

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Modellazione numerica di una cella a combustibile a metanolo diretto**



### **Relatori**

Prof.essa Stefania Specchia

Prof. Alessandro Hugo Monteverde Videla

### **Candidato**

Sebastiano Mancarella

Dicembre 2017



## **Ringraziamenti**

Chiunque affronti una nuova esperienza ha dietro di sé qualcuno che gli dà sostegno. Ho affrontato un percorso di studi sicuramente non semplice da molti punti di vista e sono arrivato fin qui grazie a tutte le persone che hanno creduto in me. Il sostegno morale ed economico sono dei fattori che di certo non possono essere dati per scontato. Desidero ringraziare innanzitutto i miei genitori, che non solo mi hanno assistito economicamente, ma hanno anche avuto sempre fiducia in me. Sono arrivato fin qui grazie ai loro insegnamenti: mi hanno trasmesso enorme fiducia in me stesso, tenacia e passione per ciò in cui ho sempre creduto. Desidero ringraziare Danilo per aver condiviso con me questo arduo ma gratificante percorso formativo. Quando si è studenti fuori sede, i coinquilini diventano la propria famiglia. Danilo e Marco lo sono stati per molti anni e li ringrazio per tutte le esperienze ed emozioni che mi hanno regalato. Desidero ringraziare tutti gli amici che hanno sempre creduto in me e che in qualche modo considero parte integrante degli obiettivi raggiunti in questi anni. Infine desidero ringraziare la mia ragazza, Stella, che negli ultimi mesi mi ha regalato tanta felicità e ciò mi ha dato la forza di concludere il percorso iniziato anni prima. Una ragazza, con un cuore e una bontà d'animo enormi, che ritengo essere una parte estremamente importante della conclusione del percorso di studi affrontato.



## Indice

Indice delle figure.....	6
Simbologia.....	9
Introduzione.....	12
1. Celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC).....	13
1.1. Principi di funzionamento di una DMFC.....	13
1.2. Perdite di polarizzazione.....	14
1.2.1. Perdite di attivazione.....	15
1.2.2. Perdite di ohmiche.....	15
1.2.3. Perdite di concentrazione.....	15
1.3. Crossover.....	16
1.4. Caratteristiche costruttive di una DMFC.....	17
1.4.1. Gas Diffusion Layers (GDL) .....	18
1.4.2. Gli strati catalitici (Catalyst Layers) .....	18
1.4.3. L'elettrolita.....	18
2. Modello di Kulikovsky.....	20
2.1. Generalità.....	20
2.2. Ipotesi semplificative.....	20
2.3. Le equazioni del modello.....	21
2.3.1. Concentrazione di metanolo nell'anodo.....	22
2.3.2. Concentrazione di ossigeno nel catodo.....	23
2.4. Risoluzione analitica del modello.....	24
2.4.1. Calcolo della sovratensione anodica.....	24
2.4.2. Calcolo della sovratensione catodica.....	26

3. Definizione dei parametri.....	29
3.1. Coefficiente di diffusione – Anodo.....	29
3.2. Coefficiente di diffusione – Catodo.....	30
3.3. Coefficiente di trascinamento – Drag coefficient.....	32
4. Effetto dei parametri operativi sulla potenza erogata.....	34
4.1. Temperatura.....	34
4.2. Concentrazione di metanolo.....	36
4.3. Porosità del <i>gas diffusion layer</i> .....	38
5. Confronto dei risultati ottenuti con i dati sperimentali.....	41
5.1. Condizioni operative e caratteristiche di cella.....	41
5.2. Validazione del modello.....	41
Conclusioni.....	46
Bibliografia.....	47

## Indice delle figure

**Figura 1.1.** Schema di una DMFC (Direct Methanol Fuel Cell).

**Figura 1.2.** Curva di polarizzazione di una cella a combustibile

**Figura 1.3.** Andamento della densità di corrente protonica di crossover in funzione della densità di corrente di cella a diverse concentrazioni. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, porosità strati di diffusione 0.6, porosità membrana a scambio protonico 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

**Figura 1.4.** Catena polimerica del Nafion<sup>®</sup>.

**Figura 1.5.** Trasporto di protoni all'interno della membrana polimerica.

**Figura 2.1.** Andamento delle concentrazioni in una DMFC sotto le ipotesi del modello di Kulikovsky.

**Figura 2.2.** Sovrapotenziale anodico vs. densità di corrente.

**Figura 2.3.** Sovrapotenziale catodico vs. densità di corrente.

**Figura 2.4.** Curva tensione-corrente o curva di polarizzazione.

**Figura 2.5.** Potenza erogata per unità di superficie in funzione della densità di corrente.

**Figura 4.1.** Effetto della temperatura sulla potenza erogata in funzione della densità di corrente. Concentrazione di metanolo 1 M, pressione 1 bar, porosità GDL 0.6, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

**Figura 4.2.** Effetto della temperatura sul picco di potenza erogata da una DMFC. Concentrazione di metanolo 1 M, pressione 1 bar, porosità GDL 0.6, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

**Figura 4.3.** Effetto della temperatura sulla curva di polarizzazione in funzione della densità di corrente. Concentrazione di metanolo 1 M, pressione 1 bar, porosità GDL 0.6, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

**Figura 4.4.** Effetto della concentrazione di metanolo sulla potenza erogata in funzione della densità di corrente. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, porosità GDL 0.6, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

**Figura 4.5.** Effetto della concentrazione di metanolo sul picco di potenza erogata da una DMFC. Temperatura 60 °C, pressione 1 bar, porosità GDL 0.6, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

**Figura 4.6.** Effetto della concentrazione di metanolo sulla curva di polarizzazione in funzione della densità di corrente. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, porosità GDL 0.6, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

**Figura 4.7.** Effetto della porosità sulla potenza erogata in funzione della densità di corrente. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 2 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

**Figura 4.8.** Effetto della porosità sul picco di potenza erogata da una DMFC. Temperatura 60 °C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 2 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

**Figura 4.9.** Effetto della porosità sulla curva di polarizzazione in funzione della densità di corrente. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 2 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

**Figura 5.1.** Confronto tra la curva di polarizzazione sperimentale e matematica. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 1 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.

**Figura 5.2.** Confronto tra la curva di potenza sperimentale e matematica. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 1 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.

**Figura 5.3.** Confronto tra la curva di polarizzazione sperimentale e matematica. Temperatura 30°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 1 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.

**Figura 5.4.** Confronto tra la curva di potenza sperimentale e matematica. Temperatura 30°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 1 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.

**Figura 5.5.** Confronto tra la curva di potenza sperimentale e matematica. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione

di metanolo 2 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.

**Figura 5.6.** Confronto tra la curva di polarizzazione sperimentale e matematica. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 2 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.

**Figura 5.7.** Confronto tra la curva di potenza sperimentale e matematica. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 4 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.

**Figura 5.8.** Confronto tra la curva di polarizzazione sperimentale e matematica. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 4 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.

## Simbologia

$V$  tensione di cella, V

$E$  tensione di cella ideale, V

$\eta_0^a$  Sovratensione anodica, V

$\eta_0^c$  Sovratensione catodica, V

$\eta_a$  Sovratensione di attivazione, V

$\eta_r$  Sovratensione ohmica, V

$\eta_c$  Sovratensione di concentrazione, V

$j_0$  Densità di corrente protonica, A/m<sup>2</sup>

$j(x)$  Densità di corrente protonica in funzione di  $x$ , A/m<sup>2</sup>

$Q^c(x)$  Termine di generazione, A/m<sup>3</sup>

$\sigma_t^c$  Conduttività protonica, catodo,  $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

$i_*^c$  Densità di corrente di scambio, A/m<sup>3</sup>

$c_t^c$  Concentrazione di ossigeno nel *catalyst layer*, mol m<sup>-3</sup>

$c_{ref}^c$  Concentrazione di riferimento lato catodo, mol m<sup>-3</sup>

$\gamma^c$  Ordine di reazione lato catodo

$\alpha^c$  Coefficiente di scambio lato catodo

$D_b^a$  Coefficiente di diffusione del metanolo nello strato di diffusione, anodo, m<sup>2</sup>/s

$N_{cross}$  Flusso di metanolo attraverso la membrana (*crossover*), mmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>

$D_m$  Coefficiente di diffusività del metanolo attraverso la membrana, m<sup>2</sup>/s

$c_t^a$  Concentrazione di metanolo nel *catalyst layer*, mol m<sup>-3</sup>

$c_h^a$  Concentrazione di metanolo in alimentazione, mol m<sup>-3</sup>

$w^a$  Concentrazione molare di acqua, mol m<sup>-3</sup>

$n_d$  Drag coefficient

$F$  Costante di Faraday, C mol<sup>-1</sup>

$l_m$  Spessore membrana a scambio protonico, m  
 $l_b^a$  Spessore *back layer*, anodo, m  
 $j_{lim}^a$  Densità di corrente limite, A/m<sup>2</sup>  
 $D_b^c$  Coefficiente di diffusione di ossigeno nello strato di diffusione, catodo, m<sup>2</sup>/s  
 $c_t^c$  Concentrazione di ossigeno nel catalyst layer, mol m<sup>-3</sup>  
 $c_h^c$  Concentrazione di ossigeno in alimentazione, mol m<sup>-3</sup>  
 $c_{ref}^c$  Concentrazione di riferimento, catodo, mol m<sup>-3</sup>  
 $l_b^c$  Spessore *back layer*, catodo, m  
 $r_{cross}$  Consumo di ossigeno a causa del *crossover*  
 $j_{lim}^c$  Densità di corrente limite, catodo, A/m<sup>2</sup>  
 $\sigma_t^a$  Conduttività protonica, anodo,  $\Omega^{-1} m^{-1}$   
 $l_t^c$  Spessore strato catalitico, catodo, m  
 $l_t^a$  Spessore strato catalitico, anodo, m  
 $D_{MW}$  Coefficiente di diffusività del metanolo in soluzione acquosa, m<sup>2</sup>/s  
 $D_{ij}^0$  Coefficiente di diffusione del soluto i in una soluzione a diluizione infinita del solvente j, m<sup>2</sup>/s  
 $x_M$  Frazione molare di metanolo  
 $x_W$  Frazione molare di acqua  
 $\alpha$  Coefficiente di correzione termodinamico  
 $a_M$  Attività del metanolo, mol m<sup>-3</sup>  
 $M_M$  Massa molare del metanolo, g/mol  
 $M_W$  Massa molare dell'acqua, g/mol  
 $v$  Volume molare del solvente alla sua temperatura di ebollizione, m<sup>3</sup>/mol  
 $\mu$  Viscosità dinamica del solvente, cP  
 $T$  Temperatura assoluta, K  
 $\varphi$  Fattore di associazione del solvente  
 $D_{MW}^{eff}$  Coefficiente di diffusività effettivo di metanolo all'interno dello strato di diffusione (GDL), m<sup>2</sup>/s

$\theta_a$  Porosità dello strato di diffusione, anodo  
 $D_{OA}$  Coefficiente di diffusione di ossigeno in aria,  $m^2/s$   
 $p$  Pressione, bar  
 $M_{OA}$  Massa molare equivalente, g/mol  
 $\Omega_D$  Integrale collisionale  
 $\sigma_{OA}$  Lunghezza caratteristiche di Lennard-Jones (O<sub>2</sub>-Aria), m  
 $\sigma_O$  Lunghezza caratteristica di Lennard-Jones per l'ossigeno, m  
 $\sigma_A$  Lunghezza caratteristica di Lennard-Jones per l'aria, m  
 $T^*$  Temperatura ridotta  
 $k$  Costante di Boltzmann, J/K  
 $\varepsilon_{OA}$  Energia caratteristica di Lennard-Jones, (O<sub>2</sub>-Aria), J  
 $\varepsilon_O$  Energia caratteristica di Lennard-Jones per l'ossigeno, J  
 $\varepsilon_A$  Energia caratteristica di Lennard-Jones per l'aria, J  
 $D_{OA}^{eff}$  Coefficiente di diffusione effettivo nello strato di diffusione (GDL), catodo,  $m^2/s$   
 $\theta_c$  Porosità dello strato di diffusione, catodo  
 $n_{a,w}$  Drag coefficient, acqua  
 $C_{MeOH}$  Concentrazione di metanolo,  $mol\ m^{-3}$   
 $C_w$  Concentrazione di acqua,  $mol\ m^{-3}$   
 $\lambda$  Idratazione della membrana a scambio protonico  
 $s$  Coefficiente di saturazione  
 $J(s)$  Funzione di Levrette  
 $n_{a,w,ref}$  Drag coefficient di riferimento, acqua

## Abstract

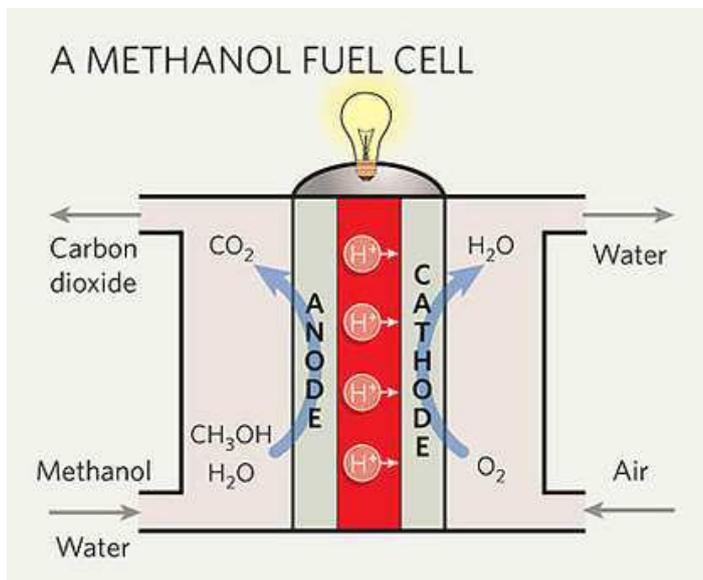
Le celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC: *direct methanol fuel cell*) rappresentano una delle numerose tecnologie di produzione di energia elettrica alternative alla ormai consolidata combustione. A differenza di quest'ultima, la tecnologia che sta alla base di una *fuel cell* permette di ottenere i rendimenti elevati tipici di una conversione elettrochimica. Nonostante le basi di tali dispositivi siano promettenti, la comunità scientifica ha cominciato a muovere i primi passi verso questa tecnologia solo negli ultimi decenni. In un contesto globale di riduzione dei consumi, incremento dell'efficienza energetica e indipendenza da fonti fossili, ecco che le celle a combustibile appaiono essere promettenti e tali da giustificare gli sforzi, sempre più numerosi, nel loro sviluppo e impiego su larga scala. Lo studio dei fenomeni che stanno alla base di una DMFC è in genere basato su prove sperimentali e sviluppo di modelli empirici o semi-empirici. Quest'ultimi in particolare sono stati oggetto di studio e ne sono stati sviluppati diversi: Matar [22], Kulikovsky [18], Wang [10]. Ognuno di essi si basa su determinate ipotesi semplificative e molti dei parametri impiegati sono stati ricavati sperimentalmente. Il modello di Wang è il più semplice: consiste in un sistema 1D isoterma in cui non si considerano le porosità né l'effetto del crossover [10]. Il modello di Matar introduce il carico di catalizzatore sugli strati catalitici in termini di  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , tuttavia non permette lo studio dei fenomeni di crossover e dei fenomeni diffusivi [22]. Infine, il modello di Kulikovsky considera gli effetti dissipativi del crossover. Il lavoro di tesi presentato si basa principalmente sullo sviluppo e sulla validazione di un modello matematico 1D basato sulla risoluzione analitica delle equazioni che governano i fenomeni riguardanti una DMFC e sulla determinazione dei parametri che caratterizzano il sistema. È stato svolto dapprima uno studio riguardo lo stato dell'arte e un confronto tra i vari modelli. In seguito, si è scelto un modello semi-empirico di riferimento con lo scopo di definire analiticamente i parametri empirici. Infine, il modello ottenuto è stato validato tramite prove sperimentali a diverse condizioni operative.

## 1. Celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC)

### 1.1. Principi di funzionamento di una DMFC

Con l'acronimo DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) si intende definire un dispositivo atto a realizzare la conversione elettrochimica diretta di metanolo in energia elettrica.

Viene riportato in fig. 1.1 un generico schema di una cella a combustibile a metanolo diretto.



**Figura 1.1.** Schema di una DMFC (Direct Methanol Fuel Cell).

L'alimentazione, costituita da una soluzione diluita di metanolo, viene introdotta all'anodo in cui acqua e metanolo reagiscono elettrochimicamente fornendo anidride carbonica, protoni ed elettroni, secondo la reazione (1.1).



Il potenziale termodinamico della reazione (1.1) è pari a 0.03 V. Gli elettroni prodotti forniscono il lavoro utile della cella a combustibile e attraversano dunque il circuito esterno. I protoni, come è evidente dalla fig. 1.1, attraversano l'elettrolita polimerico per dare luogo alla semi-reazione catodica (1.2).

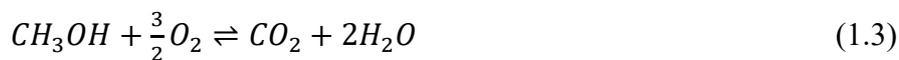


L'alimentazione catodica è costituita generalmente da aria con lo scopo di fornire ossigeno il quale, tramite l'eq. (1.2) si converte in acqua. La

reazione sopra descritta presenta un valore di potenziale termodinamico pari a 1.24 V.

Sia nel reparto anodico che in quello catodico sono presenti prodotti non reagiti. Nel reparto anodico si opera con eccesso di acqua allo scopo di mantenere un buon livello di idratazione dell'elettrolita protonico; ciò garantisce una buona conduzione protonica della membrana. Si ha inoltre produzione di CO<sub>2</sub>. Nel reparto catodico si ha invece produzione di acqua, anch'essa utile per l'idratazione dell'elettrolita protonico, e azoto (nel caso si utilizzi aria come alimentazione al catodo).

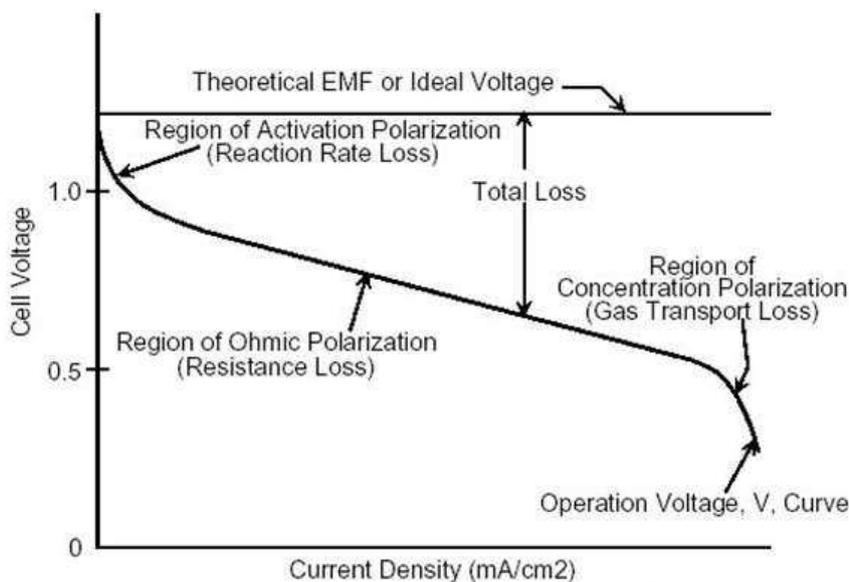
Sommando le due reazioni elettrochimiche descritte dalle eq. (1.1) e (1.2) si ottiene la reazione complessiva di una cella a combustibile a metanolo diretto (DMFC), espressa dall'eq. (1.3).



Il potenziale reversibile della reazione (1.3) si ottiene dalla differenza tra i potenziali reversibili di catodo e anodo ed è pari a 1.21 V [1]. Tale valore ideale risente tuttavia di diversi fenomeni che si manifestano all'aumentare della corrente erogata. Il potenziale effettivo risentirà dunque di questi effetti denominati perdite di polarizzazione o sovratensioni e il suo valore diminuirà all'aumentare della corrente erogata.

## 1.2. Perdite di polarizzazione

L'andamento della tensione in funzione della corrente è riportato in fig. 1.2.



**Figura 1.2.** Curva di polarizzazione di una cella a combustibile.

Possiamo distinguere tre regioni differenti, ognuna delle quali rappresenta le perdite di polarizzazione (o sovratensioni) dovute a fenomeni diversi. La prima sezione a bassa densità di corrente caratterizzata da perdite dovute a fattori cinetici, la parte centrale in cui si hanno perdite ohmiche e la terza parte, ad alta densità di corrente, in cui si hanno perdite di concentrazione. L'eq. (1.4) mette in evidenza i diversi termini di sovratensione che si sottraggono alla tensione ideale reversibile  $E$ .

$$V = E - \eta_a - \eta_r - \eta_c \quad (1.4)$$

### 1.2.1. Perdite di attivazione

Le reazioni elettrochimiche, come quelle chimiche, richiedono un determinato livello energetico per poter avere luogo. Le perdite di attivazione sono legate dunque alla barriera energetica che deve essere superata affinché la reazione avvenga. I fattori che influenzano le perdite di attivazione sono molteplici: la tipologia di reazione, le caratteristiche chimiche del catalizzatore utilizzato, l'attività dei reagenti e la struttura degli elettrodi. L'utilizzo di catalizzatori è giustificato dal fatto che le reazioni in gioco, pur essendo termodinamicamente favorite, presentano cinetiche lente e meccanismi complessi.

Notiamo inoltre come le perdite di attivazione sono maggiori rispetto ad una classica PEMFC poiché in una DMFC si utilizza metanolo come combustibile il quale presenta una difficoltà maggiore ad essere ossidato. In generale, le perdite di attivazione hanno un peso crescente a basse densità di corrente e tende poi ad essere costante con l'aumentare di quest'ultima.

### 1.2.2. Perdite ohmiche

Il secondo termine di sovratensione che influisce sul potenziale complessivo misurato ai capi degli elettrodi è quello relativo alle resistenze interne al circuito elettrico. Tali perdite determinano una dissipazione di lavoro utile che viene convertito in energia termica per effetto Joule. I fattori che influenzano le perdite ohmiche sono: la resistenza dell'elettrolita e degli elettrodi al flusso di ioni, la resistenza degli elettrodi e dei collettori di carica al passaggio di elettroni. Il sovrapotenziale ohmico è dunque proporzionale alla densità di corrente secondo la legge di Ohm ed è il responsabile del tratto lineare centrale della curva di polarizzazione (figura 1.2).

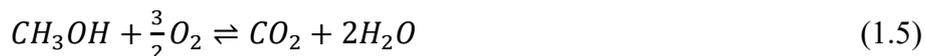
### 1.2.3. Perdite di concentrazione

Ad alti valori di densità di corrente, il fenomeno controllante diventa la diffusione di reagenti dal bulk agli elettrodi. Il potenziale misurato

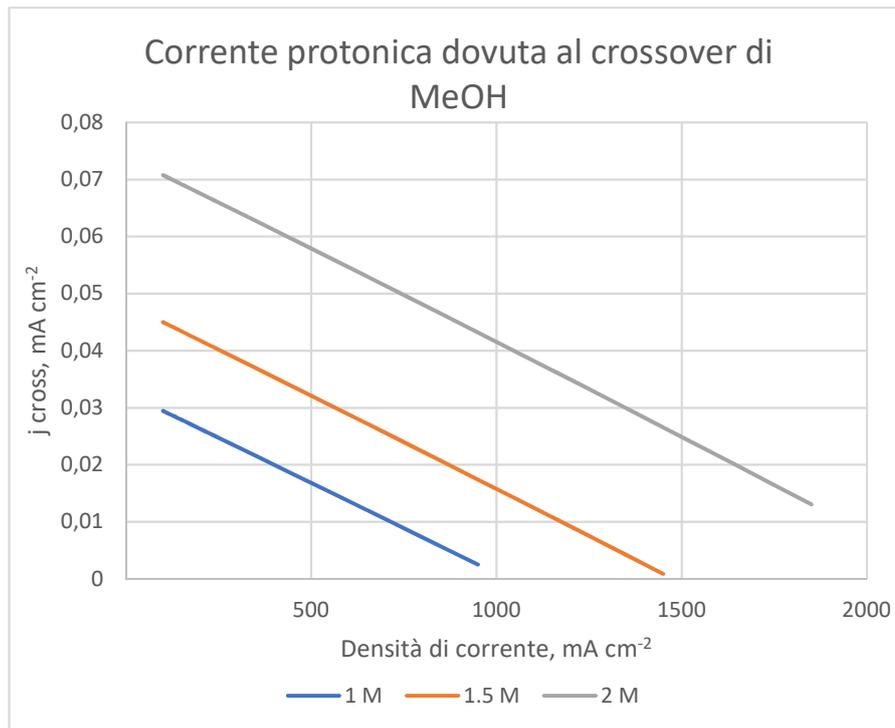
subisce dunque un'ulteriore abbassamento come mostrato in fig. 1.2. Favorire la diffusione dei reagenti verso gli elettrodi diventa dunque fondamentale al fine di evitare notevoli perdite per diffusione. Rispetto alle classiche PEMFC, le DMFC presentano un'ulteriore limitazione dovuta alla formazione di CO<sub>2</sub>: questa causa la formazione di un flusso bifasico che ostacola la diffusione di metanolo verso l'anodo [2]. Notiamo comunque che le perdite di concentrazione hanno un peso significativo unicamente ad alte densità di corrente.

### 1.3. Crossover

L'alimentazione all'anodo è costituita in parte da acqua, la quale è di fondamentale importanza per il trasporto di protoni dall'anodo al catodo. Poiché il metanolo risulta essere ben miscelato con l'acqua, durante il passaggio da anodo a catodo si ha un certo trasporto di molecole di metanolo attraverso l'elettrolita. Ciò determina il cosiddetto *crossover* di metanolo, dovuto alla non completa conversione del metanolo all'anodo. Tale fenomeno è governato principalmente dal gradiente di concentrazione, dal gradiente di pressione e dall'elettro-osmosi che causa un flusso di tipo elettrico. Il risultato di ciò è un'ulteriore abbassamento del valore di potenziale misurato ai capi degli elettrodi causato dalla perdita di metanolo che, attraversando la membrana, dà luogo ad una reazione di elettro-ossidazione e ad una reazione di combustione. In genere ci si riferisce ad entrambe le perdite con il termine di *mixed potential* [3]. Tali fenomeni si traducono nell'eq. (1.5) che rappresenta l'ossidazione di metanolo direttamente al catodo.



Il fenomeno del crossover finora descritto è dunque da evitare poiché comporta una penalizzazione dell'efficienza dovuta alla perdita di reagente, può provocare l'avvelenamento del catalizzatore catodico nel caso si utilizzino catalizzatori al Pt o Pd e inoltre non permette l'impiego di alte concentrazioni di metanolo. Di seguito viene riportato un grafico (fig. 1.3) che mostra l'andamento della densità di corrente protonica dovuta al crossover in funzione della densità di corrente di cella, al variare della concentrazione di metanolo in ingresso.



**Figura 1.3.** Andamento della densità di corrente persa a causa del crossover in funzione della densità di corrente di cella a diverse concentrazioni. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, porosità strati di diffusione 0.6, porosità membrana a scambio protonico 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

#### 1.4. Caratteristiche costruttive delle DMFC

Una cella a combustibile a metanolo diretto è costituita da diverse unità assemblate che insieme permettono di operare la conversione dell'energia chimica, ottenuta dall'ossidazione del metanolo, in lavoro utile sotto forma di energia elettrica. Le unità principali di una DMFC sono [2]:

- Una coppia di strutture porose con lo scopo di realizzare la diffusione dei reagenti e condurre gli elettroni ai *bipolar plates* (*Gas Diffusion Layers*);
- Gli elettrodi i quali consistono in una coppia di strati porosi su cui viene depositato il catalizzatore (*Catalyst Layers*);
- L'elettrolita polimerico il quale permette il trasporto di protoni tra anodo e catodo (*Proton Exchange Membrane*);
- Una coppia di piastre che hanno la funzione di canali distributori per i reagenti (*Bipolar plates*);

L'unità strutturale base di una cella a combustibile viene definita MEA (*Membrane Electrode Assembly*) ed è costituita dalla membrana a scambio protonico e dai due elettrodi.

La comprensione della struttura di una DMFC è fondamentale per la modellazione matematica la quale dovrà tenere conto della struttura dei

singoli elementi, delle loro porosità e dell'andamento della concentrazione dei reagenti all'interno di essi. Per tali motivi, di seguito vengono brevemente descritte le principali caratteristiche di ogni elemento costituente la DMFC [2].

#### *1.4.1. Gas Diffusion Layers (GDL)*

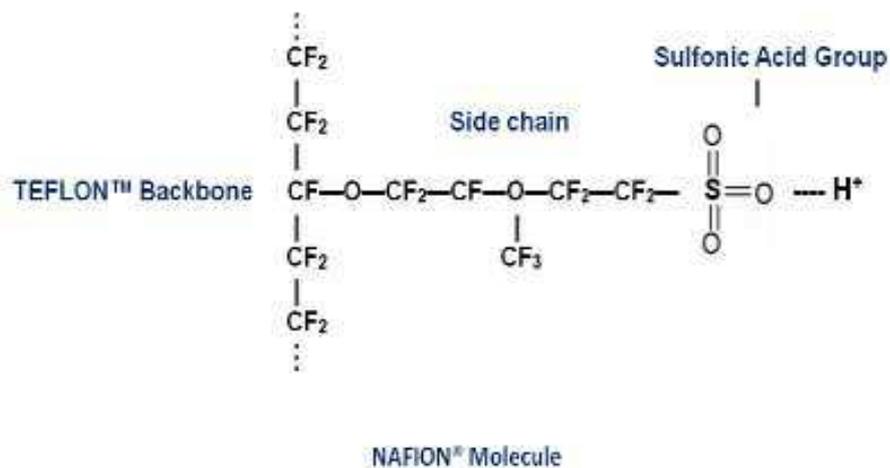
Il Gas Diffusion Layer ha la funzione di distribuire uniformemente i reagenti verso gli strati catalitici. Ciò risulta importante al fine di utilizzare tutta la superficie disponibile del catalizzatore depositato sullo strato catalitico. Infatti, se ciò non si verificasse, si avrebbe una notevole perdita conversione elettrochimica. Nel modello matematico proposto tale effetto non verrà comunque considerato perché le perdite che riguardano dispersioni longitudinali sono di minore entità rispetto agli altri fenomeni descritti finora (sovratensioni di attivazione, ohmiche e di concentrazione, crossover). Infine, un GDL deve garantire un'elevata conducibilità elettrica, al fine di limitare le perdite di energia per sovratensione ohmica.

#### *1.4.2. Gli strati catalitici (Catalyst Layers)*

In genere sono costituiti da un supporto in grafite su cui viene finemente disperso il catalizzatore. Attualmente, il catalizzatore che garantisce le migliori prestazioni è a base di platino e lo spessore di uno strato catalitico è molto ridotto (dell'ordine della decina di micrometri). Questo ha permesso di inserire all'interno del modello matematico un'ipotesi semplificativa necessaria al fine della risoluzione matematica. Ipotizzando infatti che il fenomeno controllante sia la diffusione di materia dal GDL all'elettrodo e che il GDL abbia uno spessore notevolmente maggiore, si può supporre che il gradiente di concentrazione all'interno dello strato catalitico sia trascurabile rispetto a quello presente all'interno del GDL. Infine, all'anodo si aggiunge rutenio il quale assicura la protezione del platino e ne evita dunque l'avvelenamento dei siti attivi.

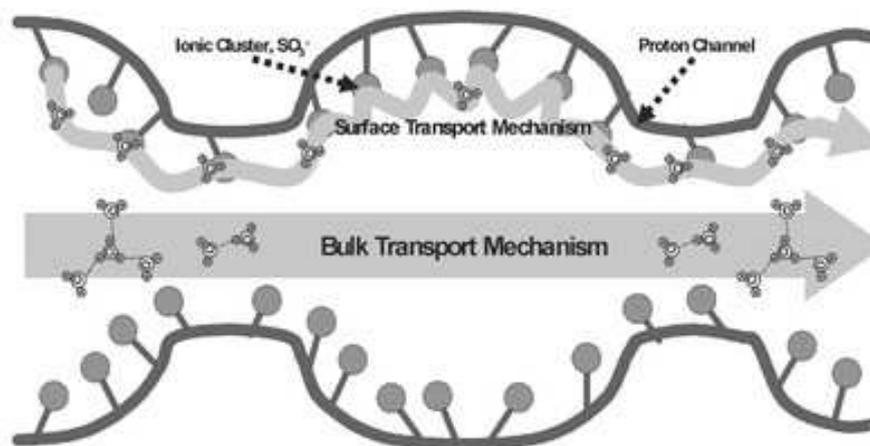
#### *1.4.3. L'elettrolita*

L'elettrolita ha la funzione di permettere il passaggio dei protoni fra anodo e catodo. Il Nafion<sup>®</sup> è il polimero che viene maggiormente impiegato nell'assemblaggio di una DMFC e la sua struttura chimica è riportata in fig. 1.4.



**Figura 1.4.** Catena polimerica del Nafion®.

Il polimero è composto da due catene principali: una idrofoba di politetrafluoroetilene (Teflon®) e una catena laterale (*Side chain*) idrofila terminante con gruppi  $\text{SO}_3\text{H}^+$  i quali permettono di inglobare all'interno della struttura polimerica una notevole quantità d'acqua, responsabile del trasporto di protoni. Un esempio di rappresentazione della struttura viene riportata in fig. 1.5.



**Figura 1.5.** Trasporto di protoni nella membrana polimerica. [4]

Come accennato nella sezione 1.3, la membrana presenta problemi di permeabilità al metanolo: una delle possibili soluzioni è quella di utilizzare membrane polimeriche con uno spessore maggiore. Ciò si traduce in una maggiore resistenza al passaggio di metanolo, ma anche in un aumento delle perdite ohmiche che non si avrebbero se si utilizzassero membrane più sottili.

## 2. Modello di Kulikovsky

### 2.1. Generalità

Nelle sezioni precedenti sono stati descritti i principali termini di sovratensione che si sottraggono alla tensione ideale di cella. Il loro effetto risulta evidente se si studia l'andamento della tensione in funzione della densità di corrente (curva di polarizzazione). Al fine di limitare il numero di prove sperimentali, spesso dispendiose sia in termini economici che di tempo, sono stati sviluppati diversi modelli empirici o semi-empirici con l'obiettivo di determinare i parametri ottimali che permettessero di ottenere da una DMFC la maggior quantità di energia possibile. Il modello di Kulikovsky si basa su una descrizione matematica accurata monodimensionale, in cui vengono quindi trascurati gli effetti relativi alla distribuzione spaziale dei reagenti [5]. La tensione di cella viene in genere definita a partire dalla tensione a circuito aperto (OCV) e sottraendo ad esso i termini di sovratensione e quello relativo alla resistenza ohmica della PEM.

$$V_{cell} = \eta_{oc} - \eta_0^a - \eta_0^c - \frac{j_0 l_m}{\sigma_m} \quad (2.1)$$

A loro volta, le sovratensioni anodiche e catodiche vengono calcolate tenendo conto dei contributi di attivazione, concentrazione e di crossover. L'eq. (2.1) può quindi essere utilizzata per tracciare le curve di polarizzazione in funzione di valori arbitrari di  $j_0$ . È importante considerare che il modello presenta diversi termini determinati empiricamente [6] e che la sua validità si trova in una finestra ristretta di concentrazioni di metanolo (0-0.75 M).

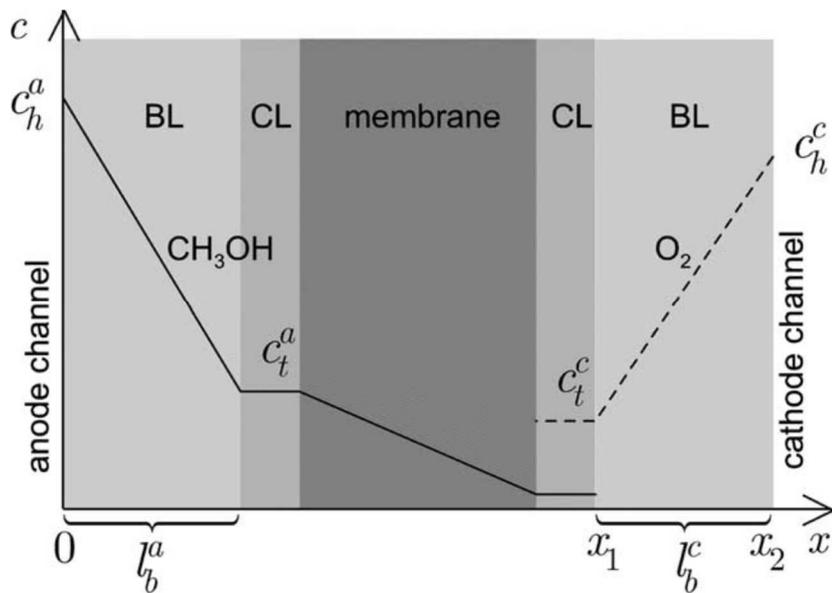
### 2.2. Ipotesi semplificative

Il modello di Kulikovsky si basa sulla risoluzione analitica delle equazioni che governano il trasporto e la conversione dei reagenti in prodotti. Tale risoluzione è possibile solo imponendo delle ipotesi che possano in qualche modo semplificare il sistema. Le ipotesi semplificative vengono riportate di seguito [7].

- Condizioni isoterme;
- La concentrazione di metanolo nello strato catalitico lato anodo è costante (si impone che il fenomeno controllante sia la diffusione di materia);
- Il crossover è la principale causa della diffusione di metanolo attraverso la membrana elettrolitica;
- Si trascura l'hold up di gas dovuto alla  $\text{CO}_2$ ;

- La pressione di ossigeno nello strato catalitico lato catodo è costante;
- Modello monodimensionale (dipendenza delle variabili unicamente dalla coordinata  $x$ );

Il generico schema di una DMFC è riportato in fig. 2.1 in cui vengono rappresentati gli andamenti delle concentrazioni all'interno di ogni elemento della cella a combustibile sotto le ipotesi semplificative elencate sopra. Gli elementi considerati sono dunque: BL (Back Layer), CL (Catalyst Layer) e la membrana per il trasporto dei protoni fra anodo e catodo.



**Figura 2.1.** Andamento delle concentrazioni in una DMFC sotto le ipotesi del modello di Kulikovsky [5].

### 2.3. Le equazioni del modello

Facendo riferimento alla fig. 2.1 e al sistema di riferimento riportato, è possibile scrivere il profilo della densità di corrente protonica secondo l'eq. (2.2)

$$\frac{\partial j(x)}{\partial x} = -Q^c(x) \quad (2.2)$$

in cui

$$j(x) = -\sigma_t^c \frac{\partial \eta^c(x)}{\partial x} \quad (2.3)$$

L'eq. (2.2) descrive l'andamento lungo  $x$  della densità di corrente protonica dovuto al termine di generazione (quindi alla reazione elettrochimica)  $Q^c(x)$ . L'eq. (2.3) rappresenta invece la legge di Ohm dove  $\sigma_t^c$  è la conduttività protonica e  $\eta^c$  è la sovratensione. Il termine

di generazione può essere determinato dall'equazione di Tafel riportata nell'eq. (2.4)

$$Q^c(x) = i_*^c \left( \frac{c_t^c(x)}{c_{ref}^c} \right)^{\gamma^c} \exp\left(\frac{\alpha^c F}{RT} \eta^c\right) \quad (2.4)$$

dove  $i_*^c$  è la densità di corrente di scambio (per unità di volume),  $c_t^c$  è la concentrazione di ossigeno all'interno del *catalyst layer*,  $c_{ref}^c$  è la concentrazione di riferimento di ossigeno,  $\gamma^c$  è l'ordine di reazione,  $\alpha^c$  è il coefficiente di scambio e  $\eta^c$  è la sovratensione. Riscrivendo le equazioni e modificando l'apice "c" in "a" si ottengono le equazioni relative all'anodo.

### 2.3.1. Concentrazione di metanolo nell'anode catalyst layer (ACL)

Il flusso di metanolo attraverso il GDL dipende dalla corrente protonica prodotta nello strato catalitico e dal flusso di metanolo attraverso la membrana (*crossover*) [5]

$$D_b^a \frac{\partial c^a}{\partial x} = -\frac{j_0}{6F} - N_{cross} \quad (2.5)$$

dove  $D_b^a$  è il coefficiente di diffusione del metanolo attraverso il GDL,  $c^a$  è la concentrazione molare di metanolo,  $j_0$  è la densità di corrente protonica all'interfaccia strato catalitico/membrana e  $N_{cross}$  è il flusso di metanolo attraverso la membrana. Quest'ultimo termine dipende dal coefficiente di diffusione attraverso la membrana e dal *drag coefficient*, come mostrato dall'eq. (2.6)

$$N_{cross} = -D_m \frac{\partial c^a}{\partial x} + n_d \frac{j_0}{F} \frac{c_t^a}{w^a} \quad (2.6)$$

dove  $D_m$  è il coefficiente di diffusione del metanolo all'interno della membrana,  $n_d$  è il *drag coefficient* (numero di molecole della miscela metanolo-acqua trasportate da un protone),  $w^a$  è la concentrazione molare di acqua nell'anodo. È possibile ottenere una stima del flusso di metanolo attraverso la membrana ( $N_{cross}$ ) assumendo che il coefficiente di trascinalimento  $n_d$  di metanolo e acqua siano uguali [5] (i protoni non distinguono le molecole) e che il coefficiente di diffusione  $D_m$  sia indipendente dalla coordinata x. Il risultato di ciò si traduce nell'equazione (2.7)

$$N_{cross} \simeq D_m \frac{c_t^a}{l_m} + n_d \frac{j_0}{F} \frac{c_t^a}{w^a} \quad (2.7)$$

dove  $l_m$  è lo spessore della membrana.

Sostituendo l'eq. (2.7) nell'eq. (2.5), risolvendo quest'ultima con la condizione al contorno  $c^a(x=0) = c_h^a$  e sostituendo  $x = l_b^a$  all'interno della soluzione, si ricava la concentrazione di metanolo nello strato catalitico lato anodo.

$$c_t^a = c_h^a \left(1 - \frac{j_0}{j_{lim}^a}\right) \left(1 + \beta + n_d \frac{j_0}{j_w}\right)^{-1} \quad (2.8)$$

in cui

$$\beta = \frac{D_m l_b^a}{D_b^a l_m} \quad (2.9)$$

$$j_w = F \frac{D_b^a w^a}{l_b^a} \quad (2.10)$$

$$j_{lim}^a = 6F \frac{D_b^a c_h^a}{l_b^a} \quad (2.11)$$

L'eq. (2.11) rappresenta la densità di corrente limite: se  $j_0 = j_{lim}^a$  la concentrazione di metanolo all'interno dello strato catalitico è pari a zero e la reazione elettrochimica non avviene. Sostituendo infine l'eq. (2.8) nell'eq. (2.7) si ricava il flusso di metanolo attraverso la membrana.

$$N_{cross} = \frac{j_{lim}^a}{6F} \left( \frac{\beta + n_d \frac{j_0}{j_w}}{1 + \beta + n_d \frac{j_0}{j_w}} \right) \left(1 - \frac{j_0}{j_{lim}^a}\right) \quad (2.12)$$

### 2.3.2. Concentrazione di ossigeno nel cathode catalyst layer (CCL)

Assumiamo che il metanolo permeato attraverso la membrana viene consumato nel catodo attraverso una combustione catalitica con l'ossigeno presente, tramite l'eq. (2.13).



Il metanolo viene dapprima ionizzato sulla superficie di platino cedendo protoni e in seguito questi interagiscono con l'ossigeno presente, riducendolo (*oxygen reduction reaction, ORR*). Tale meccanismo può contribuire al flusso di protoni attraverso lo strato catalitico, tuttavia, per semplicità di calcolo, il consumo di metanolo sul catodo verrà considerato indipendente dalla tensione di polarizzazione del *cathode catalyst layer*. Il flusso diffusivo di ossigeno attraverso lo strato di diffusione (GDL) è la somma della quantità necessaria affinché si abbia una corrente protonica  $j_0$  e si sofferisca alla combustione catalitica di metanolo.

$$D_b^c \frac{\partial c^c}{\partial x} = -\frac{j_0}{4F} + \frac{3}{2} N_{cross} \quad (2.14)$$

Dove  $D_b^c$  è il coefficiente di diffusione attraverso il *gas diffusion layer* (GDL) e  $c^c$  è la concentrazione molare di ossigeno. Sostituendo l'eq. (2.12) nell'eq. (2.14) e risolvendo quest'ultima con la condizione al contorno  $c^c(x = x_2) = c_h^c$  (ved. Fig. 2), ponendo  $x = x_1$  nella soluzione, si ricava la concentrazione di ossigeno nel CCL.

$$c_t^c = c_h^c \left( 1 - \frac{j_0}{j_{lim}^c} - r_{cross} \right) \quad (2.15)$$

Dove

$$r_{cross} = \frac{j_{lim}^a}{j_{lim}^c} \left( \frac{\beta + n_d \frac{j_0}{j_w}}{1 + \beta + n_d \frac{j_0}{j_w}} \right) \left( 1 - \frac{j_0}{j_{lim}^a} \right) \quad (2.16)$$

determina la quantità di ossigeno che reagisce con il metanolo presente a causa del crossover e

$$j_{lim}^c = 4F \frac{D_b^c c_h^c}{l_b^c} \quad (2.17)$$

è la densità di corrente limite. Se  $r_{cross} = 0$  (no crossover) e  $j_0 = j_{lim}^c$ , la concentrazione di ossigeno nel CCL è nulla.

## 2.4. Risoluzione analitica del modello

Le relazioni (2.8) e (2.15) forniscono un valore delle concentrazioni di metanolo e ossigeno nei rispettivi strati catalitici (anodo e catodo). Dalle assunzioni fatte, tali concentrazioni sono indipendenti dalla coordinata  $x$ ; ciò ci permette di ricavare l'equazione della tensione di polarizzazione per ogni strato catalitico. Utilizzando le equazioni finali riportate nelle sezioni che seguono, possiamo scrivere la soluzione al sistema considerando le concentrazioni calcolate precedentemente.

### 2.4.1. Calcolo della sovratensione anodica

L'espressione che lega la sovratensione anodica alla densità di corrente  $j_0$  e ai parametri del sistema è riportata nell'eq. (2.18) [8,9].

$$\frac{\eta_0^a}{\eta_*^a} = \ln \left( \frac{j_0}{j_*^a} \right) - \ln(k^a) - \gamma^a \ln \left( 1 - \frac{j_0}{j_{lim}^a} \right) + \gamma^a \ln \left( 1 + \beta + \frac{j_0}{j_w} \right) \quad (2.18)$$

Dove

$$\eta_*^a = \frac{RT}{\alpha^a F} \quad (2.19)$$

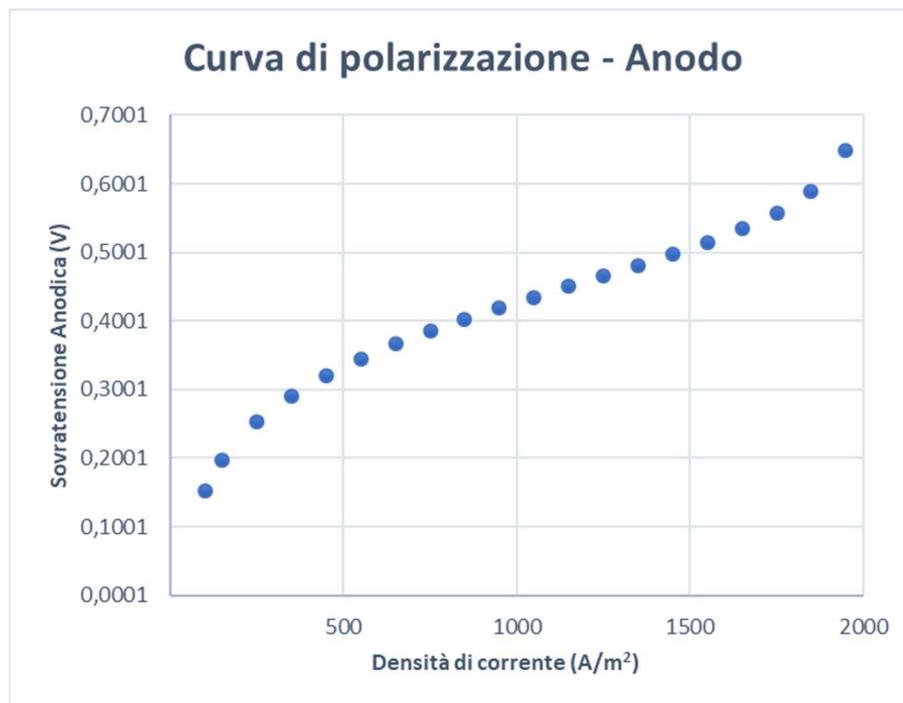
$$j_*^a = \frac{2\sigma_t^a \eta_*^a}{l_t^a} \quad (2.20)$$

$$k^a = \frac{l_t^{a;a} l_*^a}{j_*^a} \left( \frac{c_h^a}{c_{ref}^a} \right)^{\gamma^a} \quad (2.21)$$

$\sigma_t^a$  è la conduttività protonica dello strato catalitico anodico e  $l_t^a$  è il suo spessore. Ogni termine dell'eq. (2.18) rappresenta un fenomeno diverso:

- Il primo termine rappresenta la sovratensione di attivazione;
- Il secondo termine è costante e rappresenta la sovratensione di concentrazione;
- Il terzo termine tiene conto delle perdite dovute alle imperfezioni del trasporto diffusivo del metanolo nell' ADL (*anode diffusion layer*);
- Il quarto e ultimo termine considera invece le perdite dovute al *crossover* di metanolo;

Tramite l'eq. (2.18) è possibile tracciare la curva di polarizzazione, relativa al reparto anodico, in funzione della densità di corrente protonica  $j_0$ . Un'esempio è riportato in fig. 2.2.



**Figura 2.2.** Sovrapotenziale anodico vs. densità di corrente.

#### 2.4.2. Calcolo della sovratensione catodica

L'espressione che lega la sovratensione anodica alla densità di corrente  $j_0$  e ai parametri del sistema è riportata nell'eq. (2.22) [5].

$$\frac{\eta_0^c}{\eta_*^c} = \ln\left(\frac{j_0}{j_*^c}\right) - \ln(k^c) - \gamma^c \ln\left(1 - \frac{j_0}{j_{lim}^c} - r_{cross}\right) \quad (2.22)$$

Dove

$$\eta_*^c = \frac{RT}{\alpha^c F} \quad (2.23)$$

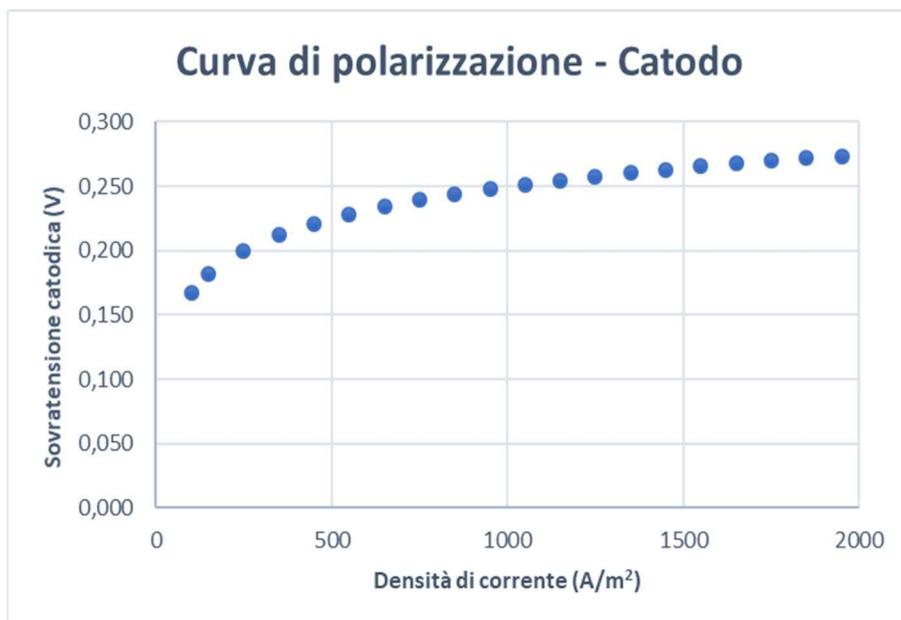
$$j_*^c = \frac{2\sigma_t^c \eta_*^c}{l_t^c} \quad (2.24)$$

$$k^c = \frac{l_t^c i_*^c}{j_*^c} \left(\frac{c_h^c}{c_{ref}^c}\right)^{\gamma^c} \quad (2.25)$$

$\sigma_t^c$  è la conduttività protonica del *cathode catalyst layer (CCL)*,  $l_t^c$  è il suo spessore. Come per l'anodo, anche in questo caso i termini della (2.22) rappresentano i diversi fenomeni di sovratensione già citati nella sezione 2.4.1.

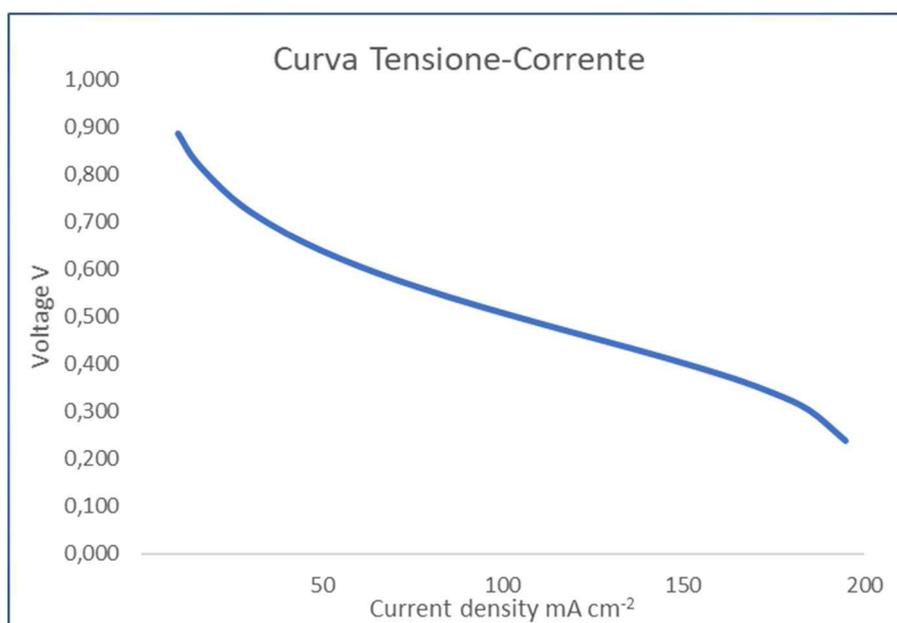
- Il primo termine rappresenta la sovratensione di attivazione;
- Il secondo termine è costante e rappresenta la sovratensione di concentrazione;
- Il terzo termine tiene conto delle perdite dovute alle imperfezioni del trasporto diffusivo dell'ossigeno nel GDL e del consumo di ossigeno che reagisce con il metanolo (da *crossover*) [10];

Tramite l'eq. (2.22) è possibile tracciare la curva di polarizzazione, relativa al reparto catodico, in funzione della densità di corrente protonica  $j_0$ . Un'esempio è riportato in fig. 2.3.



**Figura 2.3.** Sovrapotenziale catodico vs. densità di corrente.

Una volta definiti i parametri operativi è dunque possibile determinare i singoli termini di sovratensione utilizzando le equazioni (2.18) e (2.22) e infine tracciare la curva di polarizzazione di una DMFC utilizzando l'equazione (2.1). Un'esempio viene riportato in fig. 2.4.

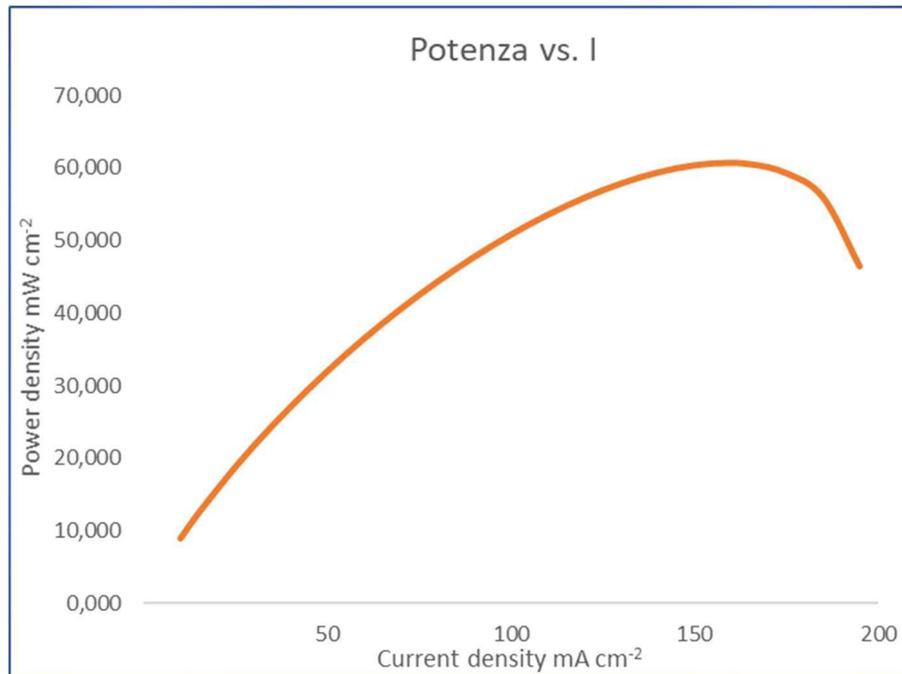


**Figura 2.4.** Curva tensione-corrente o curva di polarizzazione.

La curva riportata in fig 2.4 presenta le caratteristiche descritte nella sezione 1.2: perdite per attivazione, resistenza ohmica e concentrazione ed è ricavata a partire dall'eq. (2.1). È possibile inoltre tracciare la curva relativa alla potenza erogata dalla cella moltiplicando la tensione di cella per la densità di corrente, come mostrato nell'eq. (2.26).

$$P = VI \quad (2.26)$$

La curva della potenza (per unità di superficie) in funzione della densità di corrente viene riportata in fig. 2.5.



**Figura 2.5.** Potenza erogata per unità di superficie in funzione della densità di corrente.

### 3. Definizione dei parametri

I parametri che permettono di tracciare la curva di polarizzazione di una DMFC vengono in genere definiti empiricamente. Le equazioni finora descritte presentano diversi termini che, nel modello di Kulikovsky, sono stati determinati tramite *fitting* dei dati sperimentali. L'obiettivo di questo lavoro è stato quello di determinare, tramite relazioni matematiche, tutti i parametri che caratterizzano il modello di Kulikovsky, dando origine ad un modello basato su esso ma con un'applicabilità decisamente più ampia (0 M – 5 M). Ciò permette di descrivere l'andamento della curva di polarizzazione a concentrazioni più elevate e di studiare, nell'ottica di una futura sostituzione del Pt con metalli non nobili, l'efficacia di tali sistemi. Inoltre, il modello proposto permette di avere una stima su alcuni parametri come coefficienti di diffusione, porosità e coefficienti di scambio. In questo modo si può ridurre al minimo il numero di prove sperimentali da effettuare.

#### 3.1. Coefficiente di diffusione – Anodo

Il coefficiente di diffusione del metanolo in soluzione acquosa è stato stimato utilizzando l'equazione di Darken (2.26) [11,12].

$$D_{MW} = (D_{WM}^0 x_M + D_{MW}^0 x_W) \alpha \quad (3.1)$$

Dove  $D_{MW}$  è il coefficiente di diffusione del metanolo in acqua,  $D_{ij}^0$  è il coefficiente di diffusione del soluto  $i$  in una soluzione a diluizione infinita del solvente  $j$ ,  $M$  e  $W$  si riferiscono a metanolo e acqua, rispettivamente. I termini  $x_M$  e  $x_W$  sono le frazioni molari di metanolo e ossigeno, mentre  $\alpha$  è il coefficiente di correzione termodinamico definito dalla seguente equazione [13]:

$$\alpha = \left( \frac{\partial \ln a_M}{\partial \ln x_M} \right)_{T,P} \quad (3.2)$$

dove  $a_M$  e  $x_M$  sono attività e frazione molare del metanolo. Il valore di  $\alpha$  dipende dalla temperatura e dalla concentrazione di metanolo ed è stato ricavato dai dati di equilibrio liquido-vapore. In letteratura sono stati trovati i seguenti valori del coefficiente di correzione termodinamico.

**Tabella 3.1.** Fattore di correzione termodinamico.

Temperatura (°C)	1 M	2M	3M	5M
30	0.9704	0.9419	0.9146	0.8639
80	0.9594	0.9211	0.8851	0.8206

I valori di  $D_{WM}^0$  e  $D_{MW}^0$  sono stati calcolati utilizzando l'equazione di Wilke-Chang per i coefficienti di diffusione per soluzioni a diluizione infinita [14].

$$D_{WM}^0 = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} \sqrt{\varphi_M M_M^* T}}{\mu_M \nu_W^{0.6}} \quad (3.3)$$

$$D_{MW}^0 = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} \sqrt{\varphi_W M_W^* T}}{\mu_W \nu_M^{0.6}} \quad (3.4)$$

Dove M è la massa molecolare,  $\nu$  è il volume molare del solvente alla temperatura di ebollizione,  $\mu$  è la viscosità dinamica del solvente, T è la temperatura e  $\varphi$  è il fattore di associazione del solvente che vale 2.6 per l'acqua e 1.9 per il metanolo [14]. Una volta definiti concentrazione di metanolo e temperatura, è possibile determinare la diffusività effettiva di una soluzione acquosa di metanolo in un mezzo poroso tramite l'equazione riportata di seguito [15,16]:

$$D_{MW}^{eff} = \left( 1 - \left( \frac{3(1-\theta_a)}{3-\theta_a} \right) \right) D_{MW} \quad (3.5)$$

dove  $\theta_a$  è la porosità dello strato di diffusione anodico (*anode diffusion layer*). La stima del coefficiente di diffusione effettivo di metanolo, ricavata dall'eq. (3.30), è stata utilizzata per stimare la concentrazione di metanolo nell'ACL, descritta nella sezione 2.3.1.

### 3.2. Coefficiente di diffusione – Catodo

Il coefficiente di diffusione dell'ossigeno in aria è stato stimato a partire dall'equazione semplificata di Boltzmann riportata nell'eq. (3.6) [13].

$$D_{OA} = \frac{0.00266T^{1.5}}{pM_{OA}^{0.5}\sigma_{OA}^2\Omega_D} \quad (3.6)$$

Dove T è la temperatura, p è la pressione di ossigeno,  $M_{OA}$  è la massa molecolare equivalente (definita nell'eq. (3.8)),  $\Omega_D$  è l'integrale collisionale riportato nell'eq. (3.9) e  $\sigma_{OA}$  è la lunghezza caratteristica di Lennard-Jones (Å) che si ottiene per media aritmetica delle lunghezze caratteristiche di ossigeno e aria [11]:

$$\sigma_{OA} = \frac{\sigma_O + \sigma_A}{2} \quad (3.7)$$

Dove  $\sigma_O$  e  $\sigma_A$  sono dati ricavati in letteratura.  $M_{OA}$  è la massa molecolare equivalente definita come segue [13]:

$$M_{OA} = 2 \left[ \left( \frac{1}{M_O} \right) + \left( \frac{1}{M_A} \right) \right]^{-1} \quad (3.8)$$

dove  $M_O$  e  $M_A$  sono le masse molecolari di ossigeno e aria, rispettivamente.  $\Omega_D$  si ricava dalla seguente espressione [17]:

$$\Omega_D = \frac{106036}{(T^*)^{0.1561}} + \frac{0.193}{\exp(0.47635 T^*)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996 T^*)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411 T^*)} \quad (3.9)$$

in cui  $T^*$  è la temperatura ridotta definita nell'eq. (3.10).

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_{OA}} \quad (3.10)$$

$k$  è la costante di Boltzmann,  $\varepsilon_{OA}$  è l'energia caratteristica di Lennard-Jones definita come segue [13]:

$$\varepsilon_{OA} = \sqrt{\varepsilon_O \varepsilon_A} \quad (3.11)$$

in cui  $\varepsilon_O$ ,  $\varepsilon_A$  sono le energie caratteristiche di Lennard-Jones di ossigeno e aria, ricavati in letteratura. Il coefficiente di diffusione effettivo in un mezzo poroso può essere calcolato con un'espressione simile alla (3.5), in cui stavolta si considera la porosità del CDL (*cathode diffusion layer*) [15].

$$D_{OA}^{eff} = \left( 1 - \left( \frac{3(1-\theta_c)}{3-\theta_c} \right) \right) D_{OA} \quad (3.12)$$

$\theta_c$  è la porosità del CDL. L'eq. (2.15) è stata utilizzata per determinare la concentrazione di ossigeno all'interno del CCL (*cathode catalyst layer*) descritta nella sezione 2.3.2.

### 3.3. Coefficiente di trascinamento (drag coefficient)

Uno dei fattori limitanti che riduce la potenza erogata da una DMFC è il *crossover*, ovvero il passaggio di molecole di metanolo dal reparto anodico a quello catodico. Tale fenomeno dipende principalmente dal gradiente di concentrazione (generalmente si opera a basse concentrazioni proprio per non accentuare il *crossover*) e dalla saturazione  $s$ , ovvero dal grado di umidificazione della membrana a scambio protonico (PEM). Il coefficiente di trascinamento viene definito utilizzando come riferimento l'acqua. Da tale considerazione possiamo scrivere [18]:

$$n_d = n_{d,w} \frac{C_{MeOH}}{C_w + C_{MeOH}} \quad (3.13)$$

dove  $n_d$  è il coefficiente di trascinamento del metanolo attraverso la PEM,  $n_{d,w}$  è il coefficiente di trascinamento relativo alle molecole d'acqua,  $C_{MeOH}$  è la concentrazione molare di metanolo e  $C_w$  è la concentrazione molare di acqua. Il coefficiente di trascinamento relativo all'acqua dipende dalla saturazione della membrana a scambio protonico secondo le seguenti relazioni [18]:

$$n_{d,w} = \frac{\lambda - 14}{8} (n_{d,w,ref} - 1), \text{ se } \lambda > 14 \quad (3.14)$$

$$n_{d,w} = 1, \text{ se } \lambda = 14 \quad (3.15)$$

Inoltre:

$$\lambda = 22, \text{ se } s > 0.3 \quad (3.16)$$

$$\lambda = 14 + \frac{8s}{0.3}, \text{ se } s < 0.3 \quad (3.17)$$

Il termine  $s$  dipende dall'angolo di contatto del liquido sulla membrana e può essere determinato tramite la funzione di Levrette riportata di seguito [19].

$$J(s) = \begin{cases} 1.417(1-s) - 2.12(1-s)^2 + 1.263(1-s)^3, \text{ se } \vartheta < 90^\circ \\ 1.417s - 2.12s^2 + 1.263s^3, \text{ se } \vartheta > 90^\circ \end{cases} \quad (3.18)$$

Nel caso in cui  $\lambda > 14$ , è necessario calcolare  $n_{d,w,ref}$  con la seguente equazione:

$$n_{d,w,ref} = 1.6767 + 0.0155T + 0.000089074T^2 \quad (3.19)$$

dove  $T$  è la temperatura assoluta. In questo caso di studio considereremo le condizioni di cella tali per cui si abbia solo liquido, quindi, poiché  $s$  è definito come [20]:

$$s = 1 - \frac{V_g}{V_{pori}} \quad (3.20)$$

$s$  assumerà il valore unitario. Nell'eq. (3.20) inoltre  $V_g$  rappresenta il volume di gas e  $V_{pori}$  il volume dei pori. Infine, la conduttività protonica della membrana verrà calcolata tramite la seguente equazione (3.21) [21].

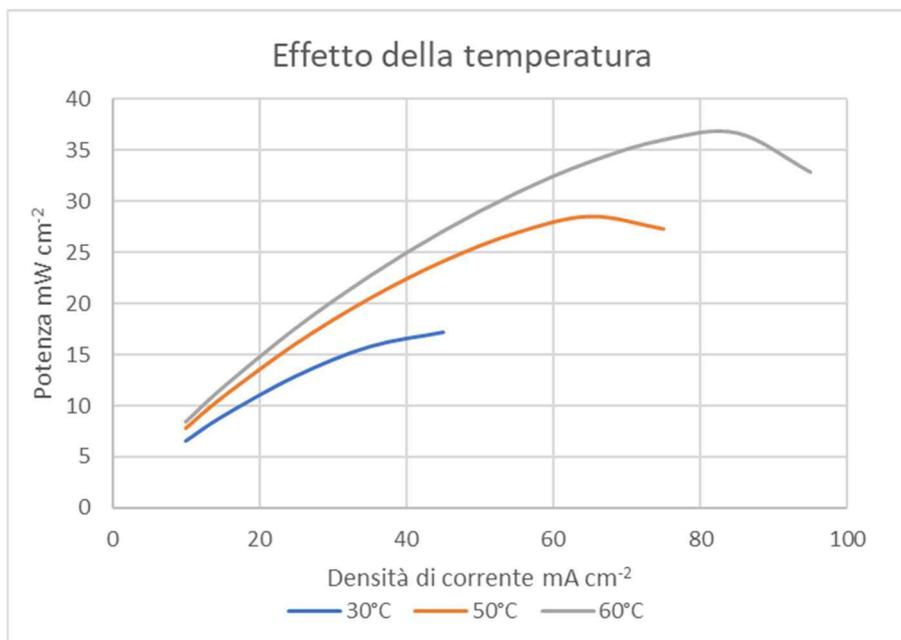
$$\sigma = \sigma_{ref} \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3.21)$$

Dove  $\sigma_{ref}$  è la conduttività protonica misurata alla temperatura di riferimento  $T_{ref}$ .

## 4. Effetto dei parametri operativi sulla potenza erogata

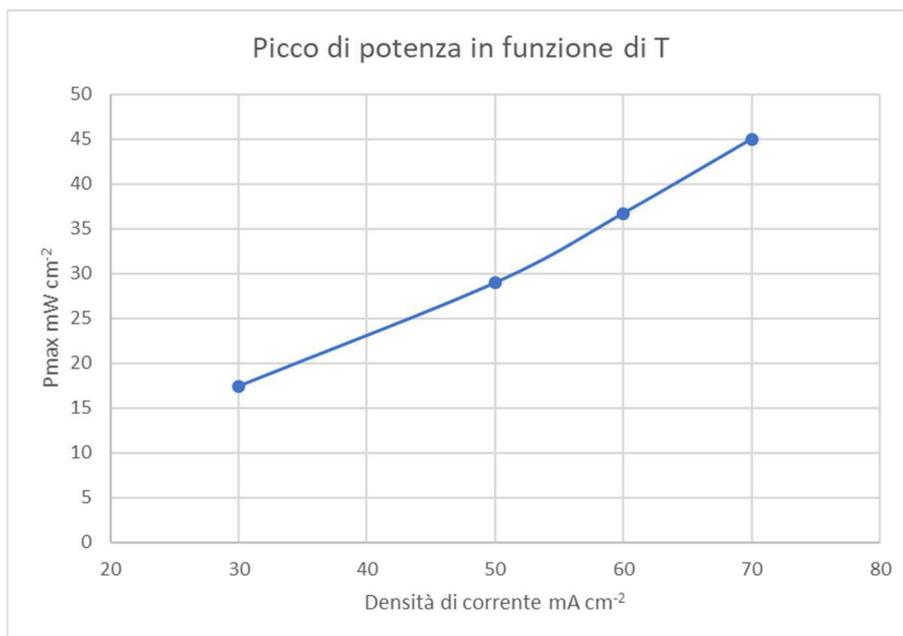
### 4.1. Effetto della temperatura

La temperatura gioca un ruolo fondamentale nel valore di potenza erogata da una DMFC. In generale, al crescere della temperatura, aumenta la potenza erogata dalla cella elettrochimica. Tuttavia, al fine di evitare una rapida degradazione del dispositivo, si opera in un intervallo compreso tra 60°C e 80°C. Poiché l'impiego di tale tecnologia è rivolto maggiormente verso dispositivi portatili, in genere la temperatura di impiego è intorno a 60°C. Ciò permette di isolare facilmente la cella a combustibile dall'ambiente esterno e di garantire una durabilità maggiore. Operando a temperature inferiori a 60°C, la potenza erogata diminuisce a tal punto da non essere più utile ai fini pratici. Di seguito viene riportata una serie di curve di potenza (in funzione della densità di corrente), a diverse temperature (fig. 4.1).



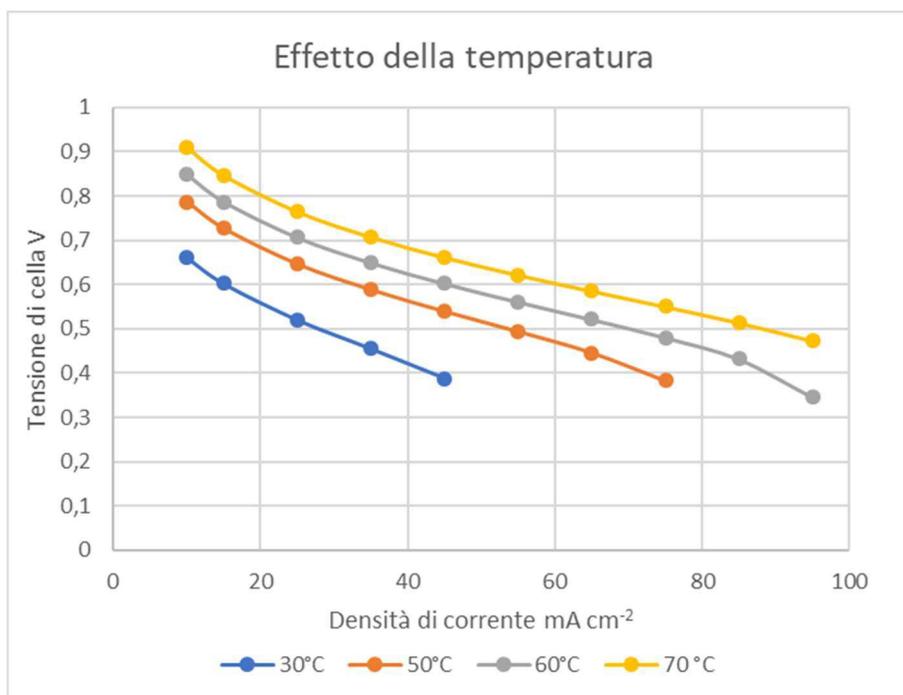
**Figura 4.1.** Effetto della temperatura sulla potenza erogata in funzione della densità di corrente. Concentrazione di metanolo 1 M, pressione 1 bar, porosità GDL 0.6, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

Affinchè l'effetto della temperatura sia più evidente, viene riportato di seguito l'andamento del massimo della curva di potenza in funzione della temperatura (fig. 4.2).



**Figura 4.2.** Effetto della temperatura sul picco di potenza erogata da una DMFC. Concentrazione di metanolo 1 M, pressione 1 bar, porosità GDL 0.6, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

Infine, in fig. 4.3 vengono rappresentate le curve di polarizzazione a diversa temperatura.

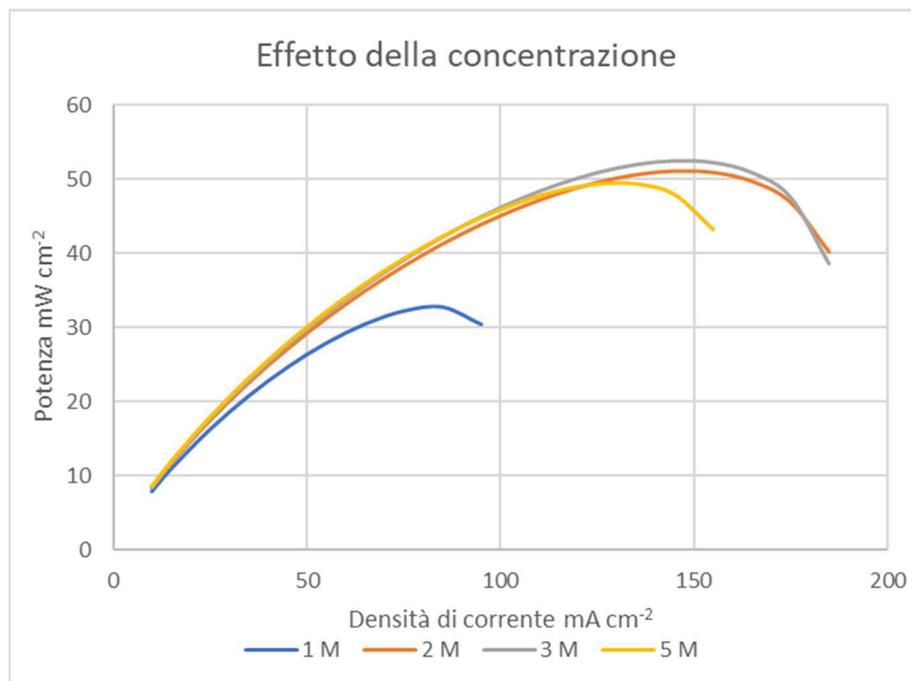


**Figura 4.3.** Effetto della temperatura sulla curva di polarizzazione in funzione della densità di corrente. Concentrazione di metanolo 1 M, pressione 1 bar, porosità GDL 0.6, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

#### 4.2. Effetto della concentrazione di metanolo

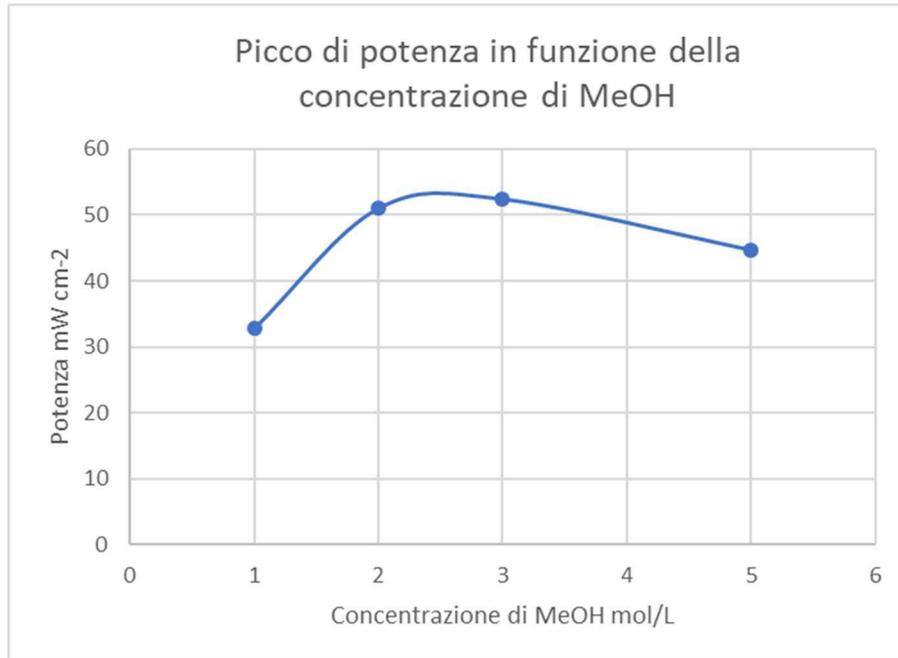
La variazione della concentrazione di metanolo in alimentazione ha un duplice effetto:

- L'aumento della concentrazione di metanolo in ingresso aumenta il gradiente di concentrazione all'interno del GDL (*gas diffusion layer*) per cui si ha un'efficienza maggiore riguardo al trasporto di metanolo verso lo strato catalitico anodico. Questo effetto aumenta la quantità di metanolo che viene convertita elettrochimicamente, dunque si ha un aumento della potenza erogata dalla cella a combustibile.
- Se da un lato abbiamo un effetto positivo che riguarda l'aumento di flusso diffusivo di metanolo verso lo strato catalitico, dall'altro abbiamo un aumento considerevole del *crossover* di metanolo attraverso la membrana. In generale si tende quindi a lavorare con concentrazioni di metanolo che non superano il valore di 5 M, oltre il quale l'effetto di *crossover* è tale da rendere la potenza erogata eccessivamente bassa per un suo impiego pratico. In fig. 4.3 vengono riportate le curve di potenza in funzione della densità di corrente per diversi valori di concentrazione di metanolo.



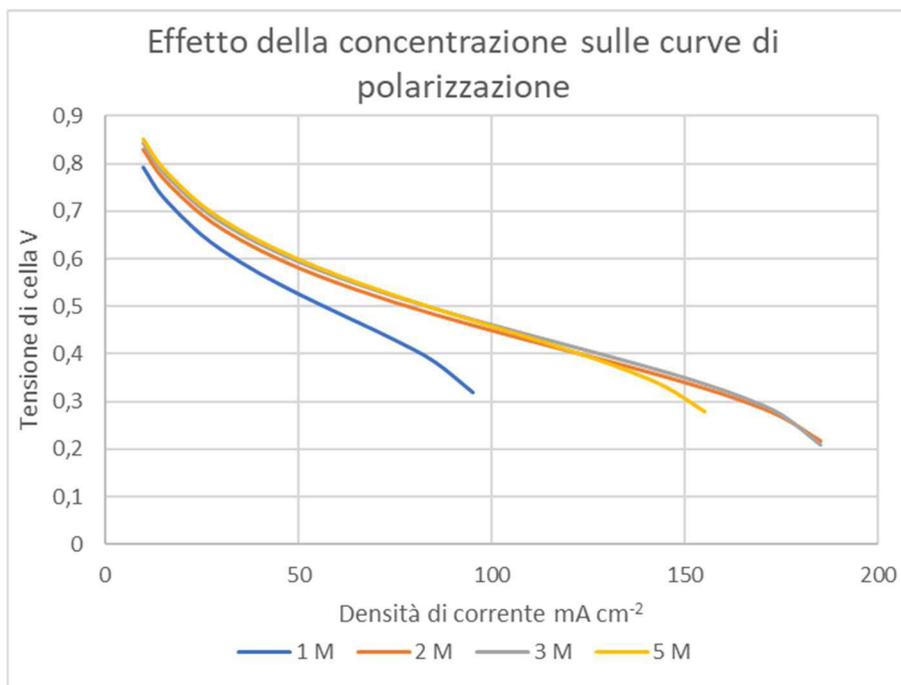
**Figura 4.4.** Effetto della concentrazione di metanolo sulla potenza erogata in funzione della densità di corrente. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, porosità GDL 0.6, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

Anche in questo caso, è stato diagrammato l'andamento del picco di potenza in funzione della concentrazione. Il risultato è stato riportato in fig. 4.5.



**Figura 4.5.** Effetto della concentrazione di metanolo sul picco di potenza erogata da una DMFC. Temperatura 60 °C, pressione 1 bar, porosità GDL 0.6, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

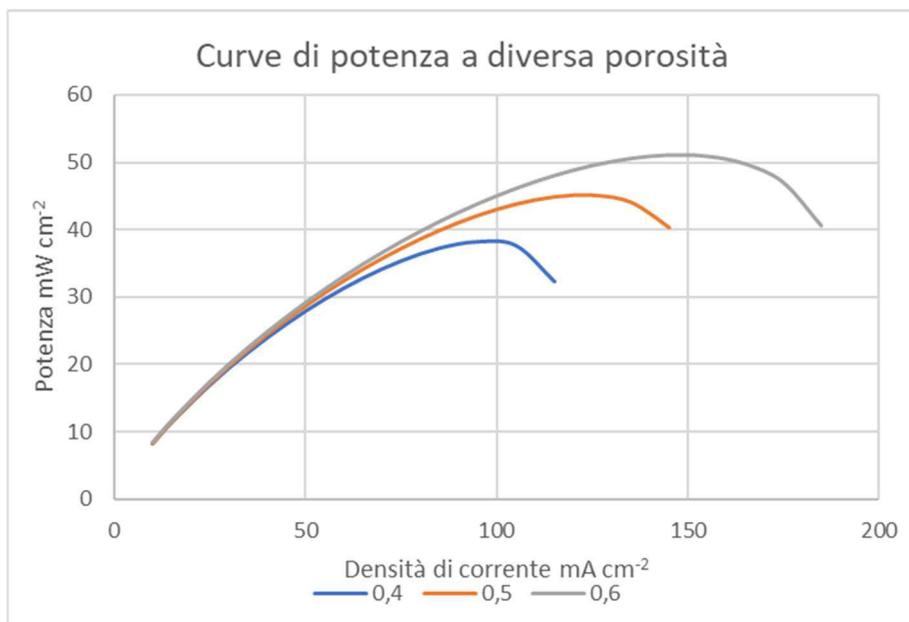
Dalla fig. 4.5 si può facilmente dedurre che, sotto le condizioni operative imposte, il campo ottimale di concentrazione di metanolo va da 2 a 3 mol/L. Infine, in fig. 4.6 vengono riportate le curve di polarizzazione a diversi valori di concentrazione di metanolo.



**Figura 4.6.** Effetto della concentrazione di metanolo sulla curva di polarizzazione in funzione della densità di corrente. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, porosità GDL 0.6, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

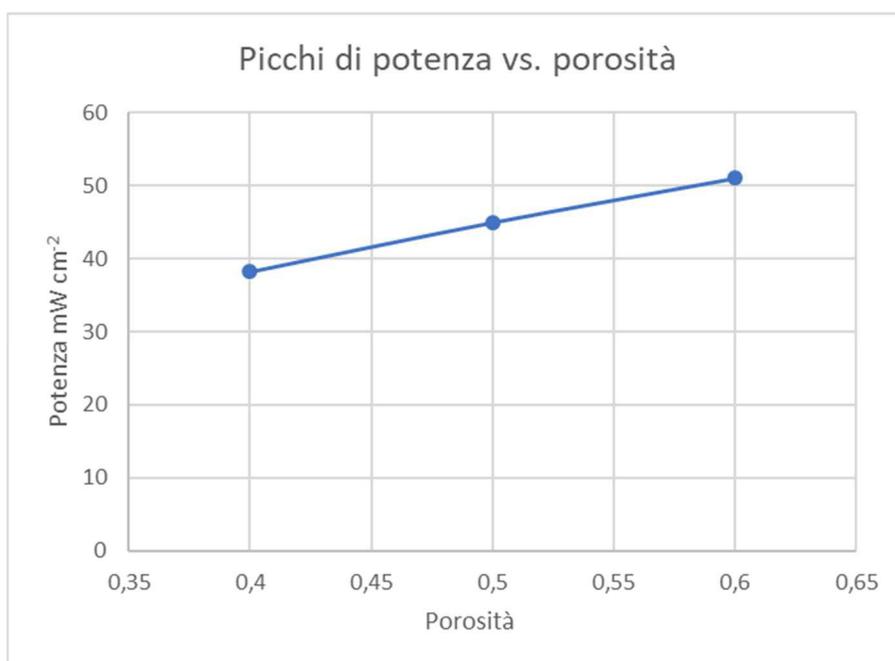
#### 4.3. Effetto della porosità

Come già accennato nella sezione 1.4.1, i *gas diffusion layer* (GDL) hanno la funzione di distribuire uniformemente i reagenti verso gli strati catalitici. In genere si utilizzano valori di porosità compresi tra 0.4 e 0.6: in questo modo si avrà una distribuzione sufficientemente uniforme sugli strati catalitici senza però costituire una resistenza eccessiva per i reagenti. In fig. 4.7 è riportato l'effetto della porosità sulle curve di potenza in un campo compreso tra 0.4 e 0.6.

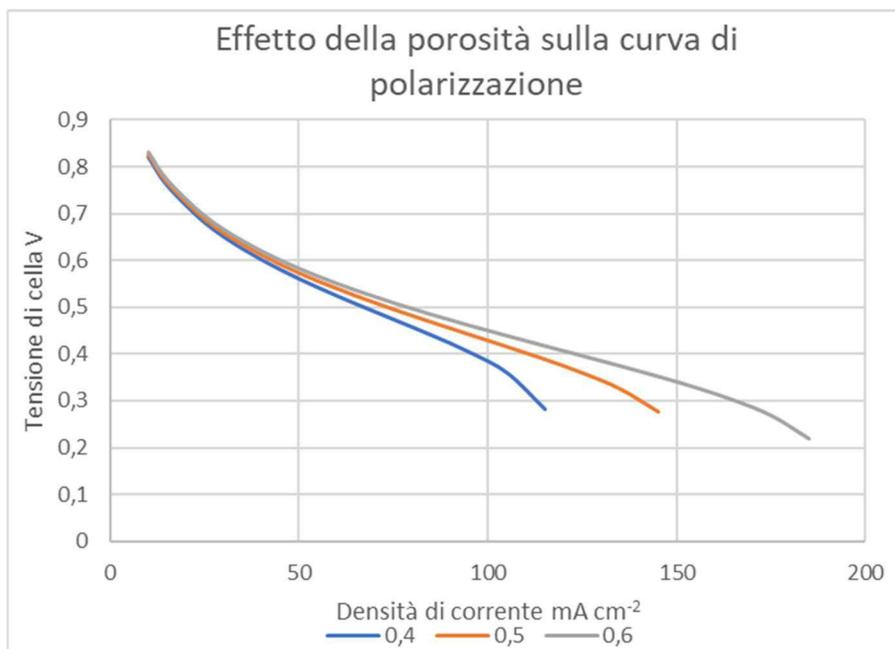


**Figura 4.7.** Effetto della porosità sulla potenza erogata in funzione della densità di corrente. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 2 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

In fig. 4.8 e 4.9 vengono riportati gli andamenti dei picchi di potenza in funzione della porosità e le curve di polarizzazione, rispettivamente.



**Figura 4.8.** Effetto della porosità sul picco di potenza erogata da una DMFC. Temperatura 60 °C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 2 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.



**Figura 4.9.** Effetto della porosità sulla curva di polarizzazione in funzione della densità di corrente. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 2 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1.

## 5. Confronto dei risultati ottenuti con i dati sperimentali

Al fine di confrontare il modello monodimensionale descritto nelle sezioni precedenti con i dati sperimentali, è importante definire tutti i parametri riguardanti il funzionamento di una DMFC. Nelle sezioni che seguono verranno quindi definite tutte le variabili, verranno riportati i grafici relativi alle curve di polarizzazione e alla potenza erogata e verranno confrontati questi con i risultati ottenuti dal modello monodimensionale.

### 5.1. *Condizioni operative e caratteristiche di cella*

Le prove sperimentali sono state effettuate sotto le seguenti condizioni:

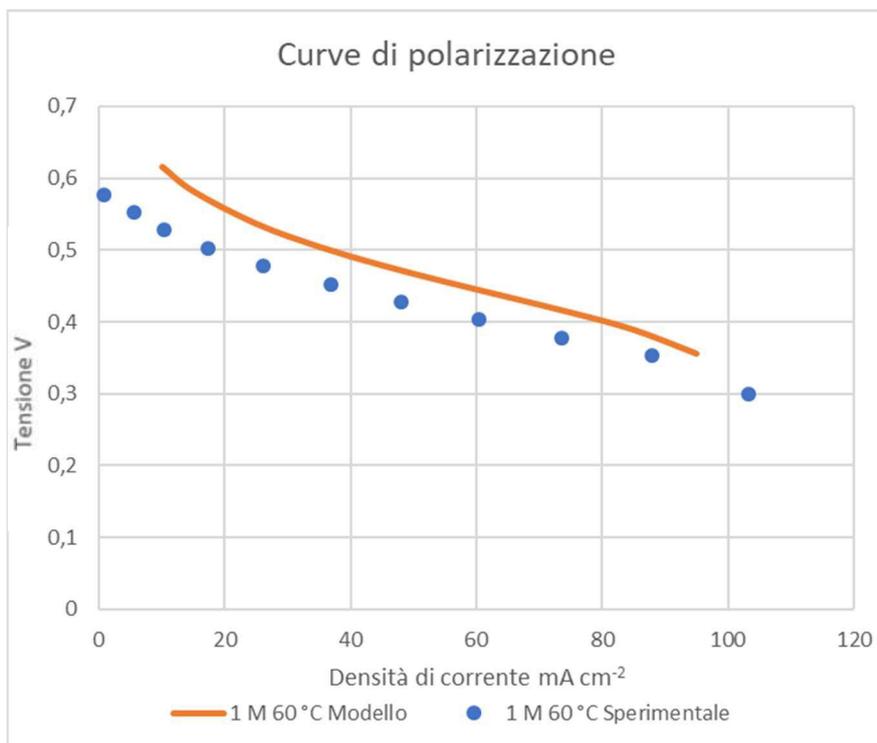
- Pressione di ossigeno nel catodo: 1 bar;
- Frazione molare di ossigeno: 1
- Temperatura: da 30°C a 80°C;
- Concentrazione di metanolo in alimentazione: da 1 M a 9 M;

Caratteristiche costruttive:

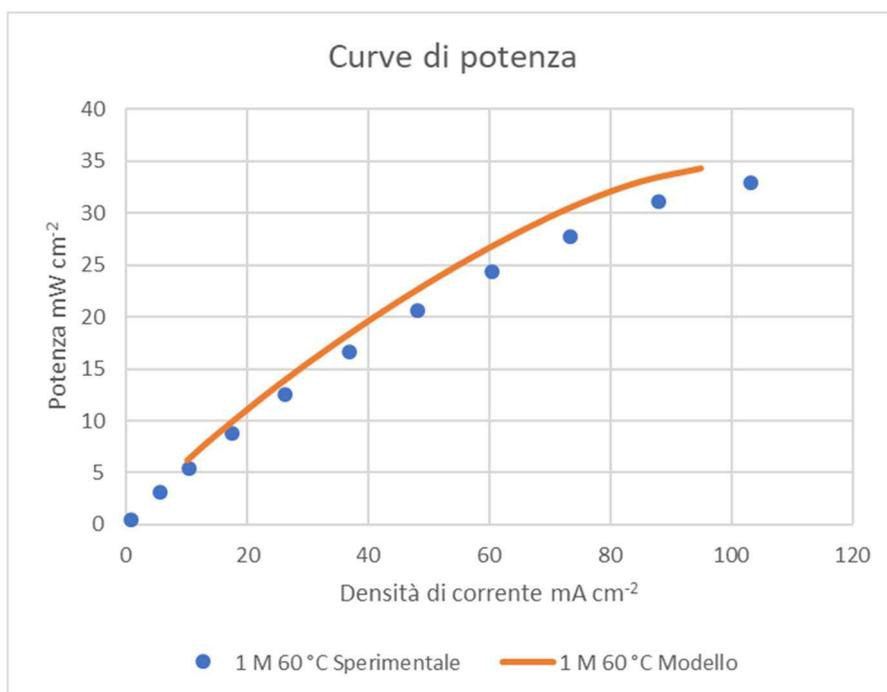
- Spessore ABL (*anode back layer*): 0.325 mm
- Spessore CBL (*cathode back layer*): 0.325 mm
- Porosità ABL (*anode back layer*): 0.6
- Porosità CBL (*cathode back layer*): 0.6
- Spessore ACL (*anode catalyst layer*): 0.03 mm
- Spessore CCL (*cathode catalyst layer*): 0.02 mm
- Membrana: Nafion® 117
- Spessore membrana: 0.183 mm
- Porosità membrana: 0.4

### 5.2. *Validazione del modello*

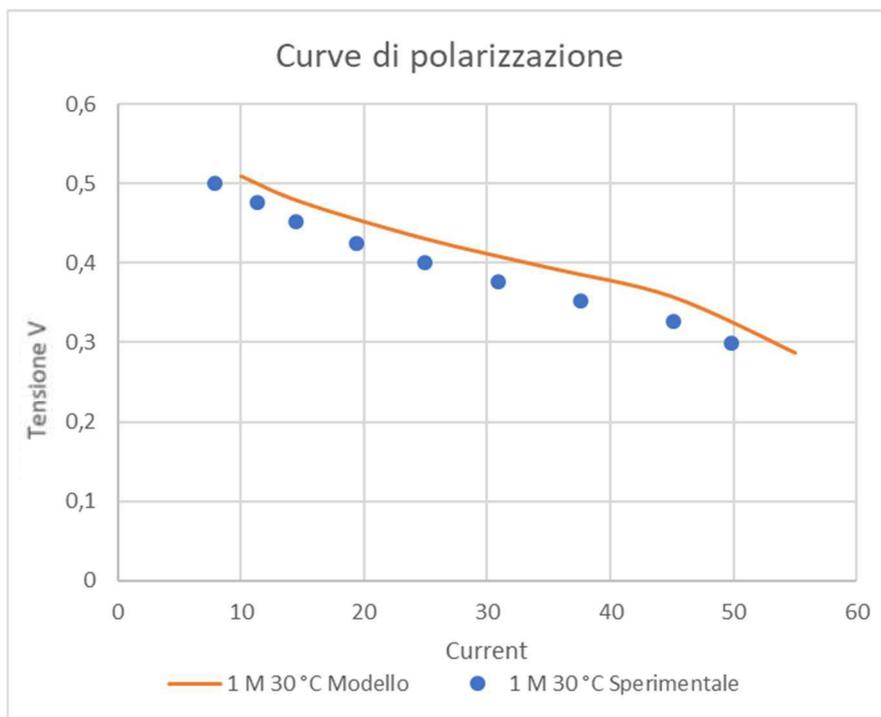
Di seguito vengono riportati i grafici che mostrano l'andamento delle curve di polarizzazione e di potenza a confronto. Si noti come in tutti i casi studiati, la curva ricavata dalla modellazione matematica si trova al di sopra dei punti ricavati sperimentalmente. La causa di ciò risiede principalmente nell'aver trascurato gli effetti cinetici (considerando la diffusione di materia come fenomeno controllante) e nelle perdite dovute alla non omogenea distribuzione spaziale dei reagenti all'interno dello strato catalitico. In linea generale, le curve del modello seguono un andamento che si avvicina molto a quello ricavato dalle prove sperimentali. Tuttavia, aumentando la concentrazione di metanolo in ingresso, ci si allontana sempre più dalle condizioni ideali imposte dal modello.



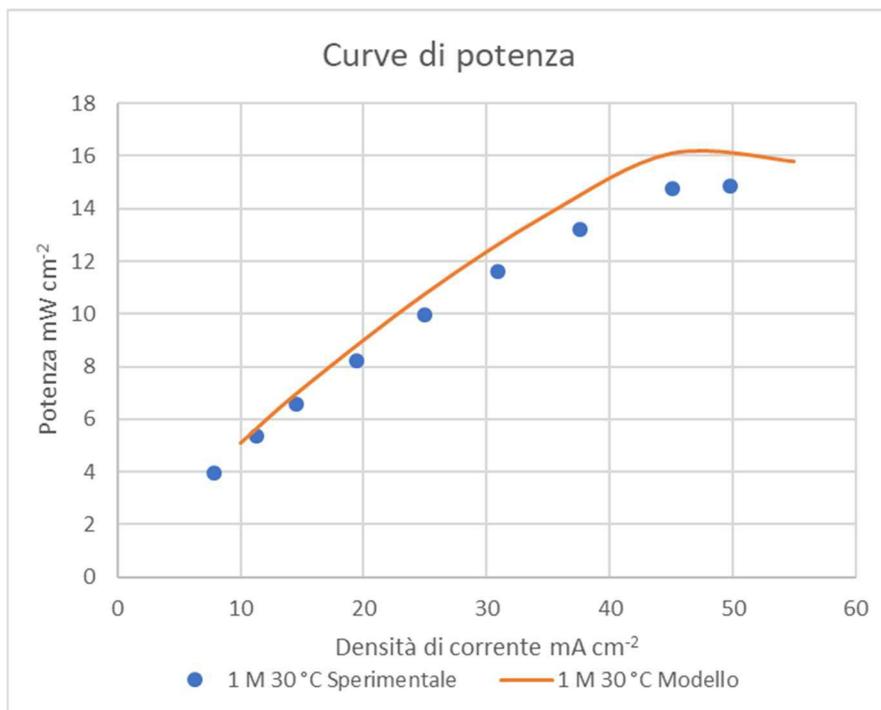
**Figura 5.1.** Confronto tra la curva di polarizzazione sperimentale e matematica. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 1 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.



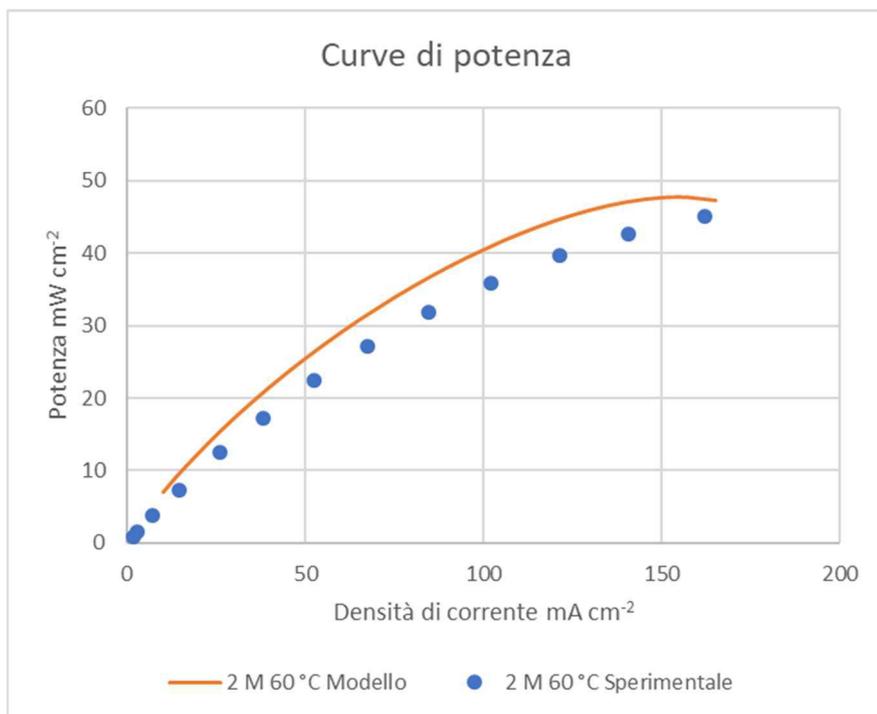
**Figura 5.2.** Confronto tra la curva di potenza sperimentale e matematica. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 1 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.



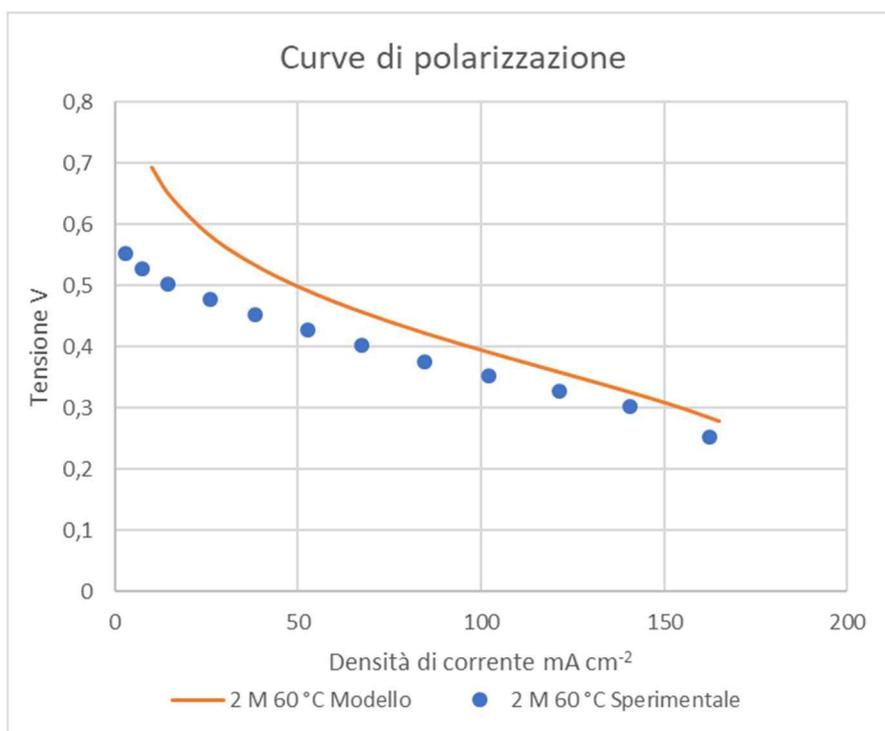
**Figura 5.3.** Confronto tra la curva di polarizzazione sperimentale e matematica. Temperatura 30°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 1 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.



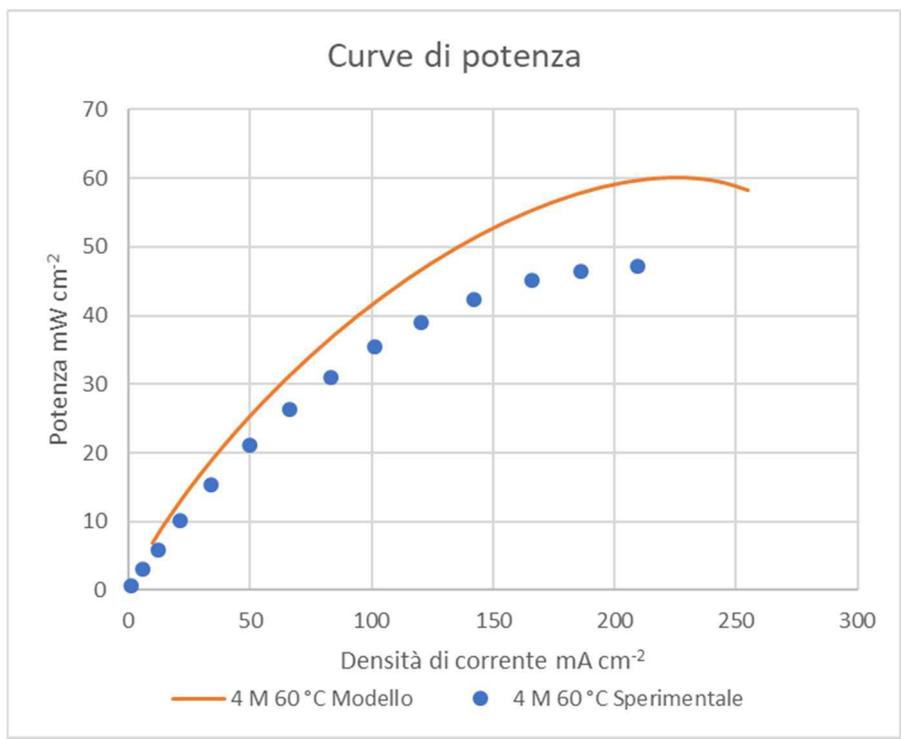
**Figura 5.4.** Confronto tra la curva di potenza sperimentale e matematica. Temperatura 30°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 1 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.



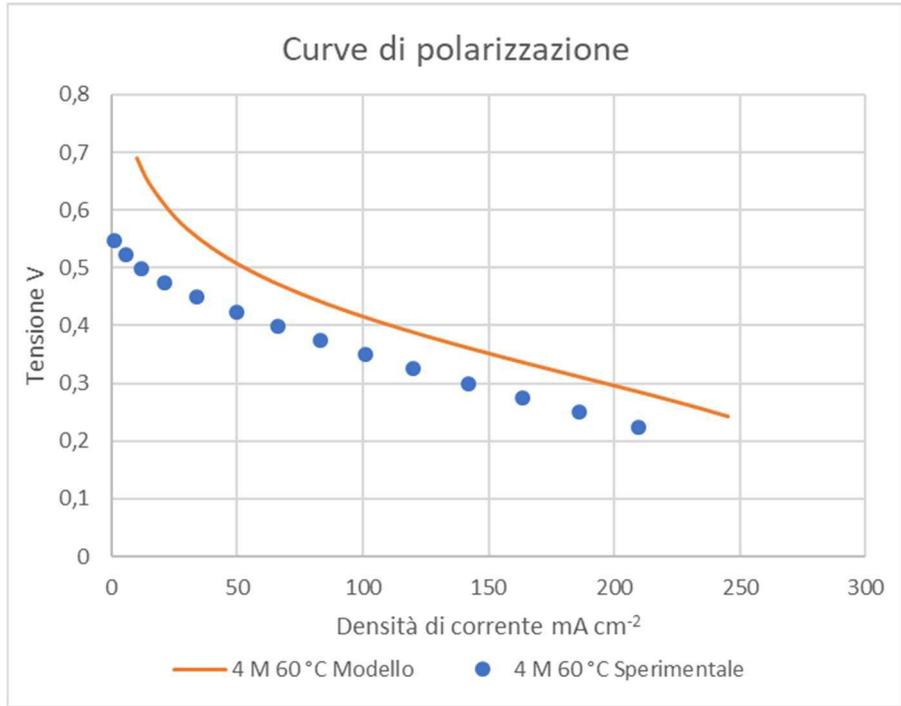
**Figura 5.5.** Confronto tra la curva di potenza sperimentale e matematica. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 2 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.



**Figura 5.6.** Confronto tra la curva di polarizzazione sperimentale e matematica. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 2 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.



**Figura 5.7.** Confronto tra la curva di potenza sperimentale e matematica. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 4 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.



**Figura 5.8.** Confronto tra la curva di polarizzazione sperimentale e matematica. Temperatura 60°C, pressione 1 bar, concentrazione di metanolo 4 mol/L, porosità membrana 0.4, frazione molare di ossigeno 1, porosità degli strati di diffusione pari a 0.6.

## Conclusioni

Nel lavoro svolto è stato proposto un modello monodimensionale per la determinazione delle curve di polarizzazione di una cella a combustibile a metanolo diretto, descrivendo matematicamente i fenomeni che governano il suo funzionamento. In particolare, il lavoro si focalizza sulla trattazione matematica del modello presentato da Kulikovsky, in cui vengono descritte le equazioni che governano la ORR (*oxygen reaction reduction*) e la MOR (*methanol oxidation reaction*), e sulla definizione matematica dei parametri come diffusività e *drag coefficient*. Come risultato si ottiene un modello monodimensionale che, a differenza del modello di Kulikovsky, presenta un'applicabilità più ampia in termini di concentrazione di metanolo. In questo modo è possibile effettuare studi preliminari su sistemi elettrochimici anche nei casi di elevata concentrazione di metanolo (fino ad un massimo di 5 M). Attualmente gli studi sono rivolti al miglioramento dell'efficienza di tali dispositivi aumentando la reattività del metanolo con la possibilità di ottenere una potenza erogata maggiore. Ciò può essere ottenuto ottimizzando i sistemi catalitici presenti, utilizzando membrane protoniche in grado di limitare il crossover di metanolo e aumentare la concentrazione di quest'ultimo. In quest'ottica è dunque utile poter effettuare uno studio preliminare con l'impiego di modelli monodimensionali validi anche per elevate concentrazioni di metanolo.

## Bibliografia

- [1] G. Hoogers, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, 2002.
- [2] J. Larminie, A. Dicks, *Fuell Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, New York, 2003.
- [3] D. Gerteisen, *Transient and steady-state analysis of catalyst poisoning and mixed potential formation in direct methanol fuel cells*, *Journal of Power Sources*, 2010.
- [4] Shih-Ping, Bing-Joe Hwang, *Synthesis and characterization of hydrated phosphor–silicate glass membrane prepared by an accelerated sol–gel process with water/vapor management*, 2005.
- [5] A.A. Kulikovsky, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 1030-1036.
- [6] K. Sundmacher, K. Scott, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 2927.
- [7] J. Ko, G. Lee, Y. Choi, P. Chippar, K. Kang, H. Ju, *J. Power Sources* 196 (2011) 935-945.
- [8] X. Li, E.P.L. Roberts, S.M. Holmes, *J. Power Sources* 154 (2006) 115-123.
- [9] J. Divisek, J. Fuhrmann, K. Gärtner, R. Jung, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A811-A825.
- [10] Z.H. Wang, C.Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A508-A519.
- [11] L.S. Darken, *Trans. Am. Inst. Mining Metall. Eng.* 175 (1948) 184-201.
- [12] R.K. Khai, H. Ertel, F.A.L. Dullien, *AIChE J.* 19 (1973) 881-900.
- [13] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Book, New York, 1988
- [14] C.R. Wilke, P. Chang, *AIChE J.* 19 (1973) 264-270.
- [15] P.K. Das, X. Li, Z.S. Liu, *Appl. Energy* 87 (2010) 2785-2796.
- [16] N. Zamel, N.G.C. Astrath, X. Li, J. Shen, J. Zhou, F.B.G. Astrath, H. Wang, Z.S. Liu, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 931-937.
- [17] P.D. Neufeld, A.R. Janzen, R.A. Aziz, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 1100-1102.

- [18] *A.A. Kulikovsky, Electrochem. Commun. 4 (2002) 318.*
- [19] *N.S. Vasile et al. / Chemical Engineering Journal 322 (2017) 722–741*
- [20] *S.Jung, C.-Y. Wang / Journal of Power Sources 248 (2014) 253-264*
- [21] *T.V. Nguyen, R.E. White, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2178-2186.*
- [22] *S. Matar, J. Ge, H. Liu, Modeling the cathode catalyst layer of a Direct Methanol Fuel Cell, J. Power Sources 243 (2013) 195–202, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.122>.*