro o *working electrode* e viene alimentato con azoto saturato anch'esso al 100% in modo da non seccare eccessivamente la membrana, con una portata di 50 ml/min. Tramite un potenziostato si fa variare la tensione in maniera ciclica tra i valori di 0.095 Volt e 1 Volt con una velocità di scansione o *scan rate* di 50mV/s per 3 cicli di misura.

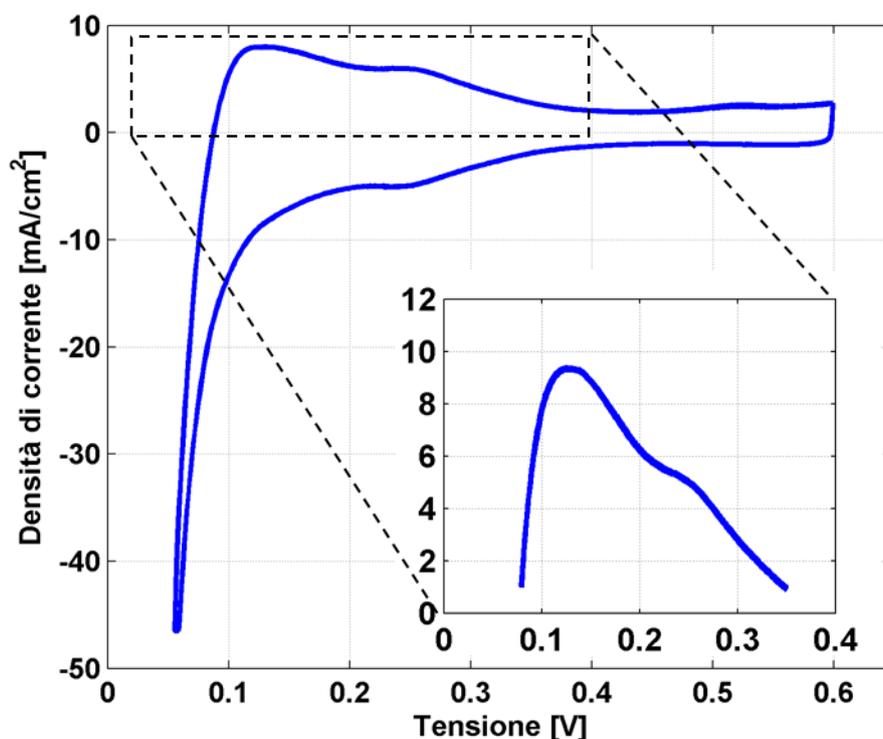


Figura 2.7 Esempio di una CV catodica

Tramite il grafico della CV è possibile ricavare il valore di *ECSA* (*ElectroChemical Surface Area*), con il quale si determina quanta superficie dell'elettrodo partecipa alla reazione. Infatti non tutta la superficie dell'elettrodo è coinvolta nella reazione a causa del non perfetto contatto elettrico tra le particelle di platino e la membrana elettrolitica. L'*ECSA* viene calcolata a partire dall'integrazione dell'area sottesa al picco di desorbimento dell'idrogeno nel grafico della CV, ovvero il primo picco a correnti positive. Questo valore rappresenta la carica di idrogeno che si è legata all'elettrodo catodico espressa in  $\text{mA} \cdot \text{V}$  ipotizzando che il catalizzatore sia coperto da un unico strato di idrogeno (*monolayer*) con una densità di carica pari a  $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$ . Inoltre bisogna considerare il carico catalitico dell'elettrodo che nel caso dell'elettrodo catodico risulta essere pari a  $1.2 \text{ mg}/\text{cm}^2$  e l'area della cella di  $8.64 \text{ cm}^2$ . Infine si considera la velocità o *scan rate* della prova espressa in  $\text{V}/\text{s}$ . Si ricava il valore di superficie attiva come:

$$ECSA = \frac{\text{caricaH}_2}{\text{scan rate} \cdot \text{carico catalitico} \cdot \text{area} \cdot \text{densità di carica}} \quad (2.9)$$

Il valore di ECSA viene espressa in  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Per quanto riguarda l'elettrodo anodico, la presenza del rutenio non rende direttamente paragonabili le due prove in quanto non si conoscono a pieno gli effetti del rutenio nel processo di adsorbimento e desorbimento dell'idrogeno.

#### **2.3.4 Voltammetria a scansione lineare**

La voltammetria a scansione lineare o LSV è una tecnica diagnostica utilizzata per indagare lo stato di salute della membrana elettrolitica all'interno della cella a combustibile. Questa tecnica è ampiamente consolidata nell'ambito delle PEM a idrogeno, ma è stata applicata e adattata anche all'impiego delle DMFC.

La configurazione della prova prevede l'alimentazione dell'anodo con idrogeno saturato a  $75^\circ\text{C}$  con un flusso di  $50 \text{ ml/min}$ , che svolge il ruolo di elettrodo di riferimento. Il catodo, invece, viene alimentato da azoto saturato a  $75^\circ\text{C}$  con un flusso di  $50 \text{ ml/min}$ .

La misura consiste nell'imposizione di una tensione crescente tramite un potenziostato secondo una velocità di scansione di  $0.001 \text{ V/s}$  a partire da un potenziale di  $0.095 \text{ V}$  fino a  $0.55 \text{ V}$ . La risposta del sistema disegna una curva che parte da correnti negative per i bassi potenziali fino a raggiungere un valore costante e stabile positivo di pochi mA all'incirca da  $0.2 \text{ V}$  in poi. Dalla curva è possibile ricavare il crossover di idrogeno attraverso la membrana. L'idrogeno infatti, dissociato all'anodo in ioni, passa attraverso la membrana. Il tetto di corrente limite evidenzia il livello di crossover che testimonia lo stato di degradazione della membrana o un suo eventuale assottigliamento se confrontato con una prova precedente.

La pendenza della curva invece rappresenta l'inverso della resistenza elettrica della membrana, perciò se la curva presenta una certa pendenza crescente rappresenterebbe un non completo isolamento elettrico della membrana e quindi la presenza di cortocircuiti che comprometterebbero le prestazioni e l'efficienza del sistema.

#### **2.3.5 Misura della $\text{CO}_2$ e calcolo del crossover**

La misura della  $\text{CO}_2$  in uscita dal catodo è di fondamentale importanza nel calcolo del crossover di metanolo, in quanto tale valore non può essere ricavato direttamente, ma è necessario risalirvi attraverso una misura indiretta. L'anidride carbonica infatti deriva dalla reazione di ossidazione del metanolo al catodo che, come già detto in precedenza nel paragrafo 1.3, risulta essere dannosa per diversi motivi.

La misura viene effettuata tramite un sensore posto in un contenitore di plastica cilindrico, opportunamente forato in modo da potervi inserire un sensore e il tubo

proveniente dal catodo in cui sono contenuti i prodotti della reazione. Al contenitore sono poi applicati altri due fori più piccoli in modo da far fuoriuscire l'anidride carbonica presente nel recipiente che ha già preso parte alla misurazione, in modo da non alterare i valori di concentrazione nel recipiente.

Lo strumento funziona per mezzo di una sorgente infrarossa che illumina la zona di rilevamento dei gas, dove le particelle di CO<sub>2</sub> assorbono la radiazione della loro lunghezza d'onda caratteristica di 4.26 μm. Pertanto la quantità di radiazione assorbita dipende dalla quantità di CO<sub>2</sub> presente, ovvero dalla sua concentrazione. Il sensore è inoltre dotato di un particolare filtro, posto davanti al sensore vero e proprio, che aggiusta le interferenze e permette la comparazione tra la radiazione assorbita dalla CO<sub>2</sub> con una misura di riferimento ad una lunghezza d'onda dove non vi è assorbimento.

I dati tecnici del sensore sono di seguito riassunti:

Modello:	Vaisala GMT221 con sonda GMP221
Fondoscala:	0 ÷ 30000 ppm
Incertezza di misura:	± 1.5 % del range, ± 2 % sulla lettura
Temperature operative:	- 20 °C ÷ +60 °C

Le configurazioni adottate per questa misura sono due: la prima comporta la misura diretta dell'anidride carbonica collegando l'uscita del contenitore metallico contenente il sensore di umidità relativa direttamente al contenitore del sensore CO<sub>2</sub>; la seconda prevede l'utilizzo di un flusso di aria di diluizione attraverso un collegamento a "T" tra l'uscita del contenitore del sensore UR e il contenitore del sensore CO<sub>2</sub>. Quest'ultima configurazione è stata adottata per le misurazioni del crossover nei casi di membrane particolarmente sottili, come le celle di riferimento.

La misurazione del crossover, dunque, passa direttamente dalla misura dell'anidride carbonica, ma è necessario considerare i contributi di carbonio in ingresso e uscita attraverso i bilanci di carbonio per anodo e catodo.

Il bilancio anodico ha come unico flusso di carbonio in ingresso la miscela di metanolo proveniente dalla pompa. I contributi in uscita sono dovuti invece alla frazione di metanolo non reagito e alla frazione di anidride carbonica che si è venuta a creare durante la reazione anodica. A questi due flussi bisogna aggiungere i contributi in uscita dovuti al passaggio verso il catodo di CO<sub>2</sub> per diffusione e metanolo per diffusione e elettroosmosi. Infine il contributo consumato è costituito dal metanolo che si è ossidato durante la reazione. Il bilancio anodico complessivo è di seguito riportato:

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

Il flusso molare di metanolo in ingresso all'anodo  $\dot{N}_{MeOH,L}^{in}$  è ricavabile conoscendo la quantità di miscela prelevata dalla pompa e la molarità della soluzione. Il flusso molare di metanolo gassoso in uscita dall'anodo  $\dot{N}_{MeOH,G}^{out}$  è considerato trascurabile poiché la temperatura della cella a combustibile (75°C) risulta troppo modesta. La frazione di biossido di carbonio disciolta nella miscela non reagita in uscita dall'anodo  $\dot{N}_{CO_2,L}^{out}$  è considerata trascurabile perché, mediante la legge di Henry, è stata calcolata essere inferiore allo 0.5% in massa.

Il flusso molare di biossido di carbonio gassoso in uscita dall'anodo  $\dot{N}_{CO_2,G}^{out}$  è ricavabile dalla semireazione anodica. Come si nota dall'eq. (2.5), per ogni mole di metanolo si formano sei moli di elettroni; per cui è possibile determinare il flusso molare teorico prodotto mediante la stechiometria della reazione e l'intensità di corrente prodotta come mostra l'eq. (2.5)

$$\dot{N}_{CO_2,TEORICO} = \frac{i}{6 \cdot F} \quad (2.5)$$

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

Attraverso opportune misure sperimentali [23], è stato verificato che la CO<sub>2</sub> teoricamente prodotta è pari a quello misurato all'uscita dalla DMFC, al netto dell'incertezza di misura. Di conseguenza, si può assumere trascurabile il flusso diffusivo di biossido di carbonio  $\dot{N}_{CO_2,DIFF}$  attraverso la membrana. Per lo stesso ragionamento, il flusso molare di metanolo  $\dot{N}_{MeOH,OX}$  consumato durante la reazione sarà il medesimo del flusso molare di biossido di carbonio prodotto.

Il bilancio catodico, invece, ha come contributo in ingresso la quantità di anidride carbonica proveniente dall'aria di alimentazione. Inoltre bisogna considerare in ingresso la quantità di metanolo permeato per diffusione e elettroosmosi attraverso la membrana e proveniente dall'anodo. In uscita si ha pertanto la CO<sub>2</sub> prodotta dalla reazione di ossidazione del metanolo al catodo e il flusso di metanolo non reagito proveniente dall'anodo. La reazione catodica complessiva è di seguito rappresentata:

$$\dot{N}_{CO_2,G}^{in} + \dot{N}_{MeOH,DIFF} + \dot{N}_{CO_2,DIFF} + \dot{N}_{MeOH,EO} = \dot{N}_{CO_2,G}^{out} + \dot{N}_{MeOH,G}^{out} \quad (2.6)$$

Come detto in precedenza il flusso di CO<sub>2</sub> permeata è trascurabile, così come il flusso molare di metanolo in uscita  $\dot{N}_{MeOH,G}^{out}$ . Il contributo dovuto all'aria in ingresso, invece, è calcolabile nota la portata d'aria di alimentazione del catodo, considerando un valore di 400 ppm di CO<sub>2</sub> in aria. Infine il flusso di anidride carbonica in uscita è proprio quello misurato dalla sonda, dunque noto.

Pertanto è ora possibile calcolare il *crossover* di metanolo costituito dai due contributi  $\dot{N}_{MeOH,DIFF} + \dot{N}_{MeOH,EO}$ .

Semplificando i termini ritenuti trascurabili è possibile esprimere il *crossover* di metanolo come la differenza tra i contributi di anidride carbonica in uscita e quella in ingresso come riportato nelle eq. (2.7)

$$\dot{N}_{MeOH,CX} = \dot{N}_{MeOH,DIFF} + \dot{N}_{MeOH,EO} = \dot{N}_{CO_2,G}^{out} - \dot{N}_{CO_2,G}^{in} \quad (2.7)$$

L'ultimo contributo rimasto è il flusso molare di metanolo in fase liquida in uscita col refluo anodico  $\dot{N}_{MeOH,L}^{out}$ . Esso si ricava dall'eq. (2.8) che deriva dall'eq. (2.4), dove è l'unica incognita rimasta non ancora calcolata.

$$\dot{N}_{MeOH,L}^{out} = \dot{N}_{MeOH,L}^{out} - \dot{N}_{CO_2,g}^{out} - \dot{N}_{MeOH,CX} \quad (2.8)$$

### 2.3.6 Gascromatografia

Il gascromatografo o GC è uno strumento tramite il quale è possibile eseguire delle analisi qualitative e quantitative di una corrente solida, liquida o gassosa. La tecnica della gascromatografia si basa principalmente sulla ripartizione dei componenti da analizzare attraverso l'impiego di una fase stazionaria (principalmente costituita da un liquido supportato da polveri di una sostanza con cui il gas possa avere una certa affinità) e una fase gassosa (tipicamente elio, azoto o argon che trasportino il gas campione ovvero svolgano il ruolo di *carrier gas*). La fase stazionaria riveste le colonne capillari di cui è dotato il GC per uno spessore di pochi micron. Essa separa la miscela in base alla maggiore o minore affinità chimica delle molecole basata sulla polarità. Le colonne sono a loro volta alloggiare in un forno riscaldabile elettricamente tramite un controllo software alla temperatura desiderata. Infine è posto un rilevatore in grado di determinare la composizione della miscela che viene trascinato nelle colonne capillari attraverso i *carrier gas* assegnati alle rispettive colonne. Esistono varie tipologie di rilevatori che determinano la composizione tramite un segnale elettrico di tensione tra due elettrodi.

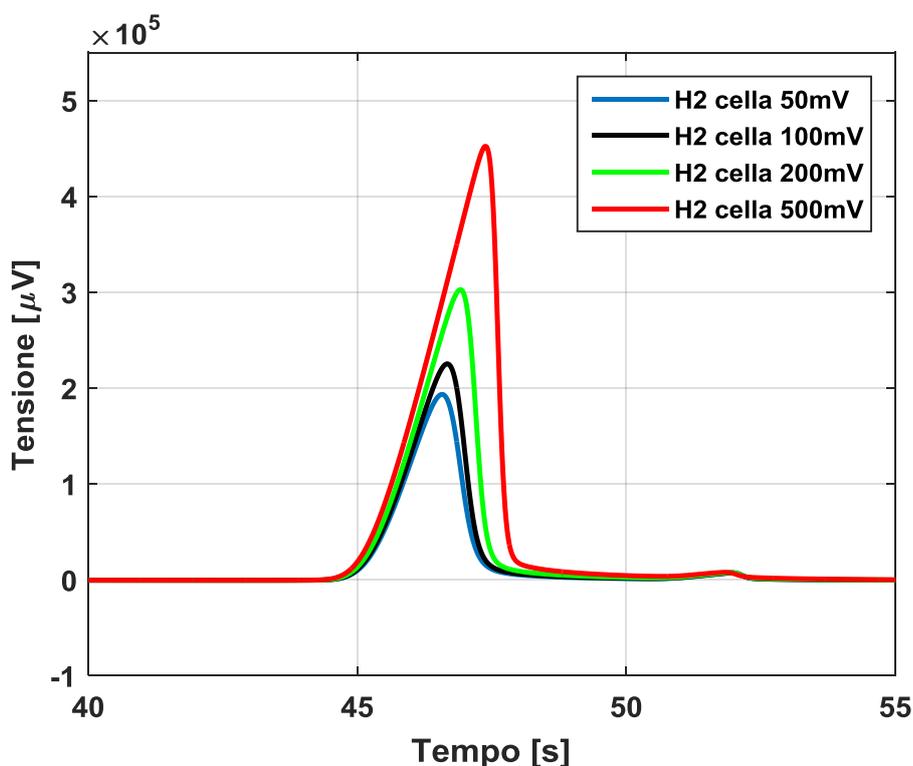
Il gascromatografo utilizzato in questo lavoro di tesi è un MicroGC R-3000 della SRAinstruments fornito di tre moduli con altrettante colonne capillari. Le prime due sono costituite da *molsieve*, ovvero da un materiale poroso la cui dimensione dei pori è molto piccola così che solo le molecole più piccole possano essere assorbite dalla sostanza, mentre l'ultima da *plotU*, ovvero un materiale polimerico poroso in grado di assorbire anche molecole più pesanti. Tali colonne capillari sono precedute da delle valvole di iniezione che tramite delle pompe aspirano una quantità sufficiente di gas campione da inviare alle colonne.

Il rilevatore è un TCD (*Thermal Conductivity Detector*), ovvero un sistema che sfrutta variazioni di temperatura tra resistenze poste come un ponte di Wheatstone. Il sensore è dotato di due filamenti: su un filamento scorre il *carrier*

gas che fa da riferimento, mentre sull'altro scorre il gas campione in uscita dalla colonna. Una volta che le molecole del gas campione verranno eluite, il filamento subirà un riscaldamento o raffreddamento rispetto al primo in base alla composizione del gas da analizzare. Ciò si traduce in una variazione di resistenza del ponte di Wheatstone che risulta disequilibrato e ciò si traduce a sua volta in una variazione di tensione amplificata da un sistema elettronico ottenendo perciò un cromatogramma come grafico tensione/tempo. Il sistema è controllato tramite computer attraverso il software *Soprane* con il quale è possibile controllare iniettori, pompe, colonne capillari, rilevatore TCD, sistema di riscaldamento e pressioni in gioco.

Infine dal cromatogramma ottenuto è possibile eseguire la fase di analisi dati da cui trarre preziose indicazioni riguardo la composizione dei gas sia a livello qualitativo che quantitativo in base alla precisione della taratura. Ad ogni segnale di tensione corrisponde un determinato componente che si distingue dagli altri per il tempo di ritenzione caratteristico rispetto alla colonna a cui si adsorbe.

Il software inoltre permette di integrare l'area sottostante ai picchi di segnale in tensione del cromatogramma. Un aumento dell'area di uno stesso componente rappresenta un aumento della concentrazione di quel componente nella miscela come mostrato in figura (2.8).



**Figura 2.8 Cromatogramma: aumento della produzione di idrogeno al variare della tensione applicata.**

Il gas cromatografo è inoltre dotato di un sistema di bypass che è in grado di deviare il flusso in entrata verso un secondo percorso nel momento in cui non viene effettuata l'aspirazione delle pompe verso le colonne capillari. Questo GC è dotato di due pompe controllabili separatamente, ciascuna riferita al rispettivo *carrier gas*. Per l'analisi di più flussi di diversa composizione e provenienti da zone diverse è stato installato un sistema di quattro elettrovalvole controllate direttamente dal software a cui sono collegati i flussi di gas da analizzare. A seconda della sequenza di analisi con cui vengono impostate, le elettrovalvole si aprono una alla volta in modo da non miscelare i gas provenienti da entrate differenti. Inoltre il macchinario è fornito di particolari filtri, posti in serie alle elettrovalvole, in grado di separare il flusso di gas dalle particelle troppo grandi, ma soprattutto in grado di bloccare l'acqua liquida presente nel flusso di gas da analizzare, in quanto causerebbe dei danni consistenti alle colonne capillari e ai TCD. In modo da prevenire tale problema, è stato modificato l'impianto di prelievo gas attraverso l'inserimento di una camera di flash realizzata grazie ad un allargamento dei tubi nei quali avviene la condensazione dell'acqua presente nei gas. L'acqua si raccoglie così nella parte terminale del sistema di tubi dove è posta una valvola ON/OFF con la quale è possibile scaricare l'acqua accumulata.



## Capitolo 3

### Caratterizzazione e sperimentazione delle celle di riferimento

In questo capitolo vengono trattate le celle a combustibile di riferimento composte da differenti tipi di Nafion® (115, XL e doppio XL). Verrà effettuato un confronto preliminare tra le membrane montate all'interno della struttura delle DMFC, in grado di valutare lo stato di salute di elettrodi e membrana ed evidenziare le principali differenze durante il funzionamento. In seguito si andrà a svolgere un'analisi più dettagliata dei parametri di interesse attraverso un confronto dei principali parametri prestazionali anche a diverse temperature di saturazione. Successivamente, basandosi sui dati sperimentali, verrà condotta un'indagine in grado di valutare la permeabilità delle membrane al metanolo e un'analisi XRD in modo da concludere la caratterizzazione.

Tutte le prove eseguite sono state svolte per temperature di saturazione di 30°C, rappresentativa della temperatura ambiente, e 70°C così da valutare le prestazioni in condizioni di maggior saturazione. La scelta di quest'ultima temperatura deriva da uno studio sperimentale eseguito in una prima fase del lavoro in cui al variare della temperatura sono stati ottenuti i migliori risultati prestazionali, in quanto la resistenza è diminuita grazie alla migliore idratazione della membrana, senza però allagare il catodo a causa di un eccessivo quantitativo d'acqua.

### 3.1 Celle di riferimento: confronto preliminare

In questo paragrafo viene riportato un confronto preliminare per le celle a combustibile di riferimento composte da membrane elettrolitiche di Nafion® 115, Nafion® XL e da due membrane di Nafion® XL. Tale analisi ha lo scopo di evidenziare le caratteristiche prestazionali delle diverse membrane mostrando perciò pregi e difetti di ognuna. In primo luogo è necessario andare a valutare lo stato di salute degli elettrodi e della membrana in modo da valutare se gli elettrodi si sono attivati correttamente e se la membrana non presenta buchi o rotture che potrebbero causare un cortocircuito all'interno della DMFC.

#### 3.1.1 Voltammetrie cicliche

Questa tecnica è utilizzata per valutare lo stato di attivazione degli elettrodi; in particolare un valore dell'area attiva superficiale (ECSA) più basso del normale (attorno a 20 m<sup>2</sup>/g per l'elettrodo catodico, come rilevato da studi precedenti) indicherebbe una parziale o non avvenuta attivazione. In figura 3.1 si riportano le CV del solo catodo nel quale avvengono fenomeni complessi di adsorbimento e desorbimento degli ioni idrogeno che hanno attraversato la membrana da anodo a catodo. Nella tabella sottostante vengono inoltre mostrati i valori di ECSA rispettivi delle varie celle di riferimento.

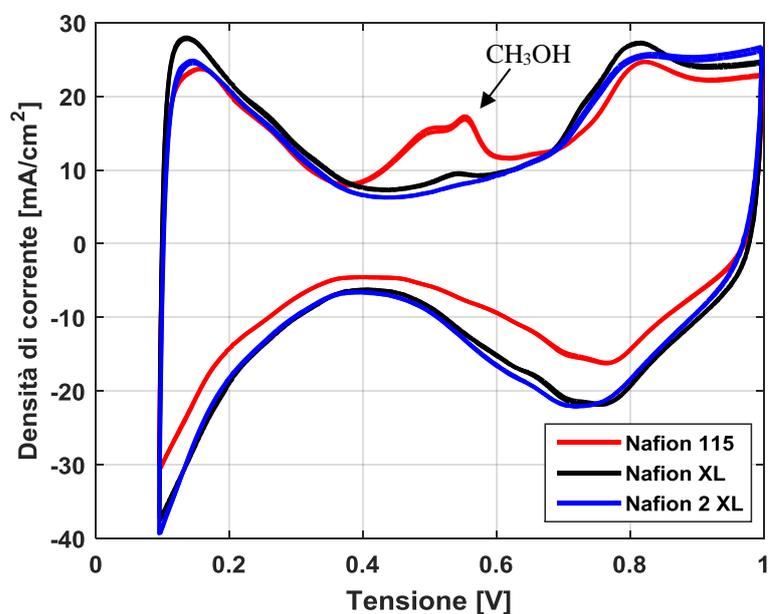


Figura 3.1 Voltammetrie cicliche delle DMFC di riferimento

Membrana	ECSA [m <sup>2</sup> /g]
Nafion® 115	17.77
Nafion® XL	24.24
Nafion® 2 XL	22.38

Tabella 3.1 ECSA delle DMFC di riferimento

Il valore di ECSA risulta differente, ma si può affermare sia indipendente dal tipo di membrana utilizzata ma dipendente solamente dalle modalità di attivazione degli elettrodi che è stata ottimizzata tra i test della membrana con Nafion® 115 avvenuti in precedenza ai test delle membrane con Nafion® XL e doppio XL. Si nota che il Nafion® 115 presenta un doppio picco per valori di potenziale compresi tra 0.4 e 0.6 V. Tale fenomeno è dovuto alla presenza di metanolo nei piatti in grafite della DMFC i quali hanno perso l'impermeabilità a tale molecola falsando la misura e di conseguenza anche il valore di ECSA calcolato. Per le membrane di Nafion® XL e doppio XL si sono usati invece dei piatti differenti non impregnati di metanolo e perciò tale picco non è presente

### 3.1.2 Voltammetrie a scansione lineare

L'integrità della membrana viene invece valutata dalla prova di voltammetria a scansione lineare o LSV (figura 3.2).

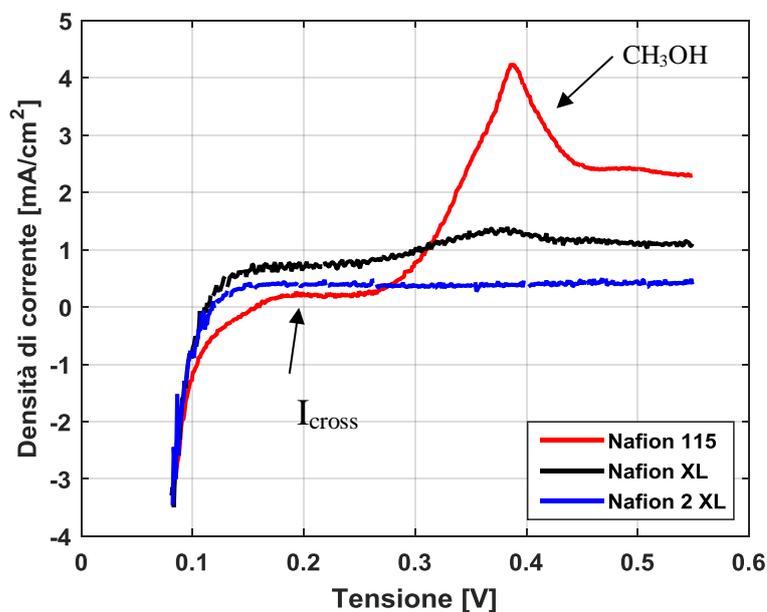


Figura 3.2 Voltammetrie a scansione lineare delle DMFC di riferimento

Tutte le membrane non presentano buchi o danni consistenti, che si identificherebbero con un elevato livello di corrente di crossover. Come per la CV, la membrana di Nafion® 115 presenta un picco a 0.32 V che sta ad indicare la presenza di metanolo nei piatti di grafite. Si nota inoltre che se si esclude il picco dovuto al metanolo, la corrente limite per la Nafion® 115 risulta nettamente inferiore alle altre due membrane. Ciò sta ad indicare un minore livello di crossover di idrogeno attraverso la membrana, con un rapporto di poco superiore a 3 per il Nafion® XL. Tale aspetto evidenzia che il rapporto tra gli spessori di circa 5 a 1 tra le due diverse membrane non è rispettato. Ciò suggerisce che le cause di questa discrepanza non vanno ricercate esclusivamente nella differenza di spessore, ma nella differente composizione di membrana.

Si nota inoltre che per la singola XL è presente un leggero innalzamento della densità di corrente alla tensione di 0.3V circa. Tale fenomeno è stato attribuito alla presenza di metanolo all'anodo a causa di una non perfetta pulizia dei canali di apporto dei reagenti, che porta alla formazione di una corrente di crossover di metanolo attraverso la membrana che va a sommarsi a quella dovuta al crossover di idrogeno della prova stessa. Trascurando l'effetto del metanolo si nota che nel tratto lineare fino a 0.2V, il valore di densità di corrente di crossover sull'asse delle ordinate per la membrana singola è circa il doppio rispetto alla doppia membrana.

L'effetto dell'MPL per correnti di alimentazione gassose, come in questo test, risulta all'incirca trascurabile rispetto a correnti di alimentazione liquida, come avviene nel funzionamento in metanolo, dove invece pesa considerevolmente. Pertanto il crossover di idrogeno attraverso la membrana risulta esattamente il doppio, al dimezzare dello spessore di membrana, mentre ciò non avviene per il crossover di metanolo (figura 3.3). Si rimanda ad una trattazione più dettagliata di questi fenomeni nei paragrafi successivi.

### 3.1.3 Parametri prestazionali

In figura 3.3 vengono riportati i grafici riguardanti le curve di polarizzazione, crossover di metanolo, resistenza protonica e il grafico potenza/efficienza per le DMFC saturate alla temperatura di 30°C.

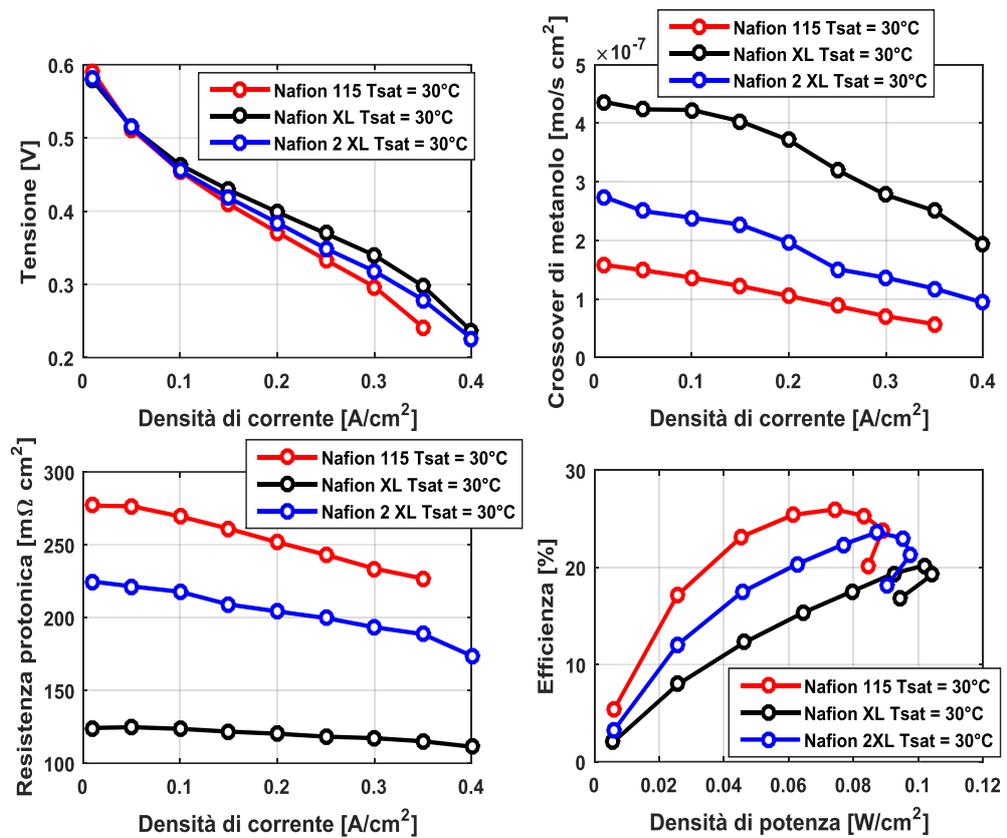


Figura 3.3 Parametri caratteristici delle DMFC di riferimento

Le curve di polarizzazione mostrano il miglioramento delle prestazioni dovuto all'utilizzo di una membrana più sottile. Il Nafion® XL infatti sembra essere la membrana migliore per il funzionamento a medie e alte densità di corrente. Tuttavia per le basse densità di corrente il confronto viene vinto dalla membrana più spessa composta da Nafion® 115, mentre la membrana composta da due strati di Nafion® XL presenta caratteristiche intermedie per tutti i punti di funzionamento.

Poiché gli elettrodi utilizzati sono i medesimi, l'andamento delle curve di polarizzazione è influenzato principalmente da due fattori: il crossover di metanolo e la resistenza protonica della membrana.

Dalla figura 3.3 possiamo notare che il crossover di metanolo è nettamente minore per la membrana più spessa, il che giustifica gli elevati valori di potenziale a basse densità di corrente dove predomina l'effetto della differenza di concentrazione di metanolo tra gli elettrodi anodico e catodico. La membrana di XL invece, come ci si aspettava, mostra i più elevati valori di crossover dovuto al minor spessore, mentre ancora una volta la doppia membrana XL presenta le caratteristiche intermedie. Si nota comunque che il raddoppiare dello spessore di

membrana per l'XL non implica un dimezzamento del crossover di metanolo, ma un'analisi quantitativa più approfondita verrà svolta nei paragrafi successivi.

Discorsi analoghi possono essere fatti per la resistenza protonica. La membrana più spessa, in quanto tale, presenta i valori più elevati che influiscono in maniera maggiore all'aumentare della densità di corrente penalizzandone le prestazioni, come si evince dalle polarizzazioni. Il singolo Nafion® XL invece costituisce da questo punto di vista la membrana ottimale in quanto la bassa resistenza protonica non penalizza eccessivamente le prestazioni permettendo il funzionamento della DMFC con buone prestazioni anche per correnti elevate. Infine il grafico di potenza/efficienza permette un'analisi prestazionale completa e più dettagliata.

L'efficienza della cella a combustibile è stata calcolata tenendo conto del crossover di metanolo come di seguito riportato:

$$\frac{P_{cella}}{\left( \frac{I_{cella}}{6 * F} + MeOH_{crox} \right) * PC_{MeOH} * MM_{MeOH}} \quad (3.1)$$

La membrana più spessa presenta dunque i maggiori valori di efficienza di circa il 26% per densità di potenza attorno a 0.08 W/cm<sup>2</sup> a discapito però della potenza massima raggiungibile che viene raggiunta dalla membrana più sottile ed è di circa 0.105 W/cm<sup>2</sup>. Tuttavia per questa membrana l'efficienza cala drasticamente a causa degli elevati livelli di crossover. Ancora una volta invece la membrana composta da doppio XL presenta le caratteristiche intermedie.

Nei paragrafi successivi verrà svolta una trattazione più dettagliata sulle singole membrane mediante un confronto a due a due, andando ad analizzare anche quantitativamente le differenze registrate durante le prove sperimentali.

### 3.2 Nafion® XL e doppio Nafion® XL a confronto

In questo paragrafo si propone un confronto più approfondito tra le membrane di Nafion® XL e doppio Nafion® XL. Durante le prove in laboratorio si è voluto indagare l'effetto della saturazione dell'aria di alimentazione al catodo sulle prestazioni e il crossover di metanolo. Pertanto sono state scelte due condizioni opposte di saturazione: 30°C e 70°C in modo da valutarne significativamente gli effetti.

### 3.2.1 Curve di polarizzazione *overall*

In figura 3.4 sono riportate le curve di polarizzazione di entrambe le membrane alle due diverse temperature di saturazione in cui sono state condotte le prove sperimentali.

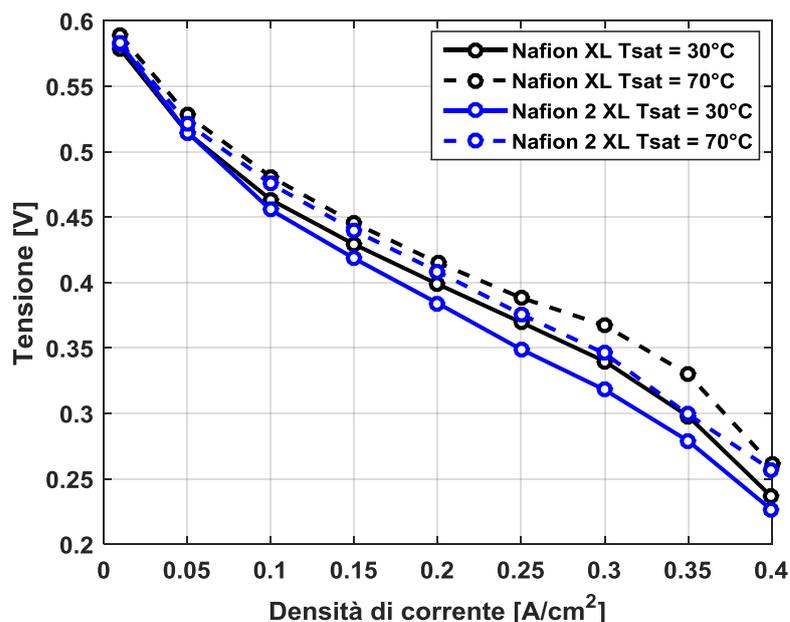


Figura 3.4 Curve di polarizzazione Nafion® XL e Nafion® doppio XL

La curva di polarizzazione in condizioni di saturazione a 30°C della doppia membrana mostra delle prestazioni piuttosto simili a quelle della singola Nafion® XL. L'aumento della resistenza protonica causato dal raddoppiamento dello spessore viene infatti compensato da una diminuzione del crossover di metanolo. Si può notare che a basse densità di corrente la tensione risulta superiore, a causa della diminuzione del crossover di metanolo dovuto al gradiente di concentrazione. Il tratto a correnti intermedie, invece, risulta di poco più pendente per la doppia membrana a causa dell'aumento della resistenza protonica. Infine, ad alte densità di corrente, gli effetti dovuti al trasporto di massa sono più evidenti per la membrana singola in quanto alla produzione di acqua dovuta alla reazione catodica si somma il consistente flusso liquido che attraversa la membrana da anodo a catodo superiore per la membrana singola. Le stesse considerazioni possono essere fatte per le DMFC saturate, anche se si nota come l'effetto della saturazione influisce in maniera minore sulla singola membrana essendo meno spessa e dunque già ben idratata. Si nota comunque un effetto positivo della saturazione per la membrana singola anche a basse densità di corrente compensando l'effetto peggiorativo del crossover.

### 3.2.2 Crossover di metanolo durante il funzionamento

Dalle misure di crossover effettuate durante la polarizzazione (figura 3.5) vengono confermate le considerazioni fatte in precedenza.

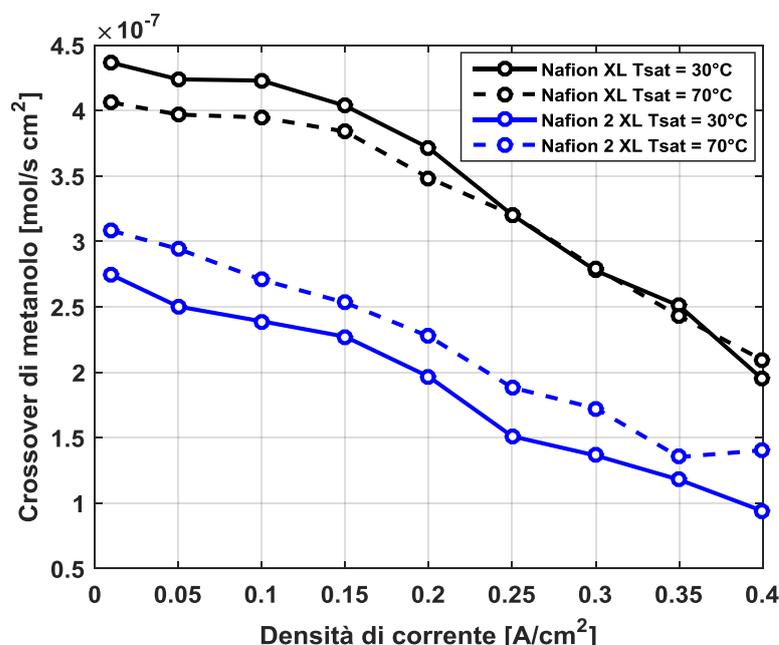


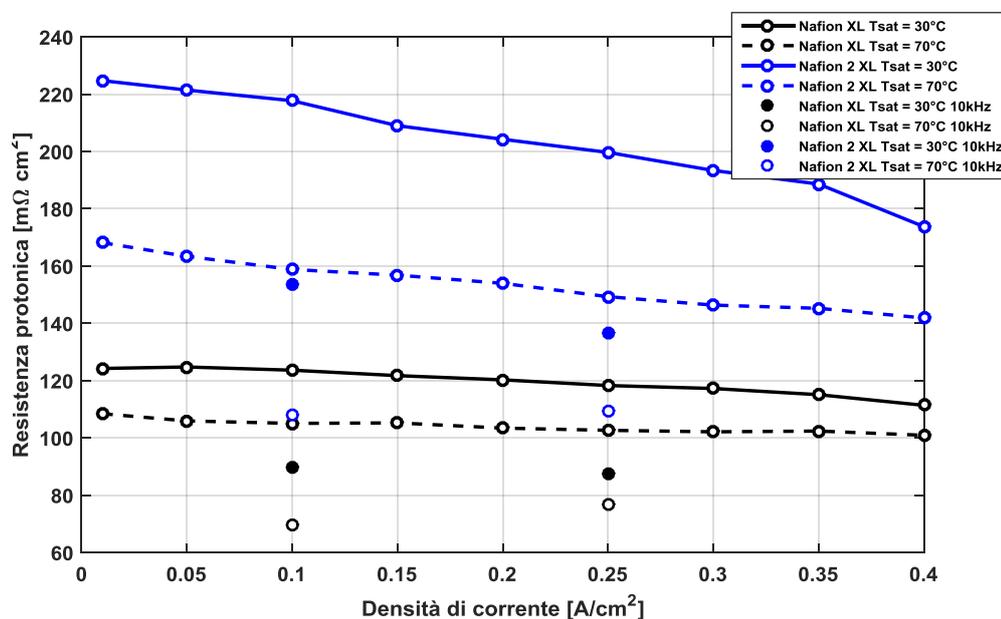
Figura 3.5 Misure di crossover durante il funzionamento Nafion® XL e Nafion® doppio XL

Il crossover viene ridotto di circa il 37% per basse densità di corrente, ma per densità di corrente più elevate prevale l'effetto dovuto al *drag* elettro-osmotico rispetto alla diffusione e la differenza tra le due DMFC risulta più marcata grazie soprattutto alla presenza dell'MPL all'anodo che agisce in maniera maggiore sul flusso netto che attraversa la membrana. La riduzione del crossover per alte densità di corrente raggiunge infatti valori vicini al 50%. Si nota inoltre un andamento decrescente del crossover di metanolo e ciò è dovuto al fatto che all'aumentare della densità di corrente viene consumata una maggiore quantità di metanolo all'anodo affinché avvenga la reazione. Pertanto il metanolo che è disponibile ad attraversare la membrana con le molecole d'acqua risulta minore e l'andamento decresce.

### 3.2.3 Resistenza protonica durante il funzionamento

Si vuole ora indagare l'andamento della resistenza protonica della DMFC durante la prova di polarizzazione acquisita tramite un milliohmetro Tsuruga

3566 il quale applica una perturbazione nel segnale di corrente a 1 kHz in modo da leggere in risposta la resistenza protonica (figura 3.6).



**Figura 3.6 Resistenza protonica durante il funzionamento Nafion® XL e doppio Nafion® XL**

Per la temperatura di saturazione di 30°C la resistenza protonica della cella con doppia membrana durante il funzionamento è meno che raddoppiata nonostante il raddoppio di spessore. Tuttavia dalle spettroscopie di impedenza condotte per le correnti di 0.1 A/cm<sup>2</sup> e 0.25 A/cm<sup>2</sup> si può evidenziare come il valore di resistenza protonica registrato dalla curva, non corrisponde al valore evidenziato dalla EIS nel punto a frequenza di 10 kHz che incrocia l'asse delle ascisse come riportato in figura 3.7.

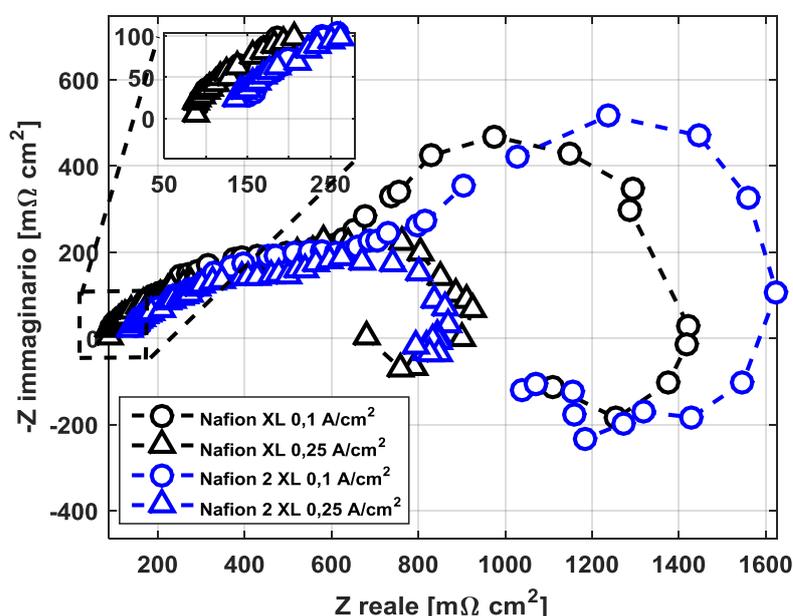
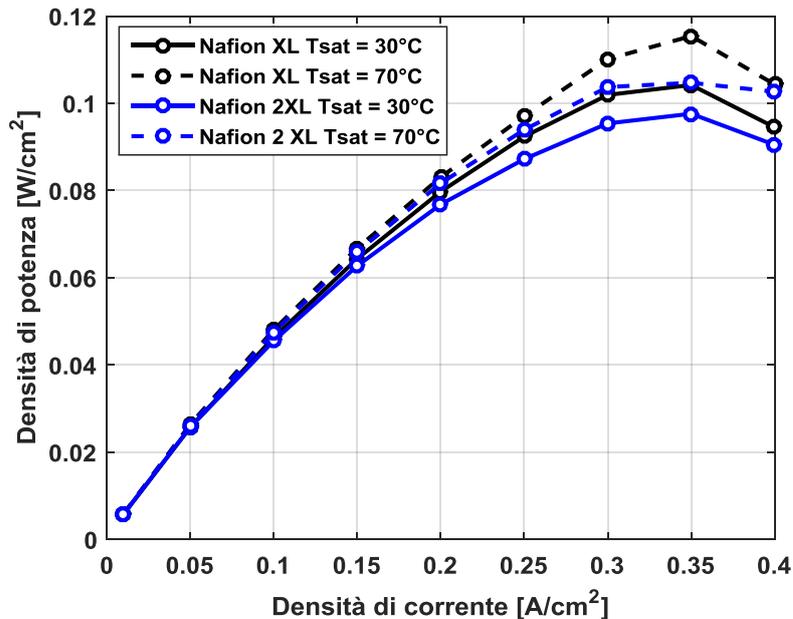


Figura 3.7 EIS 0.1 A/cm<sup>2</sup> e 0.25 A/cm<sup>2</sup> durante il funzionamento

Ciò è dovuto probabilmente ad un effetto di idratazione ed eterogeneità dell'elettrodo. Infatti dalla EIS è possibile notare come il decimo punto registrato e corrispondente ad una frequenza di 1 kHz abbia un valore di resistenza molto simile a quello letto dal milliohmetro. Ma i fenomeni resistivi, essendo molto veloci, vengono ben descritti da frequenze molto elevate, pertanto il valore ottenuto a 10 kHz è meglio rappresentativo del valore reale della resistenza protonica della membrana e pesano meno gli effetti dovuti all'elettrodo, mentre a frequenze più basse, come a 1 kHz, entrano in gioco altri fenomeni capacitivi. Ciò è ben evidenziato dall'aumento della parte immaginaria nel tratto ohmico della EIS, effetto dovuto all'elettrodo. Pertanto il valore registrato durante la prova è il valore ottenuto dalla convoluzione del tratto ohmico – resistivo e del cerchio catodico. Tuttavia anche tenendo in considerazione i valori corretti ottenuti dalle EIS a 10 kHz i rapporti tra le due membrane sui valori di resistenza protonica non sono di 1 a 2. Si ipotizza che tale discordanza sia imputabile all'effetto dovuto alla migliore idratazione della membrana singola rispetto alla doppia membrana in quanto all'aumentare della densità di corrente la membrana singola non sembra subire quasi alcun effetto di *drag* dovuto al maggior quantitativo di acqua attraversante la membrana. Invece la resistenza protonica della doppia membrana decresce in maniera consistente all'aumentare della densità di corrente in quanto si idrata meglio.

### 3.2.4 Densità di potenza ed efficienza durante il funzionamento

Vengono ora rappresentati i parametri prestazionali più significativi di densità di potenza ed efficienza delle DMFC come riportato in figura 3.8.



**Figura 3.8** Densità di potenza durante il funzionamento Nafion® XL e doppio Nafion® XL

La densità di potenza erogata dalla cella presenta un massimo per densità di corrente comprese tra 0.3 e 0.35 A/cm<sup>2</sup> a vantaggio della membrana singola. Ciò è dovuto principalmente alle migliori prestazioni di quest'ultima.

Come per le curve di polarizzazioni risulta significativo il miglioramento di prestazione per la DMFC saturata a 70°C per la doppia membrana, raggiungendo valori di poco inferiori alla membrana singola.

Di particolare interesse risulta invece l'efficienza della cella a combustibile in quanto si tiene in considerazione l'effetto dovuto al crossover di metanolo.

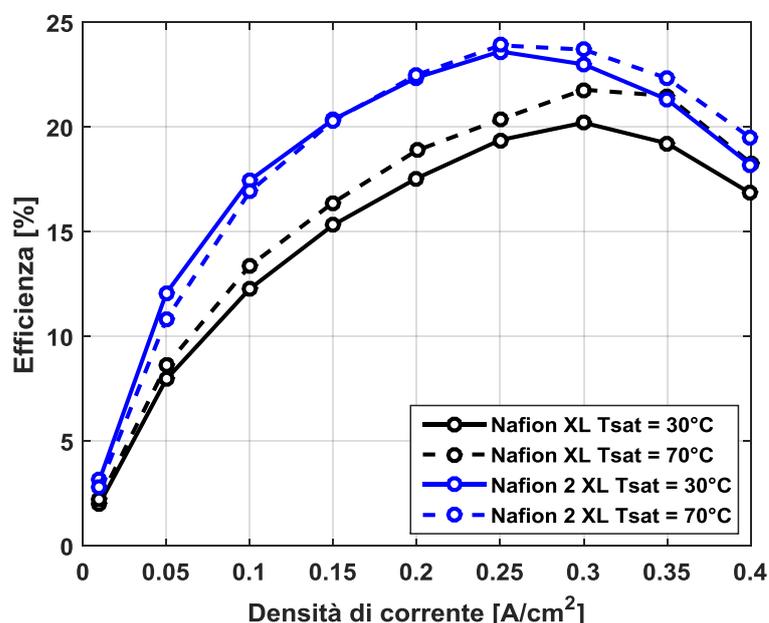


Figura 3.9 Efficienza durante il funzionamento Nafion® XL e doppio Nafion® XL

Si nota come il crossover di metanolo influisce in maniera consistente poiché la doppia membrana costituisce la soluzione migliore in quest'ottica.

L'efficienza per la membrana doppia sale fino a 23.61 % per correnti di 0.25 A/cm<sup>2</sup> saturata a 30°C e a 23.71 % per correnti di 0.3 A/cm<sup>2</sup> per quella saturata a 70°C. Il guadagno rispetto alla membrana singola è di circa 2 ÷ 3 punti percentuali. Tuttavia si ricorda che in questo calcolo si sono omessi i consumi di energia dovuti agli ausiliari quali pompe, flussimetri e specialmente il saturatore e se si tenessero in considerazione le curve saturate risulterebbero più basse di qualche punto percentuale rispetto alle curve saturate a 30°C.

### 3.3 Nafion® XL e Nafion® 115 a confronto

La membrana elettrolitica posta tra i due elettrodi più frequentemente usata per le DMFC è composta da Nafion® 115 il cui spessore è di circa 127 μm. Tale membrana garantisce prestazioni che derivano dal compromesso tra una resistenza protonica non eccessivamente elevata e un basso crossover di metanolo. L'aumento dello spessore di membrana, infatti, garantirebbe sì una diminuzione del crossover, ma anche un aumento della resistenza protonica che penalizzerebbe le prestazioni. L'ottimo compromesso tra questi due aspetti è, fino ad ora, rappresentato dalla membrana di Nafion® 115.

La ricerca tuttavia ha portato alla fabbricazione di membrane sempre più sottili e di diversa composizione che garantissero migliori prestazioni grazie alla bassa resistenza protonica, ma anche una buona impermeabilità al passaggio di metanolo da anodo a catodo. La membrana polimerica utilizzata in questo lavoro sperimentale è costituita da Nafion® XL. Tale materiale si differenzia dalla membrana precedentemente descritta non solo per lo spessore, di circa 27.9  $\mu\text{m}$ , ma anche per una differente composizione (cf par. 2.2). Si vuole pertanto indagare quali differenze comporta tale membrana nel funzionamento di una DMFC a seguito delle considerazioni fatte nel capitolo 3.1.

### 3.3.1 Prestazioni ed efficienza

In questa sezione verranno analizzate le prestazioni delle DMFC attraverso alcuni parametri in grado di valutare le differenze nel comportamento delle membrane. Nella figura 3.10 si riportano le curve di polarizzazione.

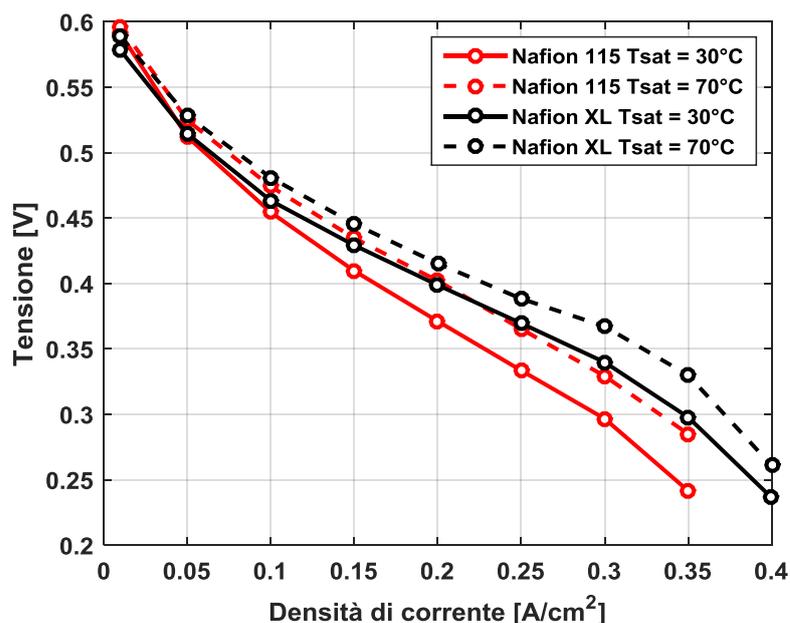


Figura 3.10 Curve di polarizzazione Nafion® 115 e Nafion® XL

La curva di polarizzazione mostra che la membrana sottile presenta valori più bassi di tensione per le basse densità di corrente a causa del maggior crossover di metanolo che avviene principalmente per differenza di concentrazione in quanto la corrente è ancora troppo ridotta per provocare un consistente flusso diffusivo attraverso la membrana. Ciò viene confermato dalla figura 3.11 che mostra l'andamento del crossover durante la prova.

Tuttavia per densità di corrente più elevate, il maggior contributo degli effetti ohmici della membrana tende a prevalere e pertanto si riduce in maniera minore la pendenza della curva rappresentata dal Nafion® XL, fintanto che per densità di corrente superiori a  $0.1 \text{ A/cm}^2$  si registrano prestazioni migliori rispetto alla Nafion® 115. Per le alte densità di corrente si evidenziano differenze di tensione tra le due curve di 50mV.

Infine le curve saturate a  $70^\circ\text{C}$  mostrano un miglioramento delle prestazioni più marcato per la membrana più spessa, dovuto probabilmente ad una migliore idratazione della membrana che si può notare anche dal grafico delle resistenze (fig. 3.12) in quanto il valore di resistenza decresce considerevolmente rispetto alla membrana più sottile.

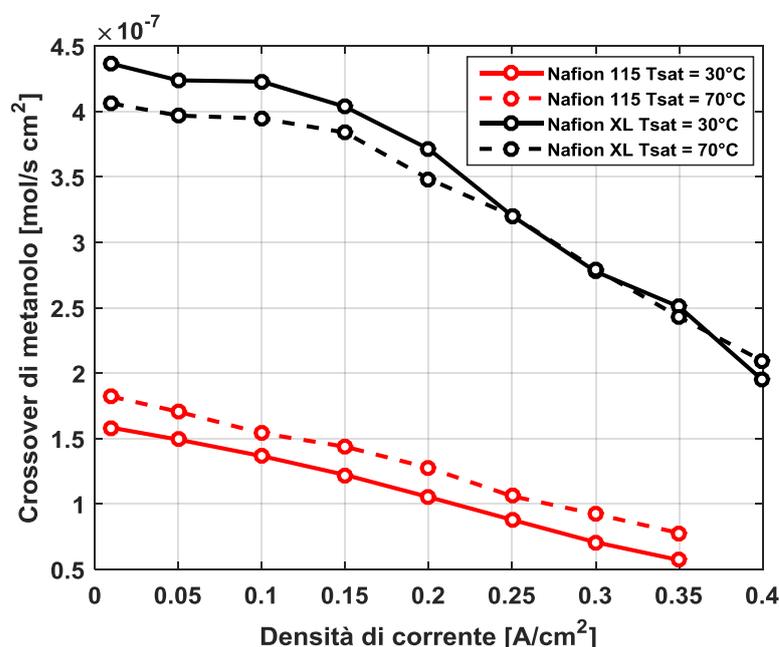


Figura 3.11 Misure di crossover durante la prova di polarizzazione

A basse densità di corrente si evidenzia principalmente l'effetto dovuto alla differenza di concentrazione di metanolo tra anodo e catodo che assume valori più elevati rispetto ai contributi per maggiori densità di corrente dove invece prevalgono gli effetti di *drag*. La membrana più sottile mostra inoltre valori considerevolmente elevati, ma in maniera meno proporzionale rispetto alla differenza di spessore tra le due membrane che è di circa 4.54. Infatti il rapporto tra i valori di crossover tra il Nafion® XL e il Nafion® 115 è di circa 3.64 per la corrente di riferimento di  $0.25 \text{ A/cm}^2$ .

La diminuzione di crossover di metanolo è all'incirca direttamente proporzionale all'aumento dello spessore di membrana, se si escludono gli effetti dovuti all'elettrodo. Per le curve saturate a  $70^\circ\text{C}$  gli effetti della saturazione

sembrano risultare contrastanti, ma se tiene conto dell'incertezza di misura dovuta al sensore di anidride carbonica, le curve possono considerarsi identiche.

In figura 3.12 possiamo notare la differenza di resistenza protonica registrata dal milliohmmetro durante la prova di polarizzazione.

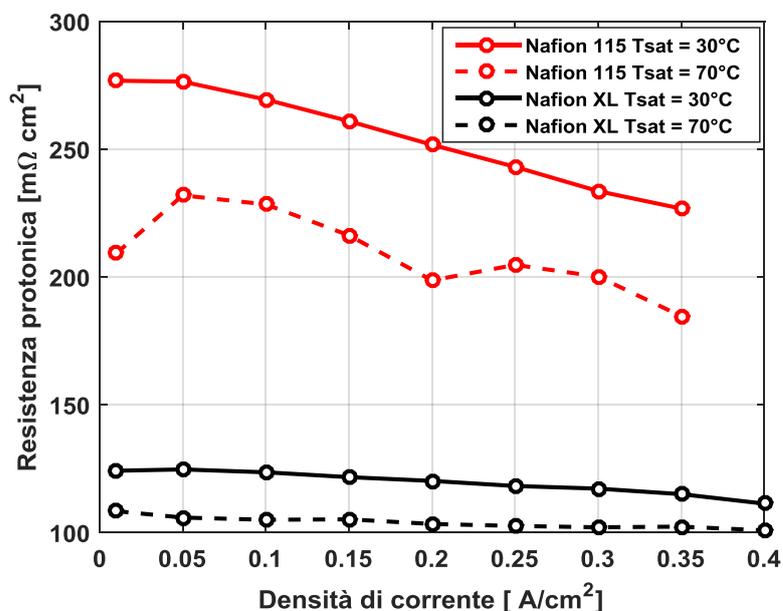


Figura 3.12 Resistenza protonica durante la prova di polarizzazione

All'aumentare della densità di corrente si registrano valori decrescenti di resistenza a causa di una migliore idratazione della membrana che viene attraversata da un flusso maggiore di protoni e di molecole d'acqua ad essi affini. Questo effetto è evidente soprattutto per la membrana più spessa.

Anche in questo caso il rapporto tra gli spessori di membrana non viene rispettato in quanto per la corrente di riferimento di 0.25 A/ cm<sup>2</sup> il rapporto tra le resistenze protoniche di Nafion® XL e Nafion® 115 è di circa 2. La stessa considerazione si può fare per le membrane saturate alla temperatura di 70°C.

Nella tabella sottostante si riportano in sintesi i rapporti tra le due membrane per le varie grandezze misurate:

	Nafion® XL	Nafion® 115	Rapporto XL/115
Spessore [ $\mu\text{m}$ ]	127	27.94	4.54
Crossover H <sub>2</sub> [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	0.219	0.715	3.26
Crossover MeOH a 0.25A/ $\text{cm}^2$ [ $\text{mol}/\text{s cm}^2$ ]	8.793e-08	3.209e-07	3.64
Resistenza protonica [ $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ ]	118.3	243.1	2.05

Tabella 3.2 Parametri operativi Nafion® 115 e Nafion® XL

Si può quindi concludere che il Nafion® XL risulta sostanzialmente più denso e impermeabile del Nafion® 115 a parità di spessore a causa di un'elevata resistenza protonica, ma anche una buona impermeabilità al crossover di metanolo e idrogeno.

Infine si possono analizzare i dati prestazionali più significativi di potenza (figura 3.13) ed efficienza (figura 3.14).

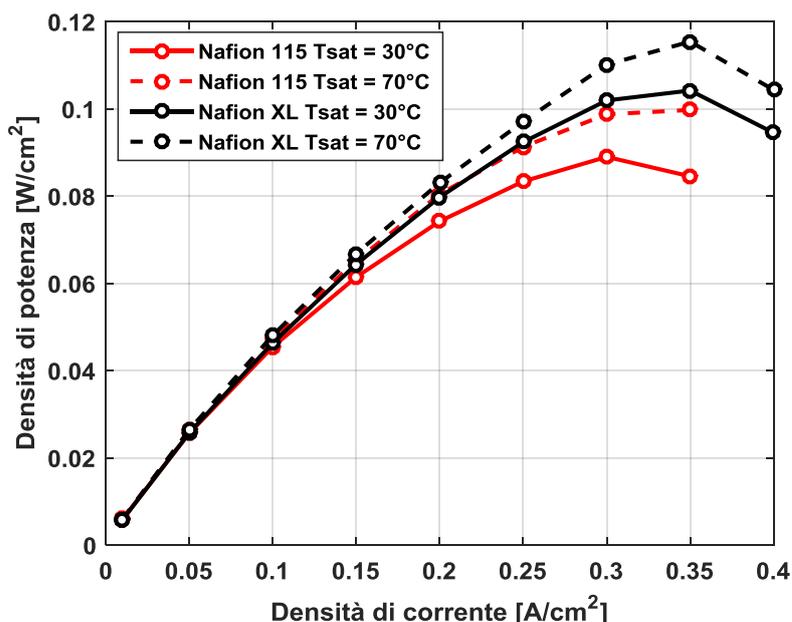


Figura 3.13 Densità di potenza durante la prova di polarizzazione

Il grafico della densità di potenza delle due DMFC mostra un andamento crescente con la densità di corrente fino a valori compresi tra 0.3 e 0.35  $\text{A}/\text{cm}^2$ , dove viene espressa la potenza massima erogata della cella a combustibile.

Perciò se lo scopo è far funzionare la cella a combustibile per applicazioni con basse densità di potenza, allora risulta ancora vantaggioso lavorare con la membrana più spessa; se altrimenti si vogliono raggiungere densità di potenza più

elevate, allora è conveniente utilizzare questo nuovo tipo di membrana polimerica più sottile e densa.

Tuttavia, dal punto di vista dell'efficienza, la membrana sottile perde il confronto con quella più spessa a causa degli elevati livelli di crossover di metanolo raggiunti.

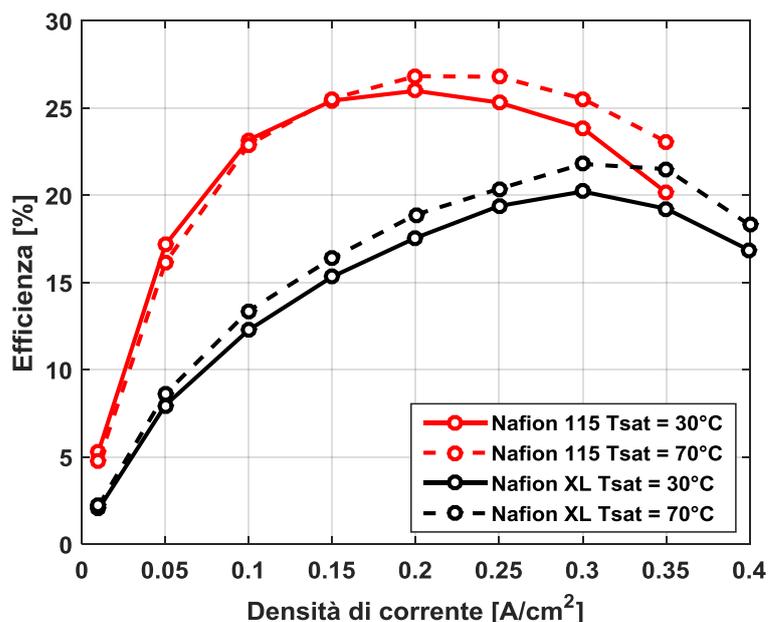


Figura 3.14 Efficienza durante la prova di polarizzazione

Per la membrana di Nafion® 115 il massimo viene raggiunto per valori di 0.25 A/ cm<sup>2</sup>, raggiungendo valori di circa il 25% per la membrana non saturata. I massimi valori di efficienza per la membrana di Nafion® XL però risultano spostati verso più alte densità di corrente rispetto alla membrana più spessa e raggiunge il valore massimo di circa il 20% per densità di corrente di 0.3 A/ cm<sup>2</sup> per la membrana non saturata. Ciò risulta particolarmente interessante in quanto consente di spostare il punto di funzionamento standard verso più alte densità di potenza rispetto alla membrana più spessa. Le celle saturate invece raggiungono valori di efficienza superiori in entrambi i casi grazie all'aumento della potenza erogata, mentre il crossover di metanolo rimane all'incirca costante o aumenta leggermente con la saturazione, ma senza un effetto significativo.

### 3.4 Effetto della membrana elettrolitica sul crossover di metanolo

Per chiarire il contributo della membrana sul fenomeno del crossover si è ritenuto necessario utilizzare un semplice modello numerico che approssimi il sistema. In figura 3.15 è riportato lo schema semplificato della parte anodo + membrana:

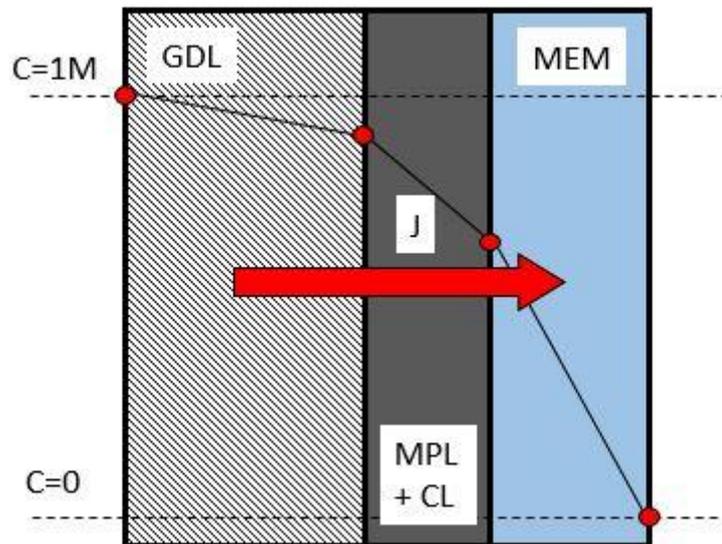


Figura 3.15 Andamento delle concentrazioni alle interfacce

Il trasporto del metanolo attraverso gli strati considerati è rappresentato attraverso la legge di Fick (3.2): questo tipo di modello considera il trasporto come puramente diffusivo e ciò è rappresentativo di una condizione di funzionamento a circuito aperto, dove l'effetto di drag elettrosmotico è trascurabile.

$$J = \frac{(C_{anodo} - C_{catodo})}{\frac{s_{GDL}}{D_{GDL}} + \frac{s_{MPL+CL}}{D_{MPL+CL}} + \frac{s_{mem}}{D_{mem}}} \quad (3.2)$$

$J$  è espressa in  $\text{mol/s cm}^2$  e rappresenta il flusso molare di metanolo; i valori sono stati calcolati a partire dalle misure di concentrazione  $\text{CO}_2$  in condizioni di OCV. Le concentrazioni  $C_{anodo}$  e  $C_{catodo}$  sono espresse in  $\text{mol/cm}^3$ , mentre  $s$ , indica gli spessori dei vari strati e  $D$  i coefficienti di diffusività equivalente, riassuntivi dei fenomeni di trasporto.

Da uno studio di letteratura condotto da Zago et al. [2], il quale ha utilizzato per la validazione del modello gli stessi elettrodi utilizzati nel presente lavoro, è

possibile ricavare i valori degli spessori e dei coefficienti di diffusività di GDL e MPL+CL.

Una volta note le concentrazioni, il flusso, gli spessori e le diffusività dei due mezzi porosi, è possibile tramite l'equazione 3.2 ricavare le diffusività equivalenti delle due membrane elettrolitiche.

Mentre la concentrazione iniziale  $C_{anodo}$  è quella 1M come da normale funzionamento, la concentrazione in uscita dalla membrana,  $C_{catodo}$  è stata ipotizzata molto bassa e quindi trascurabile.

I risultati delle prove di crossover in OCV necessarie per i calcoli sono riportati nella tabella sottostante e si riferiscono a DMFC con temperatura di saturazione dell'aria al catodo di 30°C.

<b>Membrane</b>	<b>Crossover di metanolo in OCV [mol/s cm<sup>2</sup>]</b>
<b>Nafion® 115</b>	1.85E-07
<b>Nafion® XL</b>	4.95E-07
<b>Nafion® 2XL</b>	3.15E-07

**Tabella 3.3 Valori di crossover in OCV per Nafion® XL e Nafion® 2 XL, l'incertezza delle misure è stata stimata al 7%**

Pertanto, è stato possibile risalire ai valori di diffusività equivalenti delle membrane, come di seguito riportato in tabella.

<b>Componente</b>	<b>Spessori [cm]</b>	<b>Diffusività [cm<sup>2</sup>/s]</b>
<b>GDL</b>	0.02	5.15E-05 (nota)
<b>MPL+CL</b>	0.007	3.68E-05 (nota)
<b>Membrana 115</b>	0.0127	2.63E-06
<b>Membrana XL</b>	0.0028	1.95E-06
<b>Membrana 2XL</b>	0.0056	2.15E-06

**Tabella 3.4 spessori e diffusività dei componenti delle DMFC di riferimento**

Dal confronto in tabella 3.3 fra le membrane di Nafion® XL e Nafion® 115 si evince che la diminuzione del crossover con lo spessore è meno che proporzionale. Ciò è confermato dai risultati del modello che mostrano una diffusività equivalente più bassa per il Nafion® XL che giustifica questo comportamento, infatti le diffusività calcolate per Nafion® 115 e per Nafion® XL (quest'ultimo come media fra i valori di singola e doppia membrana), risultano differire di circa il 25%. Ciò suggerirebbe che il Nafion® XL sia differente come densità e composizione.

Questa analisi risulta però molto qualitativa, e sicuramente sarà necessario integrare con modelli più accurati e analisi di diverso tipo, per ottenere

informazioni più precise riguardo alle proprietà fisiche e di trasporto di questo nuovo materiale.

### 3.5 Analisi ex situ: XRD

A supporto della teoria sopra riportata, è stata fatta un'analisi fisica del polimero grazie alla diffrazione a raggi X (XRD, meglio spiegata in appendice A3)

In figura 3.16 sono evidenziati gli spettri di entrambe le membrane elettrolitiche.

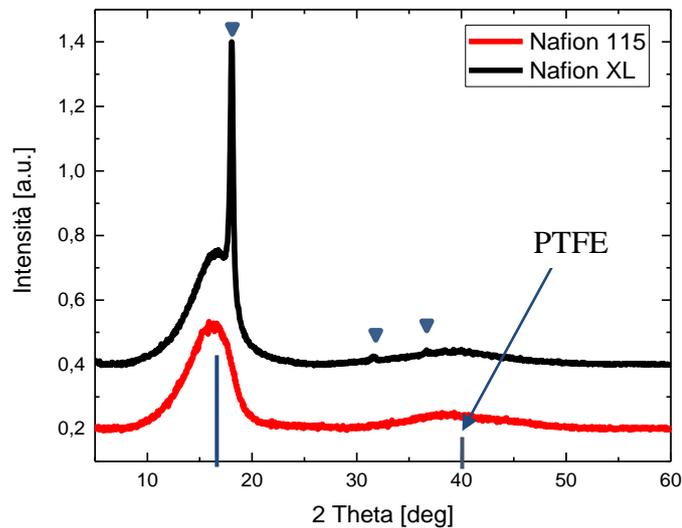


Figura 3.16 XRD Nafion® 115 e Nafion® XL

Si può notare che gli spettri risultano simili, ma non identici. Lo spettro del Nafion® 115 corrisponde a quanto riportato in letteratura [24] e manifesta i tipici picchi del PTFE di cui è composto.

Il Nafion® XL d'altro canto non presenta letteratura per quanto riguarda la risposta XRD. Esso presenta accanto al picco principale del PTFE un ulteriore picco molto sottile e intenso ( $18.0^\circ$ ), oltre a due picchi localizzati a  $31.6^\circ$  e  $36.5^\circ$ . La presenza di questi picchi sembra indicare una maggiore cristallinità per il Nafion® XL. Si può dedurre pertanto che i materiali sono sicuramente diversi, almeno dal punto di vista strutturale.

### 3.6 Conclusioni

Nel presente capitolo si sono analizzate le DMFC di riferimento costituite da membrane elettrolitiche differenti. Tramite le curve di polarizzazione si è notato che la membrana più sottile di Nafion® XL risulta quella che presenta le migliori prestazioni a discapito però dell'efficienza a causa degli elevati livelli di crossover di metanolo. La membrana più spessa di Nafion® 115 presenta al contrario un'elevata efficienza grazie ai bassi livelli di crossover raggiunti, ma una più alta perdita di prestazione all'aumentare della densità di corrente a causa del maggior contributo resistivo della membrana. Dai calcoli svolti inoltre si è dimostrata la differente composizione del Nafion® XL, che risulta meno permeabile e più compatto rispetto al Nafion® 115, coerentemente con quanto è emerso dai test e dalle analisi *ex situ* (XRD).

Inoltre si è indagato l'effetto della saturazione da cui si è notato un leggero ma significativo incremento sul crossover oltre che delle prestazioni grazie alla riduzione della resistenza protonica.



## Capitolo 4

### Caratterizzazione e sperimentazione delle DMFC con barriera di palladio

Al fine di aumentare le prestazioni delle DMFC, una soluzione tecnologica particolarmente interessante riguarda l'utilizzo del palladio come barriera per il crossover di metanolo. Questo materiale viene posto tra due membrane elettrolitiche in modo da garantire il trasporto protonico e al contempo bloccare il passaggio di altre molecole, in particolar modo del metanolo.

Come punto di partenza di questo lavoro viene preso in considerazione quello condotto da A. Casalegno e F. di Fonzo [5] nel quale sono state indagate delle DMFC composte da membrane piuttosto spesse (230 $\mu$ m) e dotate di barriere di palladio depositate con Pulsed Laser Deposition (PLD). Queste celle a combustibile erano in grado di bloccare il crossover di circa il 30 – 40% a seconda della barriera utilizzata. I principali problemi riscontrati in questi esperimenti sono stati le basse prestazioni unitamente agli elevati valori di resistenza protonica. L'obiettivo, dunque, è quello di valorizzare gli aspetti positivi del lavoro come la riduzione del crossover e migliorare le prestazioni e l'efficienza.

In questo paragrafo verranno presentate le DMFC testate per questi esperimenti con due metodi di deposizione diversi.

Le celle a combustibile sono state assemblate manualmente, intagliando guarnizioni, GDE e membrana polimerica della misura specifica scelta e assemblando il tutto in laboratorio. Particolarmente complessa è stata la fase di inserimento della membrana elettrolitica, a causa dello spessore molto ridotto e dell'elasticità del Nafion® se bagnato.

La scelta degli spessori di barriera è stata indagata tramite una ricerca in letteratura riguardo i legami palladio – idrogeno che si vengono a formare durante il funzionamento della cella (cf par 1.5.1).

I meccanismi più importanti da tenere in considerazione sono quelli di adsorbimento superficiale dell'idrogeno sullo strato di palladio, il processo di diffusione all'interno del metallo e il processo di desorbimento e ricombinazione della molecola di idrogeno. Per ipotesi è stato preso in considerazione il processo di diffusione come quello determinante le cinetiche di reazione (cf 1.5.1) e si è ritenuto di indagare spessori di membrana che andassero dai 50 nm ai 300 nm.

## 4.1 Metodi di deposizione

Le tecniche di deposizione del palladio sulla membrana utilizzate sono state due:

- Pulsed Laser Deposition (PLD), (Appendice A2);
- Magnetron Sputtering (MS), (Appendice A2).

Si vuole perciò caratterizzare le deposizioni effettuate con entrambe le macchine andando ad evidenziare le differenze e i punti in comune delle barriere fabbricate, cercando di identificare i punti a favore e le criticità presenti.

### 4.1.1 Deposizione con Pulsed Laser Deposition (PLD)

La prima tecnica con cui si sono depositate le membrane è stata la PLD. I parametri di deposizione con PLD sono stati ricavati da lavori precedenti di Casalegno e di Fonzo [5], nei quali si erano raggiunti buoni risultati in termini di riduzione del crossover a discapito però della prestazione. Si è scelto di depositare la barriera di palladio direttamente sulle membrane di Nafion® XL. I parametri di macchina utilizzati sono i seguenti:

Membrana	Acronimo	Pressione He [Pa]
<b>XL + XL + Pd 100 nm</b>	2XL – 100 - PLD	1
<b>XL + XL + Pd 200 nm</b>	2XL – 200 - PLD	1

Tabella 4.1 Barriere palladio depositate con PLD

### 4.1.2 Deposizione con Magnetron Sputtering (MS)

Successivamente sono state depositate altre barriere con la tecnica di Magnetron Sputtering.

La scelta di cambiare macchina per la deposizione deriva da alcune caratteristiche che rendono tale tecnica di deposizione vantaggiosa rispetto alla PLD. Innanzitutto risulta nettamente più rapida in termini di *rate* di deposizione (nm/min); inoltre la modalità con cui gli atomi provenienti dal target si depositano sul campione è differente e ciò determina la formazione di strutture morfologicamente diverse: con la tecnica di MS il materiale viene ablato dal target con gradienti termici superiori, il che rende il processo molto efficiente e permette una rapida crescita del film depositato in maniera più omogenea [25], mentre nella

PLD il materiale ablatato dal target e vaporizzato si deposita sul campione per condensazione intorno a dei nuclei già condensati [26].

Di seguito viene riportata la tabella riassuntiva delle varie barriere depositate con MS con i rispettivi acronimi: in primo luogo si sono testate celle composte da Nafion® XL e Nafion® 115, mentre solo in una seconda parte sono state montate due membrane di XL.

<b>Membrana</b>	<b>Acronimo</b>	<b>Potenza laser [W]</b>	<b>Pressione argon [Pa]</b>
<b>115 + XL+Pd 50 nm</b>	115XL-50-MS	25	1
<b>115+XL+Pd 100 nm</b>	115XL-100-MS	25	1
<b>XL+XL+Pd 100 nm</b>	2XL-100-MS	25	10
<b>XL+XL+Pd 50 nm</b>	2XL-50-MS	25	1
<b>XL+XL+Pd 300 nm</b>	2XL-300-MS	25	5
<b>XL+XL+Pd 100 nm</b>	2XL-100-MS-50W	50	1
<b>XL+XL+Pd 100 nm</b>	2XL-100-MS-25W	25	1

**Tabella 4.2 Barriere depositate con Magnetron Sputtering**

Si vuole ora porre a confronto le barriere depositate per i due metodi di deposizione sopra descritti e con la DMFC di riferimento composta da doppio Nafion® XL. Per semplicità verranno riportate le barriere di palladio con spessore di 100 nm in quanto sono quelle che hanno fornito i dati più interessanti sia dal punto di vista delle prestazioni che della ripetibilità.

## **4.2 Condizionamento e polarizzazione in idrogeno/idrogeno**

Il condizionamento scelto per le DMFC con barriera e per le rispettive celle di riferimento ha previsto l'uso di idrogeno gassoso saturato al 100% di umidità relativa, diversamente da quanto solitamente accade per le celle tradizionalmente testate all'interno del laboratorio MRT che utilizzano metanolo. Il motivo di tale scelta riguarda la presenza del palladio, materiale che in quanto metallico presenta una certa resistenza e difficoltà ad idratarsi. Pertanto si è pensato di effettuare una polarizzazione anodica in idrogeno in modo che il palladio possa essere

attraversato da tale elemento idrurandosi senza troppa difficoltà (cf 1.5.1) così da potersi idratare più facilmente, diminuire la propria resistenza protonica e garantire il passaggio dei protoni tra gli elettrodi così da attivarli correttamente. Sono stati imposti i seguenti step di corrente in configurazione anodica per una durata di 30 minuti ciascuno con una stechiometria di 2 per l'elettrodo anodico: 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 A/cm<sup>2</sup>. All'anodo avviene la reazione di ossidazione dell'idrogeno che aumenta il potenziale dell'elettrodo; al catodo avviene la reazione di riduzione degli ioni idrogeno grazie agli elettroni che arrivano dal circuito esterno. Per attivare invece l'elettrodo catodico vengono programmati 3 step di tensione a 0.7, 0.6, 0.5 V con alimentazione di idrogeno all'anodo e aria al catodo con stechiometria 2, entrambe saturate al 100% di umidità relativa, simulando il funzionamento di una PEM.

In seguito all'attivazione degli elettrodi viene eseguita la vera e propria polarizzazione in idrogeno della DMFC. Lo schema di impianto è il medesimo utilizzato per il condizionamento dell'anodo. Vengono ridotti gli step di corrente ad una durata di 3 minuti ciascuno, in quanto i transistori sono molto veloci, e registrati i valori di tensione.

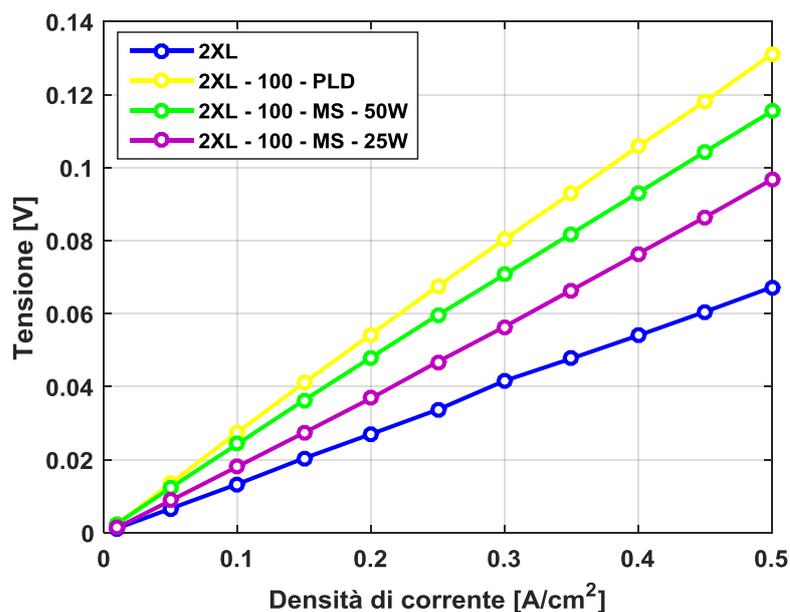


Figura 4.1 Curve di polarizzazione in idrogeno/idrogeno

Entrambi gli elettrodi a circuito aperto presentano un potenziale circa nullo poiché è presente idrogeno ad ambo i lati, pertanto è possibile evidenziare il solo contributo resistivo dovuto alla membrana. All'aumentare della corrente imposta all'anodo avverrà la reazione di ossidazione dell'idrogeno aumentando il potenziale dell'elettrodo, mentre al catodo avverrà la riduzione dello stesso

elemento e pertanto scenderà di potenziale. La rappresentazione della curva avviene in configurazione anodica. La maggior pendenza della curva per le DMFC con palladio rappresenta la presenza del metallo all'interno della membrana. La diversa pendenza tra le curve con palladio indica di quanto una membrana è riuscita ad idratarsi. In figura le curve verde e viola sono rappresentative di due barriere dello stesso spessore ma depositate con una diversa potenza del laser (50 e 25 Watt). Si può notare come all'aumentare della potenza di deposizione per Magnetron Sputtering la membrana risulta più compatta e meno idratata rispetto a quella depositata per potenza più bassa ma del medesimo spessore. La membrana con barriera da PLD invece risulta, tra tutte, quella più compatta e resistente.

### 4.3 Elettrodi e membrana

Come per il paragrafo 3.1 è necessario prima analizzare se gli elettrodi si siano ben attivati e se la membrana sia integra.

Le voltammetrie cicliche eseguite dopo la procedura di condizionamento e riportate in figura 4.2 e i valori di ECSA riportati in tabella 4.3 mostrano che gli elettrodi si sono ben attivati.

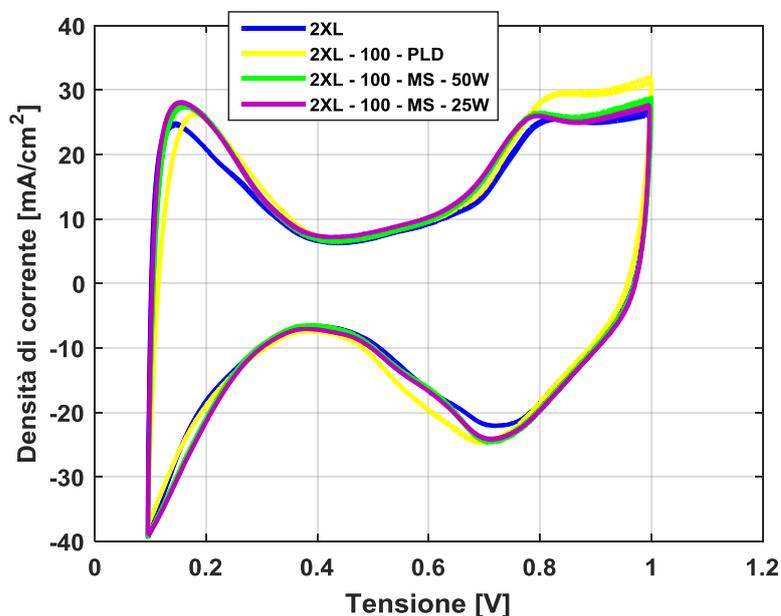


Figura 4.2 Voltammetrie cicliche

DMFC	ECSA [m <sup>2</sup> /g]
2XL	22.385
2XL - 100 - PLD	22.226
2XL - 100 - MS - 50W	23.964
2XL - 100 - MS - 25W	25.212

Tabella 4.3 Valori di ECSA

Si può quindi concludere che la barriera di palladio non influisce particolarmente sulle modalità di attivazione, anzi la ECSA è per tutte migliore rispetto alla cella di riferimento.

La voltammetria a scansione lineare, rappresentativa della membrana elettrolitica, viene riportata in figura 4.3.

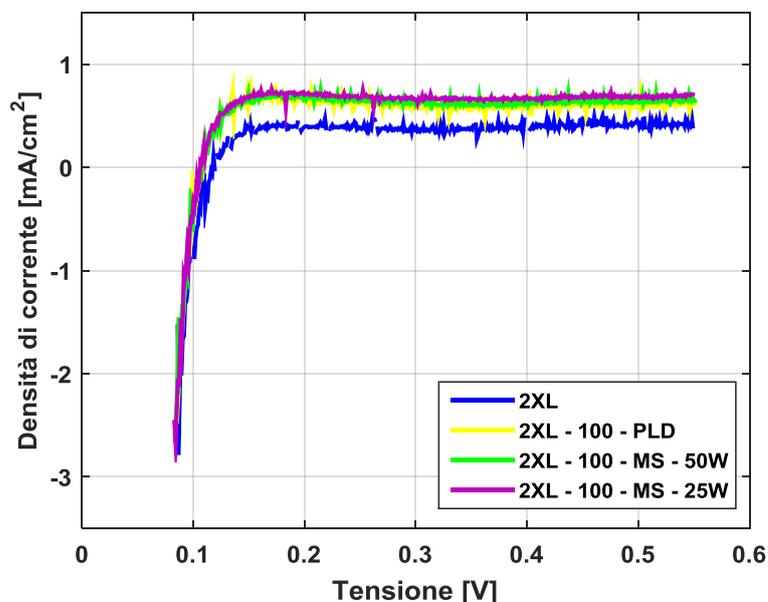


Figura 4.3 Voltammetria a scansione lineare

Non sono presenti cortocircuiti dovuti alla rottura della membrana. Inoltre non è presente alcun picco dovuto all'ossidazione del metanolo in quanto le misure sono state effettuate prima dei test in metanolo. Tuttavia la densità di corrente limite per le DMFC con barriera è superiore rispetto alla cella di riferimento. Ciò testimonierebbe un maggiore crossover di idrogeno attraverso la membrana, ovvero il contrario di ciò che ci si aspetta. Se anche la barriera fosse completamente permeabile si avrebbe almeno lo stesso valore di crossover. Una spiegazione plausibile perciò è dovuta al fatto che, poiché si opera per correnti

molto piccole, dell'ordine dei mA, la misura è soggetta ad un'incertezza troppo elevata per poter essere ritenuta valida e rappresentativa del reale fenomeno.

#### 4.4 Prestazioni ed efficienza

L'introduzione di una barriera di metallo all'interno della membrana porta ad un sostanziale aumento della resistenza protonica in quanto viene inserito un ulteriore strato resistivo in serie tra le due membrane elettrolitiche. L'obiettivo come già anticipato è quello di aumentare la selettività dei protoni bloccando il crossover di metanolo e migliorandone l'efficienza. Le prestazioni rappresentate dalle curve di polarizzazione risentono in maniera diretta di questi due aspetti contrastanti. La figura 4.4 mostra le curve di polarizzazione in configurazione overall.

Oltre alle curve di polarizzazione saturate alle temperature di 30°C e 70°C, viene proposta anche una curva al 100% di umidità relativa per la barriera PLD.

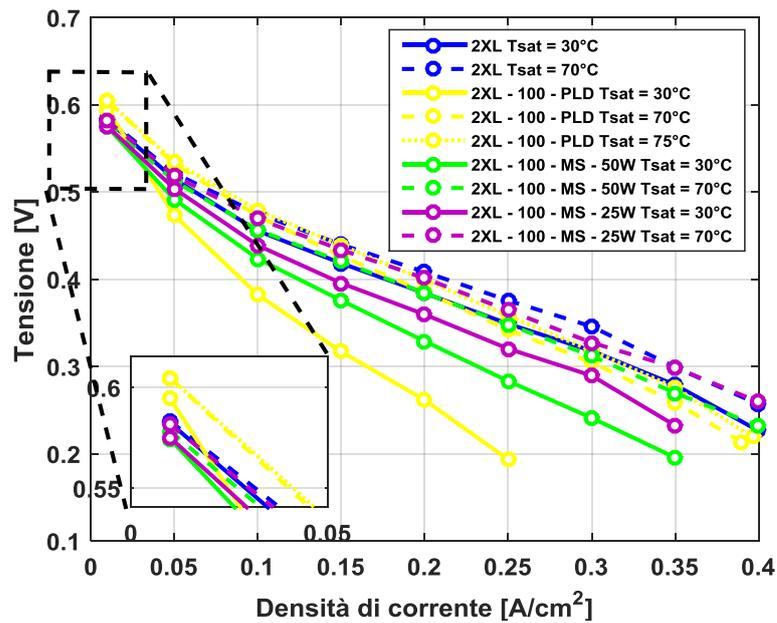


Figura 4.4 Curve di polarizzazione

L'andamento delle DMFC con barriera è lo stesso osservato per quella di riferimento. Ciò significa che i fenomeni cinetici e di trasporto di massa avvengono all'incirca allo stesso modo anche per le celle con barriera. La barriera prodotta con PLD presenta i più alti potenziali per basse densità di corrente per tutte le saturazioni. Ciò si verifica in presenza di basso crossover di metanolo,

poiché per queste correnti è dominante il gradiente di concentrazione a cavallo della membrana. Le DMFC prodotte con MS invece non presentano questo miglioramento nelle prestazioni, pertanto non sembra essere avvenuta una diminuzione del crossover come per quella con PLD. A densità di corrente intermedie invece si ha uno scadimento delle prestazioni per tutte le celle con barriera rispetto alla cella di riferimento. In questo tratto pesa particolarmente l'effetto resistivo della membrana, pertanto si fa sentire la maggiore resistenza protonica e la minore idratazione dovuta al palladio. Ad alte densità di corrente invece si notano sia gli effetti resistivi che sono proporzionali all'aumento di corrente, sia gli effetti dovuti al trasporto di massa. Le celle con barriera anche qui presentano prestazioni inferiori rispetto a quella di riferimento.

Considerando l'effetto della saturazione, si nota che essa risulta particolarmente benefica per le celle con barriera in particolare per quella depositata con PLD poiché si raggiungono prestazioni paragonabili con la cella di riferimento non saturata anche per correnti di  $0.25 \text{ A/cm}^2$ . Ciò significa che, unitamente al fatto che il potenziale a basse correnti è superiore, il palladio risulta compatto e si comporta come barriera anche per le molecole d'acqua a cui il metanolo è affine. Pertanto aumentando il contenuto di acqua al catodo le prestazioni aumentano notevolmente grazie alla migliore idratazione della membrana e dunque alla diminuzione della resistenza protonica, come si noterà in seguito. Anche per le DMFC realizzate con MS si verifica questo effetto ma in maniera meno marcata e più simile alla cella di riferimento. I livelli di crossover di metanolo (figura 4.5) ci forniranno un quadro più chiaro.

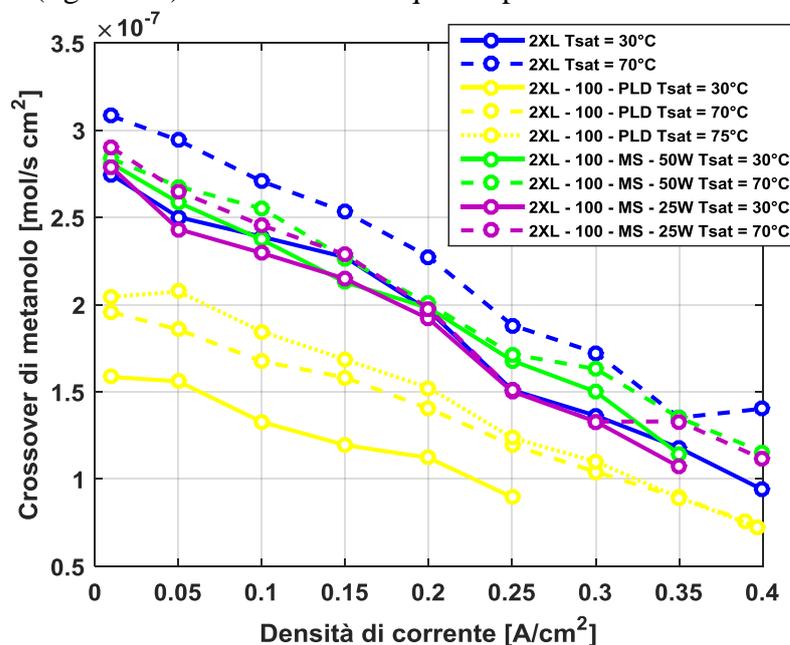


Figura 4.5 Crossover di metanolo in funzionamento

Le curve mostrano una sensibile riduzione del crossover di metanolo per la barriera con PLD. La curva saturata a 70°C mostra una riduzione di circa il 40% rispetto alla cella di riferimento per la corrente di 0.25 A/cm<sup>2</sup>. La barriera dunque sembra comportarsi come tale riducendo sensibilmente il crossover e incrementando pertanto la resistenza. Si giustificano inoltre gli elevati potenziali registrati a basse densità di corrente nella curva di polarizzazione (figura 4.4). Le barriere depositate con Magnetron Sputtering invece non presentano gli stessi risultati. Le curve sono esattamente paragonabili con quella di riferimento se si tengono conto le incertezze di misura. Dunque sembra che queste barriere siano porose o comunque si siano criccate durante il funzionamento lasciando passare sia il metanolo che l'acqua. Ciò giustifica i bassi potenziali alle minori densità di corrente nella curva di polarizzazione e lo scadimento delle prestazioni meno marcato anche a medie ed alte densità di corrente in quanto il palladio depositato sulla membrana ha solo un effetto resistivo al passaggio di protoni mentre sembra comunque lasciar passare acqua e metanolo.

Per quanto riguarda l'effetto della saturazione, si nota che aumentandola i livelli di crossover crescono per quasi tutte le correnti. Ciò non è facilmente determinabile date le incertezze di misura, ma sembra confermare il fatto che l'aumentare dell'idratazione della membrana, grazie alla saturazione al catodo, diminuisce la sua resistenza al passaggio di molecole d'acqua e quindi di metanolo.

Risultano in quest'ottica molto interessanti le misure di resistenza protonica registrate durante la prova (figura 4.6)

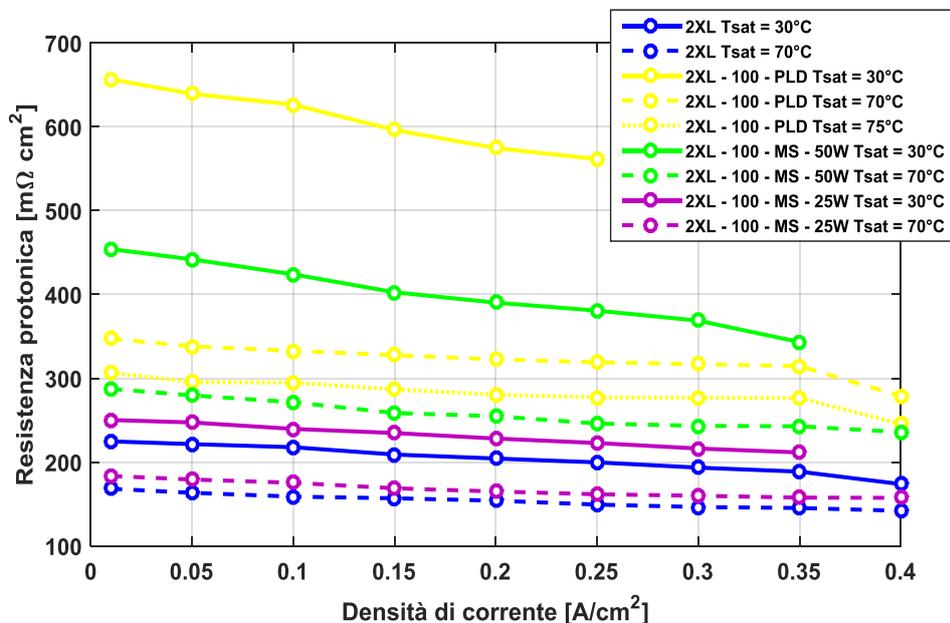
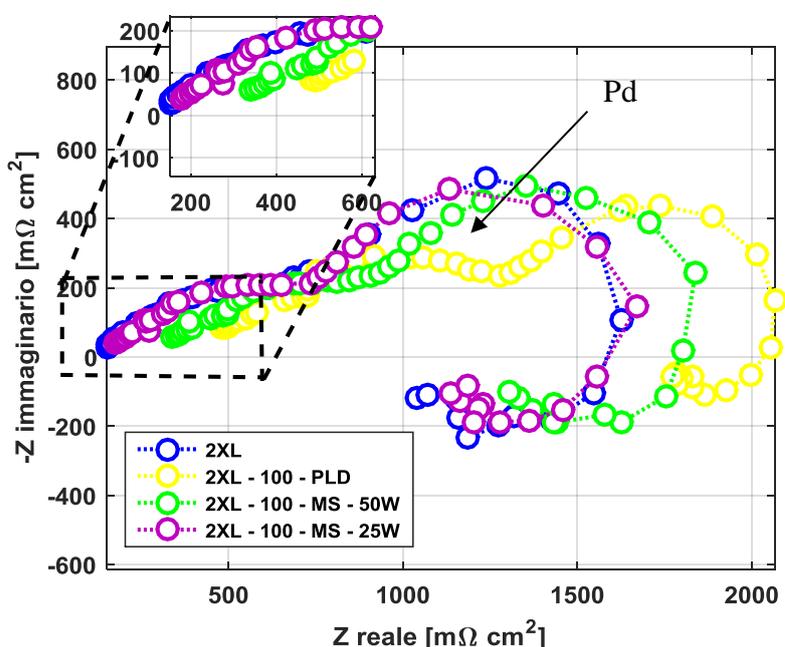


Figura 4.6 Misure di resistenza protonica in funzionamento

Si nota immediatamente come le celle con barriera possiedono una resistenza protonica maggiore rispetto alla cella di riferimento. Nonostante ciò sono presenti delle differenze consistenti tra le diverse barriere. Innanzitutto come ci si aspettava, la membrana con barriera depositata con PLD presenta la maggiore resistenza protonica. In particolare la curva con temperatura di saturazione di 30°C assume valori molto elevati, circa tripli rispetto alla cella di riferimento a pari saturazione. Come si notava già dalle curve di polarizzazione l'aumento della saturazione migliora notevolmente la resistenza protonica, diminuendola. Le membrane con barriera da MS invece presentano entrambe una resistenza minore, il che conferma la maggior permeabilità al metanolo e le buone prestazioni per medie e alte densità di corrente. Tuttavia si nota che tra di loro sono presenti alcune differenze: quella con barriera depositata a 50W infatti sembra offrire una maggiore resistenza protonica rispetto a quella a 25W. La potenza del laser di deposizione dunque influisce sulla compattezza della barriera, ma nonostante la maggiore resistenza per quella a 50W, il crossover non viene bloccato.

Attraverso le spettroscopie d'impedenza è possibile andare ad analizzare meglio i vari fenomeni cinetici, resistivi e di trasporto che avvengono all'interno della DMFC in funzionamento. In figura 3.25 sono riportate le EIS condotte a 0.1 A/cm<sup>2</sup> per le curve saturate a 70°C e 30°C. Non sono state riportate le EIS per la cella con temperatura di saturazione di 75°C.



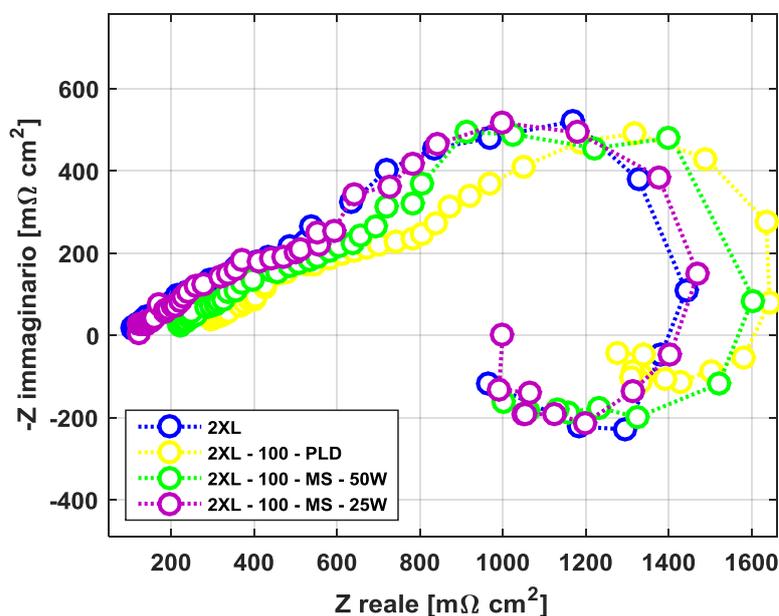


Figura 4.7 EIS overall a  $0.1 \text{ A/cm}^2$  per le temperature di saturazione di  $30^\circ\text{C}$  (sopra) e  $70^\circ\text{C}$  (sotto).

Le EIS condotte a temperatura ambiente confermano che le DMFC con barriera presentano una resistenza protonica di membrana maggiore. Ciò è visibile nel primo punto di intersezione della EIS con l'asse x. Questi valori di resistenza protonica come già descritto nel paragrafo 3.3.3 non corrispondono ai valori letti dal milliohmmetro in quanto sono ricavati per frequenze più elevate (10 kHz). Il tratto di *linear branch* che mostra il livello di resistenza protonica degli elettrodi sembra essere solamente spostato verso valori di impedenza maggiori a causa del diverso punto di partenza della EIS, ma non ci sono grosse differenze in quanto gli elettrodi utilizzati sono gli stessi. Nella zona detta di *charge transfer* invece si notano alcune differenze in particolare per quanto riguarda la cella con barriera PLD. Si nota per frequenze intorno a 0.1 Hz una evidente gobba, indicata dalla freccia, la cui presenza sembra essere dovuta al palladio e all'elevata resistenza della membrana. A basse frequenze invece si denotano per tutte le DMFC dei problemi di trasporto di massa probabilmente dovuti ad un accumulo di  $\text{CO}_2$  nel GDL e nell'elettrodo anodico. Le EIS saturate a  $70^\circ\text{C}$  mostrano all'incirca gli stessi comportamenti. Tuttavia la miglior saturazione sposta le curve per valori di impedenza minori e limita di molto la gobba dovuta al palladio per la curva gialla.

Le densità di potenza raggiunte da queste DMFC sono riportate in figura 4.8.

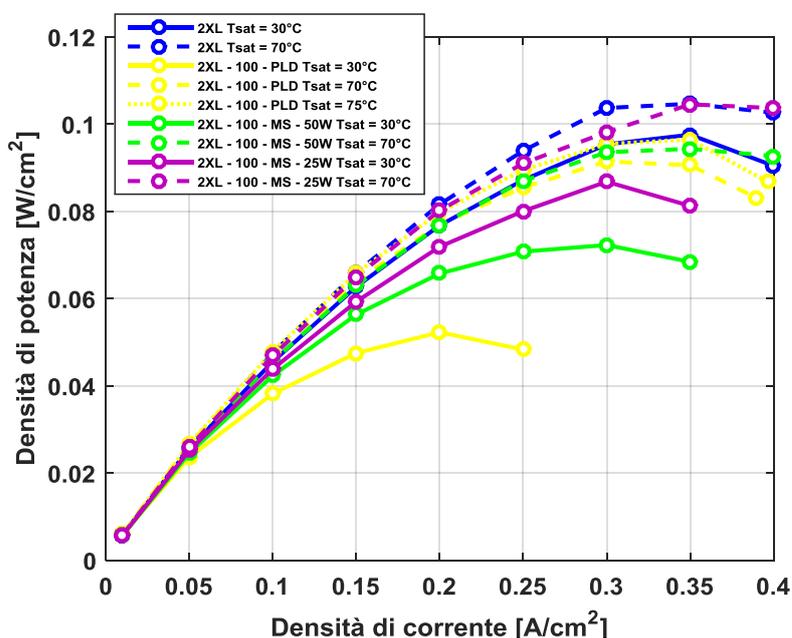


Figura 4.8 Densità di potenza in funzionamento

I valori massimi sono stati raggiunti per la cella di riferimento saturata a 70°C per densità di corrente di 0.35 A/cm<sup>2</sup>. Valori molto simili sono stati raggiunti anche per la cella con barriera da MS a 25W saturata a 70°C in quanto come mostrato in figura 4.6, la resistenza offerta dalla barriera di palladio risultava molto ridotta e dunque ha pesato poco come perdita di potenza anche per alte correnti. La DMFC con barriera da PLD invece presenta le minori densità di potenza per tutte le saturazioni in quanto è quella con la resistenza maggiore. Tuttavia essa ne guadagna in efficienza poiché è quella che blocca in maniera più efficace il crossover di metanolo come mostrato in figura 4.9.

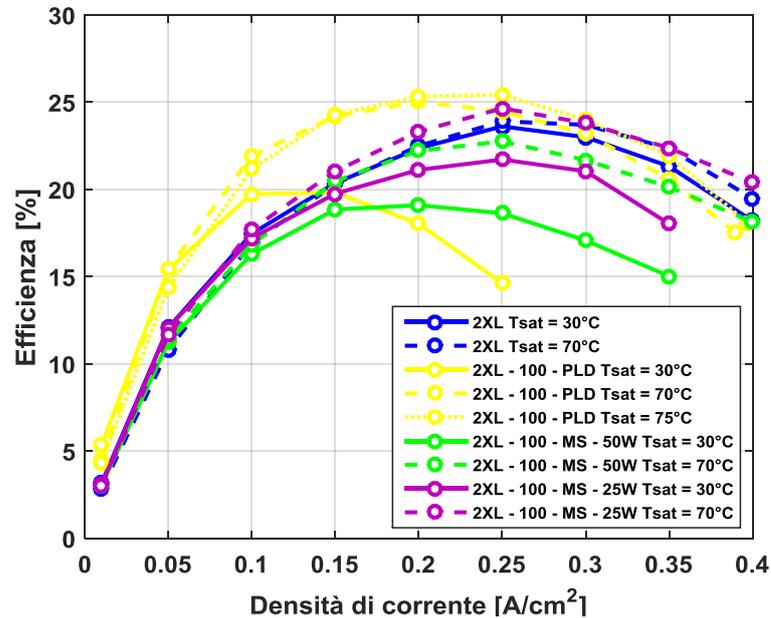
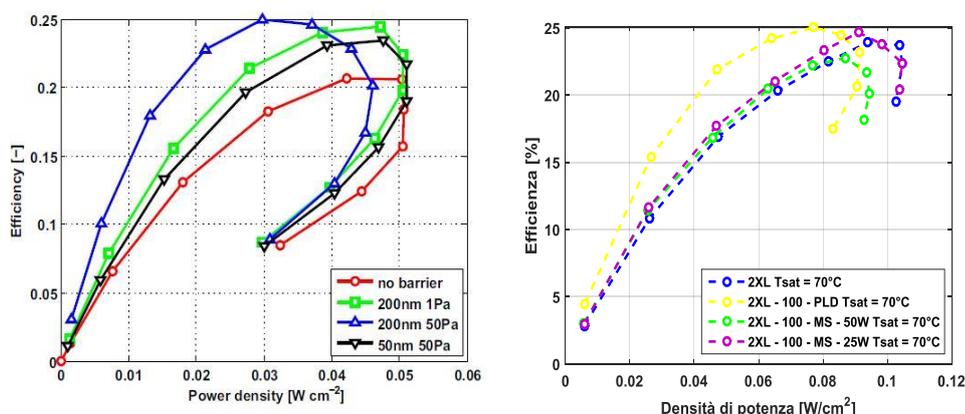


Figura 4.9 Efficienza in funzionamento

La DMFC con barriera da PLD risulta infatti quella con l'efficienza maggiore in particolare fino a densità di corrente di  $0.25 \text{ A/cm}^2$  dove raggiunge un'efficienza massima di poco superiore al 25% per le curve ad elevata saturazione. L'abbattimento del crossover di metanolo risulta dunque decisivo nel miglioramento dell'efficienza, che però d'altra parte crolla più velocemente per densità di corrente più elevate in quanto si fanno sentire gli effetti dovuti alla barriera in termini di perdita di potenza erogata. Le DMFC con barriera da MS ancora una volta presentano un andamento dell'efficienza del tutto simile a quello della cella di riferimento. Ciò è dovuto al fatto che la barriera di palladio è completamente porosa e poco resistente, dunque la membrana non risente particolarmente della presenza del metallo. La minima riduzione del crossover da parte della curva saturata a 25W rispetto a quella di riferimento le permette complessivamente di avere valori di efficienza di poco superiori, ma comunque del tutto paragonabili.

In figura 4.10 viene infine riportato il confronto diretto con i risultati ottenuti da Casalegno et al. [5].



**Figura 4.10** Confronto curve potenza/efficienza. A sinistra le curve del lavoro precedente [5], a destra le curve attuali.

Si può notare che, seppur le efficienze sono simili (circa il 25%), la densità di potenza è più che raddoppiata. Ciò è dovuto al fatto che le prestazioni degli elettrodi utilizzati sono più elevate, vicine allo stato dell'arte. Inoltre l'utilizzo di una membrana più sottile (rispetto al Nafion® 117 utilizzato nel lavoro precedente) potrebbe dare, seppur in maniera meno significativa, un ulteriore contributo. Questa considerazione è però puramente qualitativa in quanto non è possibile dai dati a disposizione separare i due contributi. Per capire meglio questo aspetto sono necessari ulteriori studi.

## 4.5 Test di permeazione gas

In questo paragrafo viene trattato il fenomeno della permeazione di gas attraverso le membrane testate sperimentalmente. Tale analisi è stata possibile grazie all'utilizzo di un gascromatografo in dotazione al laboratorio MRT. Si vuole pertanto indagare l'effetto della temperatura, della procedura di hot pressing e della diagnostica sulle DMFC con la barriera di palladio in confronto alla cella di riferimento di doppio Nafion® XL senza barriera. Sempre con l'utilizzo del GC si sono indagate tecniche elettrochimiche di *hydrogen pumping* per studiare il comportamento della membrana se attraversata da flussi imposti di gas quali idrogeno e azoto. Lo scopo è trarne considerazioni importanti riguardo alla procedura di diagnostica adottata, così da avere a disposizione informazioni utili per una migliore comprensione dei fenomeni di trasporto di massa all'interno della membrana, specialmente per quelle dotate di una barriera di palladio. Inoltre nei test in fase gas la presenza dell'MPL non influisce in maniera marcata, pertanto la presenza della barriera di palladio rappresenta l'unico effetto significativo che influisce sui livelli di crossover di idrogeno da anodo a catodo.

#### 4.5.1 Taratura del GC

Prima di procedere alla sperimentazione vera e propria è necessario calibrare in maniera ottimale il gascromatografo. Questo strumento è in grado di distinguere le diverse sostanze di cui è composta una miscela attraverso delle colonne di adsorbimento che a seconda del tempo di ritenzione caratteristico di una determinata sostanza, fornisce una risposta in tensione rappresentativa della quantità relativa di sostanza presente nella miscela (cf par 2.4.5). Per eseguire la taratura è necessario definire tramite il software *Soprane* un metodo di analisi con il quale eseguire i campionamenti. Sono state definite le condizioni ottimali di pressione, temperature e altre grandezze necessarie per la prova come nella tabella seguente:

Specifiche	Colonna N2
Temperatura di preriscaldamento [°C]	95
Temperatura della colonna [°C]	100
Tempo di pompaggio [s]	30
Tempo di campionamento [s]	180
Pressione della colonna [psi]	22

Tabella 4.4 Parametri operativi del test di permeazione

I parametri sopra elencati sono stati scelti in base ad alcune prove sperimentali e in base alle indicazioni fornite dal manuale del software. La curva di taratura è stata ottenuta tramite dei prelievi di una miscela di composizioni note di idrogeno e azoto in quantità vicine a quelle attese per i test di permeazione. Le miscele sono state realizzate tramite l'uso di un flussimetro per l'azoto e una valvola micrometrica per l'idrogeno in quanto le quantità di idrogeno necessarie per la taratura erano troppo basse perché il flussimetro riuscisse a controllarle. Una volta effettuati i prelievi si è costruita la curva di taratura tramite il software che ha analizzato l'area dei picchi ottenuti dai cromatogrammi, alla quale è stata associata la specifica composizione. Vengono di seguito rappresentati i cromatogrammi di confronto tra la cella di riferimento composta da doppio Nafion® XL e quelli delle DMFC con barriera di palladio di 100 nm depositate con PLD e magnetron sputtering.

#### 4.5.2 Effetto della temperatura

In questo paragrafo si vuole indagare l'effetto della temperatura della cella a combustibile sulla barriera di palladio. Si vuole perciò capire se in qualche modo lo stress termico causato dall'aumento di temperatura della cella combustibile da temperatura ambiente alla temperatura operativa di 75°C possa provocare la

formazione di fratture nella barriera di palladio compromettendo il funzionamento della DMFC. Si sono eseguiti test di permeazione con idrogeno e azoto in modo da valutarne l'effetto.

#### 4.5.3 Test di permeazione a 35°C

Con questa prova si è voluto valutare l'effetto della permeazione per una temperatura di cella imposta a 35°C e non per la temperatura ambiente in quanto potrebbe essere soggetta a variazioni. Si è alimentato idrogeno all'anodo ad una temperatura di 35°C in modo da avere il 100% di umidità relativa e non causare stress alla membrana che potrebbe seccarsi. Allo stesso modo viene alimentata una corrente di azoto al catodo con eguale portata di 50 ml/min. Il prelievo di gas viene fatto all'uscita del lato catodo ovvero dove viene analizzata la quantità di idrogeno permeata dall'anodo al catodo. Il campione di gas viene inviato direttamente al gascromatografo tramite un sistema di tubi divergenti in grado di condensare l'acqua contenuta nella corrente gassosa che potrebbe danneggiare le colonne di adsorbimento e i rilevatori TCD del GC. La procedura di campionamento è la stessa usata per la taratura (cf. par4.5.1).

In figura 4.11 vengono riportati i cromatogrammi corrispondenti e le percentuali di idrogeno permeato da anodo a catodo.

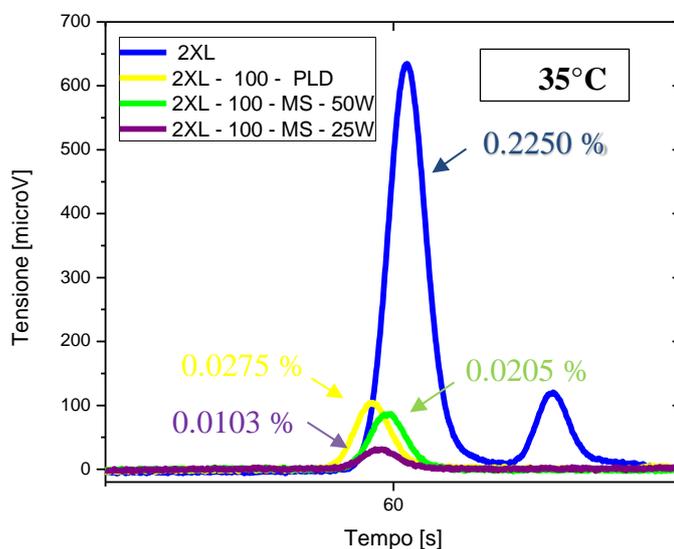


Figura 4.11 Test di permeazione di idrogeno da anodo a catodo a 35°C inizio vita

Il picco per il tempo di campionamento di circa 60 s è quello rappresentativo dell'idrogeno permeato. Si nota che le DMFC dotate di barriera di palladio

bloccano maggiormente il flusso di idrogeno che permea verso il lato catodo. Inoltre quest'ultime sembrano comportarsi all'incirca allo stesso modo in quanto non è possibile distinguere con precisione le differenze per delle quantità di gas così piccole. La cella dotata di solo Nafion® invece è attraversata da un flusso di idrogeno di circa un ordine di grandezza superiore rispetto alle celle con barriera.

#### 4.5.4 Test di permeazione a 75°C

Seguendo lo stesso procedimento dei test a 35°C, si è effettuato un test con temperatura pari a 75°C, corrispondente alla temperatura operativa di cella, e con temperatura di saturazione delle correnti gassose pari a quella di cella in modo da garantire la completa saturazione. Le portate sono rimaste invariate rispetto al test precedente, così come le modalità di prelievo del gas in uscita dal catodo.

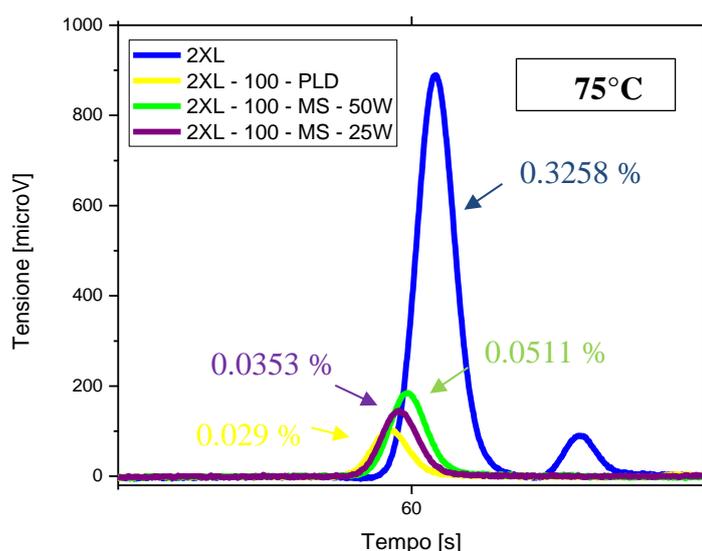


Figura 4.12 Test di permeazione di idrogeno da anodo a catodo a 75°C inizio vita

Si può notare dal grafico e dai valori ottenuti tramite l'integrazione del software che è presente un leggero aumento di idrogeno permeato da anodo a catodo all'aumentare della temperatura di cella coerentemente con quanto ci si aspettava. E' noto infatti che il coefficiente di diffusione dei materiali è influenzato dalla temperatura. Tuttavia se lo scopo era di valutare se la temperatura ha un effetto particolarmente degradante per le celle con barriera, possiamo concludere che l'effetto della temperatura risulta trascurabile per quanto riguarda sia le DMFC senza barriera che soprattutto per quelle con barriera di palladio.

#### 4.5.5 Effetto dell'hot pressing

Le DMFC testate in questo lavoro di tesi sono state assemblate manualmente, compresi gli elettrodi GDE. Affinché gli elettrodi aderiscano uniformemente alla membrana di Nafion® è necessario eseguire una procedura denominata *hot pressing*. Essa consiste nel lasciare la cella a combustibile ad una temperatura compresa tra i 75°C e i 90°C per due giorni alimentando acqua distillata da catodo ad anodo ad una velocità della pompa peristaltica di 10 rpm, collegando l'uscita del catodo con l'entrata dell'anodo. E' stato scelto questo verso di percorrenza in modo da evitare che il rutenio presente nell'elettrodo anodico possa disciogliersi in acqua e giungere al catodo alterandone le caratteristiche occupando i siti attivi del catalizzatore. In questo modo l'elettrodo è in grado di compenetrare bene tra le guarnizioni e aderire alla membrana di Nafion® tramite lo ionomero.

L'adozione di questa procedura rende necessario valutare se possa influire in qualche modo sulla membrana su cui è stato depositato il palladio, in particolare se la presenza di acqua possa creare fratture e cricche a causa del cambiamento di fase con il gas precedentemente utilizzato e a causa di una diversa idratazione della membrana che potrebbe dilatarsi o restringersi a seconda della quantità di acqua che la attraversa.

Si sono perciò eseguiti dei test di permeazione in seguito alla procedura di *hot pressing* come per il caso di cella a 75°C e calcolata la percentuale di idrogeno permeato al lato catodo.

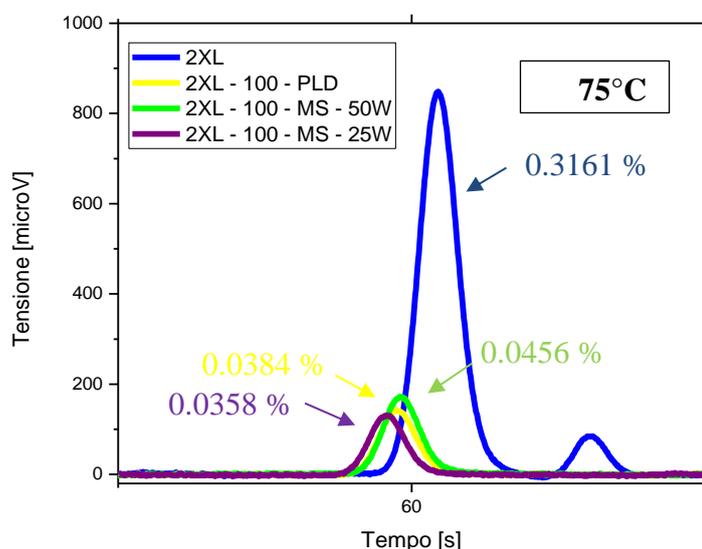


Figura 4.13 Test di permeazione di idrogeno da anodo a catodo a 75°C post hot pressing

Non si sono notate particolari variazioni rispetto ai test precedenti l'*hot pressing*. I rapporti percentuali tra la membrana senza palladio e quelle in cui è presente rimangono circa gli stessi considerando l'errore percentuale dovuto alla misura. Pertanto da tale test si può affermare che l'*hot pressing* non sia una procedura deleteria per la membrana di Nafion® e per quella in cui è presente la barriera di palladio.

#### 4.5.6 Polarizzazione idrogeno/azoto e permeazione

La polarizzazione in idrogeno/azoto è in grado di fornirci dati importanti riguardo al comportamento della barriera. All'anodo viene alimentato idrogeno con un flusso pari a 50 ml/min, mentre al catodo si alimenta azoto in controcorrente con eguale portata. I flussi sono saturati al 100% in modo da non deidratare eccessivamente la membrana. La cella a combustibile è alimentata da un galvanostato che impone una certa corrente con direzione da anodo a catodo. Sono stati imposti solamente 3 step di corrente (0.05, 0.1, 0.25 A/cm<sup>2</sup>), in quanto per ogni step vengono effettuati dei prelievi con il gascromatografo in modo da valutare il passaggio di idrogeno attraverso la membrana. La curva rappresentativa della prova è costituita dai valori di tensione registrati per ogni punto di corrente imposta. Si nota in questo modo la differente pendenza tra le varie curve rappresentative di diverse celle a combustibile.

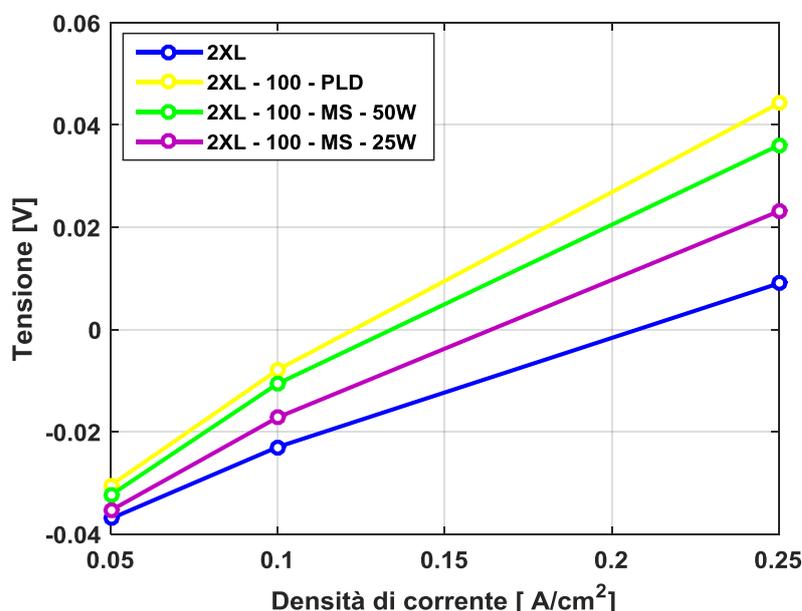


Figura 4.14 Polarizzazione idrogeno/azoto per DMFC di riferimento e con barriera

La pendenza delle curve rappresenta il contributo dell'elettrodo anodico e della membrana rispetto al catodo alimentato da azoto. La maggior pendenza per le curve in cui è presente la barriera di palladio indica l'aggiunta di un contributo resistivo dovuto proprio al metallo. La differenza tuttavia non è così marcata. Ciò può essere dovuto alla buona permeabilità dell'idrogeno attraverso il palladio. I campionamenti effettuati con il GC confermano che la percentuale di idrogeno che attraversa la membrana per i differenti step di corrente è circa la stessa sia per le DMFC con barriera che per quelle senza barriera come rappresentato in tabella 4.5.

Membrana	I [A/ cm <sup>2</sup> ]	% H2 al catodo	V [ml/min]	N [mol/s cm <sup>2</sup> ]
2XL	0.05	5.95	2.958	2.57E-07
	0.1	11.15	5.875	5.09E-07
	0.25	23.53	14.504	1.26E-06
2XL – 100 – PLD	0.05	5.87	2.915	2.53E-07
	0.1	11.14	5.867	5.09E-07
	0.25	23.29	14.357	1.24E-06
2XL – 100 – MS – 50W	0.05	5.85	2.905	2.52E-07
	0.1	11.26	5,929	5.14E-07
	0.25	23.55	14.514	1.26E-06
2XL – 100 – MS – 25W	0.05	5.96	2.963	2.57E-07
	0.1	11.58	6.101	5.29E-07
	0.25	24.06	14.831	1.29E-06

**Tabella 4.5 Valori di permeazione di idrogeno nel lato catodo per diverse DMFC con e senza barriera**

Il flusso di idrogeno permeato attraverso la membrana coincide con quanto richiesto dalla corrente tramite la prima legge di Faraday.

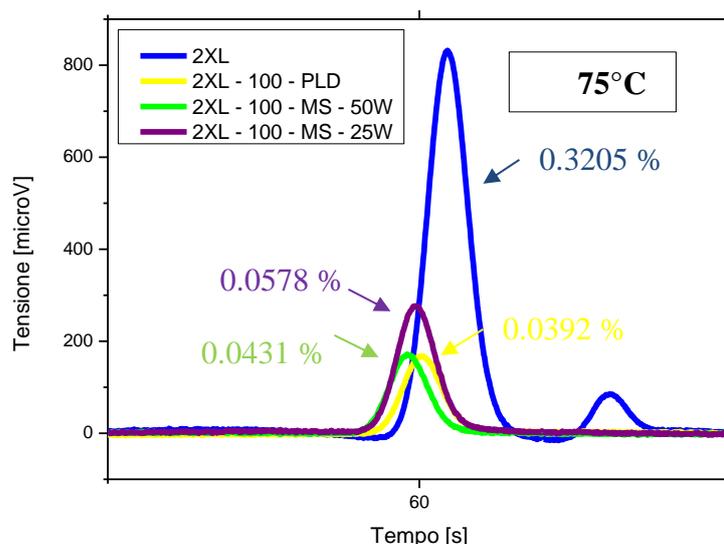
$$N = \frac{I}{n \cdot F} \quad (4.1)$$

Con I la corrente imposta, n il numero degli elettroni coinvolti nella reazione, che in questo caso sono 2, F la costante di Faraday il cui valore è 96485 mC/mol. Da questa equazione si ricava il flusso molare di idrogeno necessario a sostenere la corrente imposta.

#### 4.5.7 Test di permeazione post polarizzazione a fine vita

E' stato effettuato un ulteriore test di permeazione secondo le modalità descritte precedentemente, ma in seguito alla polarizzazione in idrogeno/azoto

effettuata dopo il condizionamento e a fine vita, ovvero in seguito ai test effettuati in metanolo. L'obiettivo è quello di valutare se il passaggio di corrente da anodo a catodo che è stato forzato tramite un galvanostato, è in grado di causare la formazione di cricche nella barriera di palladio tali da causarne la rottura. Se ciò avvenisse, si noterebbero dei valori più elevati di permeazione di idrogeno al lato catodo.



**Figura 4.15 Test di permeazione di idrogeno da anodo a catodo a 75°C fine vita**

Dai test effettuati non si sono notate particolari variazioni rispetto ai test precedenti per tutte le celle in cui è stata eseguita la misura, sia per le celle di riferimento che per quelle con barriera anche se si è registrato un lieve aumento dell'idrogeno permeato. Ciò, come accennato in precedenza, porterebbe a dire che la membrana non si sia rotta, anche se in realtà le immagini da microscopio elettronico o SEM (cf. par. 4.6.1) evidenziano delle fratture piuttosto evidenti in seguito al normale funzionamento per le barriere depositate con Sputtering.

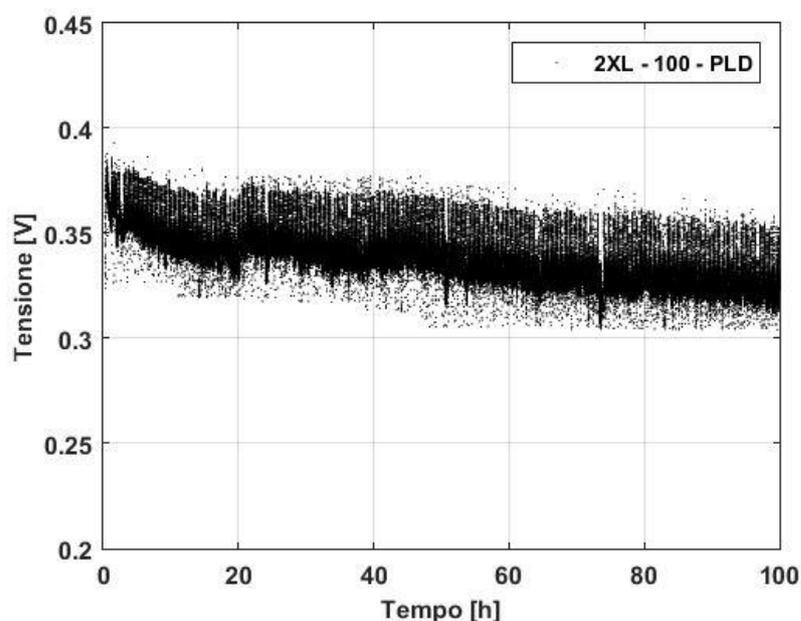
## 4.6 Test di degradazione della barriera PLD

In questo paragrafo viene presentato il test di degradazione effettuato sulla barriera da 100 nm fabbricata con PLD in quanto è stata quella che ha rappresentato il miglior compromesso tra prestazioni ed efficienza.

Si vuole pertanto valutare la solidità della barriera anche per un funzionamento prolungato alla corrente nominale. La barriera di palladio è infatti soggetta a forti

stress meccanici dovuti all'idratazione della membrana e al passaggio di protoni. Il test consiste nel porre la DMFC in funzionamento continuo alla corrente di riferimento di  $0.25 \text{ A/cm}^2$  e con una temperatura di saturazione dell'aria al catodo di  $75^\circ\text{C}$ . Ogni venti minuti di operazione si è introdotta la procedura di *refresh* già descritta nel paragrafo 2.3.1 in modo da recuperare parte della degradazione temporanea [27]. La durata totale della prova è stata di 100 ore. Inoltre ogni 24 ore si sono effettuate delle EIS in modo da valutare nel dettaglio il sistema.

In figura 4.16 viene riportato l'andamento della tensione durante le ore di funzionamento.

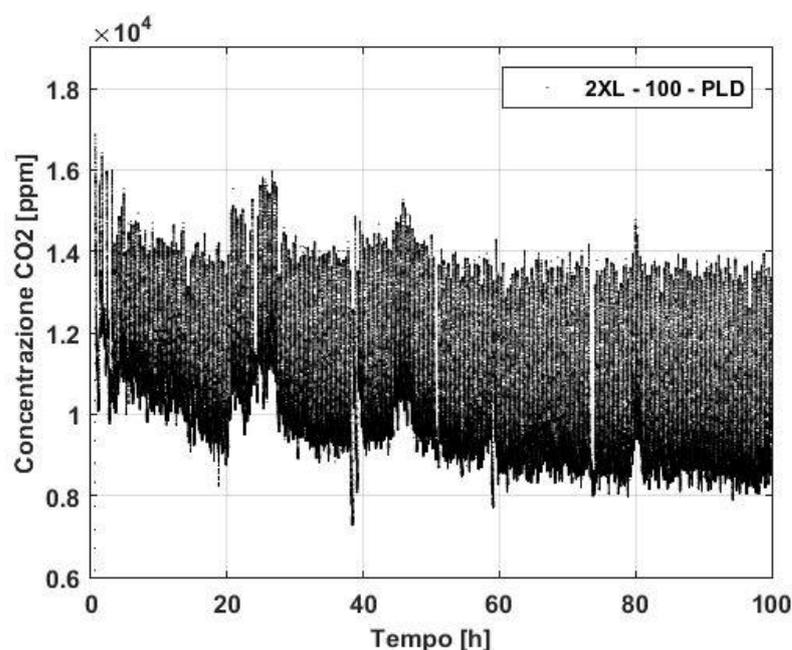


**Figura 4.16 Andamento della tensione nel tempo durante il test di degradazione**

La diminuzione di tensione è imputabile all'effetto della degradazione temporanea degli elettrodi [27]. Infatti l'anodo non riesce a recuperare a pieno le proprie prestazioni a causa dell'accumulo di  $\text{CO}_2$  nell'elettrodo, mentre al catodo avviene la formazione dei  $\text{PtO}$  che proteggono il catalizzatore, ma d'altra parte ne limitano l'efficienza a causa della diminuzione di ECSA. Inoltre a causa delle elevate temperature di saturazione dell'aria di alimentazione, all'elettrodo catodico è presente una grande quantità d'acqua che si somma alla quantità d'acqua generata dalla corrente.

La degradazione avvenuta è dunque perfettamente comparabile a quella di una DMFC tradizionale.

Per valutare la tenuta della barriera di palladio è interessante andare a valutare il crossover di metanolo riportato in figura 4.17.



**Figura 4.17** Andamento della concentrazione di CO<sub>2</sub> nel tempo durante il test di degradazione

Si nota che il crossover tende a diminuire con le ore di operazione. Ciò è dovuto al minor apporto di metanolo che giunge all'elettrodo anodico a causa dell'accumulo di CO<sub>2</sub> [28]. Pertanto poiché il crossover non è aumentato, ma anzi si è comportato esattamente come in una DMFC non dotata di barriera, si può affermare che la barriera è rimasta integra durante la procedura di test.

#### 4.7 Analisi ex situ: SEM, XRD

Le DMFC con barriera una volta conclusa la campagna sperimentale sono state analizzate tramite tecniche di *microscopia elettronica a scansione* o SEM. Le immagini ottenute sono state comparate con quelle ottenute prima del montaggio in cella in modo da valutare gli effetti causati dalle prove sperimentali. Un'analisi più approfondita è stata condotta tramite la tecnica di diffrazione a raggi X (XRD) tramite la quale è stato possibile evidenziare le differenze tra la membrana elettrolitica senza barriera e quella con barriera di palladio e le differenze nel comportamento delle barriere realizzate con i due metodi di deposizione. L'analisi qui condotta permette così di chiarire alcuni aspetti emersi durante il normale funzionamento.

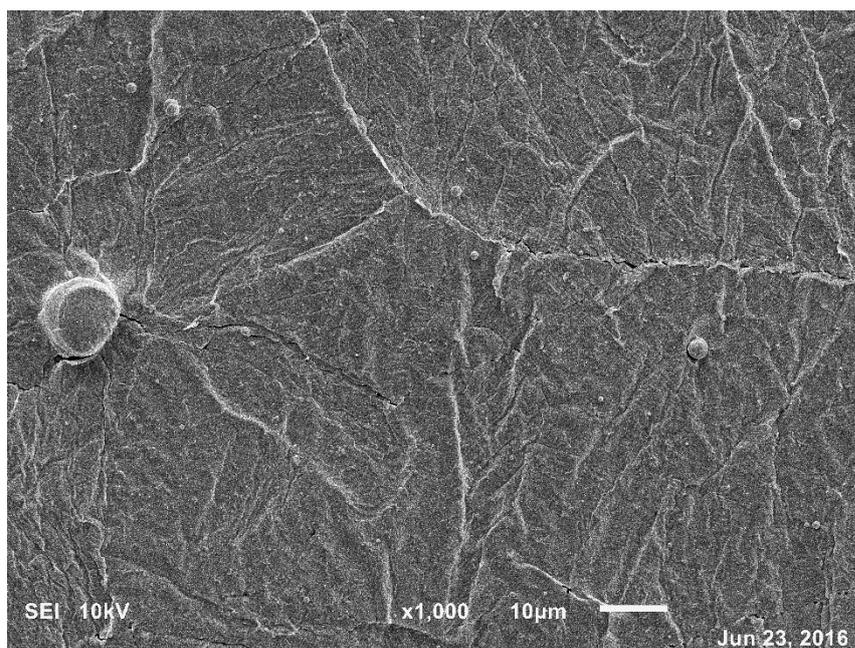
#### 4.7.1 SEM

Le immagini al microscopio elettronico a scansione sono state utilizzate per l'analisi della barriera di palladio: prima del montaggio, per valutare se la deposizione è avvenuta correttamente, senza cioè la formazione di cricche evidenti; dopo la procedura di diagnostica, per valutare l'effetto causato dai test e verificarne un eventuale rottura.

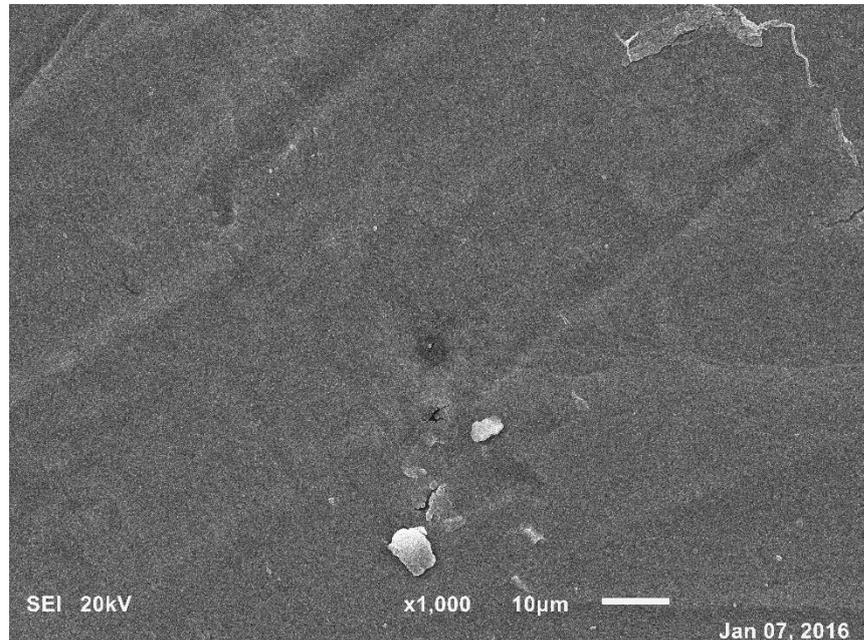
Mostriamo ora un confronto tra le immagini SEM delle barriere realizzate con PLD e quelle realizzate con la Magnetron Sputtering.

##### **Pre funzionamento**

Nelle figure 4.18 e 4.19 vengono mostrati i SEM relativi alle barriere palladio depositate con PLD e MS prima del montaggio in cella.



**Figura 4.18 Immagine SEM prima del montaggio in cella, barriera PLD**

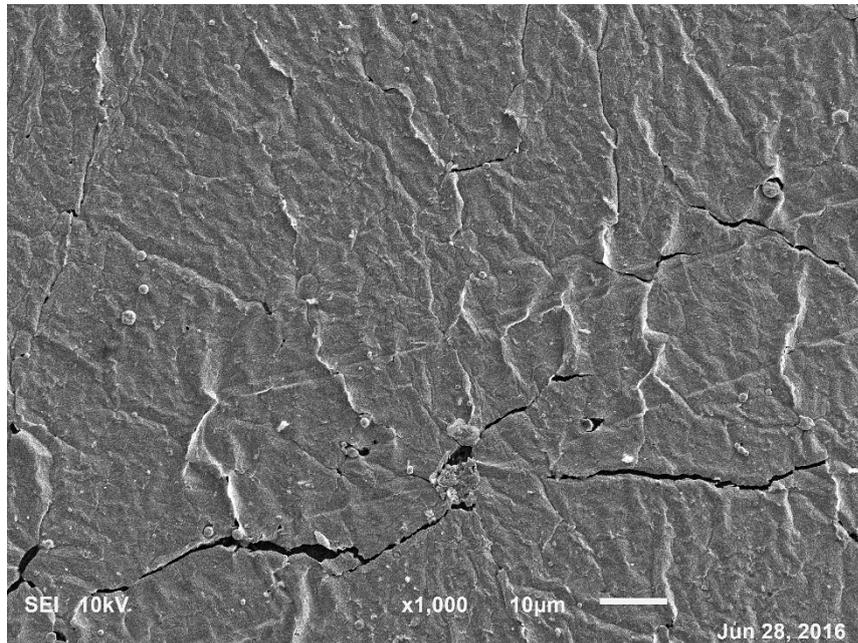


**Figura 4.19 Immagine SEM prima del montaggio in cella, barriera MS**

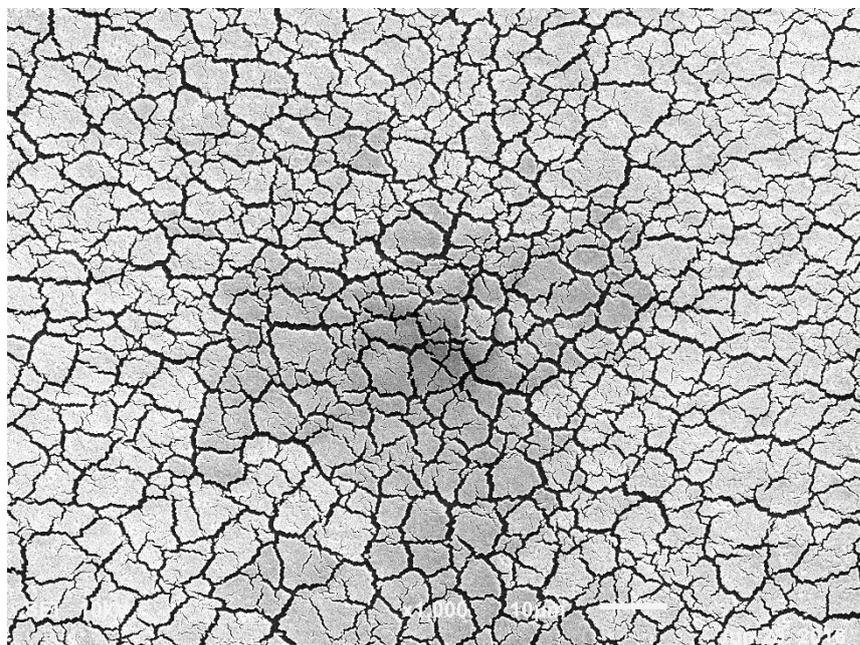
Le immagini SEM mostrano un film piuttosto uniforme e ben adeso alla membrana per entrambe le membrane DMFC montate. Sono però presenti alcune differenze: la barriera PLD sembra molto compatta anche se non ha una superficie liscia e regolare come invece ha la barriera MS. Per quest'ultima si notano solamente alcune micro – cricche causate probabilmente dagli stress residui della membrana di Nafion®.

#### **Post funzionamento**

Le immagini SEM successive al funzionamento in cella delle medesime barriere sono riportate in figura 4.20 e 4.21.



**Figura 4.20** Immagine SEM di una barriera palladio PLD dopo il funzionamento



**Figura 4.21** Immagine SEM di una barriera palladio MS dopo il funzionamento

Nel film di palladio MS sono presenti numerose cricche sia a livello macroscopico, che microscopico causate dalla procedura di test. Il materiale

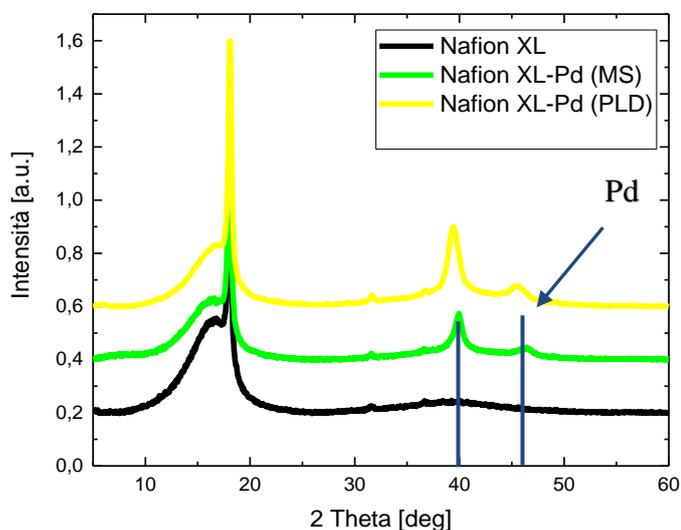
sembra dunque essersi danneggiato e risultare piuttosto poroso. Ciò spiega il mancato abbattimento del crossover di metanolo registrato durante le prove in funzionamento. La barriera infatti non svolge il suo ruolo in quanto le cricche sono così estese che il metanolo riesce ad infiltrarsi attraverso. Tuttavia la presenza dello strato di palladio incide sull'aumento della resistenza protonica, in quanto materiale metallico, e su un'idratazione meno efficace. La barriera PLD invece risulta compatta e ben adesa alla membrana anche dopo il funzionamento. Non sono presenti cricche a livello microscopico, ma solo qualche cricca probabilmente dovuta agli stress residui che si vengono a creare in alcune zone della membrana. Ciò spiega l'abbattimento del crossover e l'elevata resistenza protonica.

### **4.7.2 Diffrazione a raggi X (XRD)**

Dalle analisi diffrattometriche a raggi X è possibile ricavare importanti informazioni sulla struttura cristallina e sulla dimensione dei grani del materiale analizzato. Di seguito vengono riportati gli XRD riguardanti le barriere di palladio prima e dopo il funzionamento in cella.

#### **Pre funzionamento**

Viene riportata in figura 4.22 l'XRD effettuata sulla membrana di solo Nafion® XL e quella effettuata sulla membrana di Nafion® con una barriera di 100 nm di palladio per entrambe le tecniche di deposizione.

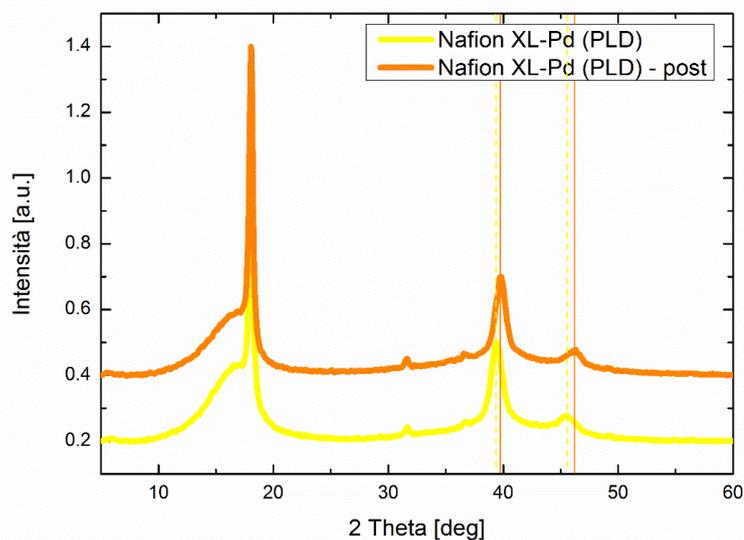


**Figura 4.22 XRD: Nafion® XL e Nafion® XL+Pd prima del montaggio**

L'analisi XRD ha confermato la presenza del palladio sulla membrana attraverso i picchi identificativi del materiale, mentre quelli identificativi del Nafion® XL rimangono tali.

### **Post funzionamento**

Di seguito vengono riportati gli XRD delle membrane con palladio per entrambe le tecniche di deposizione prima e dopo il funzionamento.



**Figura 4.23 XRD: Nafion XL+Pd (PLD) prima e dopo il funzionamento**

Si può notare che per quanto riguarda la deposizione con PLD, la dimensione dei picchi, che è direttamente relazionabile alla cristallinità e alla dimensione dei grani del materiale, non è variata significativamente, il che testimonia la compattezza e solidità della deposizione. Tramite il software relativo all'analisi dati XRD è stata calcolata una dimensione dei grani di 7.4 nm per il palladio prima del funzionamento e di 9.18 nm per il palladio dopo il funzionamento. Tuttavia i picchi sono leggermente traslati verso angoli 2 Theta maggiori, il che potrebbe significare che il materiale depositato si è deformato lievemente, probabilmente a causa del funzionamento in metanolo.

Considerazioni differenti possono essere fatte per le membrane con palladio depositato tramite Magnetron Sputtering (figura 4.24).

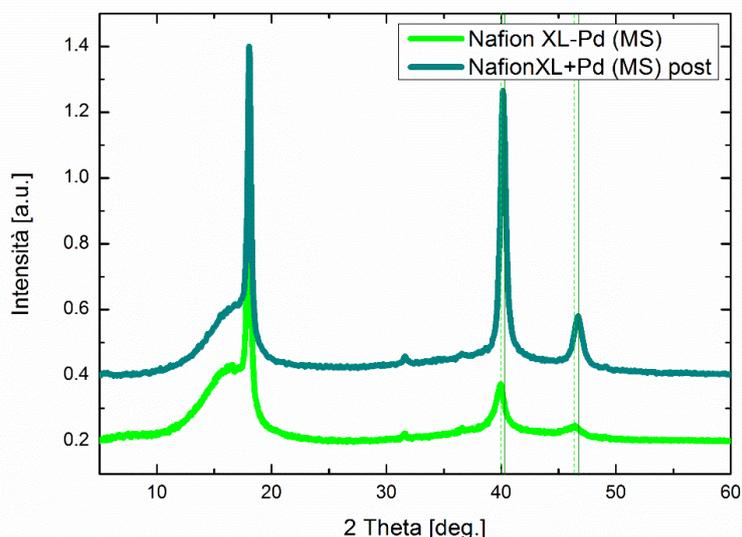


Figura 4.24 Nafion XL + Pd (MS) prima e dopo il funzionamento

Si può notare che qui al contrario di quanto succedeva per la deposizione PLD, si ha un incremento piuttosto marcato della dimensione dei picchi e dunque della dimensione dei grani. Si è calcolato che il diametro medio dei grani è aumentato da 10.26 a 14.46 nm. Ciò potrebbe costituire la causa principale della rottura della barriera come si è già notato dai SEM corrispondenti. Inoltre anche qui si è verificata la traslazione dei picchi causata dalla deformazione del materiale in seguito al funzionamento.

## 4.8 Conclusioni

Nel presente capitolo si sono analizzati i principali parametri prestazionali delle DMFC dotate di barriera di palladio, ponendo l'attenzione sui materiali testati e sulla problematica del crossover.

Dai test effettuati la tecnica di deposizione con PLD è quella che ha ottenuto i migliori risultati confrontandola con la MS. Le prestazioni ottenute alla temperatura di saturazione di 70°C sono di poco inferiori rispetto alla cella di riferimento per la corrente nominale di 0.25 A/cm<sup>2</sup>. Il crossover di metanolo si è ridotto di circa il 35% per la barriera PLD alla corrente nominale raggiungendo valori del tutto simili a quelli di una membrana tradizionale di Nafion® 115 a pari saturazione. I punti deboli per le celle con barriera in generale rimangono la difficoltà ad idratarsi correttamente e l'elevata resistenza protonica dovuta sia agli effetti di una non corretta idratazione, sia agli effetti dovuti alla resistenza

intrinseca del palladio al trasporto protonico. Dai test di permeazione, invece, si può affermare che il palladio depositato sulla membrana elettrolitica se attraversato da un flusso di idrogeno gassoso si idrura facilmente e non esercita un'eccessiva resistenza al passaggio degli ioni idrogeno in quanto la curva di polarizzazione in idrogeno/azoto risulta di poco più pendente rispetto alle DMFC senza barriera e in quanto le quantità di idrogeno permeate sono le stesse. Le barriere realizzate con MS e quelle realizzate con PLD non hanno mostrato diversi comportamenti sia a inizio vita dopo l'aumento della temperatura operativa, sia dopo la procedura di *hot pressing*. Dai test di permeazione a fine vita non sono emerse differenze tra le membrane con barriera MS e quella con PLD nonostante la presenza di numerose cricche per le MS evidenziate dai SEM in seguito al funzionamento in metanolo. Ciò può essere dovuto alle proprietà di adsorbimento e desorbimento dell'idrogeno nel palladio e ai transitori legati a questi fenomeni. Tuttavia non si è ancora compreso a pieno il comportamento della barriera in fase gas, pertanto questi test possono risultare meno affidabili e significativi dei test condotti in metanolo.

Infine la barriera PLD ha mostrato una buona solidità durante la prova a funzionamento prolungato (100 h) confermata dalle analisi *ex situ* consolidando la bontà del metodo di fabbricazione.



## Conclusioni

Nell'ambito di questo lavoro si è posta maggiore attenzione sull'utilizzo del palladio come barriera per il crossover di metanolo nelle celle a combustibile a metanolo diretto.

Nella prima parte del lavoro si sono analizzate le DMFC di riferimento per i principali parametri prestazionali di interesse. Si sono dunque caratterizzate DMFC costituite da un nuovo tipo di membrana (Nafion® XL) rispetto alla membrana tradizionale di Nafion® 115. Dalla caratterizzazione in cella è emerso che:

- il Nafion® 115 risulta la soluzione ottimale per le basse densità di corrente grazie ai bassi livelli di crossover;
- il Nafion® XL presenta le prestazioni migliori grazie alla bassa resistenza protonica, a discapito però dell'efficienza che scende intorno al 20% a causa di valori di crossover circa tripli rispetto alla membrana più spessa;
- l'effetto della saturazione influisce molto sulla diminuzione di resistenza protonica e in maniera più marcata per la membrana più spessa a causa delle difficoltà di idratazione. Un'effetto contrario si ha sui livelli di crossover che risultano leggermente aumentati.

Le membrane composte da barriera di palladio sono state realizzate con due differenti tecniche di deposizione: Pulsed Laser Deposition (PLD) e Magnetron Sputtering (MS) con l'obiettivo di ridurre il crossover. Dai test condotti è emerso che:

- la DMFC composta da una barriera PLD è risultata quella con le migliori caratteristiche in termini di riduzione del crossover, compattezza ed efficienza pari al 25% per la corrente nominale. Essa ha mostrato prestazioni migliori per le basse densità di corrente rispetto alla cella di riferimento, raggiungendo valori di crossover comparabili con quelli del Nafion® 115. Tuttavia ad alte densità di corrente l'effetto resistivo dovuto alla barriera ha portato ad un calo delle prestazioni più marcato;
- le barriere MS hanno mostrato un'elevata fragilità e porosità al metanolo introducendo solamente un effetto peggiorativo della resistenza, mentre i livelli di crossover sono rimasti all'incirca quelli della cella di riferimento;
- la saturazione dell'aria al catodo ha contribuito ad un netto miglioramento delle prestazioni per le DMFC con barriera in particolare per quella con PLD;

- le membrane dotate di barriera sia MS che PLD hanno mostrato una bassa permeabilità ai gas durante i test di permeazione idrogeno in OCV;
- l'idrogeno durante il funzionamento in regime galvanico non ha incontrato particolari difficoltà durante l'attraversamento della barriera di palladio poiché la pendenza delle curve di polarizzazione in idrogeno/azoto è variata di poco;
- la barriera da 100 nm PLD è stata sottoposta a 100 ore di funzionamento alla corrente nominale di 0.25 A/cm<sup>2</sup> senza subire la formazione di cricche e dunque un aumento del crossover di metanolo come mostrato dai SEM.
- l'analisi *ex situ* ha evidenziato la diversa cristallizzazione dei film realizzati con le due diverse tecniche di deposizione, fornendo una possibile spiegazione dell'avvenuta frattura della barriera MS.

Le prospettive future si concentreranno sull'ottimizzazione dello spessore di barriera in modo da garantire il miglior compromesso tra crossover e resistenza protonica. La fabbricazione tramite PLD si è dimostrata la più affidabile e consolidata, dunque sarà la tecnica di riferimento per i lavori successivi. Ulteriori ottimizzazioni verranno indirizzate a realizzare una cella che si avvicina alle caratteristiche di conducibilità protonica comparabili con il Nafion® XL, garantendo la massima capacità di bloccaggio del crossover possibile.

# Appendice

## A1 Componenti dell'impianto e strumenti di misura

Questo paragrafo ha lo scopo di descrivere in maniera dettagliata le specifiche tecniche e le funzioni dei vari componenti che costituiscono l'impianto sperimentale utilizzato in configurazione *overall* e anodica.

### Potenziostato/Galvanostato Metrohm AUTOLAB PGSTAT30

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

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

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

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

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

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

### **Frequency response analyzer (FRA)**

Range di frequenze: 10  $\mu$ Hz - 1 MHz  
Incertezza frequenza:  $\pm 0.003\%$

### **Pompa peristaltica**

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

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

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

### **Pompa Stazione**

Modello: Watson - Marlow 323S  
Massima velocità: 400 rpm  
Incertezza: 0.5% sulla misura  
Modello testina: Watson - Marlow 304MC  
Massima velocità testina: 110 rpm  
Intervallo di portate: 0.05 ÷ 43 g/min

### **Flussimetri**

I flussimetri sono installati con lo scopo di poter controllare e misurare le portate di reagenti gassosi in alimentazione agli impianti. Essi agiscono tramite l'attuazione di una valvola presente al proprio interno, in modo da permettere il passaggio di una portata pari al valore imposto desiderato. Per mezzo dell'interfaccia di controllo, a mezzo software è possibile imporre la percentuale di portata che si vuole far fluire rispetto al fondo scala dello strumento. In questo lavoro di tesi si sono impiegati due flussimetri per l'aria, uno per l'alimentazione al catodo, l'altro per la diluizione dell'anidride carbonica in uscita dal catodo in modo da poter misurare la  $CO_2$  senza superare il fondo scala del sensore  $CO_2$ .

### **Flussimetri aria/azoto**

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

### **Flussimetro idrogeno**

Modello:	Brooks 5850s
Intervallo portate:	0 ÷ 300 Nml/min
Incertezza:	0.2% F.S. - 0.7% sulla lettura
Fluido di lavoro:	Idrogeno
Tensione di alimentazione:	15 ÷ 28 V DC
Tensione di output:	0 ÷ 5 V DC

### **Carico elettronico/Alimentatore**

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

Modello:	CHROMA 63600-80-60
----------	--------------------

Modalità:	Lettura tensione
Range di impiego:	0 ÷ 10 V (Lowscale)
Risoluzione:	0.001 V
Incertezza sulla lettura:	± 0.5% ± 0.0005 V

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

Modalità:	Lettura potenza
Risoluzione:	1 W
Incertezza sulla lettura:	± 0.50%

In configurazione anodica, invece, si è impiegato alternativamente o il sopracitato AUTOLAB oppure un alimentatore per imporre alla cella un il valore di corrente desiderato e leggere ai capi dei morsetti una tensione in risposta alla sollecitazione. Tale strumento è stato anche utilizzato durante la procedura di condizionamento della cella e in *hydrogen pumping* per i test sul PBI.

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

Modalità: Lettura tensione

Range di impiego: 0 ÷ 80 V

Incertezza sulla lettura: 0.05% + 0.05% F.S.

Modalità: Lettura corrente

Range di impiego: 0 ÷ 60 V

Incertezza sulla lettura: 0.1% + 0.1% F.S.

### Milliohmmetro

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

Modello: Tsuruga 3566

Incertezza: 1 mΩ·cm<sup>2</sup>

### Trasduttore di pressione

La stazione presenta un trasduttore di pressione in uscita del lato catodico che rileva la pressione assoluta del flusso d'aria.

Modello: GE Druck PMP 4070

Fondoscala: 3 bar

Tensione di alimentazione: 9 ÷ 32 V DC

Tensione di output: 0 ÷ 5 V DC

Non linearità e isteresi: ± 0.004% F.S.

### Termocoppie

La stazione impiega tre termocoppie per monitorare le temperature dei componenti. Una è posizionata nelle piastre per avere un riscontro sulla temperatura effettiva della cella, mentre la seconda è alloggiata nel condensatore.

Modello:	Tipo K
Materiali:	Chromel, Alumel
Limiti di temperatura:	-270 ÷ 1370 °C
Intervallo di taratura:	40 ÷ 90 °C
Incertezza di lettura:	0.2 °

### **Controllori di temperatura**

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

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

Modello:	ASCON LineaM3 Serie δ2
Tensione di alimentazione:	220 V AC
Input:	Termocoppia di tipo K
Output:	Potenza elettrica
Regolatore:	<i>PID</i>
Risoluzione:	1 °F
Modello relè:	Carlo Gavazzi RS1A23D40
Intervallo di tensioni:	230 V - 3/32 V
Incertezza di lettura	0.6 %

### **Sensore di umidità**

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

Misuratore:	Vaisala HMT333
-------------	----------------

---

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

### **Sensore di biossido di carbonio**

E' in grado di misurare la concentrazione di biossido di carbonio all'uscita del lato catodico.

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

Modello:	Vaisala GMT221 con sonda GMP221
Fondoscala:	0 ÷ 30000 ppm
Incertezza della sonda:	± 1.5% sul range, ± 2% sulla lettura
Incertezza del rilevatore:	± 1.5% sul range, ± 2% sulla lettura

### **Saturatore**

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

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

### **Tubi e collegamenti**

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

### **Gas cromatografo (GC)**

Questo strumento è in grado di analizzare la composizione di un flusso di gas attraverso l'adsorbimento dello stesso sulle colonne impaccate presenti nel GC.

Modello:	<i>SRA Instruments MicroGC R-3000</i>
Tensione di alimentazione:	220V
Comunicazione seriale:	RS232
Numero di colonne:	3, (2 Molsieve, 1plot U)
Carrier gas:	N <sub>2</sub> , He, He
Pressione di ingresso carrier gas:	5.6 bar
Input fitting:	1/16 pollice Swagelok®
Pressione di input:	0 ÷ 30 psi
Carrier gas input fitting:	1/8 pollice Swagelok®
Filtro:	particelle esterne fino a 10 micron
Software:	<i>Soprane 3.3.3</i>

### **A2 Metodi di deposizione: PLD e Magnetron Sputtering**

La PLD (Pulsed Laser Deposition) è una tecnica di deposizione di film di nanoparticelle metalliche su un substrato. Il processo, rappresentato nella figura A.1, consiste nell'utilizzo di un laser a impulsi brevi (ns) con il quale è possibile eccitare la superficie di un bersaglio o *target* e depositarlo su un opportuno substrato posto di fronte.

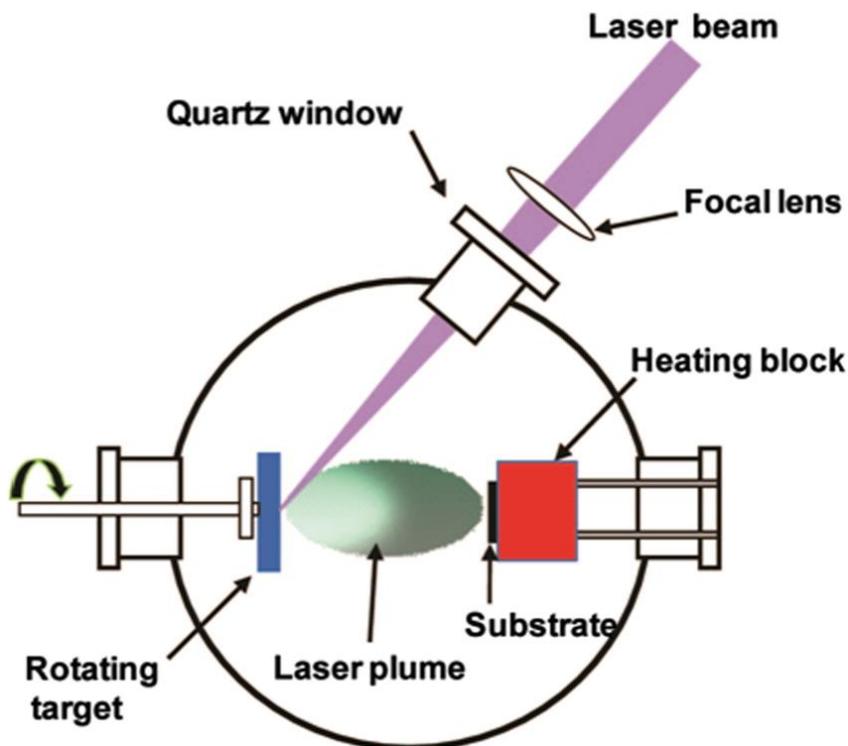


Figura A.1 PLD (Fonte: Journal of Photonics for Energy)

L'incidenza del laser sul target causa una rapida vaporizzazione dello strato superficiale e l'emissione di una densa nuvola di particelle quali ioni, elettroni e piccoli cluster che formano una particolare nuvola densa di particelle detta *piuma di plasma*. Tale processo avviene sotto alti gradi di vuoto (vuoto spinto) in modo da garantire l'assenza di ossigeno che reagirebbe con i vapori. Prima dell'accensione del laser la camera di deposizione viene riempita da un gas quale argon o elio ad una determinata pressione dell'ordine dei Pascal, che ha il compito di rallentare la *piuma di plasma* e variare o alterare la traiettoria delle particelle di metallo sublimato. Inoltre il supporto del target può essere rotante così da garantire un consumo uniforme del metallo e allo stesso modo il substrato è movimentato così da mitigare o rimuovere la disomogeneità laterale nel profilo dei film depositati. Il laser invece è tipicamente al fluoro ed è posizionato in modo da colpire il bersaglio a 45°.

Lo *sputtering*, invece, è anch'essa una tecnica adatta alla realizzazione di film metallici. Come per la PLD il meccanismo di deposizione prevede l'ablazione della superficie di un *target* del materiale da depositare. L'ablazione avviene per mezzo degli atomi del *gas di background* (in questo caso argon) opportunamente

ionizzati mediante onde elettromagnetiche; a causa di ciò gli atomi del *target* vengono “scalzati” dalla superficie verso il substrato posto di fronte al *target* (figura A.2). Il meccanismo del processo è detto "*collision cascade*", una cascata successiva di atomi causata dalla collisione di un fascio di particelle dotate di grande energia. Affinché gli atomi del *target* vengano distaccati dalla superficie è necessario un elevato contenuto di energia proveniente dagli atomi di argon (>20 keV) in modo da vincere le energie di legame.

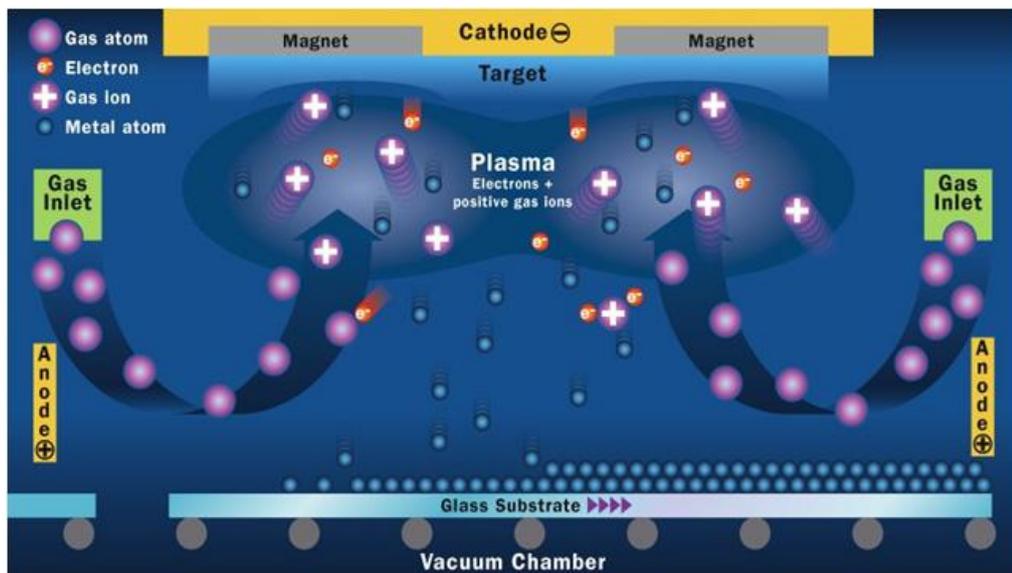


Figura A.2 Magnetron Sputtering (Fonte: [www.eu.en.sunguardglass](http://www.eu.en.sunguardglass))

La variante di *Sputtering* utilizzata per questo lavoro è denominata DC *Magnetron Sputtering* ed è situata presso i laboratori di IIT.

La macchina è dotata di un sistema a vuoto grazie all'utilizzo di due pompe: una pompa *scroll* in grado di raggiungere un grado di vuoto dell'ordine di  $10^{-2}$  Pa e una pompa turbomolecolare che viene attivata conseguentemente alla prima in grado di raggiungere gradi di vuoto dell'ordine di  $10^{-4}$  Pa. Una volta raggiunte queste condizioni la camera viene riempita da gas argon fino alla pressione desiderata per le deposizioni, tipicamente tra 1 e 10 Pa.

I magneti sono posti sia dalla parte del catodo, ovvero dove è presente il target, sia dalla parte dell'anodo, ovvero dove è presente il substrato. In questa configurazione, una volta impostata la potenza della macchina, gli elettroni emessi dal catodo per bombardamento ionico sono accelerati da un campo magnetico ed entrano nella zona del plasma (come elettroni primari) dove collidono con le molecole del gas producendo gli ioni positivi necessari per sostenere la scarica e per ottenere l'erosione del bersaglio.

### **Posizionamento e fissaggio al portacampioni**

Prima della deposizione vera e propria, la membrana elettrolitica è stata trattata come descritto nel paragrafo 2.1.1 riguardante il trattamento del Nafion®. Successivamente si procede al fissaggio della membrana elettrolitica al portacampione facendo particolare attenzione a non lasciare grinze o pieghe e garantendo una buona stabilità in modo da avere una deposizione il più uniforme possibile.

### **A3 Diffrazione a raggi X o XRD**

La diffrazione a raggi X (XRD), è una tecnica analitica versatile e non distruttiva usata per l'identificazione e la determinazione qualitativa e quantitativa delle fasi cristalline presenti nelle polveri e nei campioni solidi. La tecnica consente inoltre, mediante software di calcolo più o meno complessi, lo studio strutturale-cristallografico (forma, dimensioni e caratteristiche della cella elementare), nonché l'analisi microstrutturale delle fasi cristalline presenti nel materiale in esame. L'analisi di uno spettro di diffrazione a raggi X pur non fornendo informazioni dirette sulla composizione chimica di un campione, permette di definire e quantificare le fasi cristalline presenti in un qualsiasi materiale nei primi 20 micron di superficie.

Il principio di funzionamento su cui si basa è lo scattering elastico coerente, ovvero dalla somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano lungo una stessa famiglia di piani reticolari. I raggi X impiegati, infatti, sono radiazioni elettromagnetiche caratterizzate da una lunghezza d'onda confrontabile con la distanza interatomica, e, penetrando in profondità nella materia per effetto del loro basso coefficiente di assorbimento, generano fenomeni di diffrazione che consentono di ottenere informazioni sulle posizioni atomiche e sulla loro natura. Quando una radiazione X colpisce un atomo, infatti, gli elettroni più interni entrano in oscillazione: ogni atomo si può considerare una sorgente di un'onda sferica con intensità proporzionale al numero dei suoi elettroni. Le onde diffuse danno interferenze costruttive o distruttive nello spazio e sono all'origine del fenomeno della diffrazione. Pertanto un fascio collimato di raggi X monocromatici è riflesso dai piani cristallini adiacenti ed equivalenti fra loro, generando una struttura interferenziale di picchi di intensità, chiamato *pattern di diffrazione*, nello spazio circostante. Ogni fase cristallina è associata ad una determinata serie di picchi di diffrazione (picchi di Bragg), che ne permette il riconoscimento mediante il confronto con schede di riferimento standard. Ogni piano di atomi riflette solo una piccola parte della radiazione incidente e picchi di diffrazione vengono osservati quando i raggi provenienti da

piani adiacenti si sommano costruttivamente. Nell'ipotesi che i piani reticolari siano parzialmente riflettenti e se si considerano due piani reticolari adiacenti e equivalenti separati da una distanza  $d$ , due raggi X monocromatici con lunghezza d'onda  $\lambda$ , incidenti sotto un angolo  $\theta$  rispetto a tali piani, interferiscono in modo costruttivo se la differenza di cammino tra raggi riflessi dai due piani (pari a  $2d\sin\theta$ ) è uguale ad un numero intero di lunghezza d'onda (legge di Bragg, eq. A.1).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (A.1)$$

dove:

- $d_{hkl}$  = distanza interplanare della famiglia di piani reticolari definiti dagli indici di Miller (h,k,l)
- $\lambda$  = lunghezza d'onda radiazione incidente
- $\theta$  = angolo di riflessione (che è uguale all'angolo di incidenza)
- $n$  = numero intero positivo

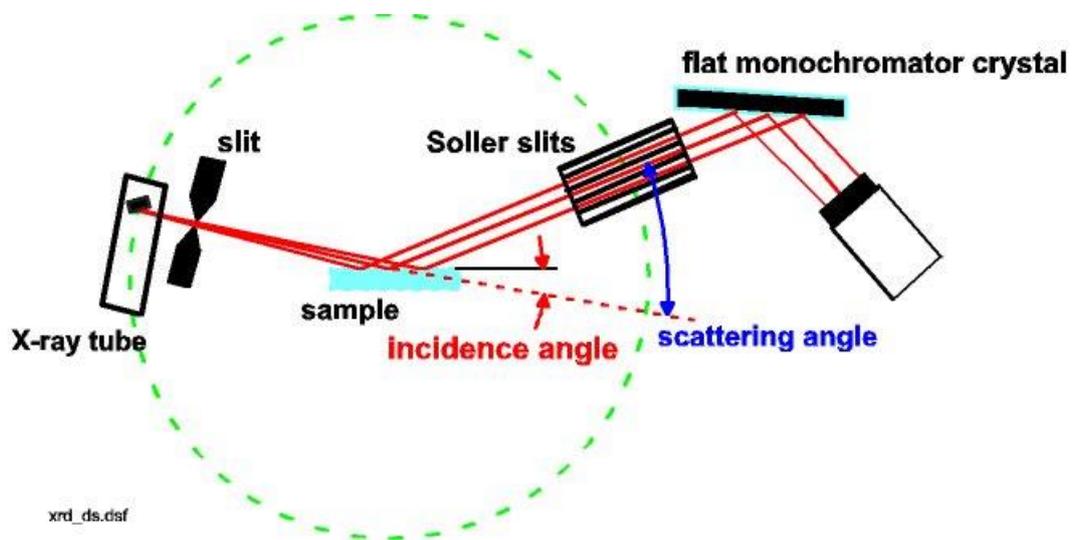


Figura A.3 Diffrazione a raggi X (Fonte: [www.hzdr.de](http://www.hzdr.de))

Il risultato finale di un'analisi XRD, quindi, è costituito da uno spettro di diffrazione o diffrattogramma, costituito da una serie di picchi o riflessi aventi diverse intensità e posizioni angolari relative alle varie fasi presenti nel campione indagato. In una miscela in cui sono presenti diverse fasi, infatti, il

diffattogramma risulta formato dall'insieme dei singoli *patterns* associati ad ogni fase cristallina.

## **Lista degli acronimi**

Si elencano di seguito gli acronimi impiegati nel presente lavoro:

**IIT** – *Istituto Italiano di Tecnologia*  
**DMFC** – *Direct methanol fuel cell*  
**GDL** – *Gas Diffusion Layer*  
**MPL** – *Micro Porous Layer*  
**PEM** – *Proton exchange membrane*  
**PTFE** – *Politetrafluoroetilene*  
**MEA** – *Membrane Electrode Assembly*  
**EIS** – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*  
**LSV** – *Linear Sweep Voltammetry*  
**CV** – *Cyclic Voltammetry*  
**OCV** – *Open Circuit Voltage*  
**ECSA** – *Electrochemical Surface Area*  
**GC** – *Gas Cromatografo*  
**XRD** – *Diffrazione a raggi X*  
**PLD** – *Pulsed Laser Deposition*  
**MS** – *Magnetron Sputtering*



## Bibliografia

- [1] Hoogers, **Fuel Cell Technology Handbook**, CRC Press, (2003)
- [2] M. Zago, A. Casalegno, F. Bresciani, R. Marchesi. **Effect of anode MPL on water and methanol transport in DMFC: Experimental and modeling analyses**. International Journal of Hydrogen Energy, (2014).
- [3] Nyugen et al., **Multifunctional composite membrane for proton exchange membrane fuel cells**. Journal of power sources, (2010).
- [4] Hwang M., Ha H-Y, Kim. **Zirconium meta-sulfonphenyl phosphonic acid-incorporated Nafion membranes for reduction of methanol permeability**. Journal of membrane science, (2008).
- [5] A. Casalegno, F. Bresciani, V. Di Noto, C.S. Casari, A. Li Bassi, E. Negro, R. Marchesi, F. Di Fonzo. **Nanostructured Pd barrier for low methanol crossover DMFC**. International Journal of Hydrogen Energy, (2013).
- [6] Youngtai Woo, Se Young Oh, Yong Soo Kang, Bumsuk Jung. **Synthesis and characterization of sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell**. Journal of Membrane Science, (2003).
- [7] Zhongqing Jiang, Zhong-jie Jiang, Xingyao Yu and Yuedong Meng. **Preparation of Proton Exchange Membranes by a Plasma Polymerization Method and Application in Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs)**. Plasma Processes and Polymers, (2010).
- [8] Munakata H, Yamamoto D, Kanamura K. **Three – dimensionally ordered macroporous polyimide composite membrane with controlled pore size for direct methanol fuel cells**. Journal of Power sources, (2008).
- [9] Bryan S. Pivovar, Yuxin Wang, E.L. Cussler. **Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells**. Journal of membrane science, (1999).

- [10] Emanuele Serra, **Hydrogen and Tritium Kinetics in Fusion Reactor Materials**. Joint Research Centre, (1996).
- [11] Wieslaw P., Jakubik, **Investigation on the metal free phthalocyanine and palladium bilayer sensor structure influenced by hydrogen**. Sensors and Actuators B 105 (2005) 340–345, (2015).
- [12] William M. Mueller, James P. Blackledge, George G. Libowitz, **Metal hydrides**, Academic Press New York and London, (1968).
- [13] Gerhard L. Holleck. **Effects of the electronic band shape of palladium metal on the proton model for hydrogen absorption. Diffusion and Solubility of Hydrogen in Palladium and Silver-Palladium Alloys in Hydrogen in Metals II**, (1978).
- [14] D.G. Westlake. **Stechiometries and interstitial site occupation in the hydrides of zrni and other isostructural intermetallic compounds**. Journal of the Less Common Metals, 75:177–185, (1980).
- [15] T. Genjiro, **Rate of permeation and diffusion coefficient**, (1958).
- [16] Timothy L. Ward, Tien Dao, **Model of Hydrogen Permeation Behavior in Palladium Membrane**, Journal of Membrane Science, (1999).
- [17] V. Geper, M. Kilgus, T. Schiestel, H. Brunner, G. Eigenberger, M. Merten, C.X. Zhang, Z.S. Yuan, N. Liu, S. Wang, S.D. Wang, **Ceramics supported capillary Pd membranes for hydrogen separation: potentials and present limitations**, Fuel Cells, (2006). 6(6): p. 472-481.
- [18] Jae-Yun Han, Chang-Hyun Kim, Sang-Ho Kim, and Dong-Won Kim **Development of Pd Alloy Hydrogen Separation Membranes with Dense/Porous Hybrid Structure for High Hydrogen Perm-Selectivity**, Advances in Materials Science and Engineering (2014).

- [19] M. Zago, **DMFC modeling: mass transport phenomena and electrochemical impedance spectroscopy**, tesi di dottorato A.A, (2013)
- [20] M. Orazem, B. Tribollet, **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, John Wiley & Sons, (2008).
- [21] C. Lai, J. Lin et al., **On the electrochemical impedance spectroscopy of direct methanol fuel cell**, International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007), 4381-4388.
- [22] S.H. Yang, C.Y. Chen, W.J. Wang, **An impedance study for the anode micro-porous layer in an operating direct methanol fuel cell**, Journal of Power Sources (2010), 195, 3536.
- [23] Guo, Leu, **Effect of different graphite materials on the electrical conductivity and flexural strength of bipolar plates fabricated using selective laser sintering**, (2011).
- [24] Hai Sun, Gongquan Sun, Suli Wang, Jianguo Liu, Xincheng Zhao, Guoxiong Wang, Hengyong Xu, Shoufu Hou, Qin Xin, **Pd electroless plated Nafion®membrane for high concentration DMFCs**, Journal of Membrane Science, (2005).
- [25] P.J. Kelly, R.D. Arnell, **Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications**, Vacuum, (1999).
- [26] Ulrich Krebs, Martin Weisheit, Jörg Faupel, Erik Susk, Thorsten Scharf, Christian Fuhse, Michael Störmer, Kai Sturm, Michael Seibt, Harald Kijewski, Dorit Nelke, Elena Panchenko, and Michael Buback, **Pulsed Laser Deposition (PLD) - a Versatile Thin Film Technique**, (2002).
- [27] Vania Cocca, **Studio sperimentale della degradazione nelle DMFC attraverso l'applicazione di un innovativo sistema di elettrodi di riferimento**, Tesi di Laurea, (2014 – 2015).
- [28] Fausto Bresciani, **Experimental investigation on DMFC degradation**, Tesi di dottorato, (AA 2013-2014)