

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

Studio sull'aumento dell'efficienza di una cella a scambio protonico tramite un modello multiscala



Relatore

prof. Alessandro Hugo Antonio Monteverde

Candidata

Elisa Revello

Luglio 2022

Indice

1. Introduzione	1
1.1. Questione ambientale e sviluppo sostenibile	1
1.2 . Celle a combustibile	2
1.2.1. Principi di funzionamento di una cella a combustibile	3
1.2.2. Tipologie di celle a combustibile	3
1.3 . Componenti principali di una PEMFC	8
1.3.1. Membrana polimerica a scambio protonico	9
1.3.2. Ionomeri	10
1.3.3. Catalizzatori per la ORR	12
1.4 . Principi teorici delle PEMFC	14
1.5 . Obiettivo del lavoro	17
2. PEMFC nel settore dei trasporti	19
2.1. Applicazione FCEV	20
1.6 . Strategie di ottimizzazione delle PEMFC per gli HDV	22
1.7 . Progetto per il sistema PEMFC di nuova generazione per gli HDV	26
3. Modello MATLAB	29
3.1. Descrizione del modello	30
3.1.1. Sovrapotenziale di attivazione	30
3.1.2. Sovrapotenziale di concentrazione	31
3.1.3. Polarizzazione ohmica	31
1.8 . Validazione modello	32
1.9 . Analisi Nafion® 112, 60 °C	35
4. Risultati modello MATLAB	41
4.1. Test 1: Pt (BOL)	41
1.10 . Test 2: PtCo (BOL)	44
1.11 . Confronto risultati ottenuti: Pt/C e PtCo/C	47
5. Modello COMSOL	51
5.1. Descrizione del modello	51
5.1.1. Equazioni elettrochimiche	52
5.1.2. Equazioni per il trasporto di massa/calore	52
5.1.3. Equazioni per la transizione di fase	54
1.12 . Parametrizzazione del modello	55
1.13 . Validazione del modello	57
5.3.1. Parametri tipici del modello	57
5.3.2. Grafici del modello per il Test 1	61

6. Risultati modello COMSOL	67
6.1. Fitting curva sperimentale PtCo	67
1.14 . Sensitivity analysis dei parametri sperimentali critici	69
1.15 . Ottimizzazione dei parametri sperimentali critici.....	74
1.16 . Analisi simulazioni	76
6.4.1. Meccanismi di trasporto dell'ossigeno.....	76
6.4.2. Risultati flussi di ossigeno al variare dei parametri analizzati	79
6.4.3. Gestione del trasporto di acqua e conduttività protonica	82
7. Conclusioni	85
8. Riferimenti bibliografici	87
9. Ringraziamenti	91

1. Introduzione

1.1 *Questione ambientale e sviluppo sostenibile*

Una delle tematiche di fondamentale importanza, a livello globale, riguarda il cambiamento climatico, dovuto principalmente ad un continuo aumento delle emissioni in atmosfera di gas serra e ad altri fattori legati alle attività umane. A tal proposito, in **Figura 1.1** si riporta la mappa della distribuzione di temperatura sulla superficie terrestre relativa al 2021, in cui si osserva un incremento anomalo e non uniforme della temperatura rispetto alla temperatura media registrata nel 1951-1980. In particolare, l'87% della superficie terrestre è risultata più calda rispetto alla temperatura media tra il 1951-1980, l'11% ha avuto una temperatura simile, mentre solamente il 2.6% è stata significativamente più fredda. [1]

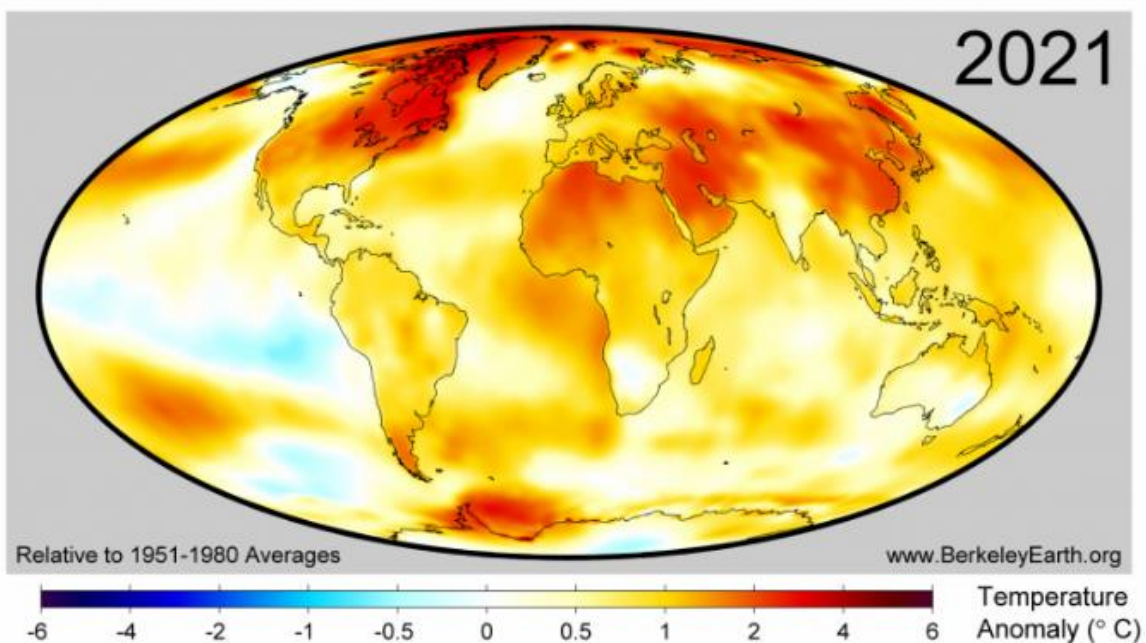


Figura 1.1 Distribuzione locale della temperatura nel 2021. [1]

La previsione futura è che la temperatura globale sia destinata ad innalzarsi, fino ad un aumento di 1.5 °C tra il 2030-2052, in assenza di una riduzione significativa dei quantitativi emessi di gas serra, soprattutto di anidride carbonica (CO₂). Come evidenziato in **Figura 1.2**, infatti, le emissioni di CO₂ sono in continua crescita dal 1990 ad oggi, nonostante nel 2020 si sia registrata una lieve inflessione della tendenza, dovuta ai vari mesi di lockdown per la pandemia da COVID-19. [2]

In quest'ottica risulta rilevante limitare quanto più possibile l'utilizzo di risorse fossili, destinate ad esaurirsi, quali: carbone, gas naturale e petrolio, principali responsabili del riscaldamento globale. Nel 2021, infatti, il carbone ha rappresentato oltre il 40% della crescita complessiva delle emissioni globali di CO₂, che si attestano al massimo storico di 15,3 Gt. Analogamente le emissioni da gas naturale hanno raggiunto le 7,5 Gt, poiché la domanda è aumentata in tutti i settori. Con 10,7 Gt, le emissioni del petrolio sono rimaste, invece, significativamente inferiori ai livelli pre-pandemia, soprattutto per la lenta ripresa dell'attività di trasporto globale, specie di quello aereo. [3]

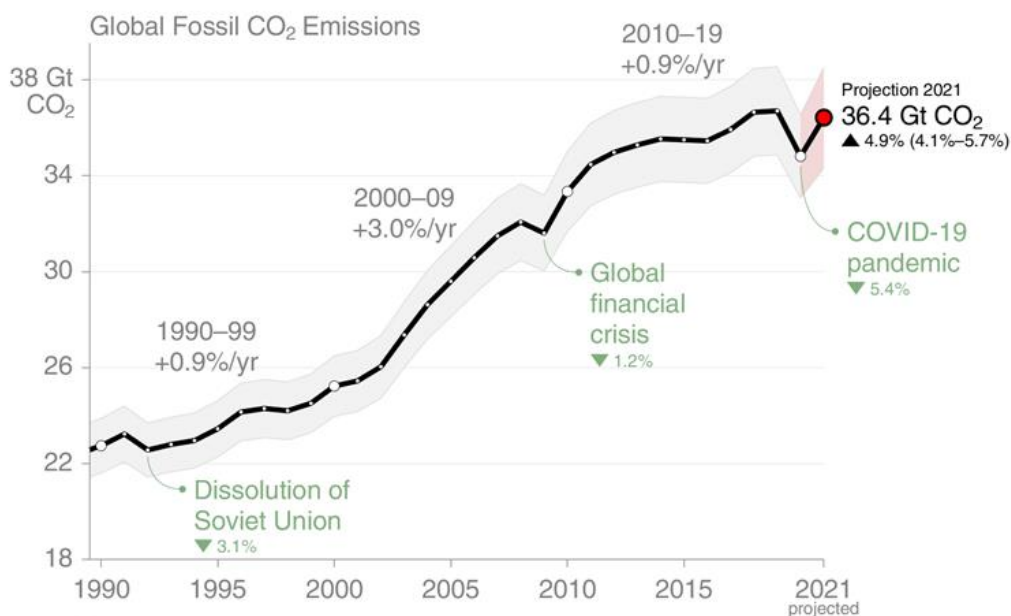


Figura 1.2 Trend emissioni globali di CO₂ da fonti fossili. [2]

Al fine di sensibilizzare e ridurre gli impatti ambientali si è recentemente tenuta, a Parigi (2015), una Conferenza delle Parti della Convenzione sui cambiamenti climatici (COP21). Attualmente 187 Paesi hanno sottoscritto un accordo, molto più stringente del protocollo di Kyoto (firmato nel 1997, ma entrato in vigore solo nel 2005), con il quale si impegnano ad attuare numerose politiche volte a contenere l'aumento della temperatura media globale entro i 2 °C rispetto ai livelli preindustriali e di limitare tale incremento a 1.5 °C. [4]

Per sostenere questa sfida energetica sono disponibili varie risorse rinnovabili quali: solare, idrico, eolico, geotermico, bioenergie; tuttavia, molte di queste sono intermittenti e non uniformemente distribuite sul territorio. In quest'ottica le Fuel Cells (FC) risultano un'alternativa sostenibile, sicura e competitiva rispetto agli attuali sistemi di produzione dell'energia elettrica, in particolare grazie agli elevati rendimenti ottenibili e al basso impatto ambientale.

1.2 Celle a combustibile

Le FC sono sistemi elettrochimici in grado di convertire l'energia chimica di un combustibile direttamente in energia elettrica, senza alcun processo di combustione termica.

L'origine di questi dispositivi risale al 1839, anno in cui l'inglese William Grove riportò i risultati di un esperimento in cui era riuscito a generare energia elettrica in una cella contenente acido solforico (come elettrolita), dove erano stati immersi due elettrodi, costituiti da sottili fogli di platino, sui quali arrivavano rispettivamente idrogeno e ossigeno. Successivamente, vi fu un interesse via via crescente verso queste tecnologie che risultarono vantaggiose per i seguenti motivi:

- Rendimento energetico elevato;
- Possibilità di impiego di una vasta gamma di combustibili;
- Modularità;
- Efficienza indipendente dal carico e dalle dimensioni dell'impianto;

- Ridotto impatto ambientale;
- Possibilità di cogenerazione.

Inoltre, grazie al loro funzionamento silenzioso, alle esigenze di manutenzione ridotte e all'elevata affidabilità le celle a combustibile risultano ampiamente applicabili in tutti i settori energetici: commerciale, residenziale, industriale e dei trasporti.

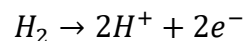
Per quanto riguarda la commercializzazione, invece, questa può essere notevolmente ampliata apportando miglioramenti in termini di durata, prestazioni e riduzione dei costi. [5]

1.2.1 Principi di funzionamento di una cella a combustibile

Le FC sfruttano l'energia chimica di un combustibile (solitamente idrogeno) e di un ossidante (in genere ossigeno) per produrre energia elettrica ed acqua.

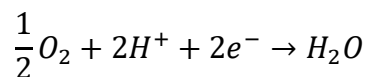
Una cella è composta da anodo, catodo e un elettrolita che viene interposto tra i due elettrodi. Il processo è favorito dalla deposizione sugli elettrodi di un catalizzatore e dalla presenza dell'elettrolita che facilita la migrazione degli ioni prodotti dalla reazione di ossidazione del combustibile. Il combustibile e il comburente gassoso sono alimentati rispettivamente all'anodo e al catodo e generano energia elettrica tramite reazioni di trasferimento di elettroni agli elettrodi.

All'anodo (elettrodo negativo) avviene la reazione di ossidazione dell'idrogeno (HOR):



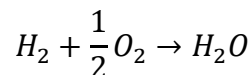
I protoni (ioni H^+) che migrano attraverso l'elettrolita e gli elettroni che fluiscono in un circuito esterno, generando lavoro elettrico, vengono così trasferiti al catodo.

Al catodo (elettrodo positivo) si realizza la reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR):



La formazione di acqua è accompagnata dalla produzione di calore, che deve essere estratto al fine di mantenere la temperatura operativa della cella costante.

Pertanto, complessivamente all'interno della cella ha luogo la seguente reazione:



Le fuel cells possono essere classificate a seconda del tipo di elettrolita utilizzato o della temperatura di funzionamento (celle a combustibile a bassa o ad alta temperatura). [5]

1.2.2 Tipologie di celle a combustibile

Comunemente la suddivisione delle FC si basa sul tipo di elettrolita, essenzialmente è possibile distinguere quattro sistemi di celle a combustibile, ciascuno con una particolare applicazione in diversi ambiti:

- Celle a combustibile a membrana polimerica elettrolita (PEMFC) e celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC);
- Celle a combustibile alcalina (AFC);
- Celle a combustibile ad acido fosforico (PAFC);
- Celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) e celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC).

PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Le PEMFC (**Figura 1.3**) sono tra le celle a combustibile a bassa temperatura più studiate dalla ricerca ed è su di esse in particolare che verterà questo lavoro di tesi. Nello specifico, questo tipo di celle utilizza come elettrolita una membrana solforica perfluorurata ad elevata conducibilità protonica e funziona a temperature comprese tra 70 e 100 °C. Le reazioni che caratterizzano una PEMFC sono:

- Reazione anodica: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
- Reazione catodica: $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

Non essendo la temperatura di esercizio molto elevata è fondamentale l'impiego di un materiale elettrocatalitico (solitamente Pt) per favorire la cinetica di reazione. Per quanto concerne il gas di alimentazione è consigliabile utilizzare idrogeno puro, in quanto la presenza di impurezze, quali CO, può causare l'avvelenamento del catalizzatore.

Attualmente le PEMFC sono utilizzate per applicazioni che richiedono tempi di avvio rapidi e frequenti operazioni di avvio e arresto, come: le applicazioni automobilistiche, le attrezzature per la movimentazione dei materiali e l'alimentazione di riserva. Nonostante gli innumerevoli vantaggi, sono in corso una serie di studi orientati a ridurre al minimo (o eliminare) il quantitativo di metalli preziosi al fine di ridurre i costi, migliorare la durabilità dei componenti e regolare il trasporto dell'acqua all'interno della cella. [6]

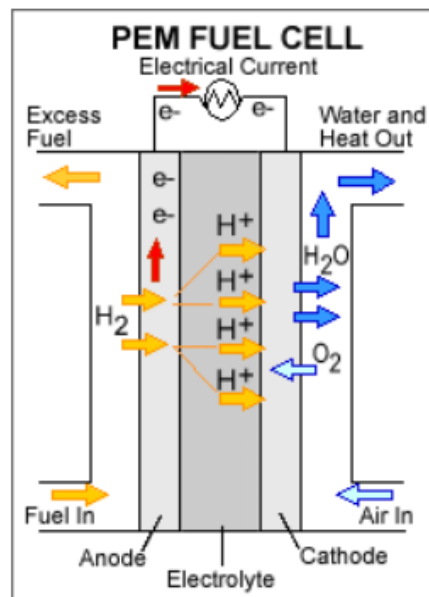


Figura 1.3 Schema cella a combustibile a membrana polimerica elettrolita (PEMFC). [6]

DMFC – Direct Methanol Fuel Cells

Le DMFC sono tecnologie basate sul sistema PEMFC ma si differenziano da queste poiché alimentate da metanolo, evitando così il reforming del combustibile in H₂. Le DMFC sono adatte come fonti di dispositivi portatili, alimentazione di backup in dispositivi elettronici di consumo e applicazioni simili, in cui i requisiti di alimentazione sono bassi. Le sfide future per questa tipologia di celle riguardano: la riduzione del carico di Pt, la riduzione del crossover del metanolo per aumentare l'efficienza e la diminuzione dei costi. [6]

AFC – Alkaline Fuel Cells

Le AFC (**Figura 1.4**) sono state una delle prime tecnologie di celle a combustibile sviluppate e sono state impiegate con successo nel programma spaziale della NASA. Le AFC usano soluzioni acquose di idrossido di potassio (KOH) come elettrolita ed operano, generalmente, a basse temperature tra 70 e 120 °C.

Le semireazioni fondamentali in una cella alcalina sono le seguenti:

- Reazione anodica: $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$
- Reazione catodica: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

Uno dei maggiori vantaggi delle AFC è che possono utilizzare un'ampia varietà di catalizzatori a base di metalli non preziosi, il che si traduce in costi di realizzazione della cella più contenuti. Inoltre, presentano alti rendimenti energetici (fino al 65 %) ed un'elevata durabilità della cella (10.000-15.000 ore). Il principale limite delle AFC riguarda la scarsa tolleranza all'anidride carbonica, che comporterebbe una perdita di efficacia dell'elettrolita nella cella. Pertanto, questa tipologia di celle richiede un gas di alimentazione estremamente puro, privo di impurezze. [5]

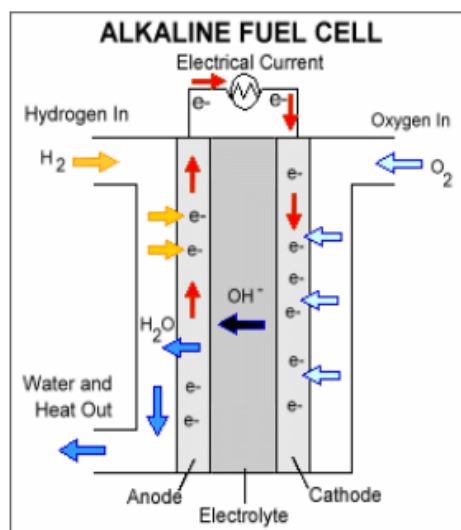


Figura 1.4 Schema cella a combustibile alcalina (AFC). [6]

PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cells

Le PAFC (**Figura 1.5**) costituiscono la tecnologia più matura per gli usi stazionari, con commercializzazione già avviata per le applicazioni di cogenerazione nei settori residenziale e terziario (con taglie intorno ai 100-200 kW). Tali celle hanno un funzionamento simile alle PEMFC, tuttavia, in questo caso l'elettrolita è costituito da acido fosforico (H_3PO_4) concentrato e la temperatura di esercizio richiesta è superiore, intorno ai 200 °C. Grazie alle alte temperature la cella può tollerare eventuali impurezze presenti nei gas alimentati, mentre tracce di CO (veleno per il catalizzatore) sono ammesse fino ad un massimo dell'1%.

Le reazioni che si realizzano in una cella ad acido fosforico sono:

- Reazione anodica: $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$
- Reazione catodica: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Infine, i rendimenti del sistema indicati dai costruttori si collocano intorno al 38-45%. [5]

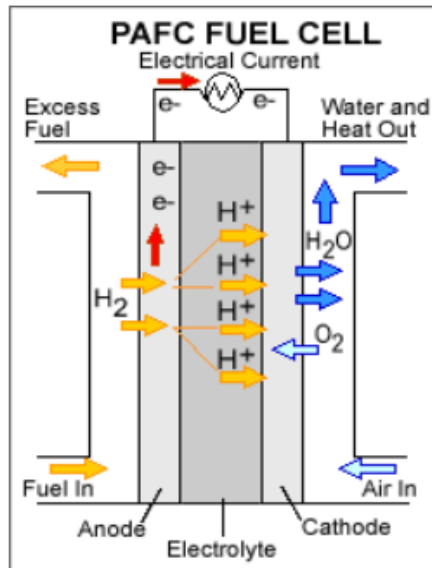


Figura 1.5 Schema cella a combustibile ad acido fosforico (PAFC). [6]

MCFC – Molten Carbonate Fuel Cells

Le MCFC (**Figura 1.6**) sono caratterizzate da un elettrolita costituito da una soluzione di carbonati alcalini fusa alla temperatura di funzionamento della cella (circa 650 °C) e contenuta in una matrice ceramica porosa. Le semireazioni presenti in una cella a carbonati fusi sono le seguenti:

- Reazione anodica: $H_2 + CO_3^{--} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$
- Reazione catodica: $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{--}$

Grazie alle alte temperature necessarie è possibile operare con combustibili diversi dal solo idrogeno, ad esempio si può alimentare la cella con metano; inoltre, vi è anche la possibilità di cogenerare. Il catalizzatore non è sensibile alla CO_2 , anzi questa è richiesta al catodo per far fluire gli ioni; inoltre, l'anidride carbonica generata all'anodo viene ricircolata al catodo.

I principali svantaggi relativi a queste celle sono: l'elevata corrosività dell'elettrolita, la dissoluzione del catodo e la scarsa tolleranza ai composti solforosi (il quantitativo di zolfo ammissibile deve essere inferiore a 1 ppm). I rendimenti ottenibili sono attorno al 45-50 %.

Il mercato di interesse delle MCFC riguarda applicazioni stazionarie per la generazione di energia elettrica su larga scala. [5]

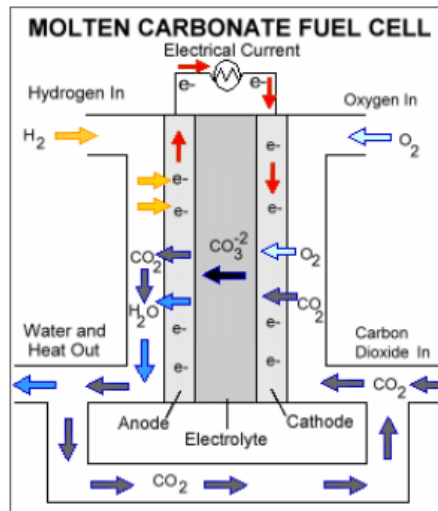


Figura 1.6 Schema cella a combustibile a carbonati fusi (MCFC). [6]

SOFC – Solid Oxide Fuel Cells

Analogamente alle MCFC, anche nelle SOFC (**Figura 1.7**) avviene il processo di reforming interno ad alta temperatura (fino a 1000 °C). Le SOFC impiegano un elettrolita solido, costituito in genere da ossido di zirconio drogato con piccole quantità di ossido di ittrio, per garantire buone proprietà di conduzione ionica, eliminando anche i tipici problemi dovuti a corrosione ed evaporazione, presenti nelle celle con elettrolita liquido.

Le reazioni che coinvolgono una SOFC sono:

- Reazione anodica: $2H_2 + O_2^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO + 4e^-$
- Reazione catodica: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O_2^{2-}$

Tuttavia, possibili problemi di stress termico possono derivare dalle differenze di espansione tra l'anodo e il catodo e l'elettrolita solido che potrebbero portare alla delaminazione. Queste tecnologie hanno un'efficienza oltre il 60-80% per i sistemi di cogenerazione e vengono impiegate in applicazioni stazionarie per la generazione di energia elettrica. [5]

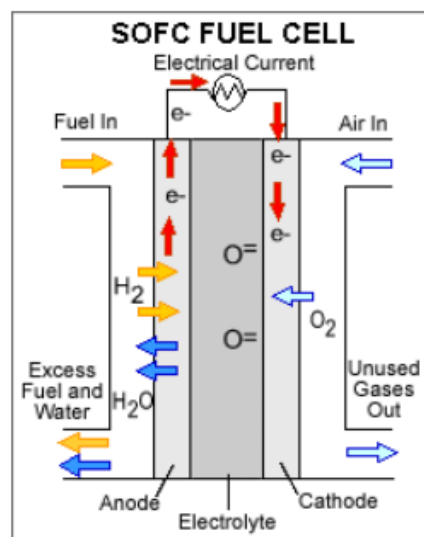


Figura 1.7 Schema cella a combustibile ad ossidi solidi (SOFC). [6]

1.3 Componenti principali di una PEMFC

L'unità strutturale base di una PEMFC è definita MEA (Membrane Electrode Assembly) ed è costituita da una serie di componenti riportati in **Figura 1.8**:

- Una coppia di strutture porose e conduttive che permettono la diffusione di reagenti/prodotti da e verso lo strato catalitico e, contemporaneamente, conducono gli elettroni verso una coppia di piastre (Gas Diffusion Layers, GDLs);
- Due piastre che fungono da canali distributori/collettori del flusso di reagenti/prodotti (Bipolar plates);
- Gli elettrodi (anodo e catodo) costituiti da una coppia di strati porosi su cui viene depositato il catalizzatore (Catalyst Layers, CLs);
- L'elettrolita polimerico che permette il trasporto dei protoni fra anodo e catodo (Proton Exchange Membrane, PEM). [7]

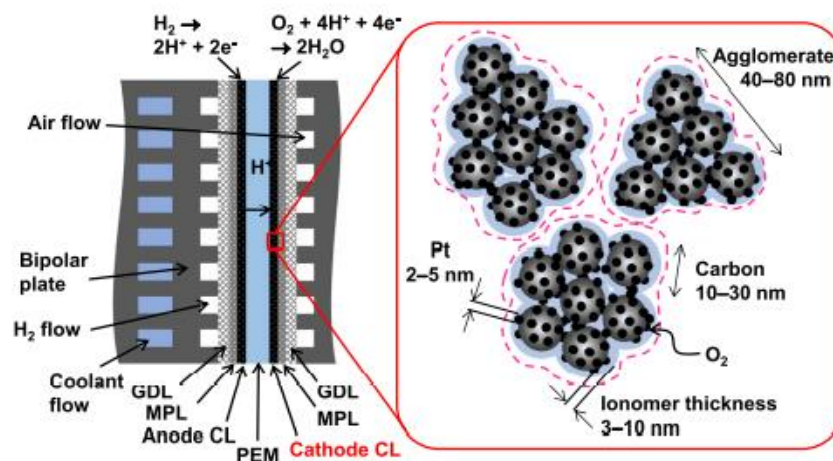


Figura 1.8 Schema dei componenti di una PEMFC. [7]

I GDLs sono tipicamente costituiti da uno strato microporoso di nerofumo (MPL) sopra fibre carbonizzate, l'intero strato è teflonato per formare un materiale misto bagnabile. Generalmente, si osserva una diminuzione dell'idrofobicità dei GDLs con l'avanzare del tempo di funzionamento, poiché varia la capacità di rimozione dell'acqua e si nota un peggioramento delle prestazioni.

Un ulteriore aspetto che influisce fortemente sulla performance della cella è dato dal CL. Per garantire una corretta diffusione delle molecole di ossigeno attraverso i pori del CL e il dissolversi negli ionomeri, dove le molecole reagiscono con i protoni e gli elettroni per produrre acqua, è necessario che il CL presenti le seguenti proprietà:

- Elevato trasferimento di massa per la ORR;
- Elevata diffusività dell'ossigeno;
- Elevata durabilità. [7]

Una singola cella tipicamente produce una tensione di circa 0,7 V e intensità di correnti comprese tra 300 e 800 mA/cm², per cui al fine di ottenere la potenza ed il voltaggio desiderato vengono disposte più celle in serie, interponendo dei piatti bipolari, in modo da formare il cosiddetto "stack", mostrato in **Figura 1.9**. Gli stack vengono poi assemblati in moduli per realizzare i generatori della potenza richiesta.

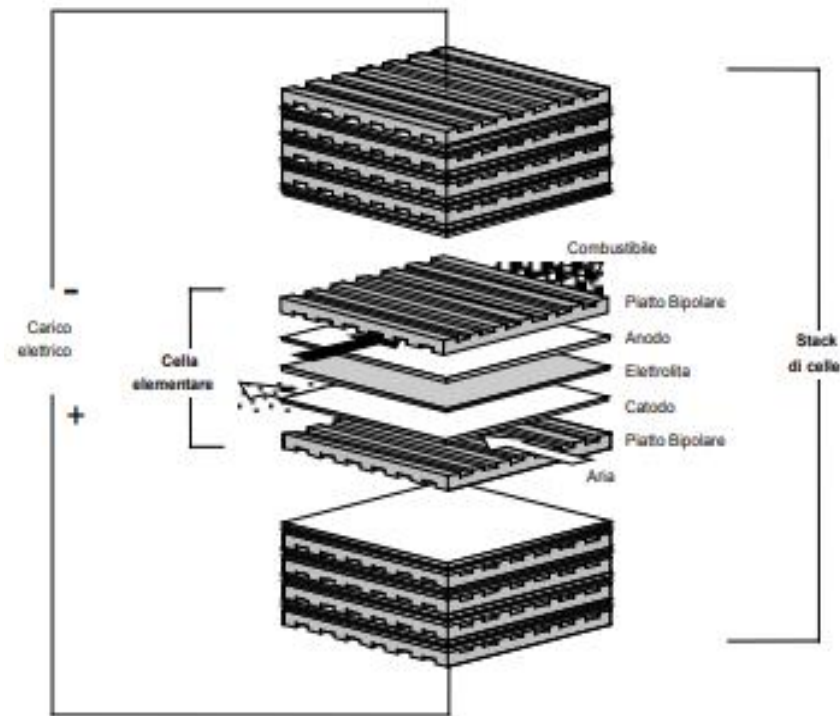


Figura 1.9 Schema di uno stack di celle a combustibile. [5]

1.3.1 Membrana polimerica a scambio protonico

La membrana a scambio protonico è uno dei componenti fondamentali di una cella a combustibile, in quanto responsabile del passaggio dei soli protoni all'interno della cella. Tipicamente, nell'assemblaggio di una PEMFC si utilizza come materiale il Nafion®, scoperto dalla Dupont, la cui struttura chimica è rappresentata in **Figura 1.10**.

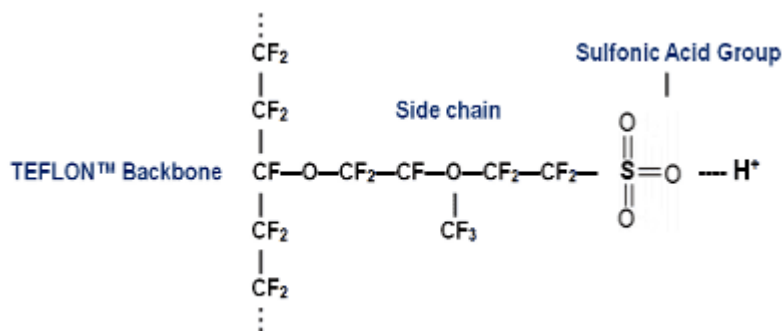


Figura 1.10 Struttura catena polimerica del Nafion®. [8]

Il polimero è composto da due catene principali: una idrofoba di politetrafluoroetilene (Teflon®) e una laterale di carbonio fluorurato idrofila (Side chain). La prima agisce da binder, ovvero conferisce stabilità chimica-meccanica alla membrana; la seconda, invece, grazie alla presenza dei gruppi $\text{SO}_3 - \text{H}^+$ permette di inglobare all'interno della struttura polimerica una notevole quantità d'acqua. [8]

Nonostante il Nafion sia tra i materiali più studiati ed utilizzati nelle applicazioni PEMFC, esso presenta alcuni svantaggi, tra cui:

- Rischi ambientali dovuti all'impiego di composti fluorurati;
- Costi elevati legati al processo chimico complesso di fluorurazione;
- Gestione dell'acqua, che rende variabile la conduttività protonica con il grado di umidità del sistema;
- Campo di operabilità limitato a temperature inferiori ai 90 °C.

Per questi motivi sono stati condotti studi per individuare alternative che soddisfino i requisiti necessari. In particolare, sono state trovate membrane non fluorurate, a base di ionomeri funzionalizzati con gruppi aromatici solfonati, tra cui le SPES (Polieteresolfone solfonato), che presentano buone proprietà termiche e meccaniche. [9] Oppure, in alternativa, miscele polimeriche quali le membrane a base di SPEEK (Polietereterchetone solfonato) e di SPSU (Polisolfone solfonato) che presentano ottime stabilità termiche e buone conduttività protoniche. [10]

Tuttavia, occorre considerare anche un ulteriore aspetto che riguarda la permeabilità dell'O₂ attraverso la membrana. Essa rappresenta il prodotto tra la diffusività e la concentrazione dell'O₂ nello ionomero. In **Tabella 1.1** si osserva come la permeabilità dell'ossigeno per le membrane SPEEK e SPSU sia di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella del Nafion; ciò è principalmente dovuto alla diversa microstruttura degli ionomeri, che influisce sulla resistenza al trasporto di ossigeno, determinandone le prestazioni.

Tabella 1.1 Proprietà membrane Nafion, SPEEK e SPSU. [10]

Membrana	Temperatura [°C]	Umidità relativa [%]	Conduttività protonica [mS cm ⁻¹]	Permeabilità O ₂ [mol cm ⁻¹ s ⁻¹]	Resistenza al trasporto [s cm ⁻¹]
Nafion®	80	75	10	$3.9 \cdot 10^{12}$	1.6
SPEEK	80	75	1.6	$0.27 \cdot 10^{12}$	2.2
SPSU	80	75	0.75	$0.16 \cdot 10^{12}$	3.0

1.3.2 Ionomeri

Gli ionomeri, già citati nella sezione precedente, hanno come ruolo principale quello di condurre i soli protoni incrementando l'area elettrochimica attiva (ECSA) dei catalizzatori; inoltre, essi agiscono da materiali leganti conferendo al sistema una maggior stabilità meccanica. Infine, gli ionomeri aiutano nella gestione dell'acqua, in quanto, essendo idrofili, trattengono l'umidità e prevengono la disidratazione della membrana.

Generalmente nelle applicazioni PEMFC viene impiegato il Nafion che rientra nella categoria di ionomeri di acido solfonico perfluorurato (PFSA); tuttavia, ve ne sono diverse tipologie, classificate in base alla lunghezza della catena laterale o del peso equivalente (EW). Nello specifico esistono gli ionomeri a catena lunga (LSC), quali il Nafion, e quelli a catena corta (SSC), tra cui l'Aquivion. In **Figura 1.11** è possibile osservare le diverse strutture chimiche, rispettivamente, del Nafion® EW 1100 e dell'Aquivion EW 720.

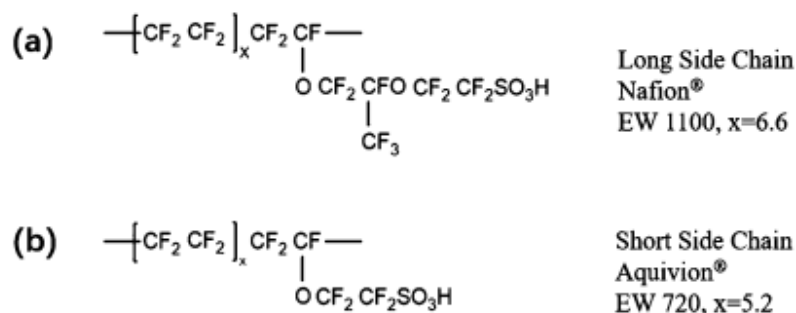


Figura 1.11 Strutture chimiche ionomero Nafion® EW 1100 (a) e Aquivion EW 720 (b). [11]

Si è osservato che gli ionomeri a catena corta, rispetto a quelli a catena lunga, esibiscono una porosità maggiore, una ECSA più elevata e una minor resistenza al trasporto ad alte frequenze. Inoltre, è stato dimostrato come gli ionomeri SSC presentino una conduttività protonica superiore ed una miglior gestione dell'acqua, soprattutto in condizioni di bassa umidità relativa e temperature elevate. Ciò è dovuto al fatto che la catena più corta induce una maggior cristallizzazione, dunque una temperatura di transizione vetrosa superiore allo ionomero LSC, ne consegue che lo ionomero SSC presenta più catene laterali con gruppi idrofili (-SO₃H). [11]

Un ulteriore aspetto da considerare riguarda lo spessore del film di ionomero. In particolare, si è visto che gli ionomeri con un basso peso equivalente sono caratterizzati da una maggior conduttività nei film sottili, se idratati correttamente. Tuttavia, occorre prestare particolare attenzione ai fenomeni di trasporto che avvengono all'interno della cella, poiché un materiale ben progettato per ottimizzare il trasporto di una specie reagente potrebbe inibire altri meccanismi di trasporto. In **Figura 1.12** si può notare il variare di alcune proprietà della cella a seconda dello strato di ionomero.

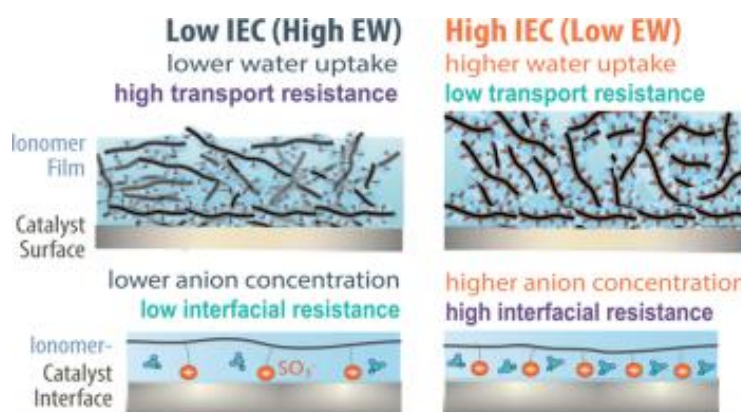


Figura 1.12 Confronto ionomero ad alto EW e ionomero a basso EW. [12]

Nello specifico, gli ionomeri a basso peso equivalente favoriscono il trasporto di protoni grazie ad un maggior assorbimento dell'acqua, ma causano anche un'elevata resistenza all'interfaccia dovuta alle interazioni tra catalizzatore e ionomero. [12]

Studi recenti si pongono come obiettivo quello di aumentare la permeabilità dello ionomero per minimizzare l'elevata resistenza al trasporto locale di O₂, associata al sottile strato di ionomero (**Figura 1.13**).

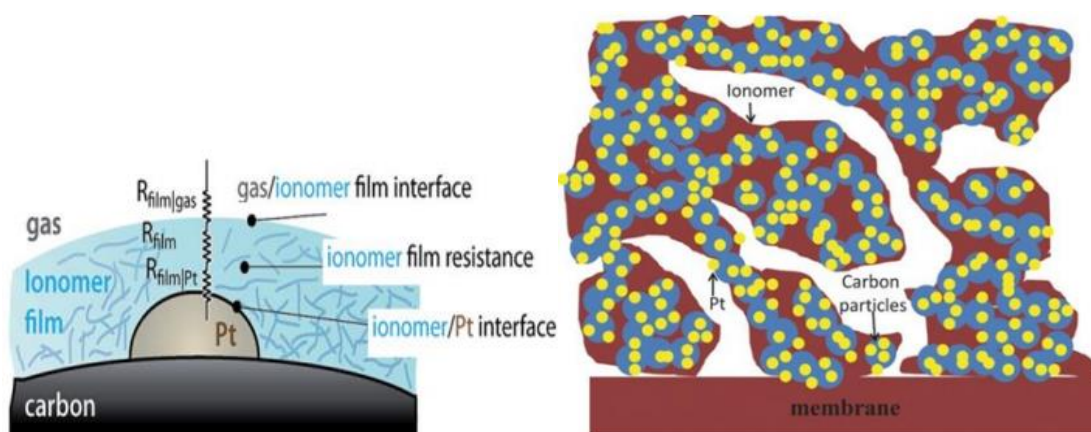


Figura 1.13 A sinistra, la resistenza al trasporto locale di O₂ all'interfaccia ionomero/Pt; a destra, il dettaglio del catodo con il film di ionomero. [13]

In particolare, sono stati proposti degli ionomeri fluorurati amorfi (PDD) con una conduttività protonica superiore a quella del Nafion® e dell'Aquivion; aventi anche una maggior porosità, che consente un aumento della permeabilità di ossigeno, ed una migliore cinetica ORR. L'incremento della permeabilità dell'O₂ è dovuto alla presenza di un anello ciclico sulla catena principale dello ionomero. In **Figura 1.14** si riporta, a titolo di esempio, un confronto tra la struttura del Nafion e di uno ionomero ad alta permeazione di ossigeno (HOPI), con le rispettive proprietà chimico-fisiche. [7]

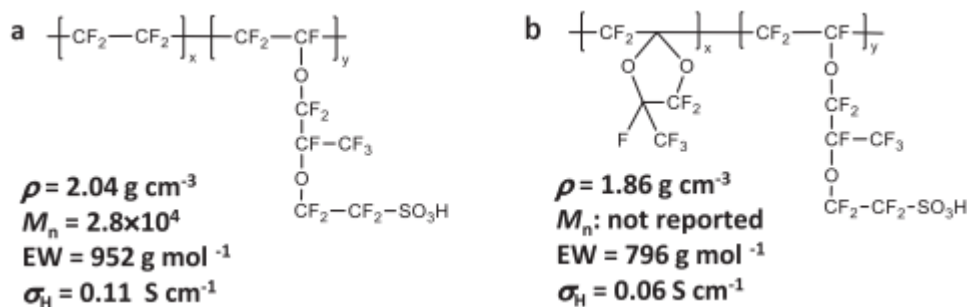


Figura 1.14 Struttura chimica del Nafion (a); struttura chimica di uno ionomero HOPI (b). [7]

Come descritto in precedenza nel paragrafo 1.3.1, la presenza di composti fluorurati negli ionomeri di tipo PFSA può presentare diversi svantaggi; motivo per cui sono stati condotti studi anche su ionomeri di idrocarburi non fluorurati. Si è dimostrato che una PEMFC a base di Pemion™ (Polifenilene solfo-fenilato), come ionomero, esibisce ottime prestazioni in particolare ad alte temperature (superiori a 90 °C), sebbene risulti più sensibile alle variazioni di umidità della cella. Ciò è dovuto principalmente ad un effetto combinato di conduttività protonica inferiore e di ECSA leggermente inferiore nello strato di catalizzatore a causa di un contenuto (ottimale) di ionomero ridotto, rispetto al convenzionale ionomero PFSA. [14]

1.3.3 Catalizzatori per la ORR

Attualmente, il platino su supporto carbonioso è il catalizzatore maggiormente impiegato per l'ORR, come si osserva in **Figura 1.15**. Tuttavia, essendo il Pt molto costoso e scarso in natura, per ottimizzarne l'utilizzo si adottano diverse strategie, tra cui:

- Leghe di platino;
- Catalizzatori core-shell;
- Catalizzatori a base di metalli non preziosi (PGM-free);
- Nanocristalli;
- Nanoframe.

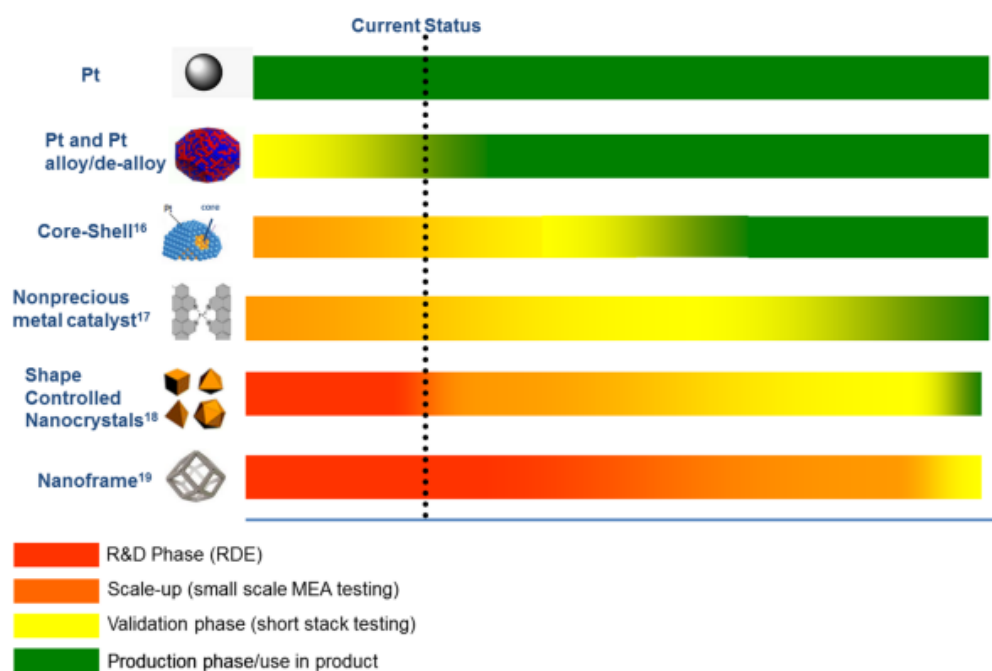


Figura 1.15 Stato dell'arte catalizzatori per la ORR. [15]

In particolare, i catalizzatori con leghe di Pt (quali PtCo, PtFe, PtNi, PtCr, PtTi, PtW e PtAg) esibiscono, nella regione a bassa densità di corrente, migliori prestazioni rispetto al tradizionale catalizzatore Pt/C, poiché presentano una maggior attività massica. Per valori di densità di corrente superiori a 1.5 A/cm^2 , invece, le leghe di platino mostrano maggiori limitazioni al trasporto, dovute alla dissoluzione del metallo che riduce la permeabilità dell'ossigeno. Studi recenti hanno proposto nuovi catalizzatori a base di leghe binarie (e ternarie) di Pt con Co, Ni e altri metalli su di un supporto carbonioso dopato con azoto e hanno dimostrato elevate prestazioni, sia in termini di attività massica che di durabilità. [16]

I catalizzatori core-shell sono costituiti da un cuore a base di un metallo, generalmente Pd, e da nanoparticelle di Pt depositate sulla sola superficie. Grazie all'ottima dispersione del platino e ad un'ottimizzazione dell'attività massica, essi permettono di ottenere valori di ECSA molto elevati. Un ulteriore aspetto da considerare riguarda la possibilità di agire sulla velocità della ORR modificando la tipologia di metallo nel bulk per ottenere un design più funzionale.

Per ridurre i costi associati all'utilizzo di platino, recentemente, sono stati proposti catalizzatori alternativi privi di Pt. Sebbene il loro principale vantaggio sia legato ad una minor sensibilità ai contaminanti, questi risultano meno performanti rispetto ai catalizzatori Pt/C. Per tale ragione, questa tipologia di catalizzatori PGM-free viene impiegata solo per applicazioni in cui non sono richieste elevate attività e durate, quali le alimentazioni portatili.

Infine, vi sono altre categorie di catalizzatori, quali i nanocristalli, in cui si controlla la forma superficiale, e i nanoframe, caratterizzati da una struttura cristallina uniforme, che sono

ancora in via di sviluppo. In particolare, sono necessari studi approfonditi per quanto concerne l'ECDSA, che deve raggiungere valori elevati ma essere anche stabile nel tempo, e ulteriori analisi in cella per risolvere le problematiche connesse. [15]

Uno studio recente ha proposto un catalizzatore in cui si sfrutta l'accoppiamento sinergico tra un bassissimo contenuto di Pt e un supporto catalitico PGM-free. Nello specifico, si è osservato un miglior utilizzo del platino, un incremento dell'attività e della durabilità, grazie all'utilizzo di un supporto derivante da composti metallorganici (MOF) con siti attivi uniformemente distribuiti. [17]

1.4 Principi teorici delle PEMFC

Dalla termodinamica è noto che l'energia massima teorica disponibile per una cella elettrochimica che opera in condizioni di equilibrio è data dalla variazione dell'energia libera di Gibbs:

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{\text{cella}}$$

Dove:

- n è il numero di elettroni trasferiti;
- F è la costante di Faraday (96485 [C/mol]);
- E^0_{cella} è il potenziale standard di cella [V].

In condizioni standard (1 atm, 25 °C, 1 M), la massima tensione teorica ottenibile da una cella a idrogeno e ossigeno è pari a $E^0_{\text{cella}} = 1.23 \text{ V}$.

Considerando che una PEMFC solitamente lavora a temperature superiori a 25 °C ed essendo n pari a 2 (per una mole di H_2 vengono rilasciati due elettroni), è possibile scrivere l'equazione precedente nella forma seguente, che prende il nome di equazione di Nerst:

$$E_{\text{cella}}(T, p) = \frac{\Delta G^0}{2 \cdot F} - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{\prod_R \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\nu}}{\prod_P \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\nu}}$$

Dove:

- R è la costante dei gas [J/mol K];
- T è la temperatura [K];
- p_i rappresenta la pressione parziale del gas [Pa];
- p_0 rappresenta la pressione parziale di riferimento [Pa].

Tuttavia, all'aumentare della corrente erogata il potenziale effettivo si discosta dall'equilibrio a causa di diversi fenomeni di polarizzazione (detti anche sovratensioni). Pertanto, si denota una diminuzione dell'energia elettrica fornita, rispetto a quella teorica. [18]

Come mostrato dalla **Figura 1.16**, che riporta una tipica curva di polarizzazione, si possono distinguere tre differenti regioni:

- Polarizzazione di attivazione;
- Polarizzazione ohmica;
- Polarizzazione di concentrazione.

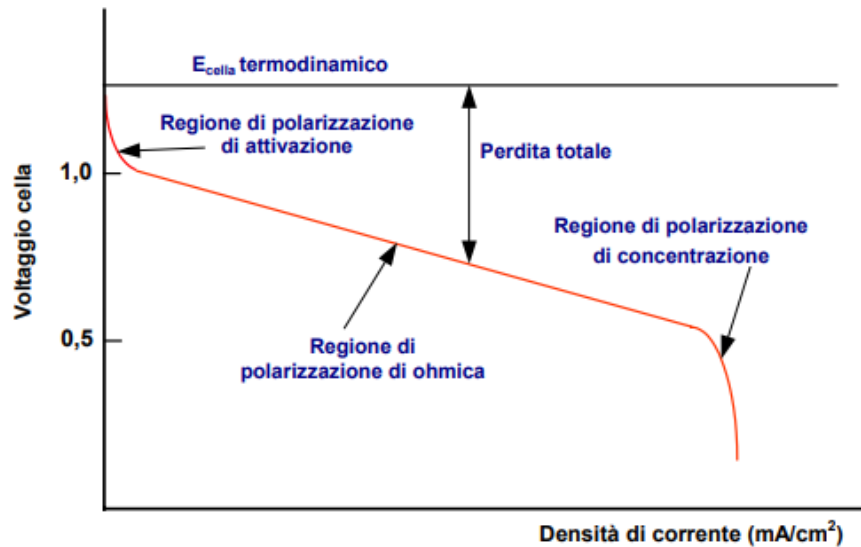


Figura 1.16 Curva caratteristica di polarizzazione. [5]

Polarizzazione di attivazione

Analogamente alle reazioni chimiche, anche quelle elettrochimiche richiedono una determinata energia di attivazione per aver luogo; le perdite di attivazione sono dunque relative alla barriera energetica che deve essere superata affinché la reazione avvenga.

In particolare, occorre valutare il sovrapotenziale necessario al catodo e all'anodo, che dipende dalla reazione elettrochimica che avviene nei rispettivi elettrodi. Solitamente, il processo anodico è molto veloce in confronto a quello catodico, per cui, in genere, si considera soltanto il sovrapotenziale (η_{att}) relativo alla ORR (step cineticamente controllante).

La reazione di riduzione dell'ossigeno ha un meccanismo cinetico piuttosto complesso che avviene nell'Helmholtz layer, rappresentato in Figura 1.17, ed è caratterizzata da un trasferimento di cariche, risultato del cosiddetto "quantum tunneling effect".

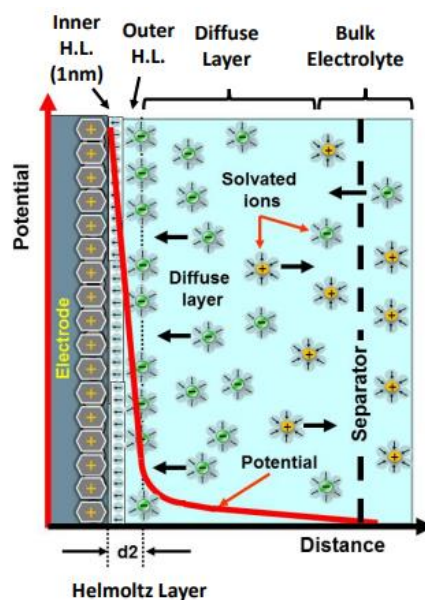


Figura 1.17 Rappresentazione del doppio strato elettrico (*electric double-layer*). [18]

Si distinguono:

- Inner Helmholtz Layer (IHL): layer in cui giacciono gli ioni chemisorbiti sulla superficie carica dell'elettrodo;
- Outer Helmholtz Layer (OHL): layer in cui sono presenti ioni attratti tramite forze elettrostatiche dalla superficie, ancora circondati dalla sfera di solvatazione delle molecole di solvente.

Inoltre, nel diffuse layer si manifestano gli effetti di polarizzazione e le interazioni di tipo elettrostatico; mentre nel bulk electrolyte si verificano la caduta di potenziale e la diffusione degli ioni, per cui quest'ultimo influenza fortemente i fenomeni di mass transfer. [18]

Per stimare il valore di sovratensione di attivazione si può utilizzare l'equazione di Butler-Volmer:

$$i = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{att}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_{att}\right) \right]$$

Dove:

- i_0 è la densità di corrente di scambio, misurata in condizioni di equilibrio [A/m²];
- α è il coefficiente di trasferimento (anodico o catodico), definito come:

$$\alpha_a = \beta z$$

$$\alpha_c = (1 - \beta)z$$

Dove β è il fattore di simmetria e z il numero di elettroni trasferiti nel processo complessivo.

Lontano dall'equilibrio, un solo termine predomina per cui è possibile usare l'equazione di Tafel:

$$i_a = i_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\eta_{att}}{b}\right) \right]$$

$$i_c = -i_0 \cdot \left[\exp\left(-\frac{\eta_{att}}{b}\right) \right]$$

Dove b è la pendenza di Tafel, definita come:

$$b = \frac{R \cdot T}{\alpha_i \cdot F} \text{ [V]}$$

Riarrangiando l'equazione di Tafel si può ricavare l'espressione per η_{att} :

$$\eta_{att} = b \cdot \ln \frac{|i|}{i_0} \text{ [V]}$$

Polarizzazione ohmica

Le perdite ohmiche sono relative alle resistenze interne al circuito elettrico che influenzano il flusso di ioni ed elettroni, che migrano all'interno della cella. 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. Si può ridurre la caduta ohmica utilizzando elettroliti ad elevata conducibilità ionica o diminuendo la distanza tra gli elettrodi.

In questo caso, il sovrapotenziale ohmico (η_{ohm}), responsabile del tratto lineare della curva di polarizzazione, è proporzionale alla densità di corrente secondo la legge di Ohm:

$$\eta_{ohm} = R_{tot} \cdot i \quad [V]$$

Dove R_{tot} [Ω] corrisponde alla resistenza interna totale della cella a combustibile.

Polarizzazione di concentrazione

Il meccanismo della diffusione delle molecole all'interno dell'elettrodo poroso può essere descritto dalla prima legge di Fick:

$$i = \frac{nFD}{\delta} (c_b - c_s)$$

Dove:

- D è il coefficiente di diffusione delle specie reagenti [m^2/s];
- c_b è la concentrazione delle specie reagenti nel bulk [mol/m^3];
- c_s è la concentrazione sulla superficie dell'elettrodo [mol/m^3];
- δ è lo spessore dello strato di diffusione [m].

Per alti valori di densità di corrente, l'elettrodo è governato solo da fenomeni di diffusione dei reagenti e si raggiunge una corrente limite i_L [A], definita come:

$$i_L = \frac{nFDc_b}{\delta}$$

In tale condizione, il fenomeno di diffusione dei gas attraverso l'elettrodo è troppo lento per poter sostituire le molecole che reagiscono sul catalizzatore, perciò si ha una riduzione della concentrazione dei reagenti nel layer, con conseguente abbassamento del potenziale. Favorire la diffusione dei reagenti verso gli elettrodi diventa dunque fondamentale al fine di evitare eccessive perdite di concentrazione (η_{conc} [V]), espresse dalla relazione:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad [5]$$

1.5 Obiettivo del lavoro

Lo scopo del presente elaborato riguarda l'analisi degli aspetti principali che influiscono sulle prestazioni di una FC costituita da una membrana polimerica a scambio protonico in Nafion.

Nello specifico, si è studiata più nel dettaglio una PEMFC a base di un catalizzatore PtCo, proposto quest'ultimo come tra i materiali più promettenti per l'applicazione di tale tecnologia nel settore automotive. Per valutare aspetti quali: l'attività catalitica, la resistenza al trasporto di ossigeno nella membrana e la diffusione delle specie reagenti all'interno di questa sono stati impiegati due modelli.

Il primo modello, analizzato nelle sezioni 2 e 3, è di tipo semi-empirico e si basa su simulazioni MATLAB; il secondo, proposto nelle sezioni 4, 5 e 6 è più complesso e dettagliato e fa uso del simulatore COMSOL.

L'utilizzo di tali modelli ha permesso di ricavare dati sperimentali, estrapolati da recenti studi, attraverso la modifica di diversi parametri che maggiormente influenzano le performance della cella.

Infine, da un confronto con i dati presenti in letteratura è stata individuata una linea guida che ottimizza i vari aspetti della curva di polarizzazione per il raggiungimento dei target DOE fissati di attività catalitica e di efficienza della cella per progetti futuri.

2. PEMFC nel settore dei trasporti

Come accennato nel paragrafo 1.2.2, tra i vari campi di applicazione della tecnologia PEMFC vi è il settore dei trasporti; in particolare, essa si colloca nell'ottica di raggiungere una mobilità sostenibile, che consenta di:

- Ridurre le emissioni di CO₂ per limitare i cambiamenti climatici;
- Contenere nelle aree urbane i livelli di concentrazione di inquinanti atmosferici (in particolare NO_x, SO_x, HC, CO e particolato);
- Ridurre i livelli di inquinamento acustico.

Nello specifico, l'idrogeno, come carrier energetico, ha recentemente acquisito maggior interesse per la ricerca. Si è stimato, infatti, che entro il 2050 potrebbe coprire il 24% del fabbisogno globale di energia, di cui circa il 30% è destinato al settore dei trasporti. Per quanto riguarda i Paesi Europei, si è valutato che entro il 2050 la produzione di idrogeno potrebbe arrivare potenzialmente al 25% della domanda energetica dell'Unione Europea, utile alla mobilitazione di una flotta superiore a 50 milioni di veicoli elettrici a celle a combustibile (FCEV). [19]

Come evidenziato in **Figura 2.1**, il costante impegno nella ricerca e nello sviluppo per permettere l'utilizzo di idrogeno su larga scala ha consentito di ridurre significativamente i costi relativi ai sistemi FC.

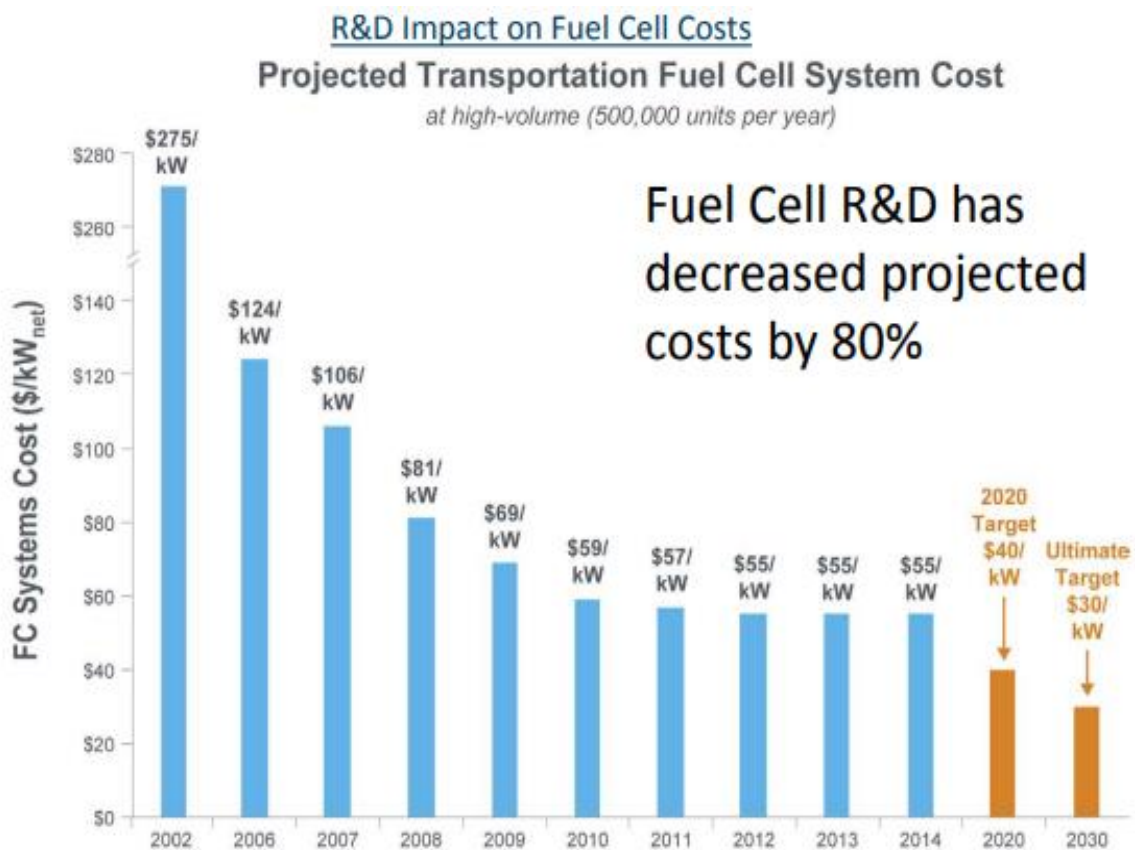


Figura 2.1, Evoluzione dei costi dei sistemi FC per applicazioni FCEV. [20]

2.1 Applicazione FCEV

All'inizio del secolo, alcune case automobilistiche (General Motors, Detroit; Mitsubishi Motors, USA; Daimler, Stoccarda; gruppo PSA, Velizy-Villacoublay, Francia; Toyota, Aichi, Giappone) hanno lanciato programmi di ricerca per portare la tecnologia FCEV ad un grado di maturità consono per un prodotto del mercato di massa. In particolare, i produttori asiatici Toyota, Hyundai e Honda stanno già producendo e commercializzando veicoli elettrici a celle a combustibile da diversi anni, tra cui i modelli:

- Toyota Mirai (**Figura 2.2**);
- Hyundai Nexa;
- Honda Clarity. [21]

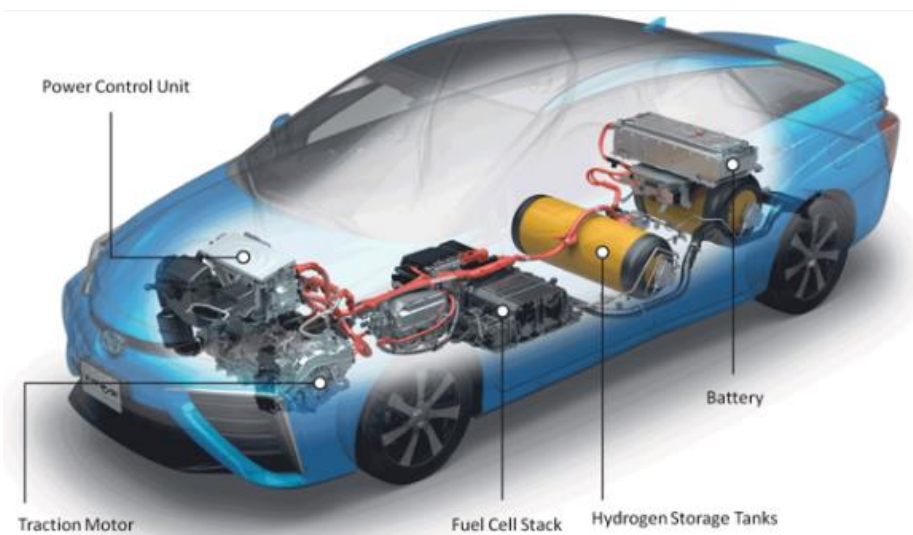


Figura 2.2 Toyota Mirai sedan e i suoi componenti principali. [22]

In **Tabella 2.1** si riportano le principali specifiche dei veicoli attualmente in produzione.

Tabella 2.1 Specifiche modelli FCEV in produzione. [23]

FCEV	Data lancio	Massa [kg]	FC/ Potenza motore [kW]	Densità potenza [kW/L]	Tempo di accelerazione 0-60 mph [s]	Capacità fuel tank [kg]	Distanza stimata [miglia-km]	Fuel economy [kg H ₂ /100 km]
Hyundai Nexa	2018	1873	95/120	3.10	9.5	6.33	370-595	0.84
Honda Clarity	2016	1875	103/130	3.12	9.2	5.46	366-589	0.97
Hyundai Tucson FCEV	2014	1980	100/100	1.65	12.5	5.64	369-594	0.95-1.0
Toyota Mirai	2014	1850	90/114	3.10	9	5.0	312-502	0.76

Le celle a combustibile PEM presentano numerosi vantaggi rispetto ai motori a combustione interna convenzionali utilizzati nei veicoli leggeri per il trasporto passeggeri (LDV), tra cui:

- Efficienze più elevate (>60%);
- Autonomia di guida simile (>300 miglia);
- Tempi di rifornimento brevi (<5 min).

Tuttavia, importanti limitazioni quali il costo iniziale associato allo stack e la mancanza di stazioni di rifornimento di idrogeno ne impediscono un'ampia diffusione. L'applicazione nei mezzi pesanti (HDV), in cui vi è la necessità di un'elevata potenza e di emissioni ridotte, risulta maggiormente interessante grazie alla scalabilità delle PEMFC, che può essere ottenuta aumentando le dimensioni dello stack o del serbatoio di idrogeno.

Occorre, inoltre, considerare le diverse condizioni di guida dei HDV, poiché essi richiedono un'elevata efficienza e durabilità delle celle a combustibile per percorrere lunghe tratte, come evidenziato dai target posti dal Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE), riportati in **Tabella 2.2**.

Tabella 2.2 Target DOE stabiliti per LDV e HDV al 2019. [24]

Caratteristica	LDV (Automotive-scale)				HDV (Class 8 Long-haul trucks)	
	Al 2015	Al 2019	Target 2020	Target 2025	Target 2030	Target 2050
Efficienza di picco [%]	–	60	65	65	68	72
Costo sistema FC [\$/kW]	–	45	40	35	80	60
Durabilità [h]	–	4130	5000	8000	25000	30000

In una roadmap, sviluppata negli Stati Uniti dalla Fuel Cell and Hydrogen Energy Association (FCHEA), verso un'economia basata sull'idrogeno, si colloca un piano ambizioso che prevederebbe nel 2030 una domanda di 17 milioni di tonnellate di idrogeno, con oltre 5.600 stazioni di rifornimento. In tale scenario, il numero di FCEV dovrebbe marcatamente aumentare a 5,3 milioni nel 2030 per le autovetture e i veicoli commerciali.

Il piano sull'idrogeno per l'Europa, invece, prevede, nel 2030, un'entrata sul mercato di 45.000 veicoli pesanti e progetti, entro il 2050, di 1,7 milioni di veicoli pesanti (camion e autobus) e 5.000 treni.

In **Figura 2.3** sono riassunte le principali applicazioni emergenti delle celle a combustibile; nello specifico, si può osservare come il passaggio dalle applicazioni LDV a quelle HDV sia in termini di dimensioni, ma anche di chilometraggio guidato. Il drastico aumento del chilometraggio medio giornaliero e il tempo di vita di queste applicazioni sposta l'attenzione dai costi di capitale a quelli operativi. A livello di cella, questo segna un passaggio dall'attuale focus LDV su elettrodi a basso carico di platino e densità di potenza molto elevate a nuovi materiali e soluzioni di integrazione, con l'obiettivo di mitigare la degradazione e aumentare l'efficienza. [19]

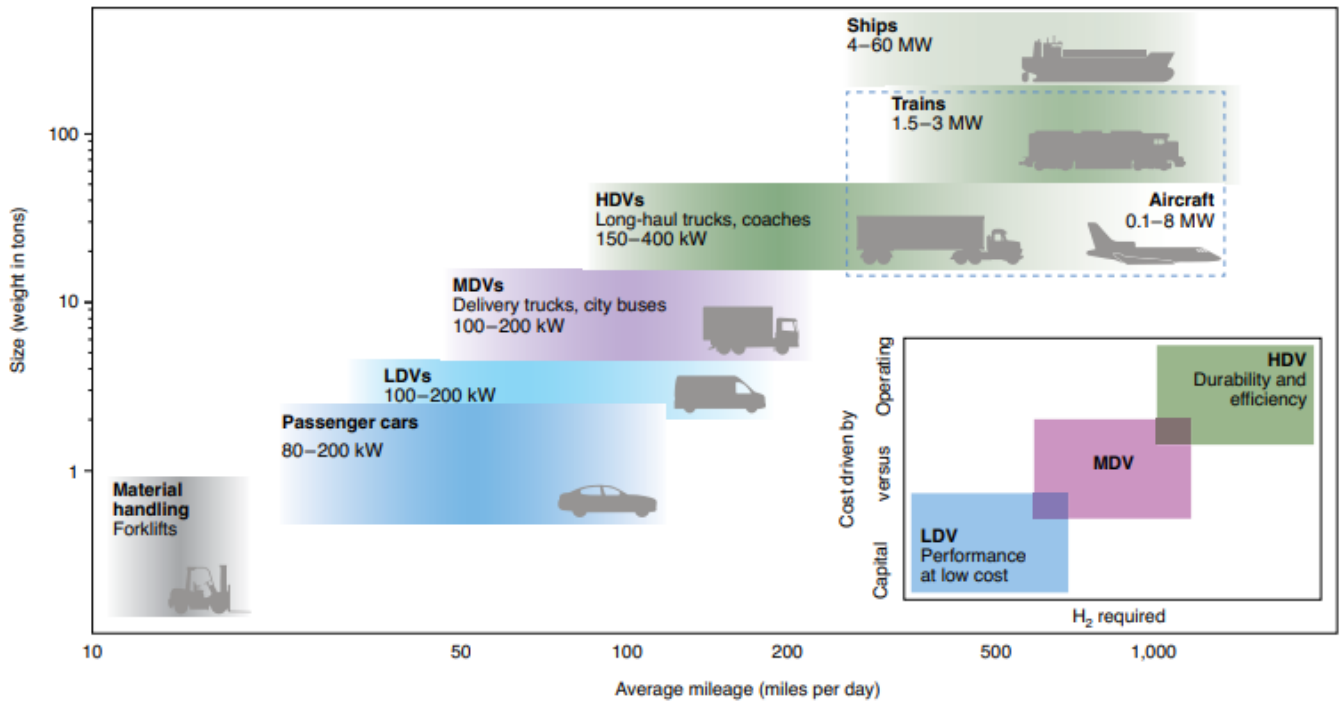


Figura 2.3 Mappa tipologie di applicazioni delle celle a combustibile a idrogeno nei trasporti. [19]

2.2 Strategie di ottimizzazione delle PEMFC per gli HDV

Come accennato in precedenza, i veicoli pesanti richiedono una durata prolungata ed è proprio su questo aspetto che si concentrano alcune aree di ricerca relative allo sviluppo di materiali ad alto profitto. Tali studi riguardano in particolare:

- Catalizzatori ad alta attività con un basso carico PGM (Platinum-Group-Metal);
- Catalizzatori e ionomeri stabili a temperature superiori a 90-100 °C;
- Ionomeri e membrane altamente stabili in condizioni secche;
- Supporti per catalizzatori e membrane ad alta durata.

L'attenzione della ricerca verso lo sviluppo di catalizzatori per la ORR durevoli e con un basso quantitativo PGM riguarda soprattutto i veicoli LDV, per i quali si cerca di ottenere carichi di metallo prezioso molto bassi, come indicato in **Tabella 2.3**. Per gli HDV, invece, considerando le dimensioni della flotta, la richiesta di Pt si attesta intorno ad un contenuto di 0.3-0.4 mg cm⁻². [25]

Tabella 2.3 Evoluzione dei target DOE per i catalizzatori utilizzati nelle celle a combustibile di veicoli leggeri. [26] [27] [28]

Caratteristica	Unità di misura	AI 2015	Target 2020	Target 2025
Carico PGM (entrambi gli elettrodi)	[mg _{PGM} /cm ²]	0.13	0.125	<0.125
Attività massica	[A/mg _{PGM} @ 0.9 V]	>0.5	0.44	0.44

Attività catalitica @ 0.8 V	[mA/cm ²]	240	300	300
Densità di potenza massima (150 kPa_{abs})	[mW/cm ²]	810	1000	–
Stabilità supporto elettrocatalitico	% perdita attività massica	41	<40	<40
Perdita prestazioni a 0.8 [A/cm²]	[mV]	13	<30	<30
Perdita prestazioni a 1.5 [A/cm²]	[mV]	65	<30	<30

I veicoli pesanti richiedono tensioni e temperature maggiori per una miglior efficienza; pertanto, è importante prestare attenzione alla riduzione di perdite cinetiche, potenziali misti dovuti al crossover di idrogeno e ossigeno e ai problemi localizzati dovuti alle interazioni catalizzatore/ionomero nell'assemblaggio del MEA.

Le varie strategie ingegneristiche includono la limitazione dei potenziali di picco nei transitori dei cicli di azionamento e l'ibridazione con una batteria per i periodi di bassa richiesta di potenza. Per attuare queste soluzioni è necessario comprendere la relazione tra: le condizioni di degradazione dello stack e della membrana, le condizioni di funzionamento (potenziale, temperatura, umidità relativa) e i relativi metodi per controllarle.

Un ulteriore aspetto da considerare riguarda la perdita di ECSA, illustrata in **Figura 2.4**. Questo fenomeno è governato dalla dissoluzione del Pt, seguito dalla maturazione di Ostwald, che consiste nella deposizione del platino sulla membrana e successiva rideposizione su particelle già esistenti. Ne consegue una coalescenza delle particelle che si aggregano diventando sempre più grandi, causando quindi una diminuzione dell'ECSA. La perdita di area superficiale elettrochimica può essere dovuta anche ad un fenomeno di corrosione del carbonio, che indebolisce l'interazione tra il supporto e le particelle catalitiche.

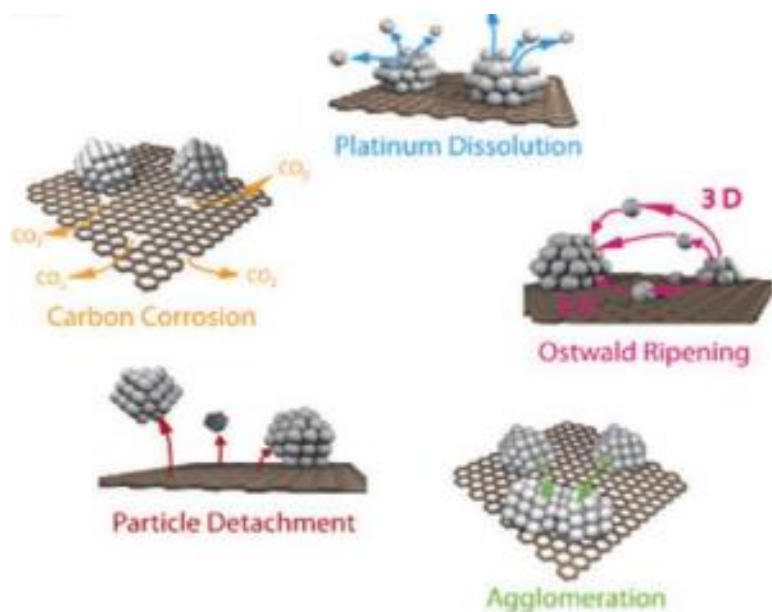


Figura 2.4 Meccanismi di degradazione del catalizzatore, responsabili della perdita di ECSA. [28]

Recenti lavori hanno suggerito che la distribuzione delle dimensioni delle particelle catalitiche svolge un ruolo importante nel mitigare la perdita di ECSA; in aggiunta, l'attività del Pt per la ORR può essere migliorata tramite l'utilizzo di metalli di transizione (come cobalto e nichel) per creare delle leghe con il Pt.

Maggiore attenzione viene data anche al supporto in carbonio, che svolge un ruolo fondamentale nella dimensione delle particelle catalitiche, nella dispersione e interazione con lo ionomero, così come sulla durabilità. La geometria dei pori del supporto e la posizione delle particelle del catalizzatore rispetto ai pori, come mostrato in **Figura 2.5**, influiscono sul trasporto di ossigeno, sulla cinetica ORR e sulla perdita di ECSA.

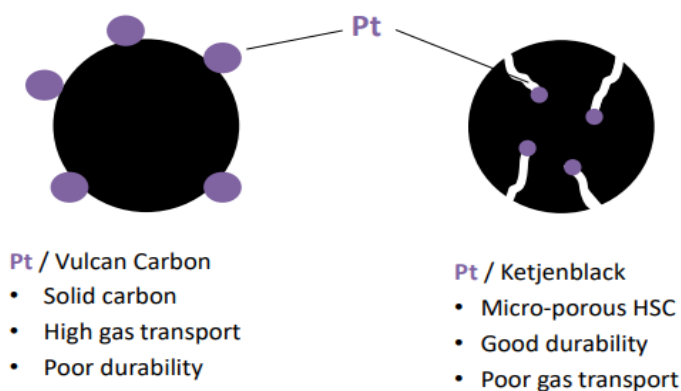


Figura 2.5 Disposizione delle particelle catalitiche di Pt sul supporto in C per catalizzatori convenzionali. [27]

A tal proposito, sono in corso ricerche approfondite per sviluppare supporti più stabili, che siano in grado di instaurare interazioni più forti con le particelle catalitiche, per inibirne la mobilità, e con una maggior resistenza a fenomeni di corrosione e avvelenamento. Il dopaggio del supporto in C con elementi, quali azoto e fosforo, ha evidenziato prestazioni migliori rispetto ai supporti in puro carbonio, convenzionalmente utilizzati nelle PEMFC, sia in termini di attività massica che di durabilità. [27]

Per raggiungere i valori richiesti di attività massica ORR a livello del MEA ed ottenere alte efficienze, che consentano un risparmio di costi rispetto ai convenzionali motori diesel, è necessario aumentare anche la performance dell'elettrodo catodico. In particolare, esistono vari approcci, tra cui:

- Modifiche del supporto carbonioso;
- Modifiche delle interazioni supporto-catalizzatore;
- Strategie di integrazione nei materiali per le interazioni ionomero-catalizzatore ORR.

In **Figura 2.6** sono riportati gli effetti delle tecniche citate in funzione della resistenza al trasporto locale di ossigeno e della rugosità dell'elettrodo. Nello specifico, è possibile migliorare il design complessivo dell'elettrodo, per il funzionamento ad alta densità di corrente, ottimizzando i seguenti aspetti:

- Il carico di ionomeri;
- La posizione e l'accessibilità delle particelle di platino;
- L'adsorbimento dello ionomero e la sua conformazione, la chimica e il confinamento;
- L'aggregazione Pt/carbonio/ionomero.

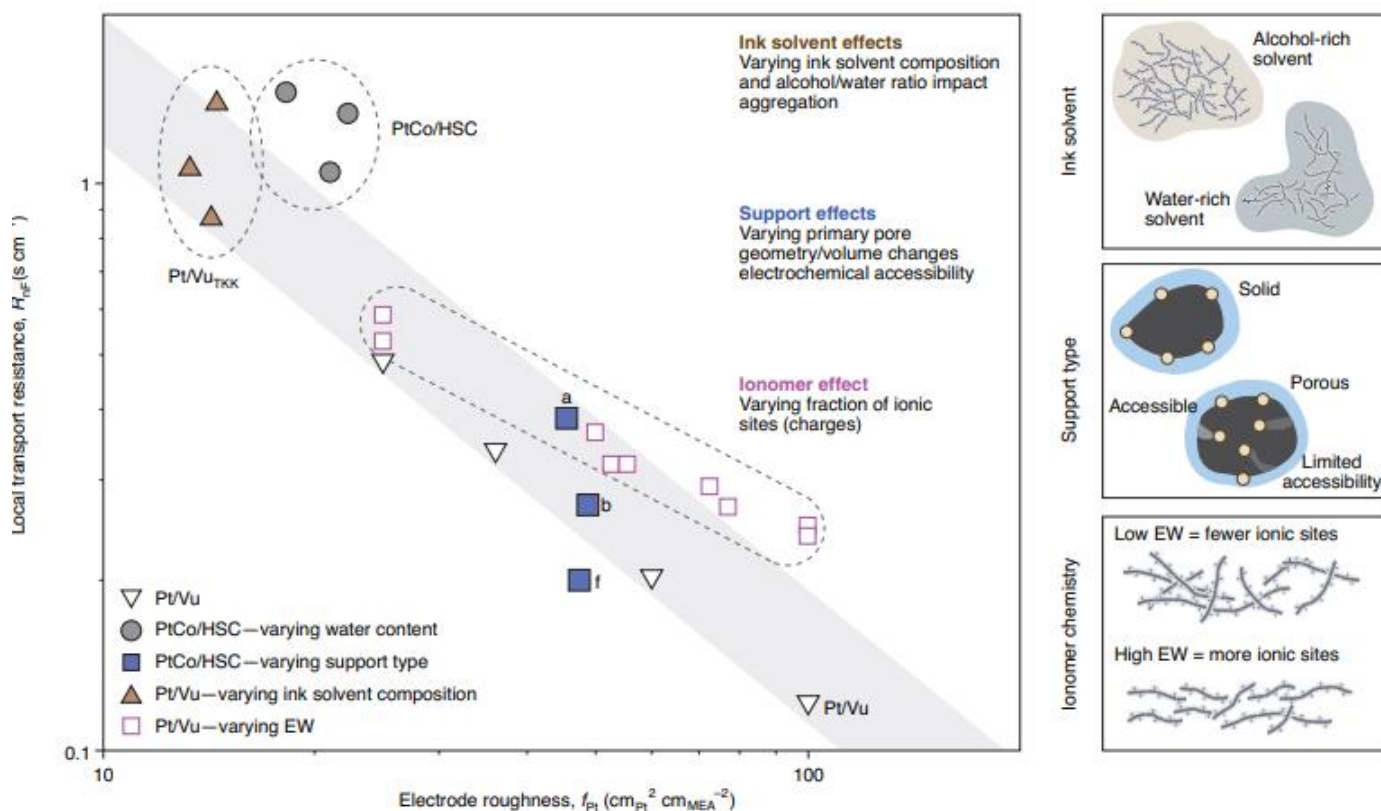


Figura 2.6 Effetti delle strategie di ottimizzazione del design dell'elettrodo su: resistenza al trasporto locale di ossigeno (R_{nF}) e rugosità dell'elettrodo di Pt (f_{Pt}). A destra: descrizione pittorica dei fenomeni analizzati. [19]

Per accogliere le varie esigenze degli HDV sopra descritte, nelle sezioni successive di questo lavoro, si è studiato un catalizzatore con una lega PtCo, in quanto, analizzando la letteratura scientifica, è risultato tra i più promettenti.

A tal proposito, in **Figura 2.7** è illustrato un confronto tra le prestazioni di inizio vita (BOL) e di fine vita (EOL) dei MEA composti da una lega PtCo commerciale e da un catalizzatore a base Pt, con dimensioni e distribuzione delle particelle medie simili. In particolare, poiché i tempi di vita del sistema per le applicazioni HDV dovrebbero essere superiori ad almeno 25.000 ore, il numero di cicli prova di stress accelerato (AST) è stato esteso da 30.000 a 75.000. Dal grafico si evince come il MEA contenente una lega PtCo esibisca una migliore prestazione BOL a basse densità di corrente, mentre questo vantaggio si perde nel periodo di test con le prestazioni EOL dei due catalizzatori, risultando pressochè uguali per valori molto bassi di densità di corrente.

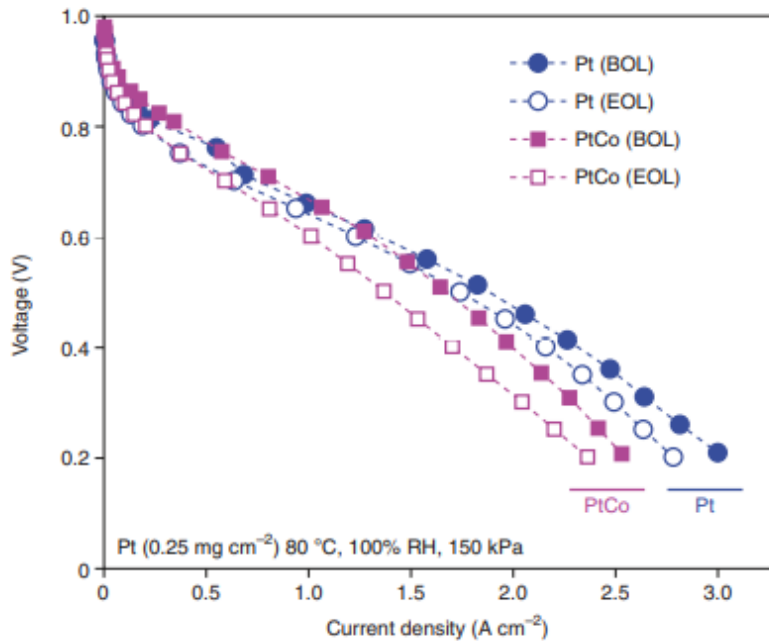


Figura 2.7 Curve di polarizzazione BOL e dopo 75.000 cicli (EOL) per un catalizzatore Pt/C e un catalizzatore PtCo/C, con un carico di Pt di $0,25 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. [19]

2.3 Progetto per il sistema PEMFC di nuova generazione per gli HDV

In **Figura 2.8** è raffigurato uno schema di progetto per il sistema PEMFC di nuova generazione per i veicoli pesanti. Per garantire i requisiti di efficienza e lunga durata il sistema è concettualmente costruito attorno a quattro stack, ciascuno da 100 kW, e comprende i seguenti sistemi:

1. Sistema di gestione dell'aria costituito da un turbocompressore azionato mediante un motore, con relativo controllore, e da un espansore opzionale;
2. Sistema di gestione del combustibile include: un ventilatore di ricircolo, un demister e delle valvole per la regolazione della pressione di ingresso dell'idrogeno;
3. Sistema di gestione dell'acqua con un umidificatore per garantire la durabilità della membrana;
4. Sistema di gestione termica composto, rispettivamente, da due circuiti: uno a bassa temperatura (LT) per il raffreddamento dell'aria di scarico del compressore e uno ad alta temperatura (HT) per il refrigerante dello stack.

Alcuni aspetti chiave sono di particolare rilevanza per gli HDV (rispetto agli LDV), tra cui:

- Stack di FC di dimensioni quattro volte superiori: $4 \times 100 \text{ kW}$;
- Carico di Pt superiore: $0.3 \text{ g}_{\text{Pt}}$;
- Radiatori di dimensioni maggiori;
- Temperature di esercizio superiori a $90\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Tank di idrogeno più grandi: $60\text{-}80 \text{ kg}$;
- Sensori di pressione per regolare il flusso di idrogeno;
- Ricircolo della corrente di idrogeno;
- Umidificatore per favorire la durabilità della PEM.

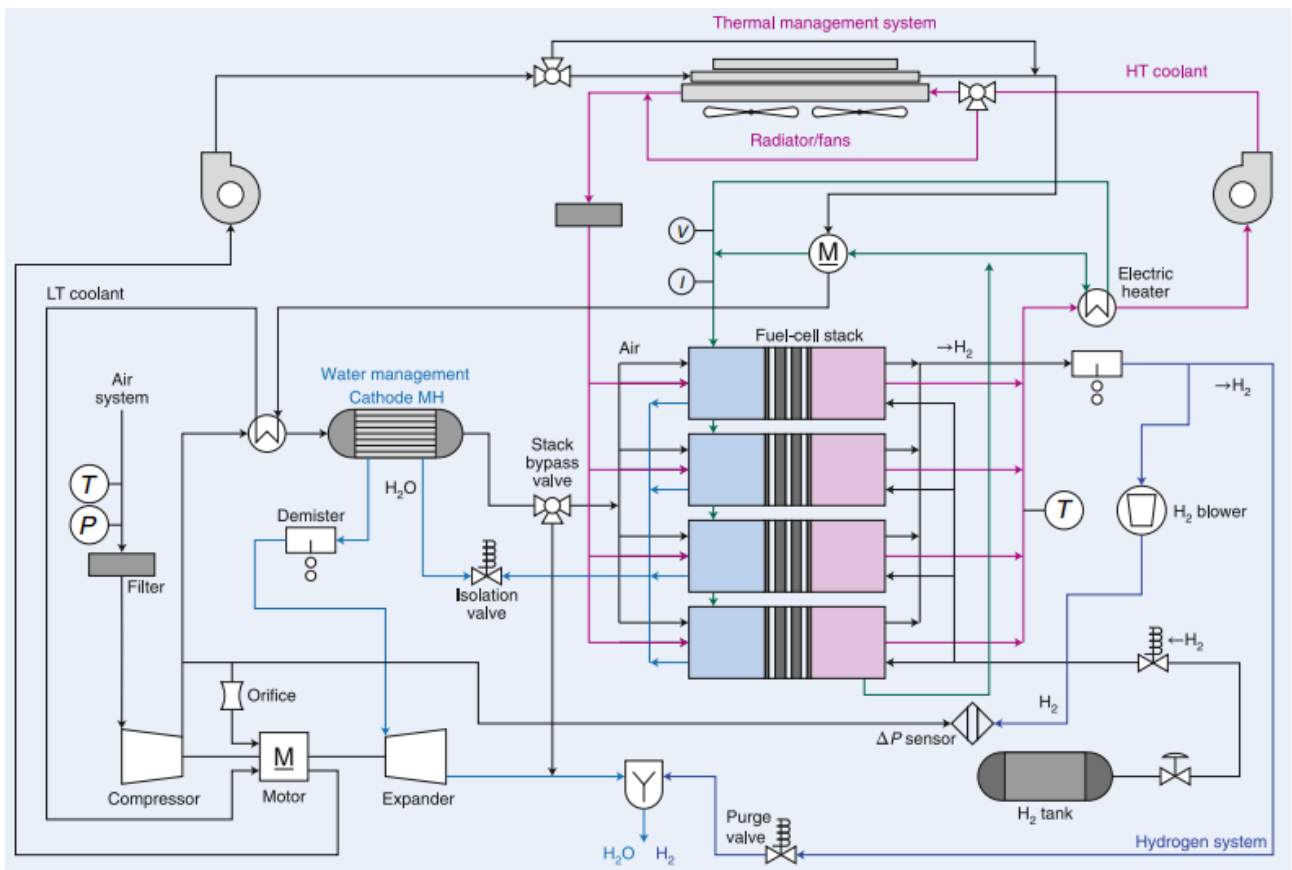


Figura 2.8 Schema progetto per il sistema PEMFC di nuova generazione per i veicoli HDV. [19]

3. Modello MATLAB

Per la valutazione dell'attività elettrocatalitica dei sistemi PEMFC studiati in questo lavoro si è impiegato, in primo luogo, un modello semplificato di tipo semi-empirico, proposto e sviluppato dal gruppo di ricerca del Professor P. Spinelli.

3.1 Descrizione del modello

Tale approccio prevede le seguenti assunzioni:

- Si sfruttano equazioni complete di Butler-Volmer sia per il catodo che per l'anodo;
- Si calcola la tensione a circuito aperto (Open Circuit Voltage, OCV) come potenziale misto, assumendo una corrente di ossidazione arbitraria al catodo;
- Si introduce un'espressione per la resistenza ohmica in funzione dell'intensità di corrente per tenere conto di fenomeni che richiedono un trattamento complesso, come l'aumento della resistenza della membrana con la corrente dovuta alla parziale disidratazione sul lato anodico, o effetti non ohmici dovuti alla natura porosa 3D degli elettrodi.

Lo studio è stato effettuato considerando una cella a combustibile a idrogeno di tipo PEM, ma può essere applicato anche per altre celle a combustibile, quali le DMFC in cui la necessità di migliorare le prestazioni dello strato catalitico è ancora più rigorosa.

Il modello consente di valutare, tramite simulazioni MATLAB, la curva di polarizzazione $V(i)$ e confrontarla con i dati sperimentali ottenuti. La curva di polarizzazione sperimentale viene analizzata considerando i vari contributi, descritti in seguito, secondo la relazione:

$$V(i) = E_{rev} - (\eta_{att,O_2} + \eta_{att,H_2} + \eta_{conc,O_2} + \eta_{conc,H_2} + Ri)$$

Dove i sovrapotenziali di attivazione (η_{att}) e di concentrazione (η_{conc}) sono presi in valore assoluto e si tiene conto della formazione di un potenziale misto, il cui valore V_0 risulta minore di E_{rev} . [29]

3.1.1 Sovrapotenziale di attivazione

L'equazione di Butler-Volmer viene applicata diversamente per la reazione di riduzione dell'ossigeno e di ossidazione dell'idrogeno. In entrambi i processi, però, si impiegano dei valori di riferimento sia per la densità di corrente di scambio dell'idrogeno e dell'ossigeno (riferiti a 1 cm^2 di superficie geometrica MEA), che per i coefficienti di trasferimento.

In particolare, per la ORR sia i_0 che α_{cat} si ottengono dal fitting dei dati sperimentali poiché, a causa del basso valore della densità di corrente di scambio, il sovrapotenziale di attivazione negativo è sufficientemente alto da rendere trascurabile il primo termine dell'equazione di Butler-Volmer. Pertanto, il primo tratto della curva di polarizzazione può essere valutato sul diagramma semi-logaritmico $V/\log(|I|)$, mediante l'equazione lineare di Tafel. Essendo importante il solo termine η_{att} la prima parte della curva di polarizzazione può essere rappresentata come in **Figura 3.1**.

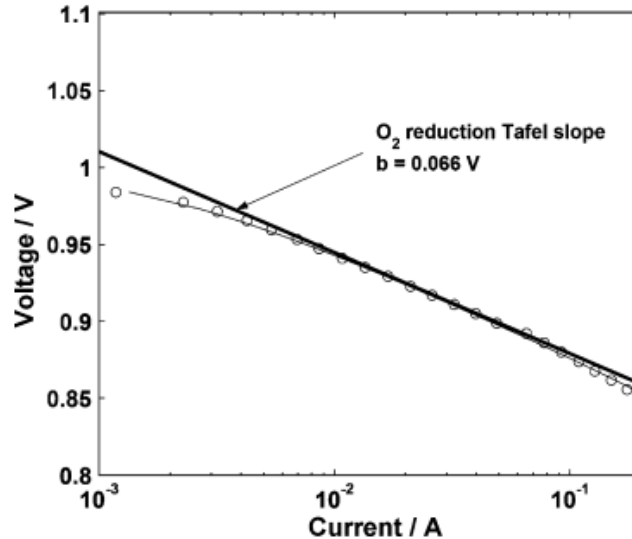


Figura 3.1 Determinazione di i_0 e di α_{cat} per l'ORR, mediante fitting della prima parte della curva di polarizzazione. [29]

Per la HOR, invece, si introduce come unico parametro di fitting i_0 , mentre i valori dei coefficienti di trasferimento sono presi dalla letteratura, essendo il valore della densità di corrente di scambio per la HOR relativamente alto rispetto a quello per la ORR. Infatti, la valutazione della densità di corrente di scambio, in questo secondo caso, si ottiene dal fitting dei dati sperimentali relativi al tratto di curva di polarizzazione in cui i fenomeni di polarizzazione ohmica e di concentrazione sono trascurabili.

Tensione a circuito aperto

Dalla letteratura presente sulla modellistica di singoli sistemi PEMFC si riportano valori di OCV marcatamente differenti da quelli calcolati mediante l'equazione di Nernst. Tali differenze sono tipicamente attribuite all'elettrodo di ossigeno, per il quale le condizioni di equilibrio non possono essere raggiunte a circuito aperto. In tal senso, questo discostamento è stato interpretato in termini di potenziale misto, evidenziato in **Figura 3.2**, associato a varie reazioni parassite, tra cui: ossidazioni superficiali del Pt o degli elettrodi e le reazioni di formazione del perossido di idrogeno. Un ulteriore aspetto da considerare riguarda il possibile crossover di idrogeno attraverso la membrana, ovvero la diffusione indesiderata del gas dall'anodo al catodo. Pertanto, per tener conto di tutti i fenomeni sopra elencati, si assume una corrente di ossidazione arbitraria a cui è associata la seguente equazione:

$$V_s = V_{s0} + c_s \frac{RT}{F} \log \left(\frac{I_s}{I_{ls} - I_s} \right)$$

Dove:

- V_s è il valore di tensione per le reazioni parassite [V];
- I_s è il valore di corrente per le reazioni parassite [A];
- V_{s0} rappresenta il potenziale di semionda della curva [V];
- c_s è un coefficiente empirico che tiene conto della pendenza della curva;
- I_{ls} indica il valore limite di corrente per la reazione di ossidazione [A].

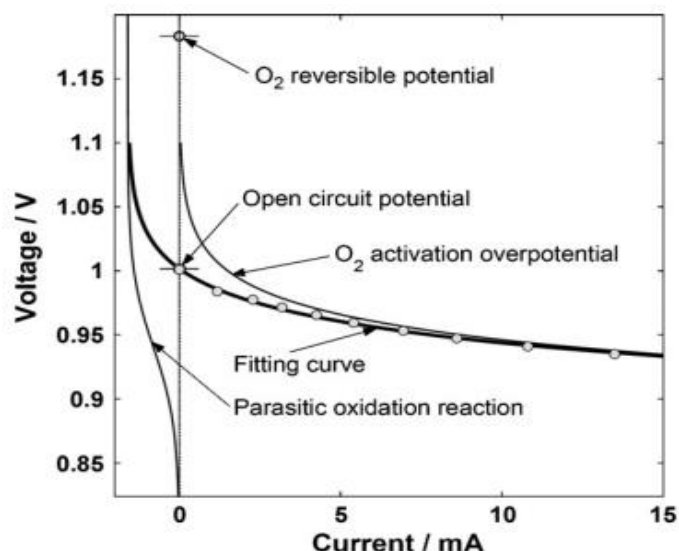


Figura 3.2 Analisi del potenziale misto della curva di polarizzazione a bassissima densità di corrente per ottenere una curva di fitting a partire dalla tensione a circuito aperto. [29]

3.1.2 Sovrapotenziale di concentrazione

Il sovrappotenziale di concentrazione deriva dal gradiente di concentrazione che si instaura quando una data corrente fluisce all'interno di una cella elettrochimica a causa del consumo di reagenti sulla superficie dell'elettrodo e del conseguente meccanismo di trasferimento di massa per sostituirli.

Considerando la sola polarizzazione di concentrazione e trascurando, invece, tutti gli altri termini di dissipazione, si ottiene il rapporto tra sovrappotenziale e densità di corrente, rispettivamente per la HOR e per l'ORR, come segue:

$$|\eta_{conc}|_{H_2} = -\frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{l,H_2}} \right)$$

$$|\eta_{conc}|_{O_2} = -\frac{RT}{4F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{l,O_2}} \right)$$

Tipicamente, il valore limitante di corrente è dato da: $i_l = \lambda_i \cdot i_{max}$ [A], dove λ_i è un coefficiente stechiometrico che indica il rapporto tra il flusso di reagente alimentato ed il flusso corrispondente alla corrente applicata e i_{max} è la corrente massima applicata.

3.1.3 Polarizzazione ohmica

Per ottenere un buon fitting dei dati sperimentali, soprattutto ad elevati valori di densità di corrente (superiore a 1 A cm^{-2}), si considera una variazione della resistenza ohmica con l'intensità di corrente. In particolare, si assume la seguente relazione:

$$R(i) = R_0(1 + aI^{ea})$$

dove R_0 è regolato a partire dal valore della resistenza sperimentale determinato a bassa densità di corrente, mentre il parametro a è ottenuto dal fitting ed ea è circa pari ad 1.

Dopo aver determinato tutti i termini descritti si ottiene la curva di polarizzazione $V(i)$, come mostrato in **Figura 3.3**.

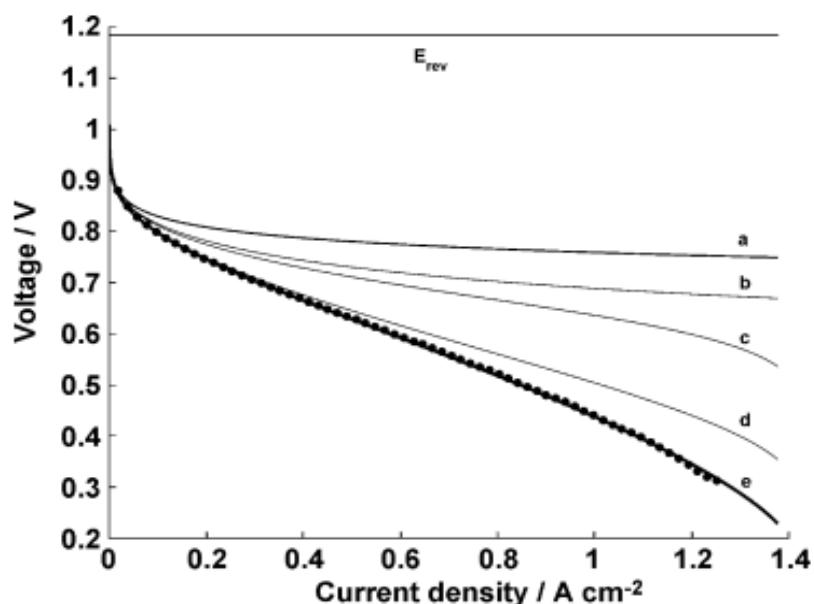


Figura 3.3 Analisi della curva di polarizzazione. Le curve da *a* a *d* si riferiscono alle varie polarizzazioni calcolate (η_{att} per la ORR e per la HOR, η_{conc} , e caduta ohmica). La curva *e* è la curva di polarizzazione complessiva. [29]

3.2 Validazione modello

L'obiettivo primario dell'analisi effettuata in questo lavoro riguarda la validazione del modello proposto. A tal fine, le prove sono state effettuate a partire dagli stessi dati sperimentali riportati dal paper di riferimento, con l'obiettivo di verificarne i risultati. Le membrane in esame sono le seguenti:

- Nafion® 112;
- Nafion® 115;
- Nafion® 117.

Ognuna di esse è stata testata in diverse condizioni operative di temperatura, pressione ed umidità relativa. [30]

Prima di iniziare l'analisi, volta principalmente a validare le curve di polarizzazione, si è indagato in letteratura quali fossero i parametri principali che influenzano le prestazioni della cella. Sebbene vi sia un'ampia varietà di parametri cruciali nello studio del comportamento di una PEMFC:

- Parametri generali;
- Parametri geometrici;
- Parametri cinetici;
- Parametri legati alle proprietà del liquido;
- Parametri associati alla distribuzione di corrente;
- Parametri riferiti allo ionomero;
- Parametri relativi al trasporto di massa/calore.

In questa prima analisi sono stati considerati soltanto quelli riportati in **Tabella 3.1**, ovvero i parametri che compaiono nel modello e che incidono maggiormente sull'intensità di corrente nella cella.

Tabella 3.1 Range tipici dei parametri che influenzano l'intensità di corrente nella cella. [31]

	Parametri	Intervallo	Scala
Condizioni operative	T_{cella} [°C]	50 – 90	Lineare
	RH (Umidità relativa catodo/anodo)	0.4 – 0.9	Lineare
Pre-fattori parametri cinetici	$\alpha_{\text{c,ORR}}$	0.8 – 2.2	Lineare
	$i_{0,\text{c}}A_{\text{v,c}}$ (Densità corrente di scambio x ECSA catodo)	0.001 – 10	Log

Con riferimento alla letteratura, in **Tabella 3.2** si riportano i range di una sensitivity analysis per i parametri critici di una PEMFC.

Tabella 3.2 Range sensitivity analysis dei parametri critici fondamentali. [31]

Condizioni operative	Parametri critici	Range sensitivity valuemagnitude	Incertezza in letteratura
80 °C, 150 kPa 80 % RH, air	$\alpha_{\text{c,ORR}}$ (Coefficiente di trasferimento per la ORR)	0 – 5	Bassa
	$A_{\text{v,c}}; i_{0,\text{c}}$ (ECSA catodo; Densità corrente di scambio)	0.25 – 1	Media
	$\epsilon_{\text{v,GDL}}$ (Frazione di volume vuoto per il GDL)	0 – 3	Media
	$H_{\text{O}_2,\text{m}}; \kappa_{\text{m,v}}$ (Costante di Henry per la dissoluzione di O ₂ nello ionomero; Conducibilità protonica della membrana)	0 – 0.85	Media/Alta
	λ_{v} (Assorbimento vapore d'acqua nello ionomero)	0 – 5	Alta

L'analisi modellistica è stata condotta seguendo una serie di step, riassunti in **Figura 3.4**:

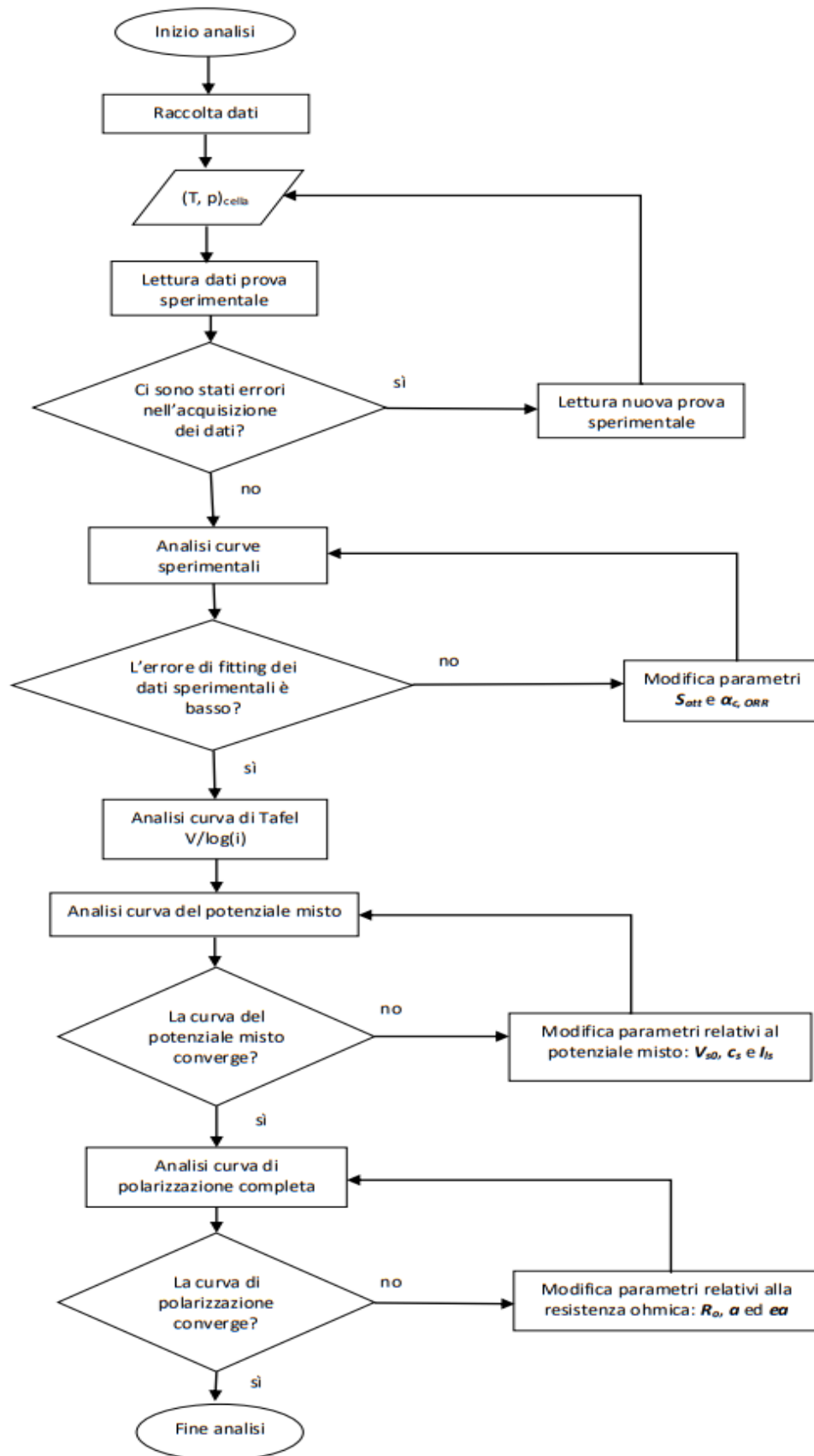


Figura 3.4 Flowchart procedura adottata nell'analisi modellistica.

Innanzitutto, dopo aver raccolto i dati sperimentali, si inseriscono nel modello le condizioni operative della cella:

- Temperatura: ciascuna prova è stata effettuata a tre temperature 60, 70 e 80 °C;
- Pressione: ogni prova è stata condotta a pressione atmosferica;
- Superficie geometrica del MEA: 5 cm² nei test analizzati.

In assenza di errori nell'acquisizione dei dati sperimentali si procede con la lettura delle curve sperimentali generate dal modello. Si valuta l'errore di fitting dei punti sperimentali e, qualora questo risulti elevato, si modificano i parametri $\alpha_{c,ORR}$ e S_{att} , rispettivamente il coefficiente di trasferimento e la superficie attiva relativi al catodo. In seguito, si analizza il grafico $V/\log(i)$ (curva di Tafel), in cui si osserva una linearizzazione del tratto iniziale fino ad una tensione di circa 0.8-0.9 V e da cui è possibile ricavare b . Lo step successivo riguarda l'analisi della curva del potenziale misto da cui si ottiene il valore di crossover di H₂. Affinchè la curva converga si modificano i parametri V_{s0} , c_s e I_{ls} , che compaiono nell'equazione associata alle reazioni parassite. Infine, si considera il grafico riassuntivo di tutti i fenomeni di polarizzazione con la curva di polarizzazione completa e, per minimizzare l'errore di fitting, si variano i parametri: R_0 , a ed ea che influenzano la parte centrale della curva. Per quanto riguarda l'ultimo tratto, corrispondente alle perdite di concentrazione, non è possibile apportare modifiche su alcun parametro in quanto il modello non tiene conto, ad esempio, della pressione parziale dei gas.

3.3 Analisi Nafion® 112, 60 °C

La procedura descritta nella *sezione 3.2* è stata applicata per ogni prova sperimentale disponibile; nel seguito di questa sezione si riportano i risultati ottenuti dall'analisi completa per la membrana Nafion® 112, a 60 °C.

Curve sperimentali

In **Figura 3.5** a sinistra sono evidenziati i punti della prova sperimentale (NP), che descrivono il tipico andamento tensione/corrente. Nel secondo grafico, invece, viene generato il grafico semilogaritmico $V/\log(I)$ con i valori di $\alpha_{c,ORR}$ e S_{att} calcolati dal modello.

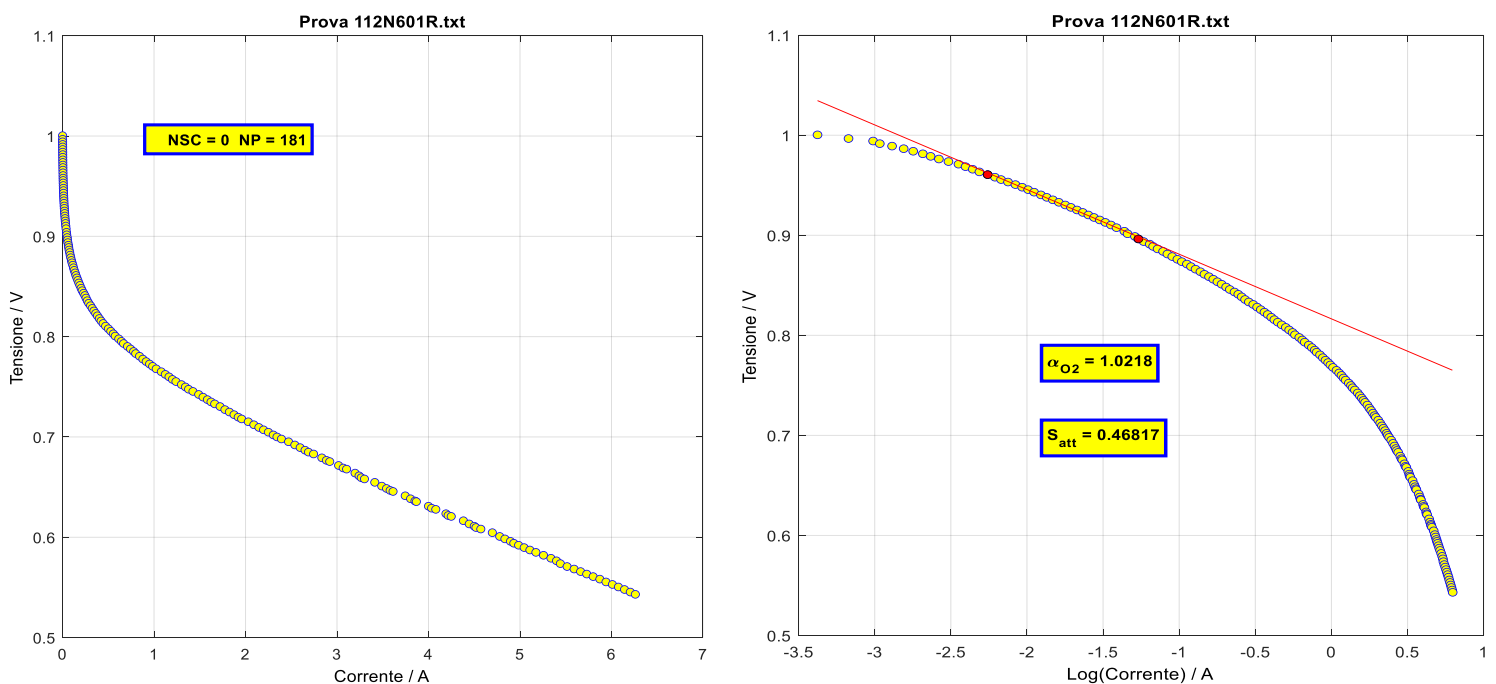


Figura 3.5 Curve sperimentali Nafion® 112, a 60 °C [modello MATLAB].

Curva di Tafel

In accordo con quanto discusso nella *sezione 2.2*, come si può osservare nel grafico semilogaritmico di **Figura 3.6**, il primo tratto della curva di polarizzazione (escludendo i primi punti che possono essere affetti da errore) viene linearizzato dalla retta rossa con pendenza pari a b .

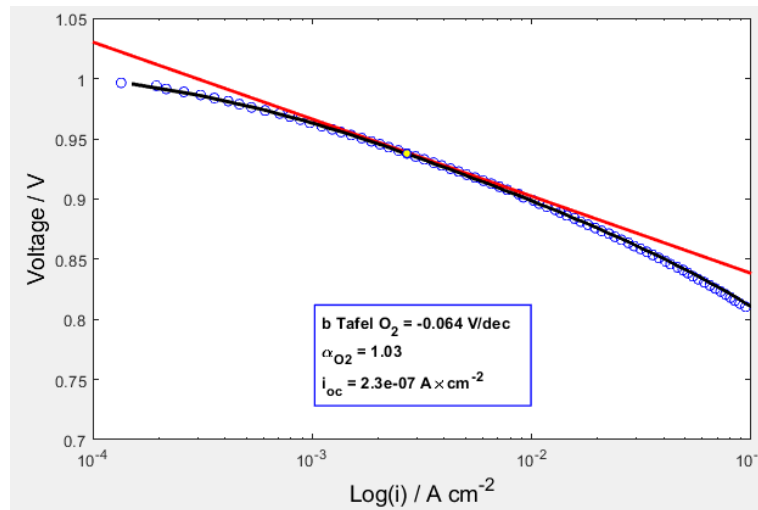


Figura 3.6 Curva di Tafel Nafion® 112, a 60 °C [modello MATLAB].

Curva del potenziale misto

Un ulteriore risultato di interesse fornito dal modello è riportato in **Figura 3.7**. In particolare, la curva verde rappresenta l'andamento del sovrapotenziale di attivazione, a partire dal valore di E_{rev} , mentre la curva rossa evidenzia il potenziale associato alle reazioni di ossidazione parassite. Ne risulta dunque una curva di fitting dei dati sperimentali (pallini rossi) che ha inizio nel punto OCV e meglio approssima η_{att} all'aumentare della densità di corrente, da cui è possibile ricavare il valore di crossover di H₂, indicato nel grafico come I_{sp} .

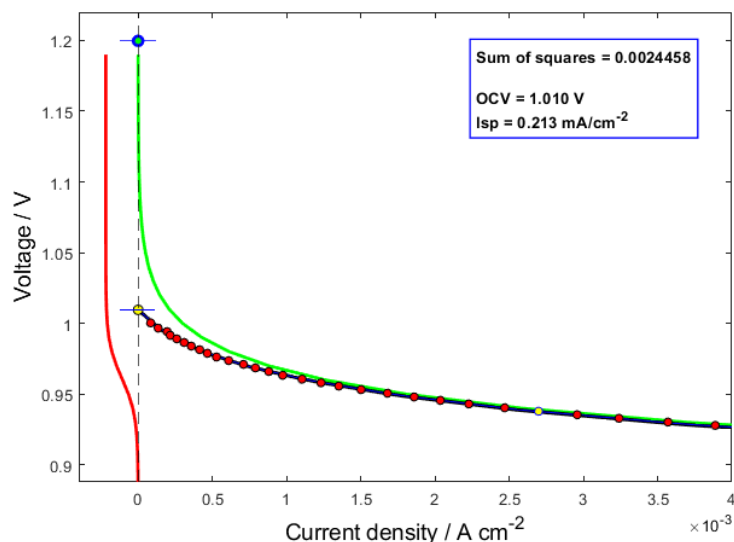


Figura 3.7 Curva del potenziale misto Nafion® 112, a 60 °C [modello MATLAB].

Inoltre, per stimare la bontà dell'analisi effettuata, si riporta in **Figura 3.8** l'errore del modello, valutato come differenza tra il potenziale calcolato sperimentalmente e quello ottenuto dal modello.

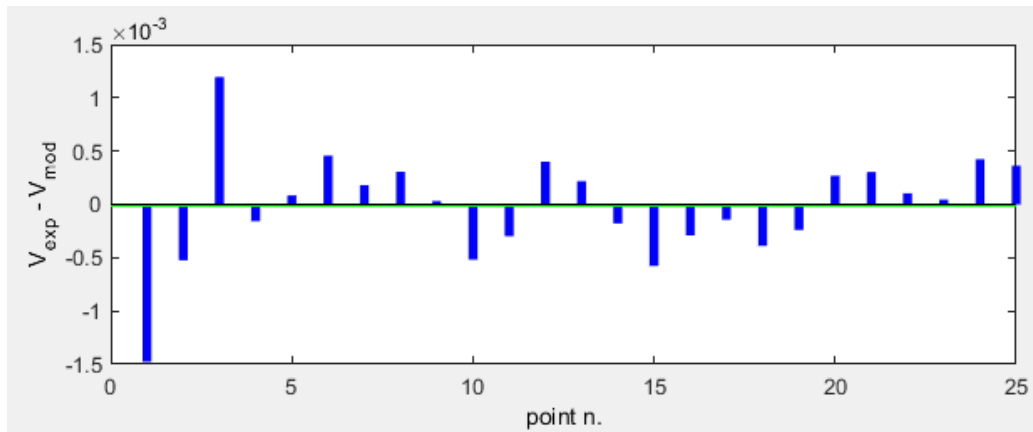


Figura 3.8 Errore del modello Nafion® 112, a 60 °C [modello MATLAB].

Curva di polarizzazione finale

Tenuto conto dei vari fenomeni che caratterizzano una curva di polarizzazione si ottiene la curva di polarizzazione finale evidenziata in **Figura 3.9**, dove, per completezza, sono mostrati anche i termini di dissipazione analizzati.

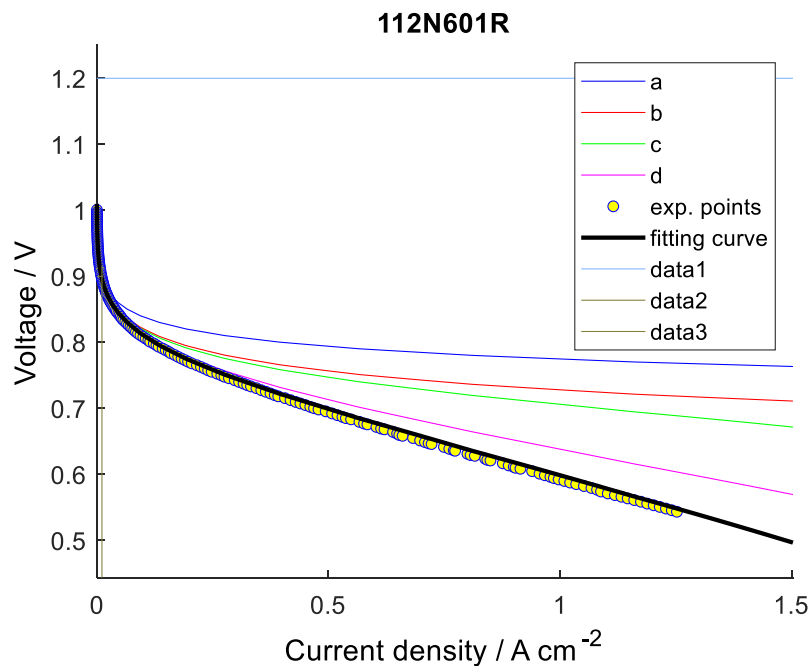


Figura 3.9 Curva di polarizzazione completa Nafion® 112, a 60 °C. a) sovrappotenziale di attivazione per la ORR; b) sovrappotenziale di attivazione per la HOR; c) sovrappotenziale di concentrazione; d) polarizzazione ohmica. [modello MATLAB]

Dettaglio risultati numerici

Il modello riporta, infine, il seguente dettaglio dei risultati numerici relativi alla prova analizzata. In particolare, in **Figura 3.10** si evidenziano:

- La superficie geometrica del MEA, S [cm^2];
- La temperatura a cui è stata effettuata la prova, T [$^{\circ}\text{C}$];
- La resistenza ohmica per cm^2 di MEA, R_0 [$\Omega \text{ cm}^2$];
- La resistenza massima stimata, R_{max} [$\Omega \text{ cm}^2$];
- La densità di corrente al catodo, i_{oc} [A cm^{-2}];
- La superficie attiva relativa al catodo, S_{att} [-];
- Il coefficiente di trasferimento per la ORR, $\alpha_{\text{c,ORR}}$ [-];
- La pendenza di Tafel, b [V/dec];
- Il crossover di H_2 , I_{sp0} [mA cm^{-2}];
- La tensione a circuito aperto (OCV), V_0 [V];
- Il potenziale di semionda della curva, V_{s0} [V].

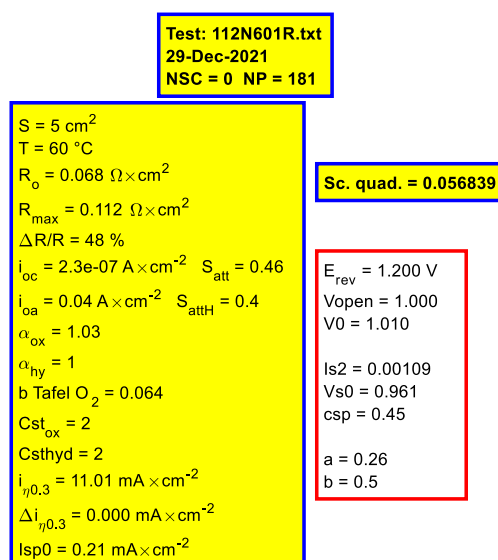


Figura 3.10 Dettaglio risultati numerici del test Nafion® 112, a 60 °C. [modello MATLAB]

In **Tabella 3.3** sono riassunte le modifiche effettuate per la validazione delle prove sperimentali riportate dal paper, nelle tre condizioni di temperatura studiate.

Tabella 3.3 Modifiche parametri principali per ottimizzare il fitting dei punti sperimentali.

Parametri	Nafion 112			Nafion 115			Nafion 117
	60 °C	70 °C	80 °C	60 °C	70 °C	80 °C	70 °C
$\alpha_{\text{c, ORR}}$	1.0218	1.1125	1.1874	0.96636	1.0152	1.0668	^a —
S_{att}	0.46817	0.36226	0.30535	0.74579	0.97675	0.79743	^a —
I_{Is} [A]	0.001085	0.0011	0.00155	0.00085	0.00106	0.00125	^a —

^a Errori nella lettura dei dati sperimentali.

I risultati di OCV e i_{H_2} ottenuti sono elencati in **Tabella 3.4**, mentre nella **Tabella 3.5** si riportano per confronto i risultati contenuti nel paper di riferimento.

Tabella 3.4 Risultati ricavati dalla curva del potenziale misto analizzata.

Tipo membrana	60 °C		70 °C		80 °C	
	OCV [V]	i_{H_2} [mA cm ⁻²]	OCV [V]	i_{H_2} [mA cm ⁻²]	OCV [V]	i_{H_2} [mA cm ⁻²]
Nafion 112	1.008	0.216	1.004	0.218	0.990	0.297
Nafion 115	1.018	0.170	1.015	0.211	1.000	0.247
Nafion 117	^b —	^b —	^a —	^a —	^b —	^b —

^b Mancano file dati sperimentali.

^a Errori nella lettura dei dati sperimentali.

Tabella 3.5 Risultati ottenuti dalla curva del potenziale misto riportati nel paper di Spinelli. [30]

Tipo membrana	60 °C		70 °C		80 °C	
	OCV [V]	i_{H_2} [mA cm ⁻²]	OCV [V]	i_{H_2} [mA cm ⁻²]	OCV [V]	i_{H_2} [mA cm ⁻²]
Nafion 112	1.011	0.22	1.008	0.25	0.996	0.32
Nafion 115	1.018	0.17	1.013	0.21	1.002	0.27
Nafion 117	1.024	0.12	1.014	0.19	1.011	0.24

In primo luogo, come si può desumere dalla **Tabella 3.5**, per la membrana Nafion 117 non è stato possibile ricavare dei risultati dal modello, poiché vi erano errori nei dati sperimentali e in alcuni casi mancavano i file con i dati sperimentali. Per quanto riguarda i test delle membrane Nafion 112 e Nafion 115, invece, i risultati ottenuti a 60 °C sono più accurati rispetto alle prove effettuate a temperature superiori.

In particolare, si nota che il valore di crossover di idrogeno aumenta da 0.17 a 0.3 mA cm⁻² al diminuire dello spessore delle membrane e all'aumentare della temperatura operativa della cella; ciò può essere dovuto ad un aumento del gradiente di concentrazione di H₂ nella membrana. Valori di crossover di idrogeno via via crescenti inducono una diminuzione del potenziale OCV, a causa della formazione di specie radicaliche, quali HO[•] e HO₂[•], che accelerano i fenomeni di degradazione della membrana PFSA e dello strato catalitico. [30]

4. Risultati modello MATLAB

Dopo aver validato il modello MATLAB, si è condotta l'analisi sulle prestazioni dei MEAs ottenuti impiegando come catalizzatori al catodo rispettivamente Pt/C e PtCo/C, descritti in precedenza nella *sezione 2.3*.

Per acquisire i dati sperimentali da inserire nel modello, è stato utilizzato il programma *GetData Graph Digitizer*. Si è considerato il grafico delle curve di polarizzazione riportato in **Figura 2.7**, da cui sono stati estrapolati manualmente i punti sperimentali associati a tali curve.

Le prove analizzate, ciascuna nelle condizioni operative riportate in **Tabella 4.1**, sono le seguenti:

- Pt (BOL);
- Pt (EOL);
- PtCo (BOL);
- PtCo (EOL).

Tabella 4.1 Condizioni operative delle prove effettuate. [19]

Temperatura, T [°C]	80
Pressione assoluta, p [bar]	1.5
Umidità relativa, RH	100%
Carico di Pt [mg cm⁻²]	0.25
^a Superficie geometrica MEA, Sup_{MEA} [cm²]	50

^a Dato assunto, perché non indicato nel paper.

Nel seguito di questo capitolo si riportano le analisi complete per le prove Pt (BOL) e PtCo (BOL), in quanto ritenute di maggior interesse per questo lavoro; infine, è stato effettuato un confronto tra i due catalizzatori studiati per valutarne le diverse prestazioni.

4.1 Test 1: Pt (BOL)

Innanzitutto, dopo aver inserito le condizioni operative riportate in **Tabella 4.1**, sono stati visualizzati i grafici corrispondenti ai dati sperimentali. Come si può notare a destra in **Figura 4.1**, il valore di $\alpha_{c,ORR}$ ricavato (circa 0.7) si discosta leggermente dal range tipico riportato in letteratura (**Tabella 3.1**); ciò può essere dovuto in primis ad un'impresione nell'acquisizione dei dati, in particolare, in corrispondenza dei valori di tensione compresi tra 0.75 V e 0.85 V. Tuttavia, un'ulteriore motivazione da considerare è certamente connessa al fatto che le prove sono state effettuate utilizzando aria al posto di ossigeno puro. Pertanto, essendo la solubilità dell'aria inferiore rispetto all'ossigeno, poiché contiene anche azoto, risulta minore l'assorbimento di ossigeno nella reazione ORR.

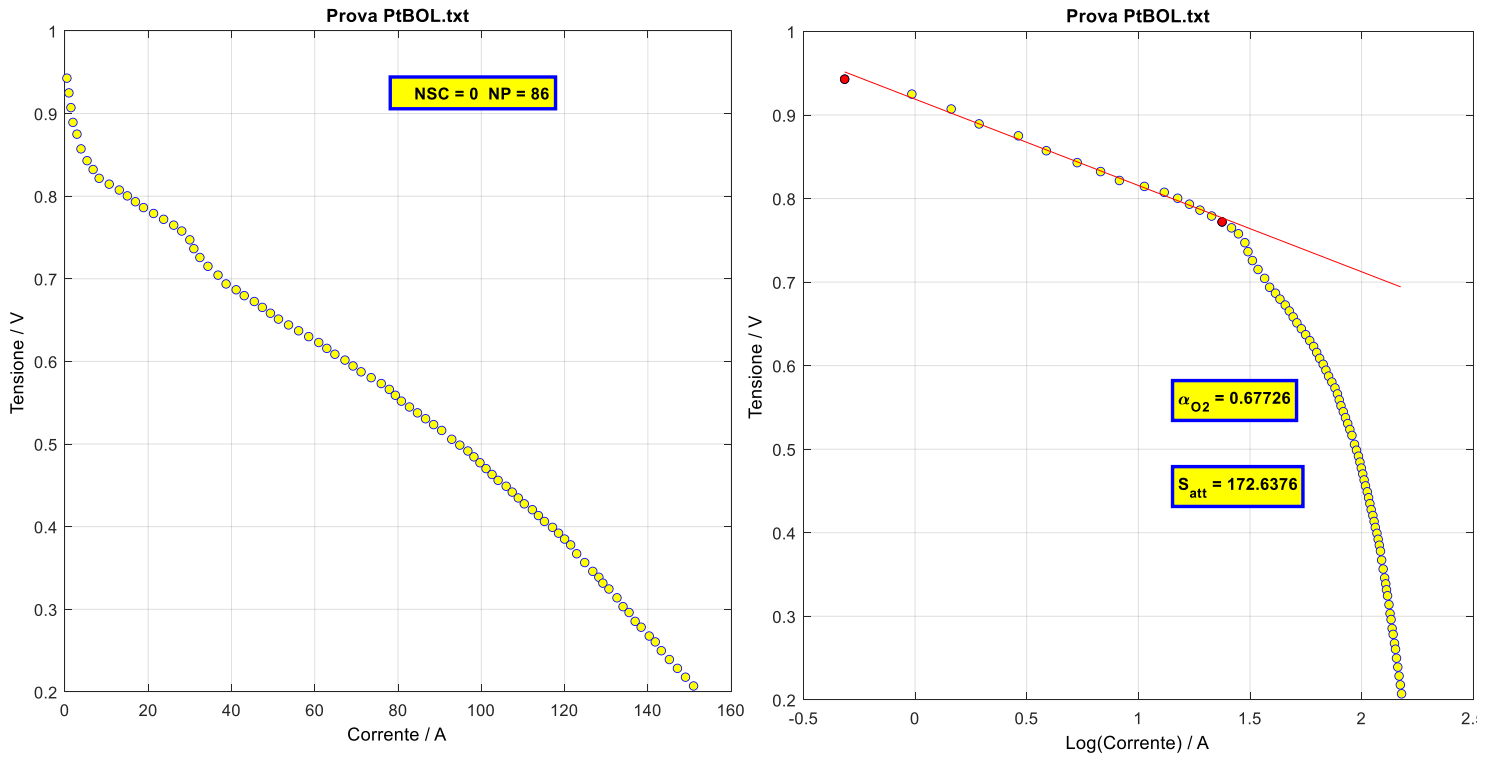


Figura 4.1 Dati sperimentali Test 1. [modello MATLAB]

Successivamente, si è considerato l'andamento del potenziale misto in funzione della densità di corrente (**Figura 4.1**). Si può osservare che la curva di fitting approssima meglio i dati sperimentali a più bassa densità di corrente, mentre si discosta leggermente per valori prossimi a 0.4 A cm^{-2} , poiché iniziano ad essere importanti i fenomeni di dissipazione e le reazioni parassite.

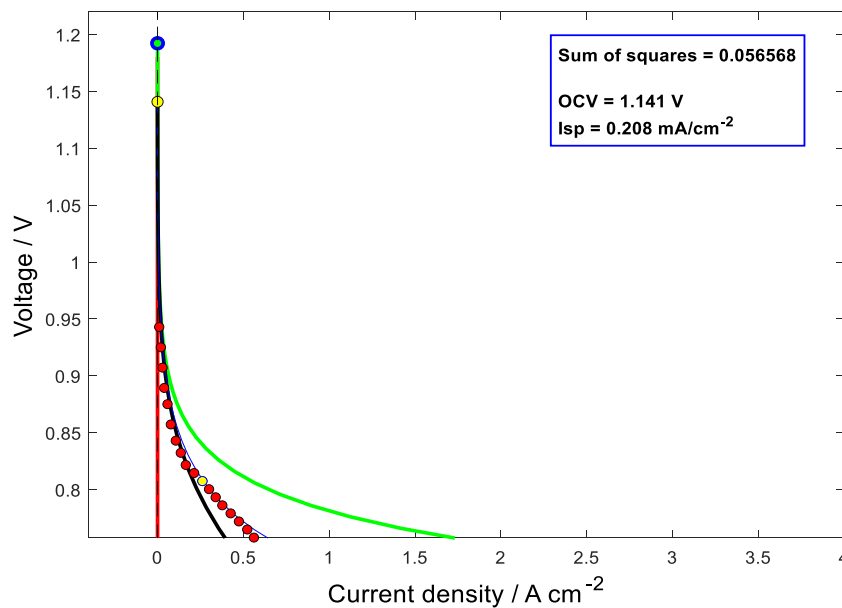


Figura 4.1 Potenziale misto Test 1. [modello MATLAB]

In **Figura 4.2** è raffigurata la curva di polarizzazione finale, in cui si osserva un buon fitting dei punti sperimentali fino a valori prossimi a 0.6 V, valore di tensione minimo per le applicazioni PEMFC nei veicoli, e densità di corrente di 1.5 A cm⁻². Il tratto della curva che corrisponde alla polarizzazione per concentrazione, invece, si discosta dalla curva sperimentale; il modello in esame, infatti, non considera i fenomeni diffusivi dei gas, per cui non vi sono parametri da modificare.

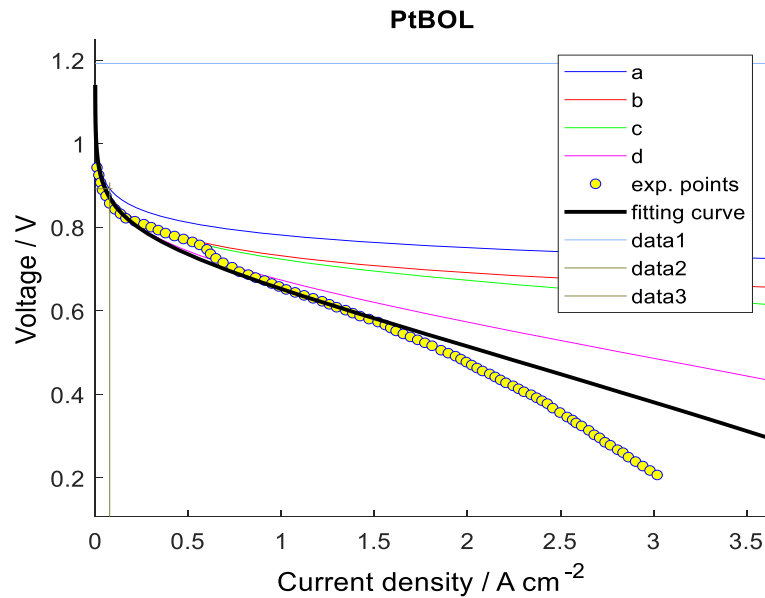


Figura 4.2 Curva di polarizzazione complessiva Test 1. a) sovrappotenziale di attivazione per la ORR; b) sovrappotenziale di attivazione per la HOR; c) sovrappotenziale di concentrazione; d) polarizzazione ohmica. [modello MATLAB]

Infine, in **Figura 4.3** sono rappresentati i residui ($V_{\text{exp}} - V_{\text{mod}}$), valutati in 18 punti sperimentali, indici dell'errore commesso nella simulazione; mentre in **Figura 4.4** vengono riportati i risultati numerici ottenuti per la prova in questione.

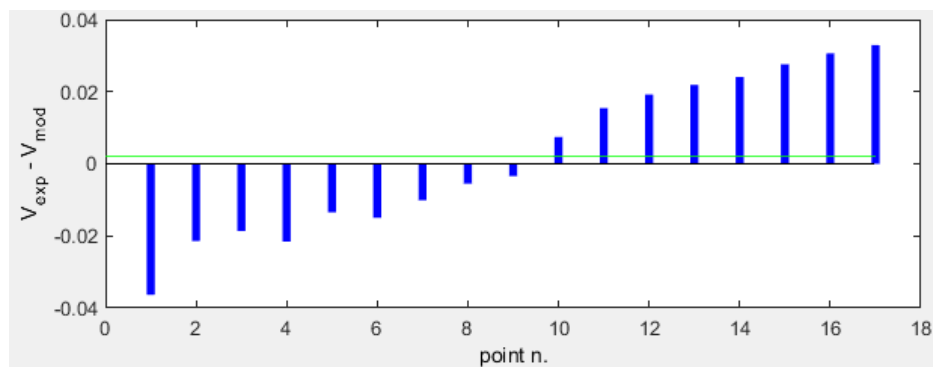


Figura 4.3 Errore del modello Test 1. [modello MATLAB]

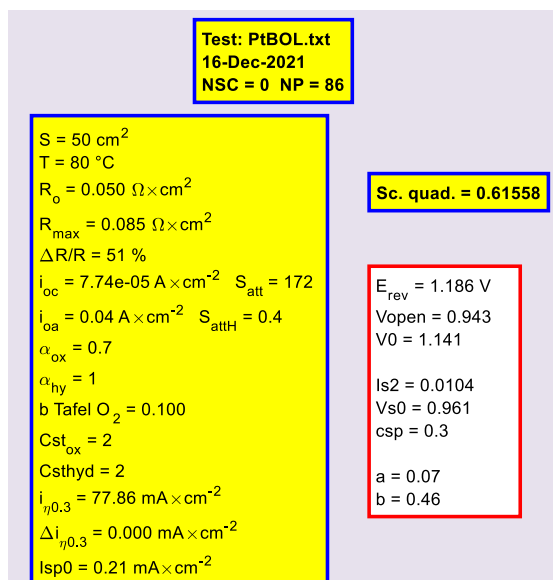


Figura 4.4 Dettaglio risultati numerici Test 1. [modello MATLAB]

4.2 Test 2: PtCo (BOL)

Analogamente a quanto descritto per il Test 1, il punto iniziale dell'analisi riguarda le curve sperimentali tensione/corrente e $V/\log(I)$. In particolare, in **Figura 4.5** a destra si osserva la linearizzazione del primo tratto della curva, da cui è possibile ricavare la pendenza di Tafel. Inoltre, per la prova in esame è stato ricavato un valore di $\alpha_{\text{c,ORR}}$ piuttosto basso (circa 0.4), rispetto ai valori riportati in letteratura. La motivazione principale di questo aspetto cinetico è da attribuire al fatto che le prove sono state effettuate utilizzando aria al posto di ossigeno puro, oltre che ad una possibile imprecisione nell'acquisizione dei dati.

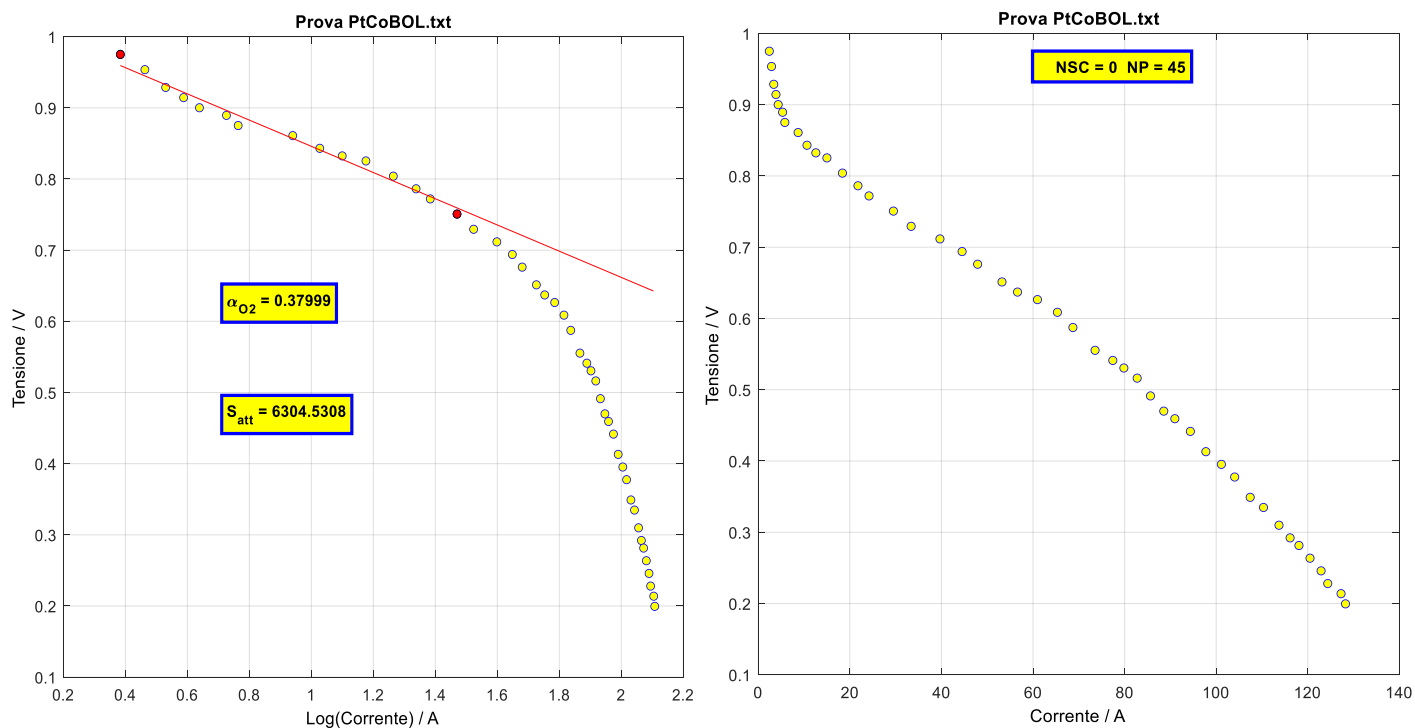


Figura 4.5 Dati sperimentali Test 2. [modello MATLAB]

In seguito, si è analizzata la curva del potenziale misto in funzione della densità di corrente (**Figura 4.6**). Si osserva un buon fitting dei dati, soprattutto nella regione a bassi valori di densità di corrente, mentre all'aumentare della densità di corrente si nota un leggero peggioramento in quanto si manifestano reazioni indesiderate.

In particolare, è stato ricavato un valore di crossover di idrogeno marcatamente superiore (2.0 mA cm^{-2}) rispetto al Test 1 (0.208 mA cm^{-2}); ciò può essere connesso alla diminuzione delle prestazioni del catalizzatore a base PtCo ad alte densità di corrente, rispetto al catalizzatore con il solo platino. Infatti, per la lega PtCo è stato dimostrato un miglioramento delle performance a bassi valori di densità di corrente, mentre a valori più elevati si è notata una diminuzione dell'attività dell'ORR. Il conseguente aumento delle perdite di mass-transport può favorire le reazioni indesiderate che inducono quindi ad una perdita di efficienza complessiva.

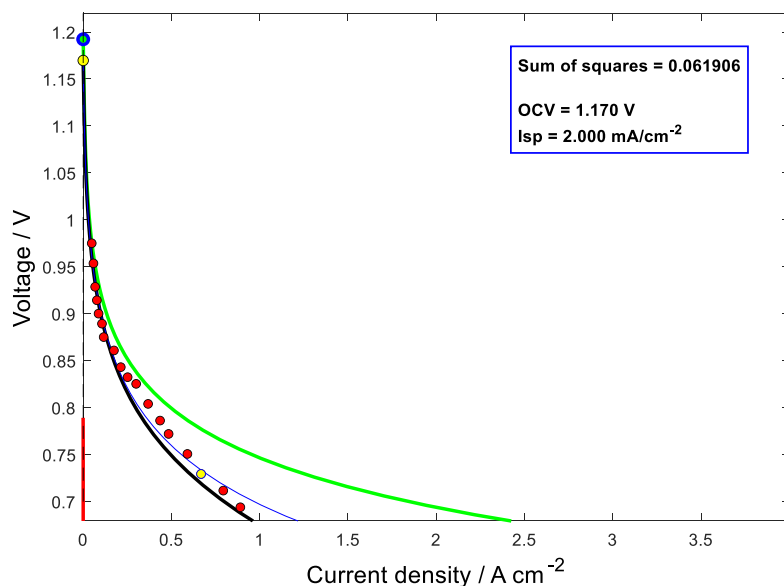


Figura 4.6 Potenziale misto Test 2. [modello MATLAB]

In **Figura 4.7** è raffigurata la curva di polarizzazione finale, in cui si osserva un buon fitting dei punti sperimentali fino a valori prossimi a 0.6 V e densità di corrente di 1.3 A cm^{-2} . Il tratto della curva che corrisponde alla polarizzazione per concentrazione, invece, si discosta dalla curva sperimentale, poiché non vi sono parametri da modificare per ottimizzarne l'andamento.

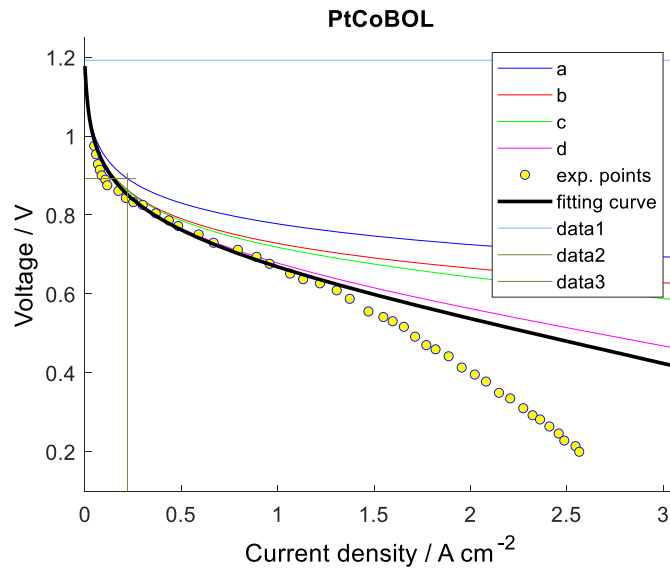


Figura 4.7 Curva di polarizzazione complessiva Test 2. a) sovrapotenziale di attivazione per la ORR; b) sovrapotenziale di attivazione per la HOR; c) sovrapotenziale di concentrazione; d) polarizzazione ohmica. [modello MATLAB]

Infine, in **Figura 4.8** è rappresentato l'errore della simulazione (maggiore rispetto al Test 1), calcolato come la differenza tra il potenziale sperimentale e il potenziale calcolato dal modello ($V_{\text{exp}} - V_{\text{mod}}$) in 14 punti sperimentali; mentre in **Figura 4.9** vengono riportati nel dettaglio i risultati numerici ottenuti per la prova considerata.

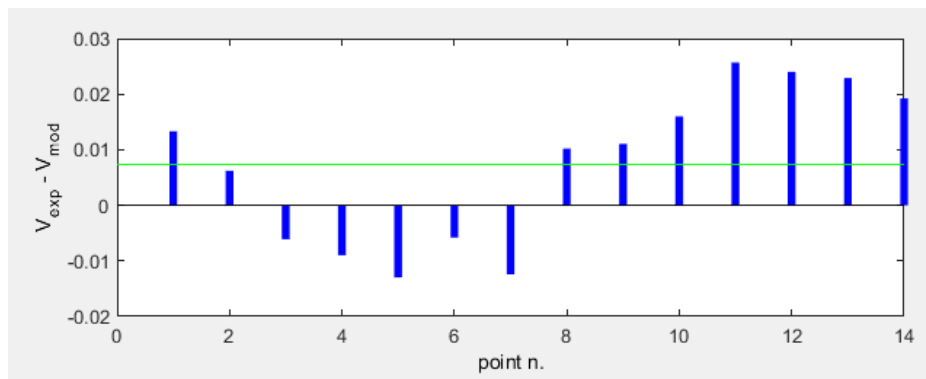


Figura 4.8 Errore del modello Test 2. [modello MATLAB]

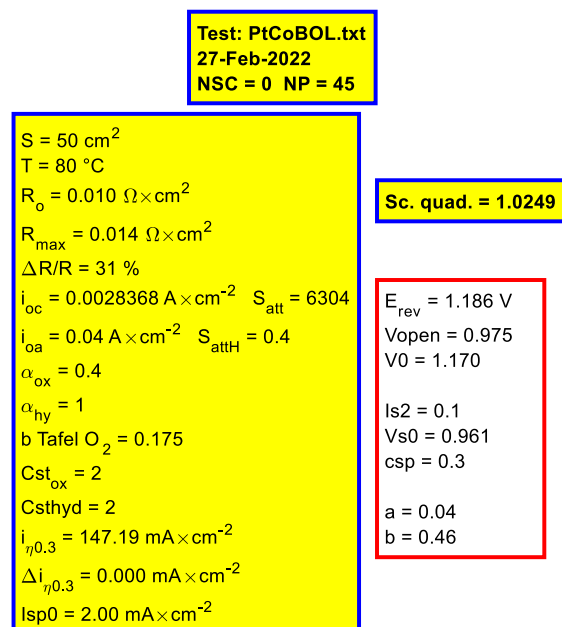


Figura 4.9 Dettaglio risultati numerici Test 2. [modello MATLAB]

4.3 Confronto risultati ottenuti: Pt/C e PtCo/C

Per confrontare le prestazioni delle due tipologie di catalizzatori impiegati per realizzare il MEA di una cella a combustibile PEM, in **Tabella 4.2** sono riportati i parametri principali ottenuti dal modello per ciascuna delle quattro prove analizzate.

Tabella 4.2 Parametri principali ricavati dal modello MATLAB. [modello MATLAB]

	Pt (BOL)	Pt (EOL)	PtCo (BOL)	PtCo (EOL)
Area attiva catodo, S _{att}	172,6376	300,4831	6304,5308	376,6983
Coefficiente di trasferimento per la ORR, α _{c,ORR}	0,67726	0,56568	0,37999	0,55557
Densità di corrente di scambio, i _{0cr} [A cm ⁻²]	4,5e-07	4,5e-07	4,5e-07	4,5e-07
Densità di corrente al catodo, i _{oc} [A cm ⁻²]	7,74e-05	1,35e-04	2,837e-03	1,692e-04
Pendenza di Tafel, b [V dec ⁻¹]	0,1	0,117	0,175	0,117
Parametro relativo al potenziale misto, I _s (Is2 nel codice Matlab)	1,04e-02	1,04e-02	1,0e-01	1,04e-02
Tensione a circuito aperto, OCV [V]	1,141	1,154	1,170	1,160

Crossover di idrogeno, i_{H_2} [mA cm ⁻²]	0,208	0,208	2,000	0,208
Resistenza ohmica per cm ² di MEA, R_0 [Ω cm ²]	0,05	0,05	0,01	0,06
Parametro relativo alla resistenza, α (AR nel codice Matlab)	0,07	0,05	0,04	0,1
Resistenza massima per cm ² MEA, R_{max} [Ω cm ²]	0.085	0.125	0.014	0.101

In primo luogo, si può notare come, a parità di densità di corrente di scambio i_{0cr} , la variazione di corrente al catodo sia influenzata dalla sola superficie attiva relativa alla reazione di riduzione dell'ossigeno, dalla seguente relazione: $i_{oc} = i_{0cr} \cdot S_{att}$.

Il Test 2 relativo alla prova PtCo (BOL) ha mostrato un'elevata area specifica attiva del catodo e questo si è tradotto in un netto incremento (di circa due ordini di grandezza) della densità di corrente al catodo, rispetto al Test 1 del solo Pt (BOL). In particolare, si è scelto di valutare una stima dell'area superficiale teorica (TSSA) dell'elettrodo, considerando rispettivamente come materiale il platino e la lega di platino e cobalto, mediante l'equazione:

$$TSSA [m^2/g] = \frac{6}{\rho \cdot d_p}$$

Dove:

- ρ è la densità del materiale [g cm⁻³];
- d_p è il diametro delle particelle catalitiche (assunte sferiche) [nm]. [32]

Ipotizzando come diametro delle particelle un valore di 2 nm, sapendo che la densità del Pt è 21.45 g cm⁻³ e quella del Co è pari a 8.9 g cm⁻³, sono state calcolate le TSSA per entrambi i materiali:

- TSSA (Pt) = 140 [m²/g_{Pt}];
- TSSA (PtCo) = 198 [m²/g_{Pt}].

Successivamente, considerato il carico di Pt di 0.25 mg/cm² e la superficie geometrica del MEA di 50 cm², è stato calcolato un quantitativo di Pt utilizzato pari a 12.5 mg; pertanto, si è valutata l'ECSA come:

$$ECSA [m^2/g] = \frac{S_{att}}{(12.5 \cdot 10^{-3})}$$

I risultati ottenuti sono rispettivamente:

- ECSA (Pt) = 13600 [m²/g_{Pt}];
- ECSA (PtCo) = 504000 [m²/g_{Pt}].

Da cui si è stato stimato l'aumento specifico di utilizzo di area rispetto all'area teorica dell'elettrodo come:

$$\text{aumento utilizzo area} = \frac{ECSA}{TSSA}$$

Nel caso del catodo a base Pt/C si è quindi osservato un aumento di utilizzo del materiale di circa 97 volte; mentre con il catalizzatore PtCo/C l'aumento è stato più significativo, in quanto si è ottenuto un aumento di utilizzo dell'area di circa 25 volte superiore al caso del solo platino. Innanzitutto, occorre ricordare che il modello in questione non considera aspetti geometrici, quali lo spessore dell'elettrodo o lo spessore della membrana polimerica, per cui è comprensibile avere valori di aumento di utilizzo dell'area così elevati.

Nello specifico, il diverso comportamento del PtCo/C può essere giustificato dal dopaggio con il cobalto, esso infatti interagisce con il platino migliorando l'attività intrinseca del materiale, per cui, a parità del contenuto di Pt, si stanno sfruttando in maniera più efficiente gli atomi di platino dispersi.

Per migliorare la cinetica ORR è stato dimostrato che può essere vantaggioso aumentare il carico di Pt, anche se questo porta ad una diminuzione dell'attività massica, cioè un peggior utilizzo del platino; perciò, l'impiego di una lega PtCo o di altri metalli, quali il Ni, può risultare un buon compromesso. [24]

Gli aspetti da considerare per ottimizzare le prestazioni di una PEMFC sono molteplici; da questa prima analisi con un modello semi-empirico semplificato è emerso che lo studio approfondito di un catalizzatore a base PtCo/C può rivelare un materiale interessante da applicare al catodo.

5. Modello COMSOL

Per analizzare nel dettaglio il comportamento di una PEMFC si è adottato un nuovo modello, più complesso e accurato rispetto a quello proposto da Spinelli (*Sezione 2*), sviluppato da un gruppo di ricercatori guidati da Vetter e Schumacher. Il codice implementato di tale modello è disponibile al seguente link: <http://dx.doi.org/10.17632/2msdd4j84c.1>.

5.1 Descrizione del modello

Il modello proposto si basa su simulazioni MATLAB e rappresenta il MEA in 1D con cinque strati differenti, raffigurati in **Figura 5.1**.

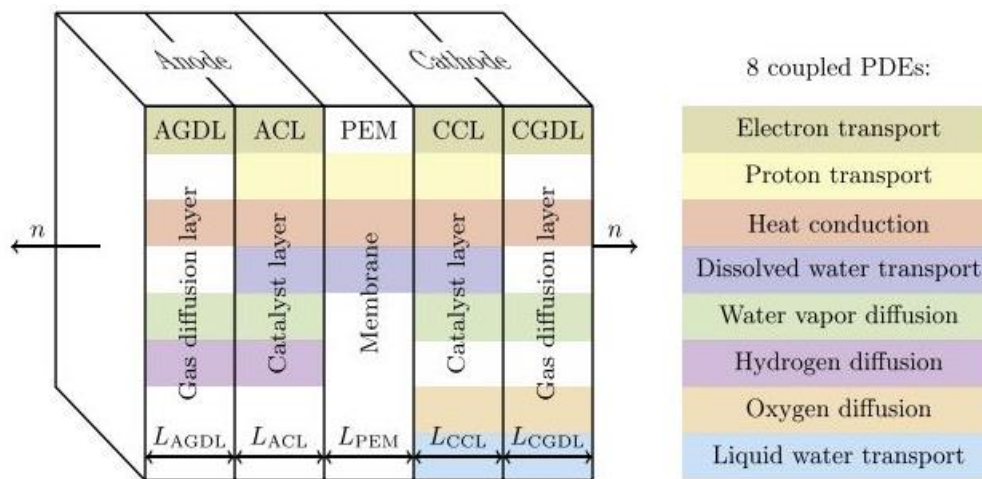


Figura 5.1 Rappresentazione del MEA nel modello COMSOL. [33]

Lo strato centrale, posto tra i due strati catalitici (CLs), costituisce la membrana a scambio protonico (PEM), esternamente si trovano gli strati di diffusione del gas (GDLs), mentre i piatti bipolari costituiscono i confini del MEA.

Nella parte destra della **Figura 5.1** sono indicate le otto equazioni differenziali parziali impiegate nel modello:

- Equazioni del trasporto di elettroni e di protoni, governate dalla legge di Ohm, utilizzate nei CLs e nei GDLs;
- Equazione di conduzione del calore legata alla legge di Fourier;
- Equazione del trasporto dell'acqua dissolta, governata dall'equazione di Springer, che regola il bilancio di acqua;
- Equazioni di diffusione del gas governate dalla legge di Fick, suddivise in: diffusione di idrogeno all'anodo, diffusione di ossigeno al catodo e diffusione di vapor d'acqua in entrambi gli elettrodi;
- Equazione del trasporto di acqua ottenuta adattando la legge di Darcy.

Dunque, riassumendo le varie equazioni necessarie per analizzare i processi chimico-fisici agenti, le interazioni fra i diversi parametri e l'influenza di questi sui risultati sperimentali, è possibile individuare le seguenti categorie:

- Equazioni elettrochimiche;
- Equazioni di trasporto di massa/calore;
- Equazioni di transizione di fase;
- Condizioni al contorno.

Il modello proposto è stato aggiornato sulla base del modello sviluppato da Monteverde et al., in cui le equazioni differenziali elencate sono risolte mediante il software COMSOL. [<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/MA2020-02332095mtgabs/meta>]

5.1.1 Equazioni elettrochimiche

Alla base dell'elettrochimica vi è l'equazione di Nerst, da cui è possibile ricavare il potenziale massimo per ciascuna cella. Il modello considerato valuta il sovrapotenziale, definito come la differenza tra il potenziale in condizioni standard e il potenziale alle condizioni desiderate. Inoltre, la differenza di potenziale reversibile è data dalle seguenti equazioni:

$$\Delta E_0 = -\frac{T \cdot \Delta S_{HOR}}{2F} - \frac{RT}{2F} * \ln \left[\frac{P_{H2}}{P_{ref}} \right] \text{ nel CL anodico;}$$

$$\Delta E_0 = -\frac{\Delta H - T \cdot \Delta S_{ORR}}{2F} + \frac{RT}{4F} * \ln \left[\frac{P_{O2}}{P_{ref}} \right] \text{ nel CL catodico.}$$

Dove l'entropia totale della reazione è: $\Delta S = \Delta S_{HOR} + \Delta S_{ORR}$. [33]

5.1.2 Equazioni per il trasporto di massa/calore

I meccanismi di trasporto di massa e calore sono calcolati mediante le equazioni differenziali riassunte nella **Tabella 5.1**:

Tabella 5.1 Equazioni per il trasporto di massa e di calore. [33]

	Variabile dipendente	Flusso
Legge di Ohm per gli elettroni	Φ_e	$j_e = -\sigma_e * \nabla \Phi_e$
Legge di Ohm per i protoni	Φ_p	$j_p = -\sigma_p * \nabla \Phi_p$
Legge di Fourier per la conduzione di calore	T	$j_T = -k * \nabla T$
Equazione di Springer per il trasporto di H₂O nello ionomero	λ	$j_\lambda = -\left(\frac{D_\lambda}{V_m}\right) * \nabla \lambda + \left(\frac{\xi}{F}\right) * j_p$
Legge di Fick per la diffusione di H₂O	X_{H2O}	$j_{H2O} = -C * D_{H2O} * \nabla X_{H2O}$
Legge di Fick per la diffusione di H₂	X_{H2}	$j_{H2} = -C * D_{H2} * \nabla X_{H2}$

Legge di Fick per la diffusione di O₂	X _{O2}	$j_{O_2} = -C * D_{O_2} * \nabla X_{O_2}$
Legge di Darcy per il trasporto di H₂O	s	$j_s = -\frac{k}{\mu * V_W} * \frac{\delta p}{\delta s} * \nabla s$

Dove:

- j_e è il flusso di elettroni $\left[\frac{A}{m^2}\right]$;
- j_p è il flusso di protoni $\left[\frac{A}{m^2}\right]$;
- σ è la conduttività elettrica $\left[\frac{S}{m}\right]$;
- Φ è il potenziale elettrostatico [V];
- j_T è il flusso di calore $\left[\frac{W}{m^2}\right]$;
- k è la conduttività termica $\left[\frac{W}{m K}\right]$;
- T è la temperatura [K];
- j_λ è il flusso molare di H₂O dissolta $\left[\frac{mol}{m^2 s}\right]$;
- D_λ è il coefficiente di diffusione effettiva rispetto al gradiente di H₂O $\left[\frac{m^2}{s}\right]$;
- $\nabla \lambda$ è il gradiente di H₂O nello ionomero [-];
- ξ è il coefficiente della forza elettroosmotica di Drag [-];
- j_{H_2O} è il flusso di diffusione di H₂O $\left[\frac{mol}{s}\right]$;
- j_{H_2} è il flusso di diffusione di H₂ $\left[\frac{mol}{s}\right]$;
- j_{O_2} è il flusso di diffusione di O₂ $\left[\frac{mol}{s}\right]$;
- C è la concentrazione interstiziale del gas $\left[\frac{mol}{m^3}\right]$;
- D è il coefficiente di diffusione $\left[\frac{m^2}{s}\right]$;
- x è la posizione $\left[\frac{mol}{s}\right]$;
- j_s è il flusso di H₂O $\left[\frac{mol}{m K}\right]$;
- k è la permeabilità idraulica $\left[\frac{W}{m K}\right]$;
- μ è la viscosità dinamica dell'H₂O [Pa s];
- V_W è il volume di H₂O $\left[\frac{m^3}{mol}\right]$;
- s è il grado di saturazione di H₂O [-];
- δp è la pressione capillare [Pa].

Per risolvere il sistema di equazioni differenziali descritte occorre introdurre delle condizioni iniziali e delle condizioni al contorno, associate al comportamento fisico della cella. [33]

5.1.3 Equazioni per la transizione di fase

La gestione dell'acqua è tra gli aspetti cruciali nello studio di una PEMFC, poiché è importante garantire, nel tempo, il corretto grado di umidità nella cella.

A tal proposito, il modello considera i vari termini di generazione di calore responsabili del cambiamento di fase dell'acqua, tra cui:

1. La reazione di splitting dell'idrogeno in elettroni e protoni;
2. L'assorbimento/desorbimento dell'acqua nello/dallo ionomero;
3. Il calore latente rilasciato/assorbito durante l'evaporazione/condensazione dell'acqua.

Il primo termine fornisce i contributi $S_{T,e}$ e $S_{T,p}$ associati alle correnti elettriche e ioniche:

$$S_{T,e}[W/m^3] = -j_e \cdot \nabla \phi_e$$

$$S_{T,p}[W/m^3] = -j_p \cdot \nabla \phi_p$$

Il secondo termine, invece, è descritto dalla seguente relazione:

$$S_{ad} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = \frac{k_{a/d}}{L V_m} * (\lambda_{eq} - \lambda)$$

Dove:

- $k_{a/d}$ (assorbimento/desorbimento) è il coefficiente di trasferimento di materia e dipende dal materiale [m/s];
- L è lo spessore dello strato catalitico [m];
- V_M è il volume molare dello ionomero [m³/mol];
- λ è il contenuto di acqua nello ionomero [-].

Il terzo contributo è legato ai termini di evaporazione e condensazione, valutati come:

$$S_{ec} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = \gamma_{e/c} * C * (x_{H2O} - x_{sat})$$

Dove:

- $\gamma_{e/c}$ è la velocità di evaporazione/condensazione [1/s];
- C è la concentrazione interstiziale totale del gas [mol/m³];
- x_{H2O} è la frazione molare del vapor d'acqua [-];
- x_{sat} è la tensione di vapore [-].

Infine, vi è un ultimo contributo dato dal calore dissipato dalla reazione elettrochimica ($S_{T,r}$).

5.2 Parametrizzazione del modello

Per confrontare le prestazioni di varie tecnologie PEMFC è importante parametrizzare alcune proprietà tipiche dei materiali commerciali impiegati nel MEA. In particolare, il modello considera i seguenti parametri:

- Proprietà dell'acqua;
- Parametri elettrochimici;
- Parametri relativi allo ionomero;
- Parametri legati al trasporto delle specie.

Per quanto concerne le proprietà dell'acqua, il primo parametro di interesse è la tensione di vapore (P_{sat}) che, nell'intervallo di temperatura compreso fra 50 °C e 100 °C, può essere approssimata con l'equazione di Antoine:

$$\ln \left[\frac{P_{sat}}{1 \text{ Pa}} \right] = 23.1963 - \frac{3816.44 \text{ K}}{T - 46.13 \text{ K}}$$

Dove:

- P_{sat} è la tensione di vapore [Pa];
- T è la temperatura assoluta [K].

Per valutare, invece, la viscosità dinamica dell'acqua (μ) in funzione della temperatura è utile considerare l'equazione di Vogel che, nel range compreso tra 2 °C e 95 °C, ha la seguente espressione:

$$\ln \left[\frac{\mu}{1 \text{ mPa} \cdot \text{s}} \right] = -3.63148 + \frac{542.05 \text{ K}}{T - 144.15 \text{ K}}$$

Dove:

- μ è la viscosità dinamica dell'acqua [mPa·s];
- T è la temperatura assoluta [K].

Un aspetto cruciale riguarda la cinetica della ORR, infatti, occorre valutare con una buona accuratezza la densità di corrente di scambio (i_0) in funzione della concentrazione e della temperatura dei gas. Nello specifico, per un catodo costituito da Pt/C, il modello utilizza l'equazione di Butler-Volmer nella seguente forma:

$$i_0 \left[\frac{A}{\text{cm}^2} \right] = 2.45 * 10^{-8} [A/\text{cm}^2_{Pt}] \left(\frac{p_{O_2}}{p_{ref}} \right)^{0.54} \times e^{\frac{67 \text{ [kJ/mol]}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)}$$

Dove:

- p_{O_2} è la pressione parziale dell'O₂ [Pa];
- p_{ref} è la pressione parziale di riferimento [Pa];
- R è la costante dei gas $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \right]$;
- T_{ref} è la temperatura di riferimento (353 [K]);
- T è la temperatura [K].

Inoltre, è stata considerata una densità di area specifica attiva per il catodo tre volte superiore a quella dell'anodo:

- $A_{ACL} = 1 * 10^{11} \left[\frac{\text{cm}^2_{Pt}}{\text{m}^3} \right]$;
- $A_{CCL} = 3 * 10^{11} \left[\frac{\text{cm}^2_{Pt}}{\text{m}^3} \right]$.

Infine, il modello assume un fattore di simmetria (β) pari a 0.5, sia per l'ORR che per l'HOR.

Nelle applicazioni PEMFC lo studio delle caratteristiche dello ionomero utilizzato è fondamentale. In particolare, la conduttività protonica (σ_p), validata per le membrane Nafion, può essere parametrizzata mediante una legge di potenza con correzione di Arrhenius per la temperatura:

$$\sigma_p \left[\frac{S}{m} \right] = \epsilon_i^{1.5} \cdot 116 \left[\frac{S}{m} \right] \max\{0, f - 0.06\}^{1.5} * e^{\frac{15 \text{ [kJ/mol]}}{R} * \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)}$$

Dove:

- $\epsilon_i^{1.5}$ è la correzione di Bruggeman, adottata per considerare il diverso contenuto di ionomero nella membrana e nei layer catalitici;
- f è la frazione volumica di acqua nello ionomero [-];
- R è la costante dei gas $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \right]$;
- T_{ref} è la temperatura di riferimento (353 [K]);
- T è la temperatura [K].

Un altro parametro importante è la diffusività dell'acqua nello ionomero (D_λ), che viene calcolata dal modello in esame con la seguente espressione:

$$D_\lambda \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = f(\lambda) * e^{\frac{20 \text{ [kJ/mol]}}{R} * \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)}$$

Dove:

- $f(\lambda)$ è un polinomio razionale funzione del contenuto di acqua nello ionomero [-];
- R è la costante dei gas $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \right]$;
- T_{ref} è la temperatura di riferimento (353 [K]);
- T è la temperatura [K].

In particolare, il contenuto di acqua nello ionomero (λ) può essere valutato secondo la relazione:

$$\lambda_{eq} = 0.043 + 17.81 * RH - 39.85 * RH^2 + 36.0 * RH^3$$

Dove RH [-] è l'umidità relativa degli elettrodi.

L'ultima categoria di parametri riguarda i meccanismi di trasporto dei gas all'interno dei pori dei CLs e GDLs. I coefficienti di diffusione (D_x) per le specie: H₂, O₂ e H₂O si valutano tramite l'equazione di Chapman-Enskog:

$$D_x \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = \frac{\epsilon_p}{\tau^2} (1 - s)^3 D_{x,ref} \frac{T}{T_{ref}}^{1.5} \frac{p_{ref}}{p}$$

Dove:

- ϵ_p è la porosità [-];
- τ è la tortuosità dei pori [-];
- s è il grado di saturazione del liquido [-];
- $D_{x,ref}$ è la diffusività della specie x nelle condizioni di riferimento [m²/s];

- p_{ref} è la pressione parziale di riferimento [Pa];
- p è la pressione parziale della specie x [Pa];
- T_{ref} è la temperatura di riferimento [K];
- T è la temperatura [K]. [33]

5.3 Validazione del modello

L'obiettivo primario dell'analisi in esame è dimostrare la validità del modello proposto; pertanto, considerando i dati riportati dal paper di riferimento del modello di Vetter et al., sono stati verificati alcuni tra i risultati presentati.

5.3.1 Parametri tipici del modello

In primo luogo, in **Tabella 5.2** è possibile notare la vastità di parametri che descrivono la complessità del modello e che permettono di ottenere una serie di risultati relativi alle prestazioni di una PEMFC.

Nello specifico i parametri presentati sono suddivisi in:

- Parametri generali;
- Parametri geometrici;
- Parametri relativi alla distribuzione della corrente;
- Parametri riferiti alle proprietà dello ionomero e dell'acqua;
- Parametri termici;
- Parametri diffusivi.

Tabella 5.2 Parametri tipici per l'analisi del modello.

Parametri generali		Parametri geometrici		Parametri distribuzione di corrente	
Pressione di riferimento [p_ref]	1.0133e5 Pa	Spessore GDL [L_gdl]	160 μ m	Conduttività elettrica, GDL [sigma_s_gdl]	1250 S/m
Pressione parziale dell'acqua ai collettori di corrente [p_H2O_cc]	18947 Pa	Spessore strato catalitico [L_cl]	10 μ m	Conduttività elettrica, strato catalitico [sigma_s_cl]	350 S/m
Pressione parziale di O2 al collettore di corrente catodo [p_O2_cc]	44321 Pa	Spessore membrana [L_pem]	25 μ m	Densità di corrente di scambio di riferimento, ORR [i0_orr_ref]	2.45e-8 A/cm ²
Pressione parziale di H2 al collettore di corrente anodo [p_H2_cc]	2.3105e5 Pa	Porosità ionomero, strato catalitico [eps_l_cl]	0.3	Densità di corrente di scambio di riferimento, HOR [i0_hor_ref]	0.27 A/cm ²

Temperatura di riferimento [T_ref]	353.15 K	Frazione volumica dei pori, strato catalitico [eps_p_cl]	0.4	Area attiva, anodo [A_a]	1e11 cm ² /m ³
Pressione parziale di O ₂ , valore iniziale [p_O2_init]	44321 Pa	Frazione volumica dei pori, GDL [eps_p_gdl]	0.76	Area attiva, catodo [A_c]	3e11 cm ² /m ³
Pressione parziale di H ₂ , valore iniziale [p_H2_init]	2.3105e5 Pa	Tortuosità [tort]	1.6	Variazione di entropia, ORR [delta_S_orr]	-163.3 J/mol K
Temperatura, valore iniziale [T_init]	353.15 K			Variazione di entropia, HOR [delta_S_hor]	0.104 J/mol K
Pressione parziale di acqua, valore iniziale [p_H2O_init]	18947 Pa			Variazione di entalpia [delta_H]	-285.83 kJ/mol
Saturazione di acqua liquida al collettore di corrente catodo [s_c]	0			Potenziale di equilibrio iniziale, HOR [Eq_hor_init]	-0.012733 V
Parametri ionomero e acqua				Potenziale di equilibrio iniziale, ORR [Eq_orr_init]	1.1761 V
Volume equivalente della membrana [Vm]	5.1777e-4 m ³ /mol	Prefattore coefficiente di trasferimento assorbimento acqua, strato catalitico [k_abs_cl]	1e-13 m ²	Potenziale di cella di equilibrio iniziale [Eq_cell_init]	1.1888 V
Prefattore densità superficiale liquido-gas [A_gl]	2e6 1/m	Volume molare di acqua liquida [Vw]	1.8405e-5 m ³ /mol	Potenziale di cella operativo [E_cell]	1 V
Prefattore coefficiente di trasferimento assorbimento acqua, GDL [k_abs_gdl]	6.15e-12 m ²	Peso molare acqua [Mw]	0.018 kg/mol	Potenziale di equilibrio termodinamico [Eq_therm]	1.4812 V
Parametri termici				Parametri di diffusione del gas	
Conduttività termica, GDL [kappa_gdl]	1.6 W/m K	Energia di attivazione, ORR [Ea_orr]	67 kJ/mol	Diffusività di riferimento ossigeno nella miscela gassosa al catodo [D_O2_ref]	0.28 cm ² /s
Conduttività termica, strato catalitico [kappa_cl]	0.27 W/m K	Energia di attivazione, HOR [Ea_hor]	16 kJ/mol	Diffusività di riferimento idrogeno nella miscela gassosa all'anodo [D_H2_ref]	1.24 cm ² /s

Conduttività termica, membrana [kappa_pem]	0.3 W/m K	Energia di attivazione, conduttività ionomero [Ea_signal]	15 kJ/mol	Diffusività di riferimento acqua nella miscela gassosa all'anodo [D_H2O_A_ref]	1.24 cm ² /s
Calore di evaporazione-condensazione [H_ec]	42 kJ/mol	Energia di attivazione, diffusione acqua nello ionomero [Ea_lambda]	20 kJ/mol	Diffusività di riferimento acqua nella miscela gassosa al catodo [D_H2O_C_ref]	0.36 cm ² /s
Calore di assorbimento dell'acqua [H_ad]	H_ec	Energia di attivazione, assorbimento acqua [Ea_ad]	20 kJ/mol		

Per la validazione del modello sono stati considerati i parametri riportati in **Tabella 5.3**:

Tabella 5.3 Condizioni operative Caso Base del paper di riferimento per la validazione del modello.

Parametro	Valore
Pressione del gas all'anodo [P _A]	1.5 bar
Pressione del gas al catodo [P _C]	1.5 bar
Umidità relativa nell'anodo GC [RH _A]	90%
Umidità relativa nel catodo GC [RH _C]	90%
Saturazione del liquido all'interfaccia GDL/GC [s _C]	0.12
Temperatura all'anodo [T _A]	70 °C
Temperatura al catodo [T _C]	70 °C
Frazione molare di idrogeno nel gas combustibile secco [α _{H2}]	1.00
Frazione molare di ossigeno nel gas combustibile secco [α _{O2}]	0.21

Innanzitutto, dopo aver inserito nel modello le condizioni operative indicate in **Tabella 5.3** si è verificata la correttezza dei risultati forniti dal modello confrontando due tra le principali curve generate da COMSOL, ovvero: le curve di polarizzazione e le corrispondenti curve di potenza.

In **Figura 5.2** e **Figura 5.3** si evidenzia come il modello approssimi perfettamente le curve ottenute dal paper di riferimento, ragion per cui si può desumere che il modello sia valido.

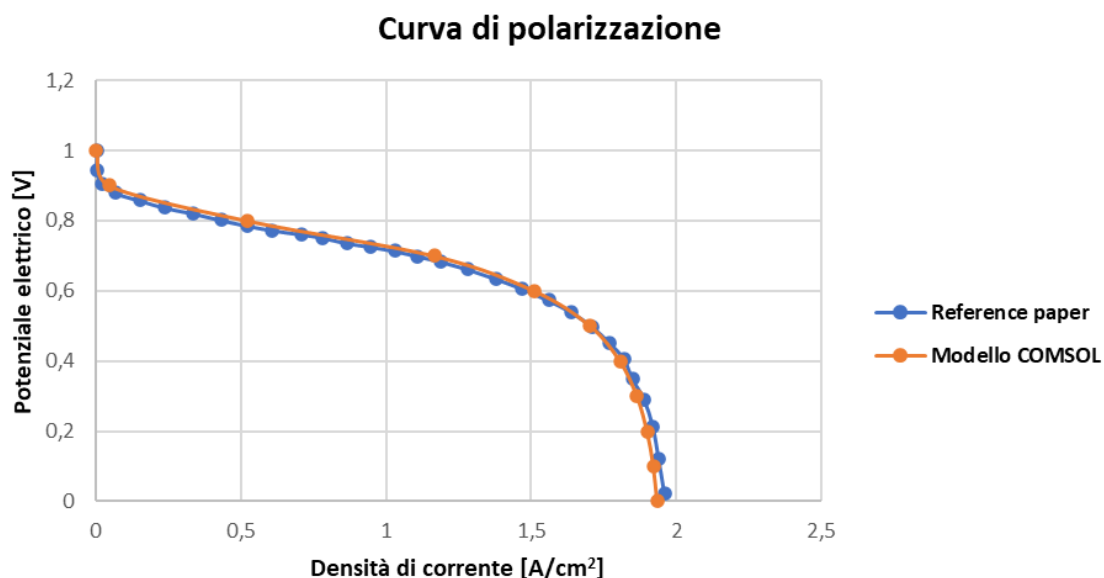


Figura 5.2 Validazione del modello per il Caso Base: curva di polarizzazione. [33]

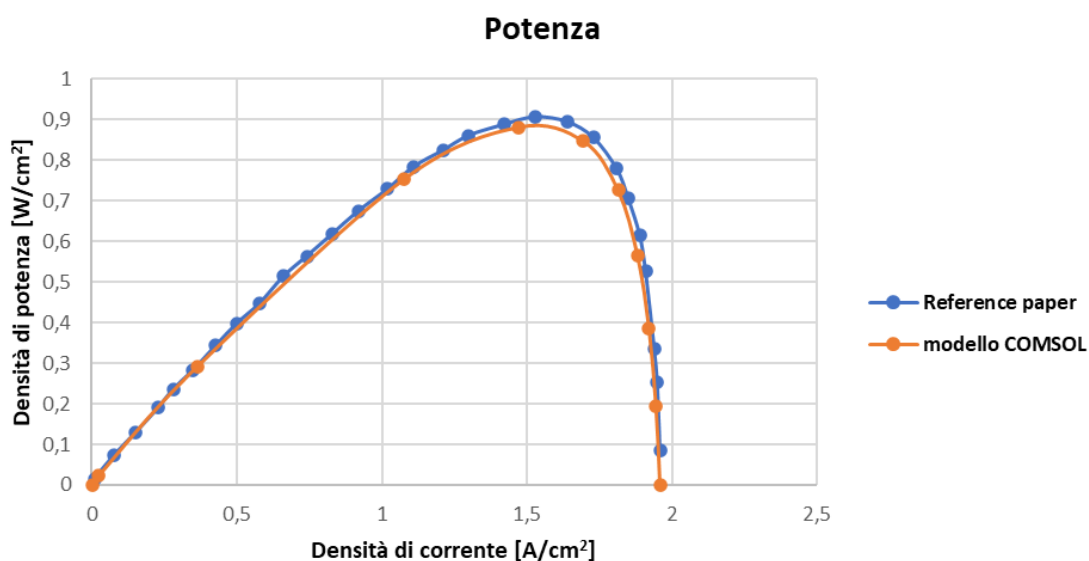


Figura 5.3 Validazione del modello per il Caso Base: curva di potenza. [33]

Per un ulteriore confronto, in **Tabella 5.4** si riportano alcuni risultati chiave associati al caso base analizzato ed i relativi errori calcolati.

Tabella 5.4 Principali risultati chiave relativi al Caso Base.

	Reference paper	Modello COMSOL	Errore
Picco densità di potenza	0.901 W/cm ²	0.882 W/cm ²	0,019
Densità di corrente limite	1.960 A/cm ²	1.934 A/cm ²	0,026
Potenziale della cella a I = 1 A/cm ²	0.720 V	0.71 V	0,01
Densità di corrente I a 0.6 V	1.499 A/cm ²	1.511 A/cm ²	-0,012
Picco di temperatura a 0.6 V	70.90 °C	70.353 °C	0,03
Contenuto minimo di acqua λ a 0.6 V	3.72	3.80	-0,08
Flusso di acqua attraverso la PEM a 0.6 V	3.05 μ mol/cm ² s	3.04 μ mol/cm ² s	0,01
Resistenza della membrana R _{PEM} a 0.6 V	83.9 mΩ cm ²	83.84 mΩ cm ²	0,06

5.3.2 Grafici del modello per il Test 1

Dopo aver validato il modello, l'analisi si è focalizzata sulla valutazione del modello; in particolare, si riportano nel seguito di questa sezione le principali curve, associate a proprietà fisiche e chimiche del sistema in esame, generate nei risultati del modello. Nello specifico, si è scelto di presentare le curve riferite alle condizioni operative identificate dal Centro Comune di Ricerca (JRC) della Commissione Europea come Test 1, riassunte in **Tabella 5.5**.

Tabella 5.5 Condizioni operative per il Test 1. [33]

Parametro	
Pressione del gas all'anodo [P_A]	2.5 bar
Pressione del gas al catodo [P_C]	2.3 bar
Umidità relativa nell'anodo GC [RH_A]	85%
Umidità relativa nel catodo GC [RH_C]	85%
Saturazione del liquido all'interfaccia GDL/GC [s_C]	0.12
Temperatura all'anodo [T_A]	45 °C
Temperatura al catodo [T_C]	45 °C
Frazione molare di idrogeno nel gas combustibile secco [α_{H_2}]	1.00
Frazione molare di ossigeno nel gas combustibile secco [α_{O_2}]	0.21

Il primo grafico fondamentale è evidenziato in **Figura 5.4**; si può notare in blu la curva di polarizzazione, mentre in verde la corrispondente curva di potenza, valutate entrambe in funzione della densità di corrente.

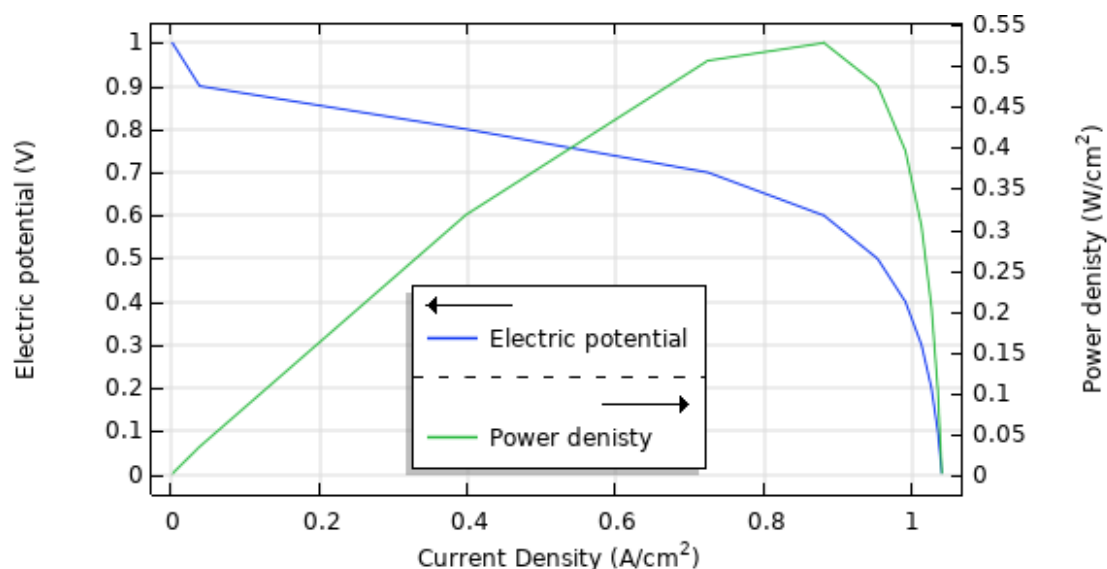


Figura 5.4 Curva di polarizzazione (blu) e curva di potenza (verde). [COMSOL]

In particolare, come evidenziato in **Tabella 5.6**, rispetto al caso base descritto in precedenza è possibile notare le diverse prestazioni dei due sistemi PEMFC. La potenza massima raggiunta dal Caso Base è maggiore in quanto la pressione del gas ai collettori è inferiore al Test 1 ed il grado di umidità relativa è leggermente superiore. L'attività catalitica a 0.8 V è elevata in entrambi i casi, infatti, è superato il target DOE riportato in **Tabella 2.3**; tuttavia, il vantaggio di avere una densità di corrente iniziale così elevata è sbilanciato dal mancato raggiungimento del target di potenza richiesto, in particolare per il Test 1 a 45 °C.

Tabella 5.6 Confronto risultati principali per il Caso base e il Test 1.

	Caso base	Test 1
Picco densità di potenza	0.882 W/cm ²	0.529 W/cm ²
Densità di corrente limite	1.934 A/cm ²	1.040 A/cm ²
Potenziale della cella a I = 1 A/cm ²	0.71 V	0.35 V
Densità di corrente I a 0.8 V	0.524 A/cm ²	0.398 A/cm ²
Densità di corrente I a 0.6 V	1.511 A/cm ²	0.881 A/cm ²
Picco di temperatura a 0.6 V	70.353 °C	45.56 °C

In **Figura 5.5** è mostrata l'evoluzione costante del potenziale elettrico nel catodo; infatti, in corrispondenza di 195 μm inizia il CL, seguito poi dal GDL.

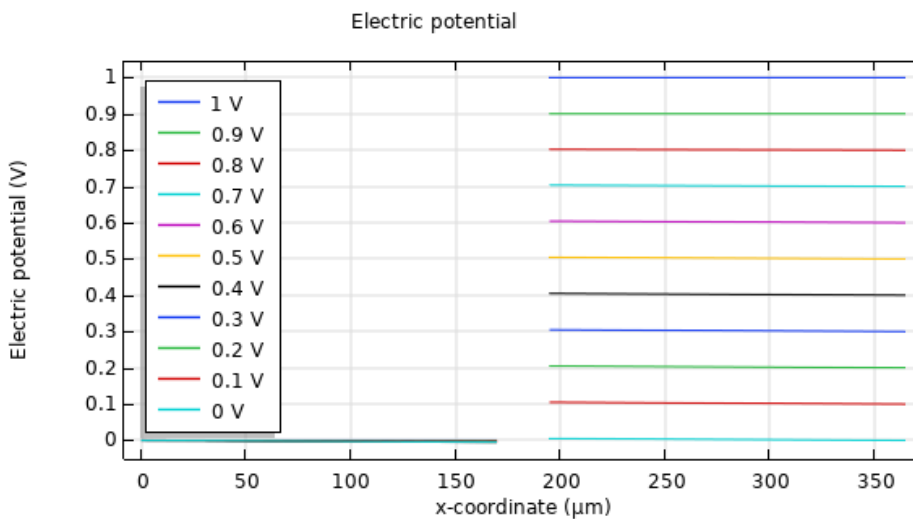


Figura 5.5 Potenziale elettrico.

In **Figura 5.6** si può notare invece l'andamento del potenziale elettrolitico; in questo caso si osserva un profilo non più lineare e costante, poiché il potenziale diminuisce nello ionomero, partendo dall'anodo (170 μm) al catodo (200 μm), a causa della variazione della conduttività protonica.

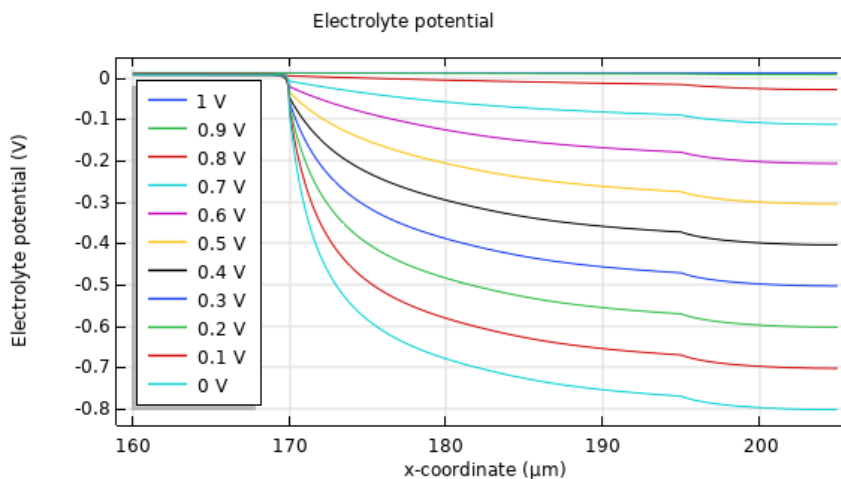


Figura 5.6 Potenziale elettrolitico.

In **Figura 5.7** è presentato il profilo di temperatura all'interno della cella e, in accordo con le previsioni teoriche, si nota il picco di temperatura in prossimità della membrana polimerica. In particolare, è possibile osservare che l'aumento di temperatura avviene in corrispondenza del CL nell'anodo, dove ha luogo la reazione di ossidazione dell'idrogeno che, liberando calore, favorisce l'evolversi della reazione chimica.

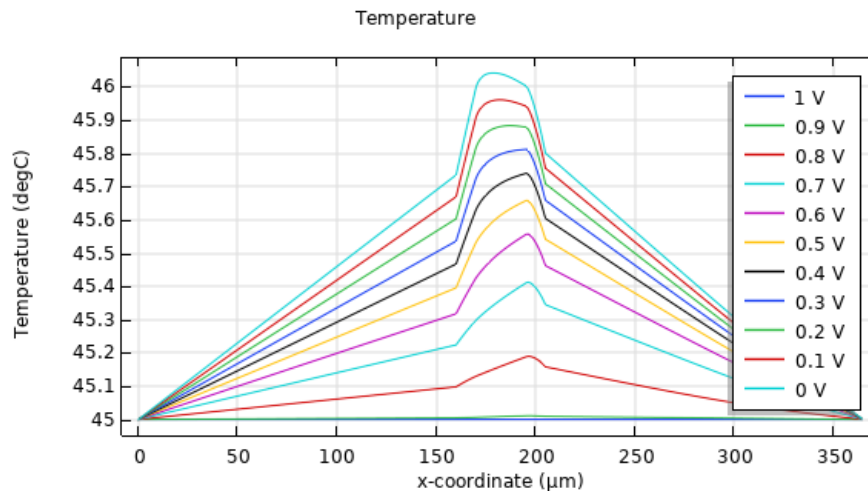


Figura 5.7 Profilo di temperatura.

Il contenuto di acqua nello ionomero λ segue l'andamento rappresentato in **Figura 5.8**; come si può osservare dal grafico, superato il CL dell'anodo (170 μm) λ aumenta in maniera quasi lineare nella membrana, poi subisce un aumento più marcato nello strato catalitico del catodo (tra 195 μm e 205 μm).

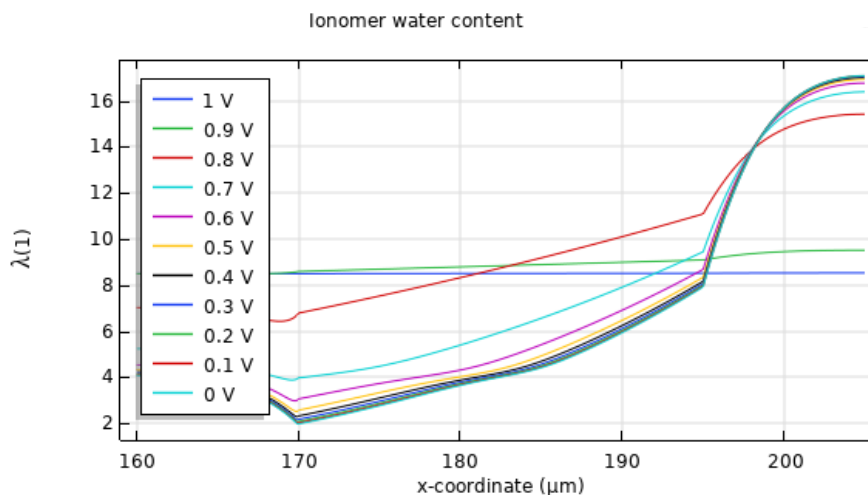


Figura 5.8 Contenuto di acqua nello ionomero.

Il modello analizzato, inoltre, genera i grafici corrispondenti alle frazioni molari delle specie reagenti nel sistema (acqua, idrogeno e ossigeno).

In **Figura 5.9** si riporta la frazione molare di acqua all'interno della cella; in particolare, essa diminuisce fino al CL dell'anodo (170 μm), presenta il picco massimo intorno a 200 μm ed infine decresce lungo il catodo. Questo andamento è giustificato dal fatto che nel CL del catodo ha luogo la reazione di riduzione dell'ossigeno che porta alla formazione di acqua e, in aggiunta, in questa zona della cella si raggiunge un'elevata temperatura che influisce sulla tensione di vapore.

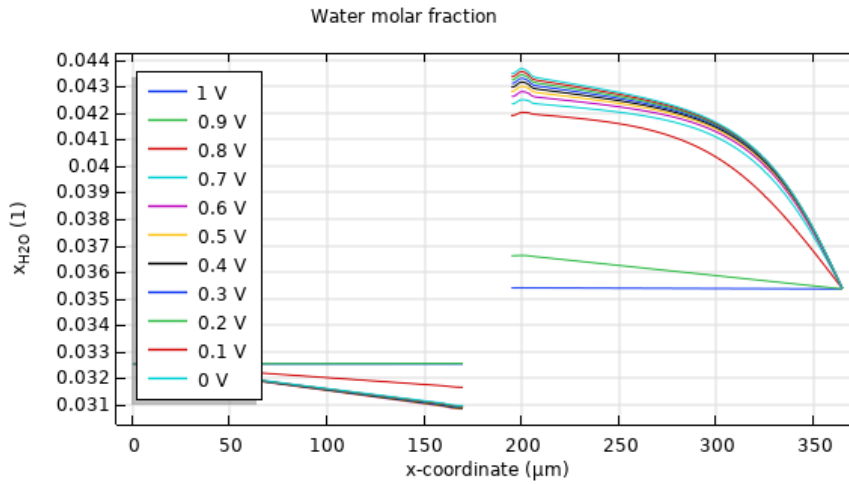


Figura 5.9 Frazione molare di acqua nel sistema.

In **Figura 5.10** è mostrata la frazione molare di idrogeno nell'anodo (da 0 a 170 μm); come si osserva dal grafico la frazione di questo componente diminuisce, in quanto nel CL anodico avviene la reazione di ossidazione dell'idrogeno.

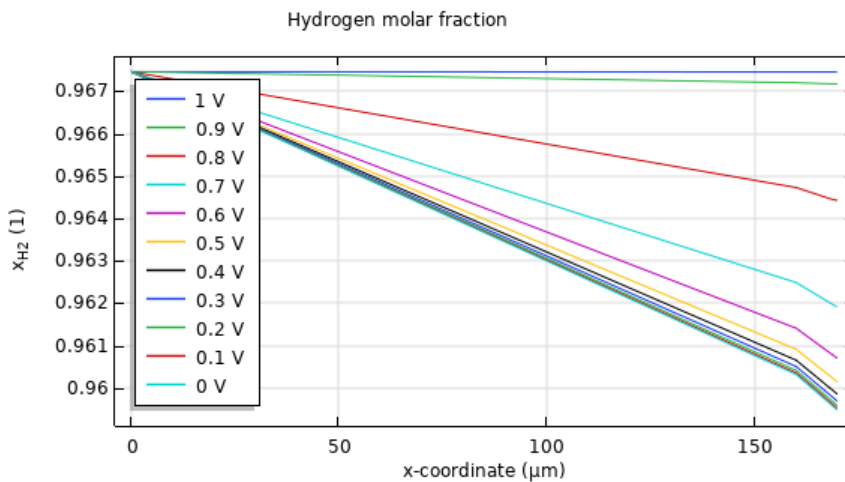


Figura 5.10 Frazione molare di idrogeno nel sistema.

La frazione molare di ossigeno nel catodo è rappresentata in **Figura 5.11**; anch'essa segue un profilo decrescente poiché l' O_2 si consuma e viene ridotto nel CL.

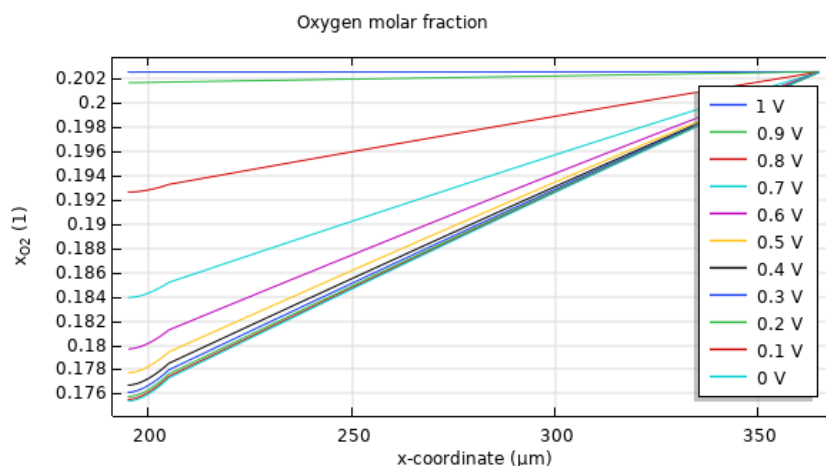


Figura 5.11 Frazione molare di ossigeno nel sistema.

Il modello riporta ulteriori curve relative ai flussi di calore, di acqua, di idrogeno e di ossigeno nel sistema in esame. In particolare, in **Figura 5.12** è rappresentato il flusso totale di calore che, in accordo con quanto atteso, risulta negativo nel lato anodico e positivo nel lato catodico. L'inversione del flusso di calore che si manifesta tra 160 μm e 205 μm è associata al processo che avviene all'interno dell'elettrolita, poiché l'idrogeno alimentato all'anodo viene convertito in corrente elettrica.

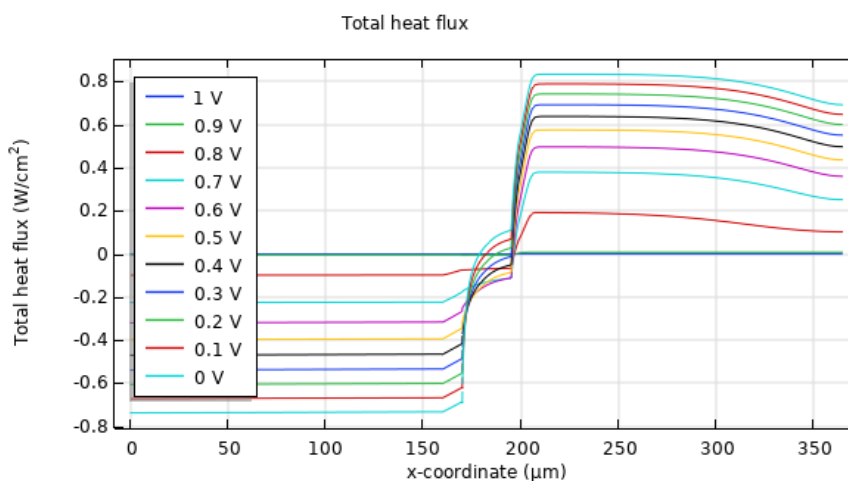


Figura 5.12 Flusso totale di calore.

In **Figura 5.13** si evidenzia l'andamento del flusso di acqua nello ionomero; in corrispondenza della membrana (tra 170 μm e 195 μm) si può notare un andamento costante del flusso, mentre nel CL del catodo (tra 195 μm e 205 μm) si osserva un picco intorno a 200 μm associato alla frazione molare di acqua più elevata.

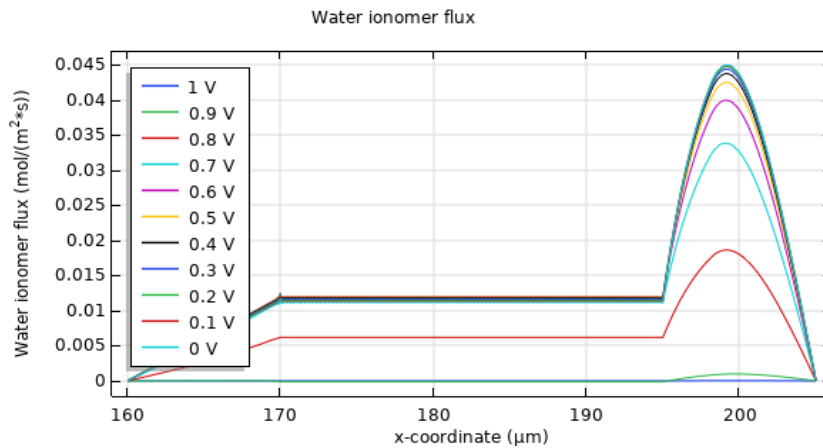


Figura 5.13 Flusso di acqua nello ionomero.

Infine, in **Figura 5.14** e in **Figura 5.15** sono rappresentati rispettivamente il flusso di idrogeno e quello di ossigeno nella cella. Per quanto concerne il flusso di idrogeno, esso segue un profilo costante lungo l'anodo fino al raggiungimento del CL, dove subisce una caduta dovuta alla reazione attivata dal catalizzatore.

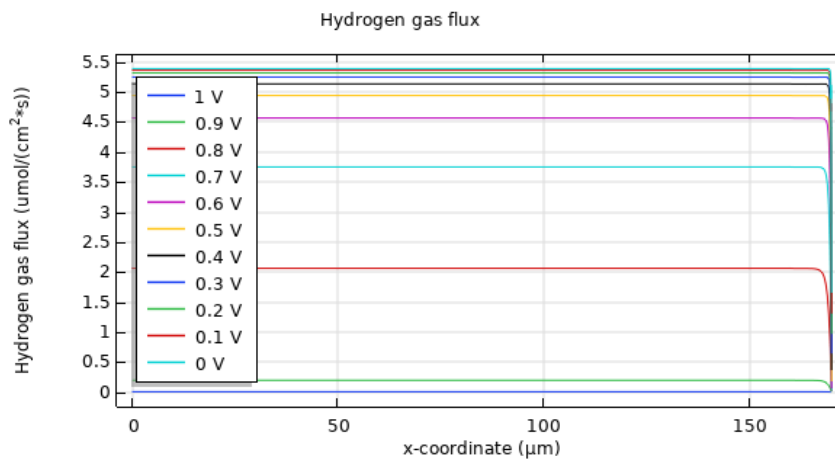


Figura 5.14 Flusso di idrogeno nell'anodo.

Il flusso di ossigeno, invece, presenta un comportamento analogo a quello dell'idrogeno, ma in questo caso è possibile osservare prima la diminuzione del quantitativo di ossigeno nello strato catalitico e poi un andamento costante lungo il GDL catodico.

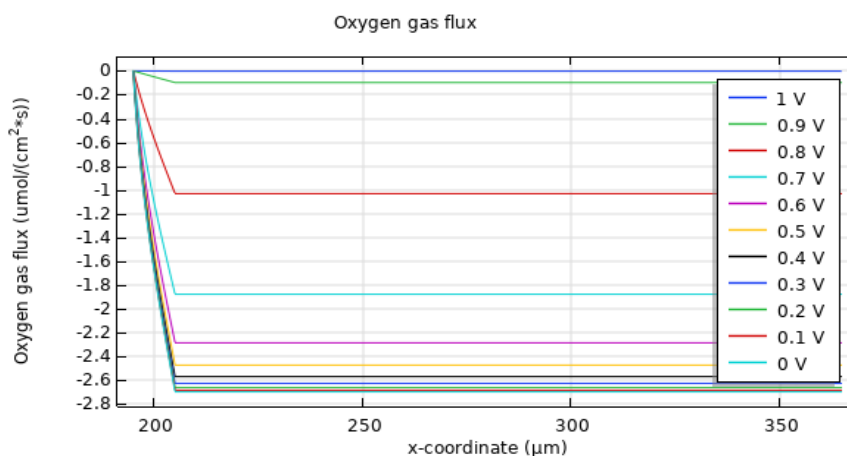


Figura 5.15 Flusso di ossigeno nel catodo.

6. Risultati modello COMSOL

Dopo aver presentato i principali risultati per il Test 1 forniti dal simulatore di processo, si è considerata nuovamente la prova sperimentale relativa ad una PEMFC costituita da una lega PtCo come catalizzatore. In particolare, in questa sezione si è focalizzata l'attenzione verso le curve di polarizzazione e di potenza, essendo queste condizionate dalla variazione di alcuni parametri che influiscono sulle prestazioni della singola cella. In secondo luogo, l'analisi si è concentrata sulla determinazione del set di parametri ottimali utili per il raggiungimento e superamento dei target DOE fissati, riportati in **Tabella 2.3**.

6.1 Fitting curva sperimentale PtCo

In **Figura 6.1** si riportano la curva di polarizzazione (in blu) e la corrispondente curva di potenza (in arancione) per i dati sperimentali di riferimento. La curva di polarizzazione mostra il tipico andamento in cui è possibile distinguere: un primo tratto a bassa densità di corrente (tra 0 e 0.5 A/cm²) relativo ai meccanismi cinetici, in cui si osserva un'attività catalitica (J_k) a 0.8 V di circa 367 mA/cm² nettamente in linea con il target DOE stabilito. La zona centrale della curva (tra 0.5 e 1.75 A/cm²), invece, corrisponde alla regione di caduta ohmica determinata da vari contributi che, nel caso in esame, risultano importanti e verranno analizzati più nel dettaglio in seguito. Infine, il tratto finale della curva di polarizzazione è associato ai fenomeni diffusivi che si realizzano all'interno della cella.

Si può desumere, inoltre, dal grafico la densità di corrente limite; essa indica il valore massimo di intensità di corrente tale per cui la velocità delle reazioni che avvengono nella cella, rispettivamente la HOR e la ORR, è particolarmente elevata; pertanto, il fenomeno controllante la cinetica risulta il mass transport e, nello specifico, il trasporto degli ioni dal bulk dell'elettrolita all'elettrodo. Si determina, quindi, per il caso in esame un valore di densità di corrente limite di poco superiore a 2.5 A/cm².

Un ulteriore aspetto di fondamentale importanza riguarda l'efficienza della cella, che verrà approfondito nel seguito di questo capitolo. In particolare, questo aspetto è strettamente connesso con il concetto di potenza generata dalla singola cella. In **Figura 6.1** si evidenzia il picco massimo della densità di potenza associata alla curva sperimentale esaminata, questo è ottenuto ad una densità di corrente di circa 1.75 A/cm² ed un voltaggio pari a 0.5 V.

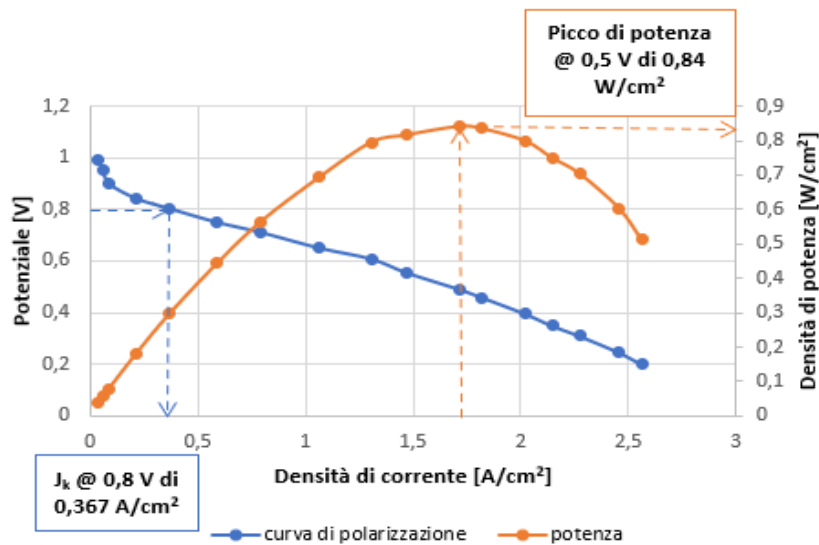


Figura 6.1 Curva di polarizzazione (blu) e di potenza (arancione) per la prova sperimentale PtCo.

Innanzitutto, per ottenere un'approssimazione dei dati sperimentali in esame quanto più possibile valida sono state introdotte le condizioni operative, presenti in **Tabella 4.1**, nella sezione del modello "General Parameters".

Per un'analisi preliminare, non essendo note a priori, le caratteristiche specifiche e le proprietà geometriche della membrana, dei GDLs e CLs degli elettrodi sono state considerate costanti e pari ai valori riportati in **Tabella 5.2** (Sezione 5.3.1).

L'andamento della curva di polarizzazione ottenuta con la modifica dei soli parametri generali, riportata in **Figura 6.2**, approssima soltanto in parte i dati sperimentali. Il fitting dei primi punti, infatti, si discosta leggermente dalla curva di riferimento, ciò può essere dovuto ad una cinetica di reazione diversa da quella utilizzata di default dal modello oppure ad eventuali errori sorti durante le prove condotte. Analogamente per quanto concerne il tratto centrale, si nota una caduta marcata della curva sperimentale di riferimento rispetto al fitting ottenuto, tale comportamento può essere associato a qualche particolarità della prova condotta in cella.

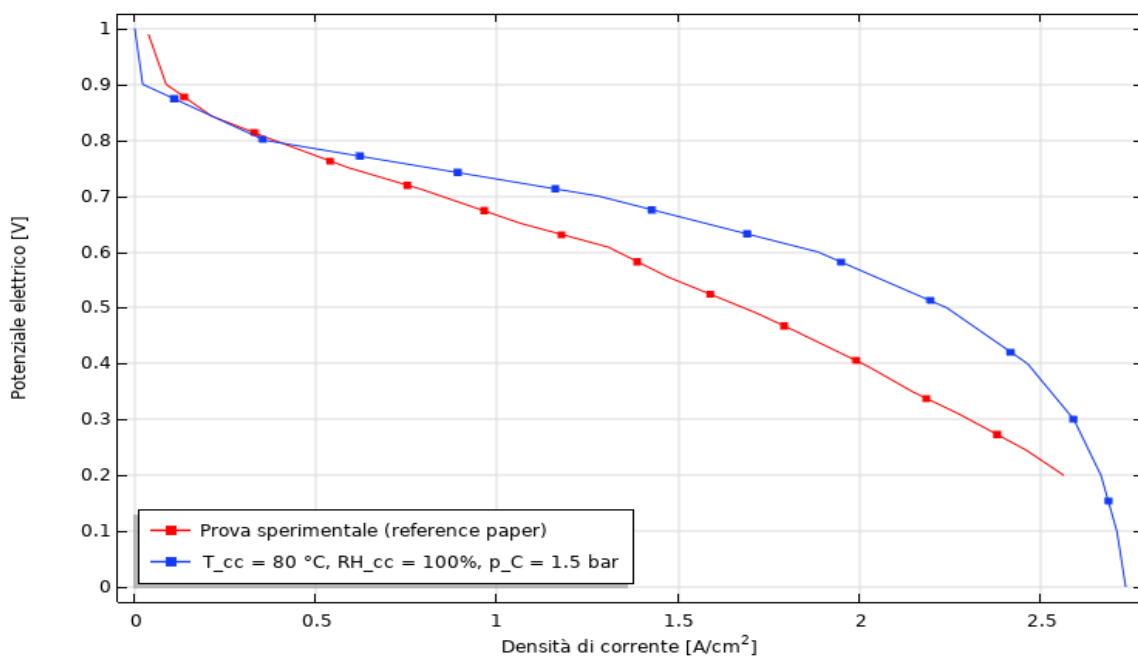


Figura 6.2 Curva di polarizzazione ottenuta dal modello con parametri generali modificati.

Per tali ragioni si è proposta un'analisi di sensitività dei principali parametri caratteristici del MEA.

6.2 Sensitivity analysis dei parametri sperimentali critici

La modellazione dei vari fenomeni di trasporto che hanno luogo nelle celle a combustibile a membrana a scambio protonico è tra le sfide più complesse e impegnative degli ultimi decenni. Raggiungere un elevato grado di accuratezza e precisione, in particolare ad alta densità di corrente, è l'obiettivo di numerosi studi recenti. Questo aiuta non solo i modellisti ad apprezzare i limiti dei modelli da loro sviluppati, ma fornisce anche informazioni ai progettisti delle PEMFC che indagano quali proprietà dei materiali considerare per aumentare le prestazioni delle celle o ridurre i costi di produzione.

Tra i documenti presenti in letteratura è emerso che i parametri critici con maggior impatto sulle prestazioni della cella riguardano:

- Lo spessore della membrana, dei GDLs e dei CLs;
- La porosità del GDL e del CL;
- La diffusività delle specie reagenti nello ionomero;
- La conduttività protonica dello ionomero;
- La conducibilità elettrica del GDL e del CL;
- Il contenuto di acqua nella membrana;
- La densità di corrente di scambio;
- L'area attiva degli elettrodi;
- I coefficienti di trasferimento cinetico.

In **Tabella 6.1** sono riportati i range tipici, per un'analisi di sensitività globale che considera la dipendenza di un parametro rispetto ad uno standard di riferimento, di alcuni tra i parametri descritti.

Tabella 6.1 Range dei parametri per un'analisi di sensitività globale. [34]

	Parametro	Range di valori	Dettagli valori di riferimento [35]
$P_A = P_C$ [bar]	Pressione di alimentazione del gas	1 – 4	
RH_A	Umidità relativa nei canali dell'anodo	0.5 – 1	
RH_C	Umidità relativa nei canali del catodo	0.5 – 1	
$T_A = T_C$ [°C]	Temperatura dei piatti bipolari	50 – 90	
α_{O_2}	Frazione molare di ossigeno nel gas secco	0.1 – 0.3	
σ_c/σ_c^{ref}	Conduttività elettrica di CLs e GDLs	0.1 – 10	$\sigma_c^{ref} = 390$ S/m
σ_p/σ_p^{ref}	Conduttività protonica dello ionomero	0.1 – 10	$\sigma_p^{ref} = M_i \sigma_0 \max\{f_w - f_0\}^\beta$ [S/m] con $M_i = \frac{\epsilon_i}{\tau_i^2}$
D_i/D_i^{ref}	Diffusività dell'acqua nello ionomero	0.1 – 10	$D_\lambda^{ref} = M_i D_F$ [cm ² /s]

ϵ_i^{CL}	Porosità ionomero nei CLs	0.1 – 0.5	
L_{GDL} [μm]	Spessore GDL	100 – 400	
L_{CL} [μm]	Spessore CL	1 – 20	
L_{PEM} [μm]	Spessore membrana	10 – 80	
j_A/j_A^{ref}	Densità di corrente di scambio all'anodo	0.001 - 10	$j_{A,C}^{ref}$ misurata in condizioni di riferimento ($P_{ref} = 1 \text{ atm}$ e $T_{ref} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$)
j_C/j_C^{ref}	Densità di corrente di scambio al catodo	0.01 - 10	

In questo lavoro si è indagato principalmente l'effetto della variazione dei seguenti aspetti sulla curva di polarizzazione della cella:

- Porosità dello strato catalitico;
- Superficie specifica attiva del catodo;
- Coefficiente di trasferimento catodico.

Mantenendo fissi gli spessori dei componenti del MEA, si è scelto, in primo luogo, di valutare l'influenza della porosità del GDL (ϵ_{gdl}). Da una ricerca sui dati presenti in letteratura è emerso che tipicamente la porosità del GDL varia tra il 50% e l'80%. [31]

In **Figura 6.3** si osserva l'influenza di questo parametro soprattutto nella zona a più alta densità di corrente, associata alla caduta ohmica; ciò può essere spiegato dalla correlazione che lega la porosità con la conduttività protonica della membrana PFSA.

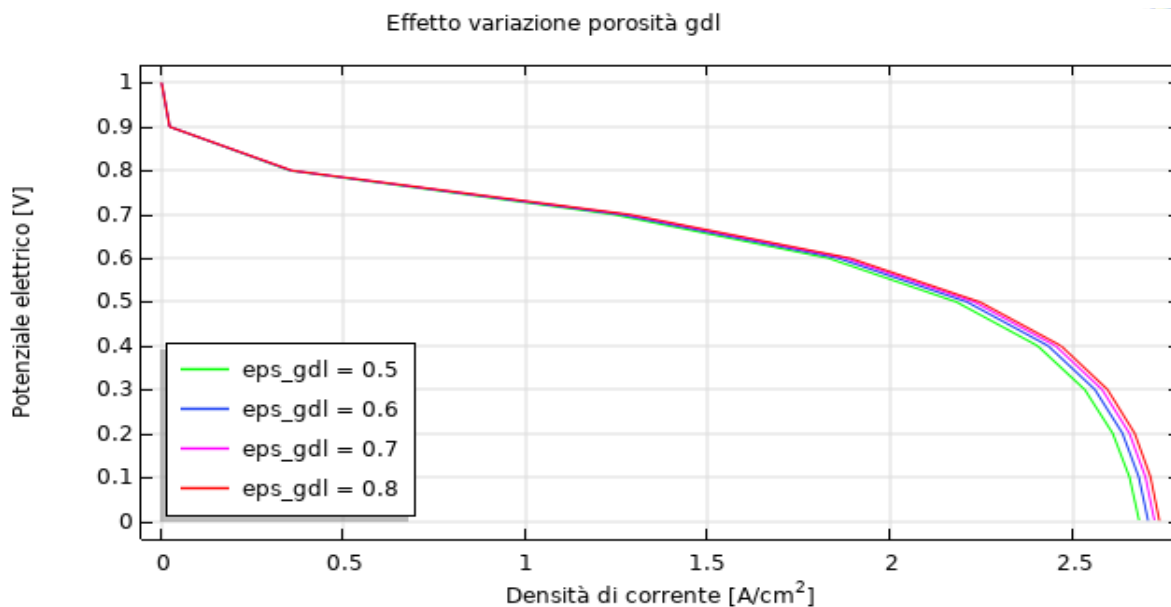


Figura 6.3 Effetto variazione della porosità del GDL sulla curva di polarizzazione.

La conduttività ionica, infatti, è tra i parametri più importanti per migliorare le prestazioni della cella e viene calcolata da COMSOL tramite una legge di potenza in cui compaiono:

- La correzione di Bruggeman $\epsilon_i^{1.5}$, utilizzata per tenere conto del diverso contenuto di ionomero ϵ_i nella membrana PEM e nel CL;
- La frazione volumica di acqua nello ionomero f , che dipende dallo stato di idratazione della membrana.

σ_p domina le perdite ohmiche totali della cella nelle regioni in cui la membrana è relativamente secca; in particolare, in **Tabella 6.2** sono riassunte ulteriori parametrizzazioni

pubblicate per la conduttività protonica di alcune membrane Nafion, che potrebbero essere inserite nel modello per un'analisi più approfondita.

Tabella 6.2 Parametrazioni per la conduttività protonica delle membrane Nafion. [35]

Autori	Conduttività protonica [S/m]	Temperatura [°C]	Energia di attivazione [kJ/mol]	Membrana
Sone et al., 1991	$-0.145 + 1.57RH - 4.55RH^2$	80	1.3	N117
Morris et al., 1993	$12.5(f_w(\lambda)-0.06)^{1.95}$	23 - 100	–	N117
Kulikovsky, 2003	$0.5738 \lambda - 0.7192$	80	–	– ^a
Yang et al., 2004	$1.3 \times 10^{-5} \exp(14RH^{0.2})$	80 - 140	–	N115
Maldonado et al., 2012	$-2.91 + 23.61RH - 46.09 RH^2 + 40.98 RH^3$	80	$13.9 RH^2 - 8.87RH + 11.8$	N115
Zhao et al., 2012	$77(f_w(\lambda)-0.1)^2$	80	–	EW1100

^a Non specificato nel paper.

Per valori maggiori di porosità si ottiene una conduttività protonica maggiore e ciò giustifica l'andamento delle curve di polarizzazione. Nello specifico, per una porosità del GDL del 50% la caduta ohmica risulta più importante, mentre con una porosità dell'80% si ottiene una curva di polarizzazione traslata verso valori di densità di corrente leggermente superiori.

Successivamente, è stata condotta un'analisi sui parametri cinetici ed elettrochimici di una PEMFC. L'area attiva (ECSA) è tra i parametri elettrochimici di maggior rilevanza, in quanto, essendo determinata dal quantitativo di catalizzatore disponibile, interessa l'attività catalitica. In questa analisi si è considerata l'area attiva riferita al catodo, poiché la reazione di riduzione dell'ossigeno, come già discusso in precedenza, è lo step cineticamente controllante.

Attualmente, ci sono numerosi modelli PEMFC disponibili in letteratura; sulla base degli approcci di modellazione, essi possono essere suddivisi in: modelli computazionali e analitici. Grazie alla disponibilità di pacchetti di modellazione integrati in ambito commerciale con software di simulazione come COMSOL, ANSYS Fluent e STAR CCM le simulazioni CFD 3D sono diventate le più popolari. Tuttavia, sebbene questi modelli computazionali 3D siano molto utili per ottenere informazioni precise sulla distribuzione locale nella cella, essi sono estremamente sensibili alle variazioni di input e alle condizioni al contorno dei fenomeni multifisici (trasferimento di calore e flussi di fluidi). Pertanto, in genere, per l'ottimizzazione del design di un sistema PEMFC, la valutazione delle prestazioni e del materiale si utilizzano modelli 1D, per i quali il tempo di calcolo richiesto è più breve rispetto ai modelli 3D e la convergenza è meglio garantita.

In quest'ottica, per avere un'idea dei valori tipici di area attiva impiegati nel MEA di una cella a combustibile sono stati esaminati, per confronto, alcuni dati scientifici. In particolare, Rahman et al. hanno sviluppato un modello 1D stazionario impiegando i parametri in input riportati in **Tabella 6.3**.

Tabella 6.3 Parametri geometrici e cinetici per il modello implementato da Rahman et al. [36]

Parametri geometrici		Parametri cinetici	
Spessore GDL, δ_{GDL}	124.7 μm	Densità di corrente di scambio di riferimento ORR, i_{oc}°	$5 \times 10^{-8} A/cm^2_{Pt}$
Spessore MPL, δ_{MPL}	30 μm	Coefficiente di trasferimento ORR, α_c	0.5
Spessore CL, δ_{CL}	15 μm	Carico di Pt	0.3 mg/cm ²
Spessore membrana, δ_{PEM}	25 μm	ECSA (misurata)	39.33 cm ² /mg _{Pt}

Le condizioni adottate da questo studio sono paragonabili a quelle in esame (**Tabella 5.2**), per cui si è valutata una stima dell'area attiva mediante il calcolo:

$$\frac{Pt \text{ load } \left[\frac{mg_{Pt}}{cm^2} \right] \cdot ECSA \left[\frac{cm^2}{mg_{Pt}} \right]}{\delta_{CL} [\mu m]} = \frac{0.25 \left[\frac{mg_{Pt}}{cm^2} \right] \cdot ECSA \left[\frac{cm^2}{mg_{Pt}} \right]}{10 [\mu m]}$$

Da questa relazione è emerso che assumendo un valore tipico di ECSA pari a 50 cm²/mg_{Pt}, l'area attiva riferita al catodo dovrebbe essere dell'ordine di 10⁶ [m⁻¹]. Pertanto, si è scelto di far variare su COMSOL il parametro area attiva del catodo (A_c) da un minimo di 10⁶ [m⁻¹] ad un massimo di 10⁸ [m⁻¹], come mostrato in **Figura 6.4**.

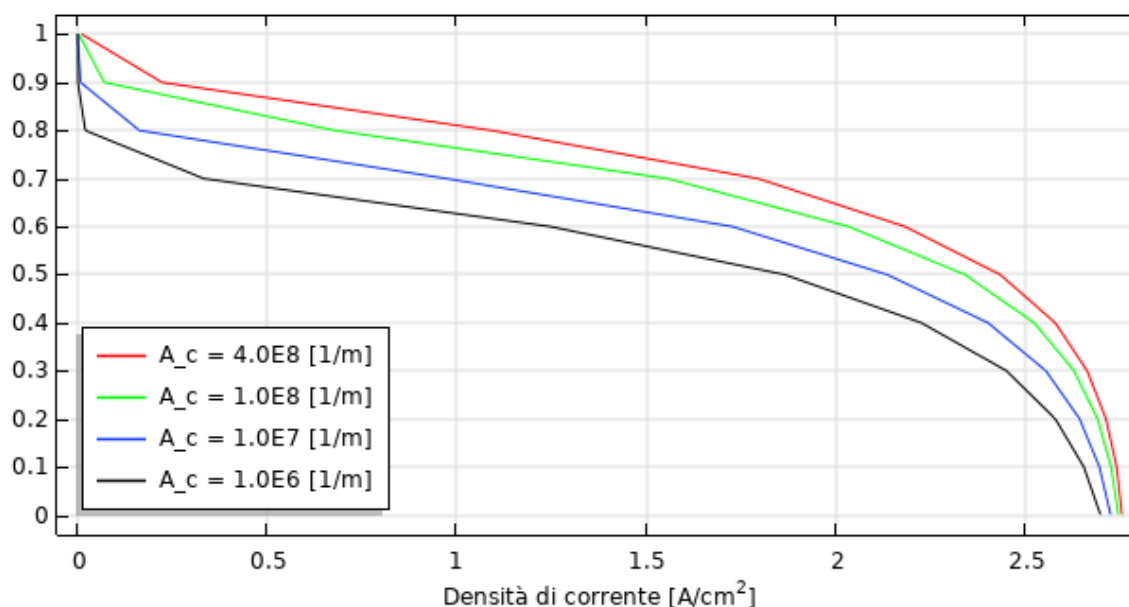


Figura 6.4 Effetto variazione dell'area attiva del catodo sulla curva di polarizzazione.

Aumentare l'area attiva disponibile trasla la curva di polarizzazione verso l'alto, poiché, a parità di tensione applicata, aumenta l'attività catalitica.

Un ulteriore aspetto da considerare per valutare la fattibilità di tale parametrizzazione consiste nello stimare il raggio delle particelle catalitiche, che il modello calcola tramite la seguente formula:

$$A_v [m^{-1}] = \frac{3 \cdot \epsilon_{CL}}{r_p [m]}$$

Dove A_v (Particle-based area) rappresenta l'area attiva sulla base delle dimensioni delle particelle, assunte di forma sferica per semplicità, ϵ_{CL} è la porosità del layer catalitico e r_p è il raggio delle particelle. Dunque, considerando il valore di A_c fissato nel modello di riferimento si otterrebbe un raggio delle particelle pari a:

$$r_p = \frac{3 \cdot 0.4}{(3 \cdot 10^7) [m^{-1}]} = 40 [nm]$$

Il calcolo è stato ripetuto per tutti i valori di area attiva simulati, con i seguenti risultati:

- Per $A_c = 1.0E6 [m^{-1}]$ si ha un r_p di 1.2 [μm];
- Per $A_c = 1.0E7 [m^{-1}]$ si ha un r_p di 120 [nm];
- Per $A_c = 1.0E8 [m^{-1}]$ si ha un r_p di 12 [nm];
- Per $A_c = 4.0E8 [m^{-1}]$ si ha un r_p di 3 [nm].

Pertanto, aumentando l'area attiva al catodo si dovrebbero considerare anche particelle più piccole, dell'ordine delle decine di [nm]. Questi valori trovano accordo con quanto pubblicato in uno studio recente di Ramaswamy et al. che indica nello stato dell'arte dei catalizzatori in lega PtCo (BOL) una dimensione media delle particelle intorno a 4-6 nm, dovuta al trattamento termico applicato nelle fasi di sintesi che consentono la formazione della lega PtCo. [37] Particelle di dimensioni maggiori sono indice di una varietà di possibili meccanismi che implicano la perdita di ECSA, tra cui: migrazione e coalescenza di particelle di Pt, maturazione elettrochimica di Ostwald e corrosione del supporto in carbonio. [38]

Infine, come terzo parametro considerato vi è il coefficiente di trasferimento catodico (α_c); questo può avere un range di variazione piuttosto ampio: tra 0.8 e 2.2. [19] Tuttavia, tra gli studi presenti in letteratura si riportano anche valori di α_c pari a 0.5 [39], per cui, non essendo univoca la scelta di tale parametro, si è deciso di simulare il comportamento della cella con coefficiente di trasferimento al catodo rispettivamente di: 0.5, 0.8, 1, 1.2, 1.4. In **Figura 6.5** è possibile apprezzare l'effetto della modifica di α_c sulla curva di polarizzazione; in accordo con quanto ci si aspetterebbe, all'aumentare del coefficiente di trasferimento migliora il tratto iniziale della curva, dunque la cinetica ORR, perché diminuisce la pendenza della curva di polarizzazione.

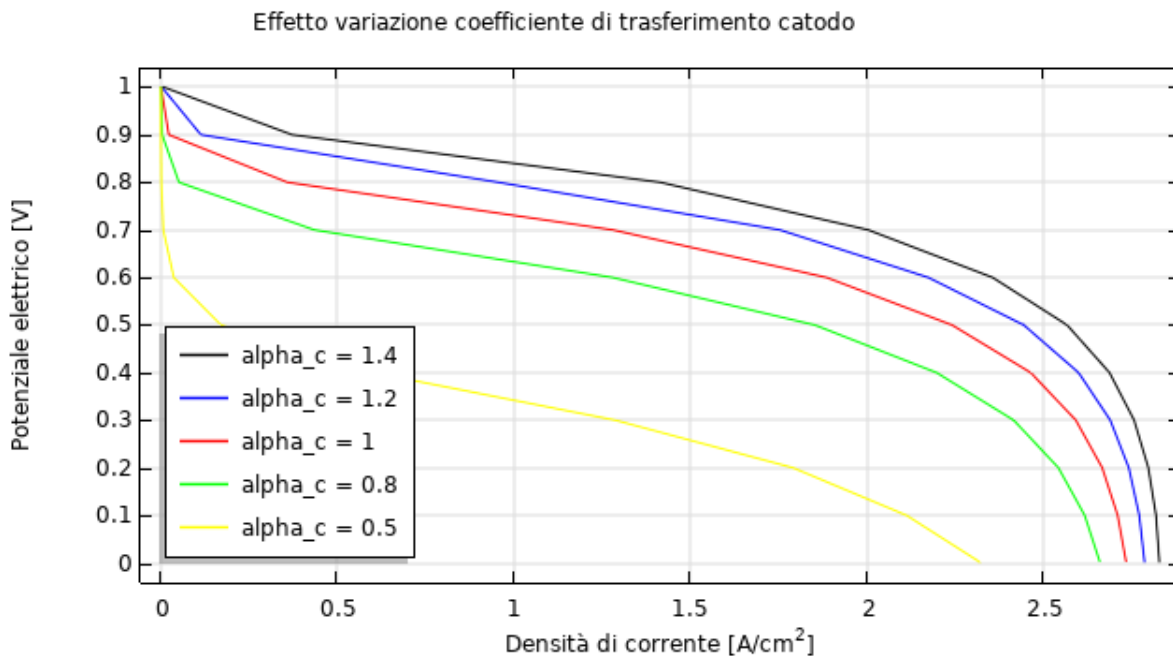


Figura 6.5 Effetto variazione del coefficiente di trasferimento catodico sulla curva di polarizzazione.

6.3 Ottimizzazione dei parametri sperimentali critici

Dopo aver indagato l'influenza di alcuni tra i principali parametri critici che determinano le prestazioni di una PEMFC, è stata proposta la curva di fitting che meglio approssima i dati sperimentali analizzati. In **Figura 6.6** sono raffigurate le due curve di polarizzazione; in rosso quella associata alla prova sperimentale e in blu il fitting ottenuto. Nello specifico la curva simulata da COMSOL è stata ottenuta con i seguenti parametri:

- Porosità del GDL pari al 50%;
- Area attiva del catodo di $4.0E8 \text{ [m}^{-1}\text{]}$;
- Coefficiente di trasferimento catodico pari a 0.53.

Come si osserva dalle curve riportate, il tratto compreso tra 1 V e 0.75 V, a bassa densità di corrente, è perfettamente approssimato dal fitting proposto; tuttavia, al diminuire del voltaggio si nota un allontanamento dalla curva sperimentale.

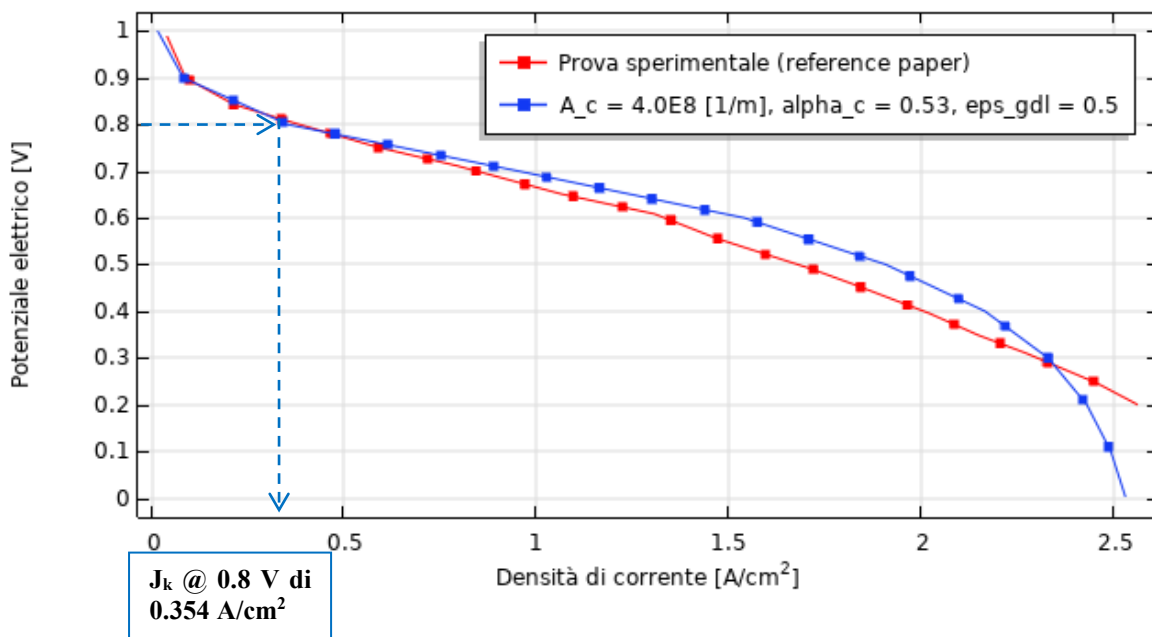


Figura 6.6 Confronto curva di polarizzazione analizzata in questo lavoro (curva blu) e della prova sperimentale riportata nel paper di riferimento (curva rossa).

In particolare, è possibile desumere graficamente un'attività catalitica a 0.8 V di circa 354 mA/cm^2 , che soddisfa ampiamente il target DOE richiesto (**Tabella 2.3**). La parte centrale della curva di polarizzazione risultante dal fitting presenta, invece, un miglioramento dal punto di vista del trasporto di ossigeno, come descritto più nel dettaglio nella *sezione 6.4*.

Per quanto concerne la curva di potenza, riportata in **Figura 6.7**, si osserva un picco massimo della potenza generata di 954 mW/cm^2 , in corrispondenza di un voltaggio pari a 0.5 V, che risulta inferiore al target DOE fissato. In particolare, il concetto di potenza è direttamente associato alla definizione di efficienza della cella; infatti, l'efficienza reale (η_{FC}) è limitata superiormente dall'efficienza termodinamica (η_{th}), e si valuta con la seguente espressione:

$$\eta_{FC} = \frac{W_{elec}}{\Delta H} = \frac{-2 \cdot F \cdot V}{\Delta H} \leq \eta_{th} = \frac{-2 \cdot F \cdot (V_{th}^{OCV})^0}{\Delta H^0} \cong 83\%$$

Dove:

- 2 è il numero di elettroni scambiati per una molecola di idrogeno consumata;
- F è la costante di Faraday (96485 C/mol);
- $(V_{th}^{OCV})^0$ rappresenta la tensione a circuito aperto di equilibrio termodinamico (1.23 V);
- ΔH^0 è la variazione di entalpia della reazione in condizioni standard (-286 kJ/mol), nel caso si consideri soltanto la produzione di acqua liquida.

Per cui il valore effettivo della tensione V è sempre inferiore a $(V_{th}^{OCV})^0$ e diminuisce all'aumentare della densità di corrente j dell'elettrodo. Per assegnare un ordine di grandezza relativo alla tecnologia PEMFC nel 2020, la potenza nominale è definita per una tensione di cella di 0.7 V, corrispondente nel settore automobilistico a un trade-off prossimo a j^{nom} pari a 1.0 A/cm^2 .

Considerando l'LCV (Lower Calorific Value) che corrisponde, per l'idrogeno, ad un voltaggio di 1.25 V l'efficienza della cella a combustibile è calcolata come:

$$\eta_{FC} = \frac{0.7 \text{ V}}{1.25 \text{ V}} = 56\%$$

La scelta di una tensione di 0.7 V implica che poco più della metà dell'energia convertita è utile per la potenza di trazione, mentre la seconda parte (44%) deve essere estratta come calore. La scelta di una soglia più alta indurrebbe ad un'efficienza della fuel cell migliore, ma una densità di corrente inferiore. Quest'ultima configurazione condurrebbe ad un sistema FC più ingombrante, poiché la stessa potenza richiederebbe una superficie della cella maggiore. Ad esempio, una tensione nominale di 0.76 V porterebbe ad un'efficienza FC fino al 60.8 %, ma ciò corrisponderebbe ad una densità di potenza FC scarsa ($< 160 \text{ mW/cm}^2$). [21]

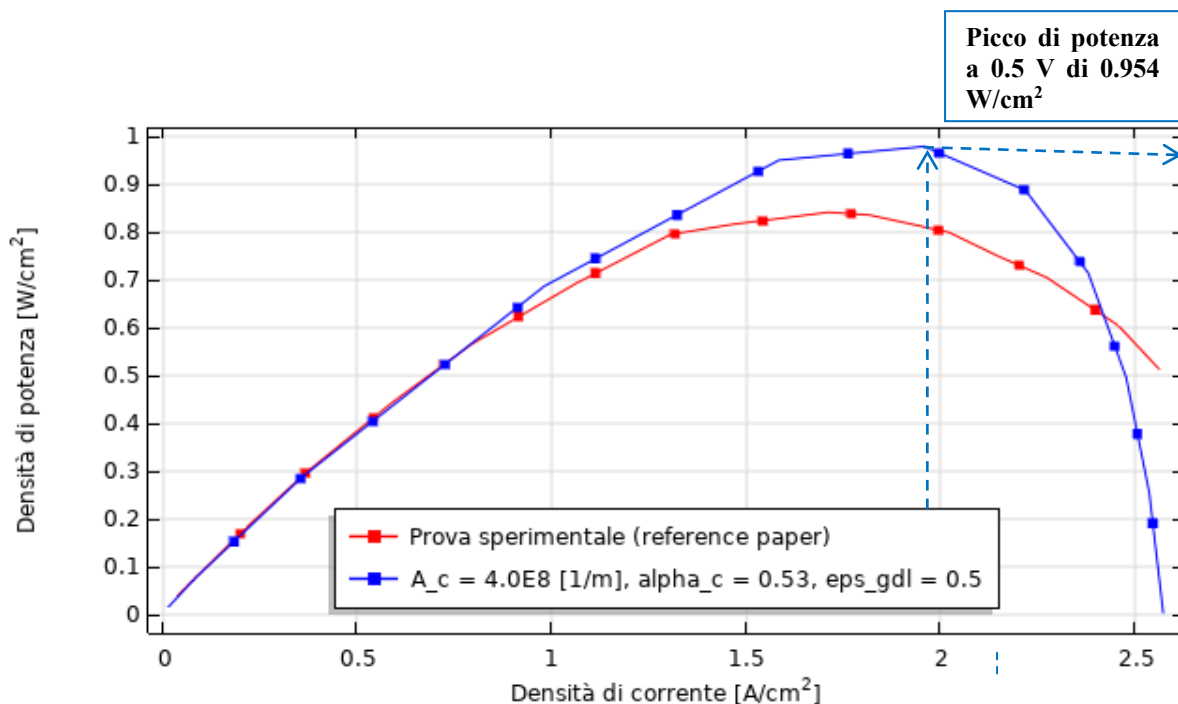


Figura 6.7 Confronto curva di potenza analizzata in questo lavoro (curva blu) e della prova sperimentale riportata nel paper di riferimento (curva rossa).

Nel caso in esame, dunque, per aumentare l'efficienza e raggiungere l'obiettivo posto del 65% occorrerebbe operare ad un voltaggio superiore, circa di 0.8 V; ciò però comporterebbe una diminuzione della densità di potenza (circa 283 mW/cm²) e, come accennato in precedenza, una densità di corrente minore (354 mA/cm²).

6.4 *Analisi simulazioni*

La comprensione dei fenomeni che hanno luogo all'interno della cella risulta fondamentale per stabilire quali parametri influiscano maggiormente sulle prestazioni globali della cella. Come discusso in precedenza, il modello fornisce numerosi risultati, pertanto, in questa sezione si è scelto di focalizzarsi principalmente sull'influenza della parametrizzazione sui meccanismi di trasporto di ossigeno.

In particolare, si osserva come al di sotto di una tensione pari a 0.5 V vi siano fenomeni di degradazione; poiché, come evidenziato in **Figura 6.6**, l'andamento ottenuto tramite il modello non verifica correttamente i dati sperimentali sulla curva di polarizzazione.

6.4.1 *Meccanismi di trasporto dell'ossigeno*

Tra i fattori chiave nell'analisi dell'ottimizzazione delle prestazioni di una cella a scambio protonico vi è il trasporto dell'ossigeno e lo studio dei fenomeni che possono influenzarlo. È noto che le celle a combustibile a membrana a scambio protonico sono caratterizzate da una varietà di sovrapotenziali. Nello specifico, il sovrapotenziale dovuto alla reazione di riduzione dell'ossigeno nell'elettrodo catodico è quello di maggior rilevanza; esso è associato sia ad una cinetica intrinseca lenta che a basse concentrazioni di ossigeno sulla superficie del catalizzatore Pt. Quest'ultimo effetto è particolarmente significativo a densità di corrente elevate, dove le perdite per trasferimento di massa sono dominanti. Per ridurre al minimo la perdita di sovrapotenziale è essenziale comprendere appieno il meccanismo di trasporto dell'ossigeno. Un trasporto inefficace dell'ossigeno rallenta la chiusura del ciclo di reazione, peggiorando le prestazioni della cella; infatti, la ORR è uno step fondamentale nella produzione di molecole d'acqua a partire dall'idrogeno ossidato all'anodo. Tali reazioni risultano cruciali perché consentono la produzione di energia elettrica. In **Figura 6.8** è rappresentato uno schema del trasporto di ossigeno nel catodo, dove si osserva come l'ossigeno si sposti dal canale del gas al sito attivo di reazione del Pt, mediante diffusione in fase gassosa attraverso il GDL, poi nel MPL ed infine attraverso il CL. [40]

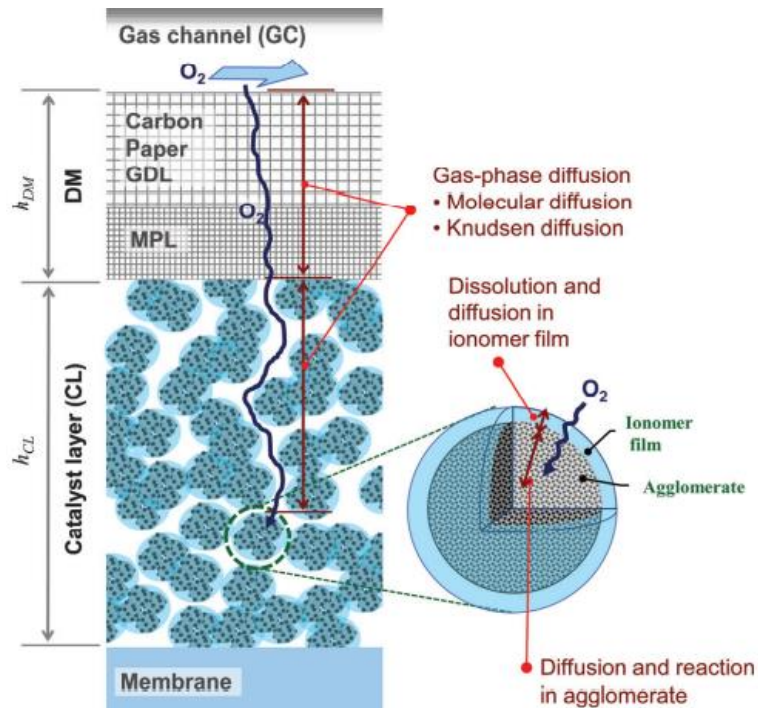


Figura 6.8 Schema del trasporto di ossigeno nel catodo. [40]

In particolare, si possono distinguere principalmente due tipi di resistenze:

- Resistenza di Fick;
- Resistenza non di Fick.

Le resistenze di Fick sono riferite ai processi di diffusione che possono occludere i pori del mezzo poroso; mentre, le componenti non di Fick includono fenomeni che possono influenzare direttamente le prestazioni della cella, tra cui il quantitativo di platino disperso nella cella. Si è dimostrato, infatti, che una diminuzione del contenuto di Pt induce un aumento della resistenza al trasporto di ossigeno. [7]

L'interazione tra le particelle di Pt/C e lo ionomero è un ulteriore aspetto da considerare; l'ossigeno che scorre nei pori del layer catalitico e il modo in cui questo forma degli agglomerati influenza direttamente le proprietà di trasporto dell'ossigeno. Inoltre, la scelta del diametro dei pori è cruciale, in quanto la sua variazione ha un enorme impatto sulle proprietà di trasporto del gas e anche sui meccanismi di diffusione.

La modalità di diffusione dipende fortemente dalle proprietà strutturali di tutti i componenti del MEA. Tipicamente, il GDL è caratterizzato da pori dilatati di 10-100 μm ed elevata porosità, per cui il trasporto di ossigeno avviene mediante diffusione molecolare, come evidenziato in **Figura 6.9**. Nei pori più piccoli del MPL e dello strato catalitico, invece, la diffusione di Knudsen diventa dominante. Inoltre, l'elettrodo è una struttura molto complessa dove si trovano gli agglomerati di catalizzatore parzialmente ricoperto da ionomeri o film di acqua liquida; quindi, nel CL del catodo avviene un terzo tipo di diffusione dell'ossigeno attraverso il film di ionomero/acqua. [41]

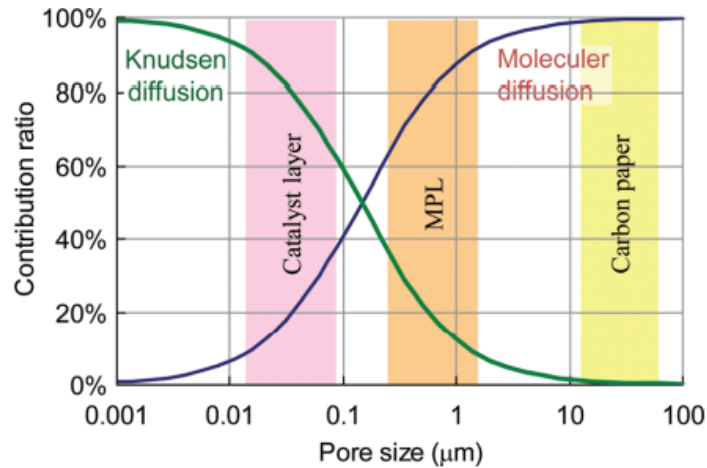


Figura 6.9 Dipendenza dei meccanismi di diffusione dalla dimensione dei pori. [40]

La completa comprensione del trasporto di ossigeno risulta dunque molto complessa, di seguito si elencano i principali meccanismi possibili per il trasporto dell'ossigeno:

- Dissoluzione dell'O₂ dai pori del gas nell'acqua;
- Diffusione di O₂ nell'acqua;
- Dissoluzione dell'O₂ dall'acqua nello ionomero;
- Adsorbimento di O₂ nello ionomero;
- Adsorbimento di O₂ sulla superficie dei siti attivi di Pt. [42]

Il flusso di ossigeno (N_{O_2}) è proporzionale alla differenza di concentrazione di ossigeno nel canale del gas ($C_{O_2,GC}$) e alla superficie di reazione del Pt ($C_{O_2,Pt}$) e sfruttando la legge di Faraday può essere correlato alla densità di corrente:

$$N_{O_2} = \frac{i}{4F} = \frac{1}{R_{tot}} (C_{O_2,GC} - C_{O_2,Pt})$$

Dove R_{tot} è la resistenza totale e dipende da diverse condizioni operative.

Al limite della densità di corrente la concentrazione di ossigeno sulla superficie del Pt diventa zero, di conseguenza R_{tot} può essere calcolata dalla densità di corrente limite (i_{lim}) dalla relazione:

$$R_{tot} = C_{O_2,GC} \frac{4F}{i_{lim}}$$

In particolare, R_{tot} è la somma di vari termini, tra cui: la resistenza al trasporto nei pori del mezzo di diffusione (R_{DM}), la resistenza nei pori del CL ($R_{CL,gas}$) e la resistenza dell'ossigeno attraverso il film dello ionomero nel CL ($R_{CL,ion}$).

La resistenza al trasporto in fase gas può essere espressa come:

$$R = \frac{h}{D_A^{eff}} \text{ [s/m]}$$

Dove:

- h è lo spessore dello strato in esame [m];
- D_A^{eff} è la diffusività effettiva [m²/s] e viene regolata considerando la porosità (ϵ_0) e la tortuosità (τ) del mezzo poroso.

Nello specifico, il termine R_{DM} è dato da:

$$R_{DM} = \frac{h_{DM}}{D_{DM,O_2}^{eff}} \propto \frac{1}{D_{O_2:mix}}$$

$R_{CL,gas}$, invece, si valuta come:

$$R_{CL,gas} = \frac{h_{CL}^{eff}}{D_{CL,O_2}^{eff}} \propto \frac{h_{CL}^{eff}}{D_{Knud,O_2}^{eff}}$$

Dunque, R_{DM} è inversamente proporzionale al coefficiente di diffusione molecolare, mentre $R_{CL,gas}$, è inversamente proporzionale al coefficiente di Knudsen e proporzionale allo spessore effettivo del layer catalitico. Inoltre, poiché l'ossigeno viene consumato all'interno del CL ed è bloccato dalla membrana, h_{CL}^{eff} è inferiore allo spessore reale h_{CL} . Infine, il terzo contributo $R_{CL,ion}$ include la resistenza al trasporto attraverso il film di ionomero, data sia da una componente di bulk che di interfaccia e può essere espresso da:

$$R_{CL,gas} = \frac{\delta_{ion}^{eff}}{A_{ion}^{eff}} \frac{H_{ion,O_2}}{D_{ion,O_2} RT} \propto \frac{1}{\psi_{ion,O_2} T} \frac{\delta_{ion}^{eff}}{A_{ion}^{eff}}$$

Dove: δ_{ion}^{eff} è lo spessore effettivo del film di ionomero, A_{ion}^{eff} è l'area effettiva dello ionomero per la permeazione dell'ossigeno, ψ_{ion,O_2} è il coefficiente di permeazione dell'ossigeno e T la temperatura. Pertanto, la modifica dello spessore di ogni strato è uno dei metodi diretti per valutare la resistenza di ciascun layer. Invece, la modifica dell'umidità relativa ha un effetto maggiore sulla permeazione dello ionomero rispetto alla diffusione. [40] Considerando il modello in esame, dunque, nella sezione dei risultati è possibile analizzare i grafici relativi al trasporto di ossigeno e verificare come questi influiscano sulle prestazioni della cella al variare dei parametri in ingresso esaminati con l'analisi di sensitività.

6.4.2 Risultati flussi di ossigeno al variare dei parametri analizzati

Dall'analisi dei risultati forniti dal modello, è emerso come la variazione dei parametri area attiva e coefficiente di trasferimento del catodo influiscano maggiormente sui flussi di ossigeno trasportato. In particolare, in **Figura 6.10** è rappresentato il flusso di ossigeno ottenuto dal Caso Base riportato nel paper di riferimento, con il quale si effettua un confronto per i flussi di ossigeno calcolati nel caso in esame. A partire da 205 μm ed in corrispondenza di un voltaggio di 0.7 V, condizione tipicamente assunta per valutare l'efficienza della cella, il Caso Base presenta un andamento costante del flusso di ossigeno di circa -2.75 [$\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$]. Il segno negativo è dovuto al fatto che l'ossigeno si consuma, per reazione con l'idrogeno; pertanto, il flusso è inteso come diminuzione di ossigeno al catodo.

In **Figura 6.11** è mostrato il profilo del flusso di ossigeno nel catodo considerando una porosità del GDL dell'80%; non si riportano i risultati ottenuti con altri valori di porosità del GDL poiché si è concluso che la variazione di questo parametro non influenza in maniera significativa il comportamento del flusso di ossigeno. Per una tensione di 0.7 V, in particolare, si osserva nel catodo un flusso di ossigeno costante intorno a -3.2 [$\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$], per cui superiore al Caso Base. Si evince, dunque, una miglior prestazione della prova esaminata relativa al catalizzatore contenente PtCo/C rispetto al Caso Base descritto da Vetter et al.

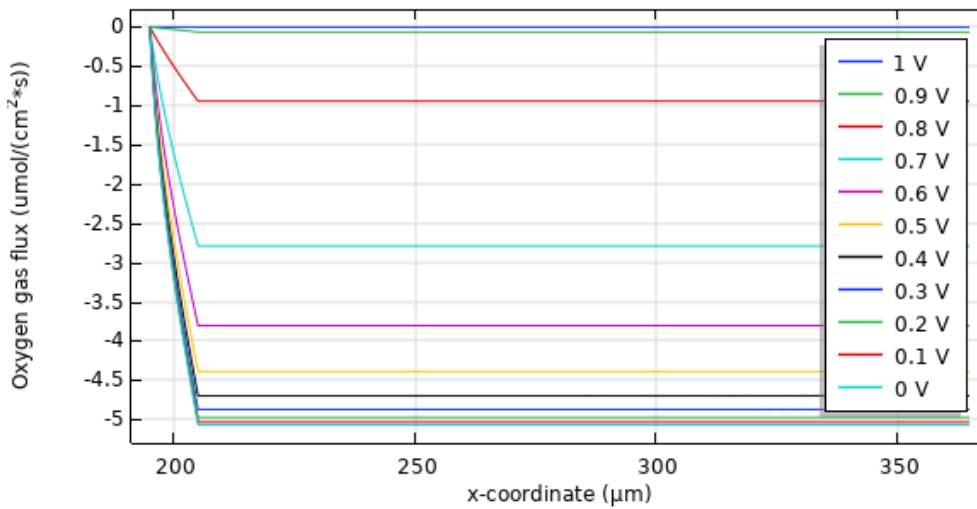


Figura 6.10 Caso Base: Flusso di ossigeno nel gas.

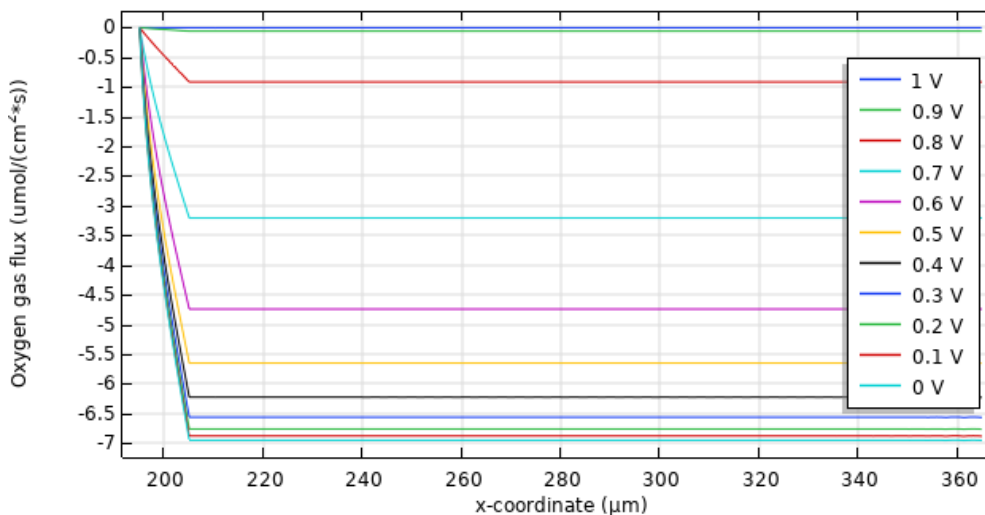


Figura 6.11 Prova PtCo: Flusso di ossigeno nel gas con porosità dell'80%.

La variazione del parametro area attiva del catodo, così come il coefficiente di trasferimento catodico, ha esibito una notevole influenza sui flussi di ossigeno. In particolare, in **Figura 6.12** è rappresentato il flusso di ossigeno con A_c pari a $1.0E6 \text{ m}^{-1}$, mentre in **Figura 6.13** si riporta il flusso di O_2 con un'area attiva del catodo superiore di $4.0E8 \text{ m}^{-1}$. In accordo con quanto atteso, dal punto di vista grafico, il trend dei profili ottenuti è il medesimo, ciò che differisce è il diverso quantitativo di ossigeno trasportato. Le curve riportate hanno pendenze che sono funzione della tensione di interesse e hanno un comportamento approssimativamente lineare. A partire da $195 \mu\text{m}$, ovvero all'inizio dello strato catalitico del catodo, si osserva la reazione di riduzione dell'ossigeno che comporta un consumo del quantitativo di O_2 , maggiore nel caso di un'area attiva superiore.

Infine, in **Figura 6.14** è indicato il flusso di ossigeno ottenuto con un coefficiente di trasferimento di 0.5, associato ad una cinetica piuttosto lenta; mentre in **Figura 6.15** si evidenzia il flusso di ossigeno valutato con un coefficiente di trasferimento di 1.0.

Anche in questo caso, l'aspetto cinetico legato all'attività catalitica iniziale influisce sul quantitativo di ossigeno che si consuma durante la ORR.

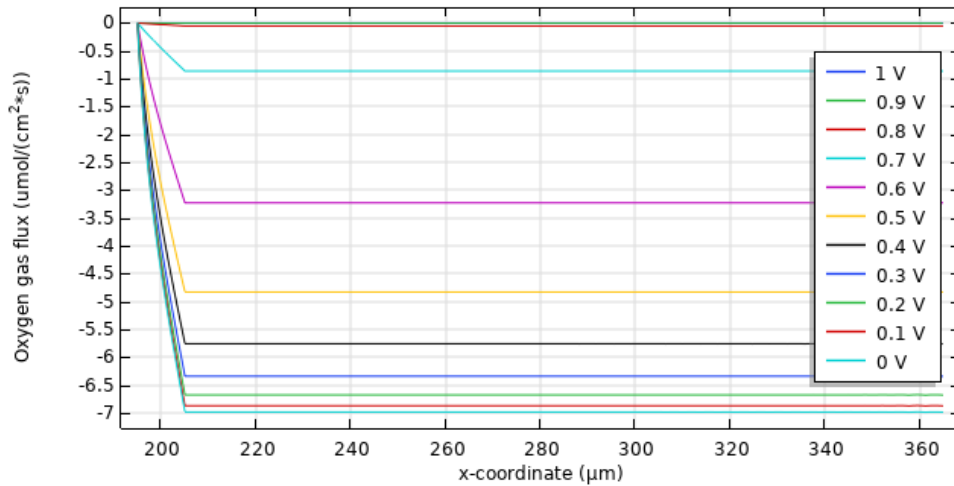


Figura 6.12 Prova PtCo: Flusso di ossigeno nel gas con area attiva del catodo A_c di $1.0E6 \text{ m}^2$.

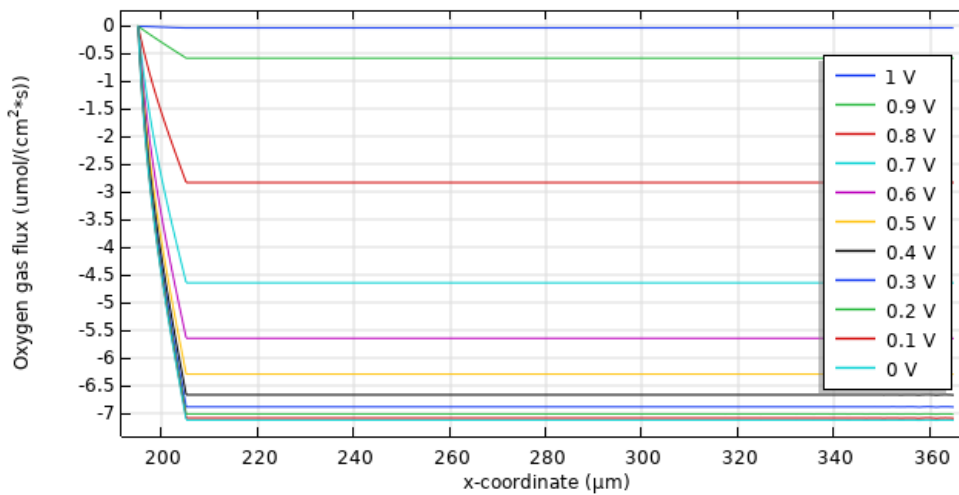


Figura 6.13 Prova PtCo: Flusso di ossigeno nel gas con area attiva del catodo A_c di $4.0E8 \text{ m}^2$.

In particolare, per un voltaggio di 0.7 V si nota un flusso di ossigeno circa di $-3.3 \text{ } [\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})]$ nel caso di una cinetica più veloce con coefficiente di trasferimento catodico pari a 1.0.

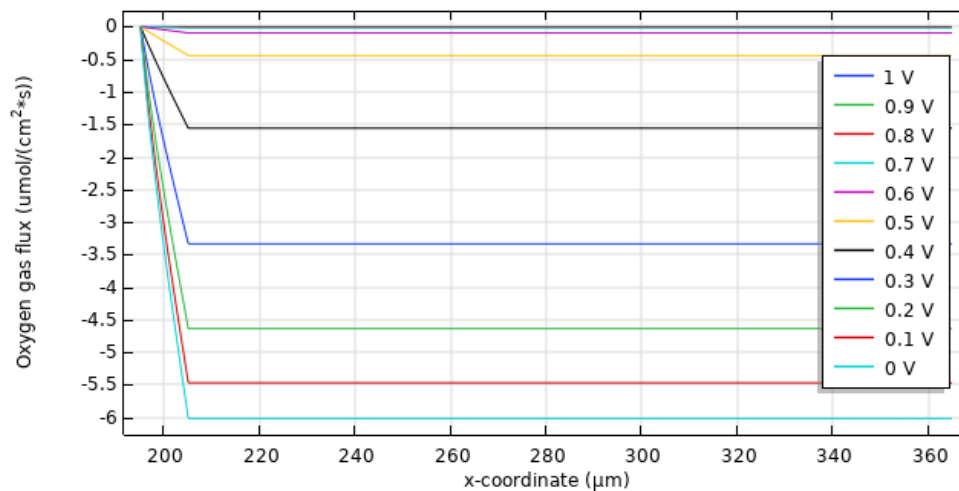


Figura 6.14 Prova PtCo: Flusso di ossigeno nel gas con coefficiente di trasferimento al catodo di 0.5.

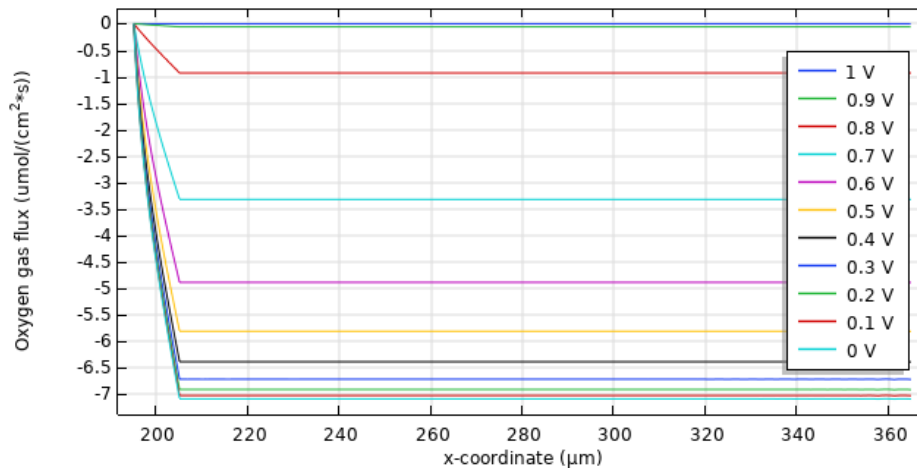


Figura 6.15 Prova PtCo: Flusso di ossigeno nel gas con coefficiente di trasferimento al catodo di 1.0.

6.4.3 Gestione del trasporto di acqua e conduttività protonica

Un ulteriore aspetto importante da considerare riguarda la gestione del trasporto dell'acqua, esso infatti necessita un enorme processo di ottimizzazione per migliorare le prestazioni delle celle a combustibile. Per le PEMFC, il bilancio corretto dell'acqua influenza i parametri in uscita della cella: un elevato contenuto di acqua può saturare la cella e ostruire i pori per il trasporto del gas. Al contrario, una drastica diminuzione del quantitativo di acqua potrebbe indurre la disidratazione della membrana, limitando la conduttività protonica. L'obiettivo ideale, quindi, sarebbe avere un livello di acqua liquida nella cella il più basso possibile, leggermente al di sopra del livello di vapore saturo, tale da garantire il giusto grado di umidificazione della membrana. Il meccanismo del trasporto di ossigeno analizzato in precedenza è collegato al trasporto dell'acqua, poiché una diminuzione del primo determinerebbe una parallela riduzione della formazione di acqua. Da un punto di vista chimico, ciò è associato al rapporto stechiometrico tra i reagenti e i prodotti: al diminuire del trasporto del reagente (ossigeno), la formazione del prodotto (acqua) dovrà necessariamente diminuire.

In **Figura 6.15** viene presentato un grafico relativo al contenuto di acqua nello ionomero (λ) al variare della tensione applicata. Considerando un voltaggio di 0.7 V si può osservare come vi sia un andamento decrescente nel CL anodico, ovvero da 160 μm a 170 μm , seguito poi da un trend via via in crescita una volta raggiunta la membrana. Il contenuto di acqua giunge ad un picco in corrispondenza del layer catalitico del catodo. [43]

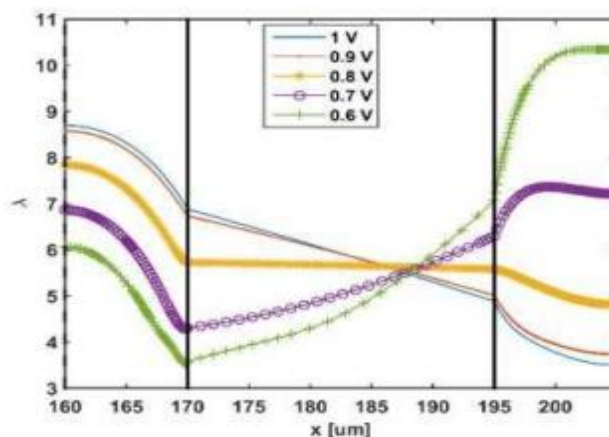


Figura 6.15 Validazione contenuto di acqua nello ionomero. [43]

Il comportamento descritto in letteratura trova riscontro con quanto ottenuto nelle simulazioni condotte in questo lavoro; in **Figura 6.16** si riporta il contenuto di acqua nello ionomero per la prova PtCo/C analizzata. In particolare, per valori elevati di voltaggio si osserva una sorta di raggiungimento dell'equilibrio, mentre, a basse tensioni ed elevate densità di corrente, il contenuto di acqua nello ionomero risulta più elevato. La riduzione di λ all'anodo può essere spiegata facendo riferimento alla condizione di vapore saturo nel comparto anodico della cella, che consente la rimozione dell'acqua. L'aumento di λ , invece, è associato al gradiente elettrochimico che conduce l'acqua attraverso il catodo.

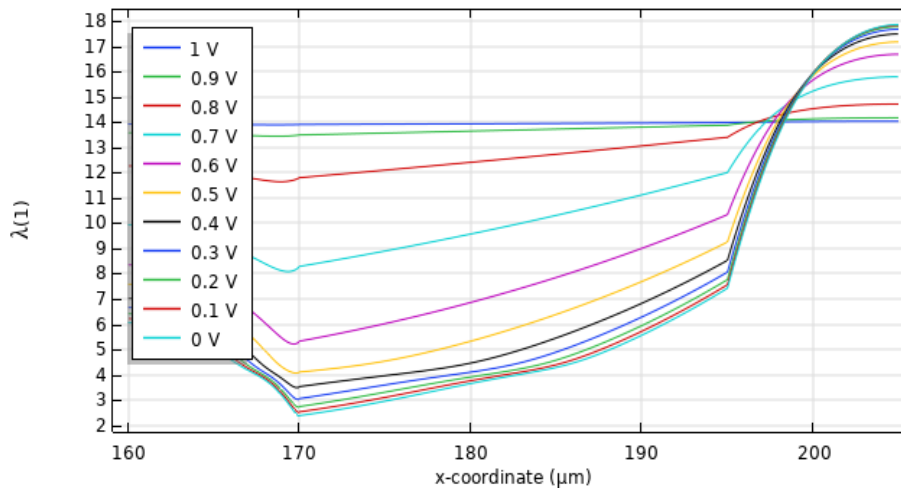


Figura 6.16 Prova PtCo: Contenuto di acqua nello ionomero.

Da questa analisi è emerso che il contenuto di acqua nello ionomero influenza in particolar modo la conduttività protonica; pertanto, si è scelto di indagare l'effetto della variazione di σ sulla curva di polarizzazione della cella. Il modello calcola la conduttività protonica nello ionomero con la seguente espressione:

$$\sigma [S/m] = 116 * \max(0, f(\lambda) - 0.06)^{1.5} * Arrh(Ea_sigmal, T)$$

Dove gli argomenti di tale funzione sono il contenuto di acqua nello ionomero e la temperatura della cella. In particolare, per verificare in prima analisi questo aspetto si è deciso di adottare un fattore correttivo di riduzione (factor su COMSOL) applicato a tale relazione, come segue:

$$\sigma \left[\frac{S}{m} \right] = factor * 116 * \max(0, f(\lambda) - 0.06)^{1.5} * Arrh(Ea_sigmal, T)$$

Dalle simulazioni condotte è emerso come una diminuzione del 40% della conduttività protonica condurrebbe alla curva di polarizzazione raffigurata in **Figura 6.17**. Grazie a questa modifica, dunque, sarebbe possibile approssimare i dati sperimentali della curva di polarizzazione anche nel tratto centrale, ovvero la regione associata ai fenomeni di resistenza al trasporto e caduta ohmica nella cella. Nello specifico, rispetto alla curva di fitting proposta dall'analisi parametrica (curva in blu, **Figura 6.17**), la curva di polarizzazione ottenuta con una diminuzione della conduttività protonica (curva in verde, **Figura 6.17**) approssima correttamente la regione compresa tra una tensione di 0.7 V e 0.4 V.

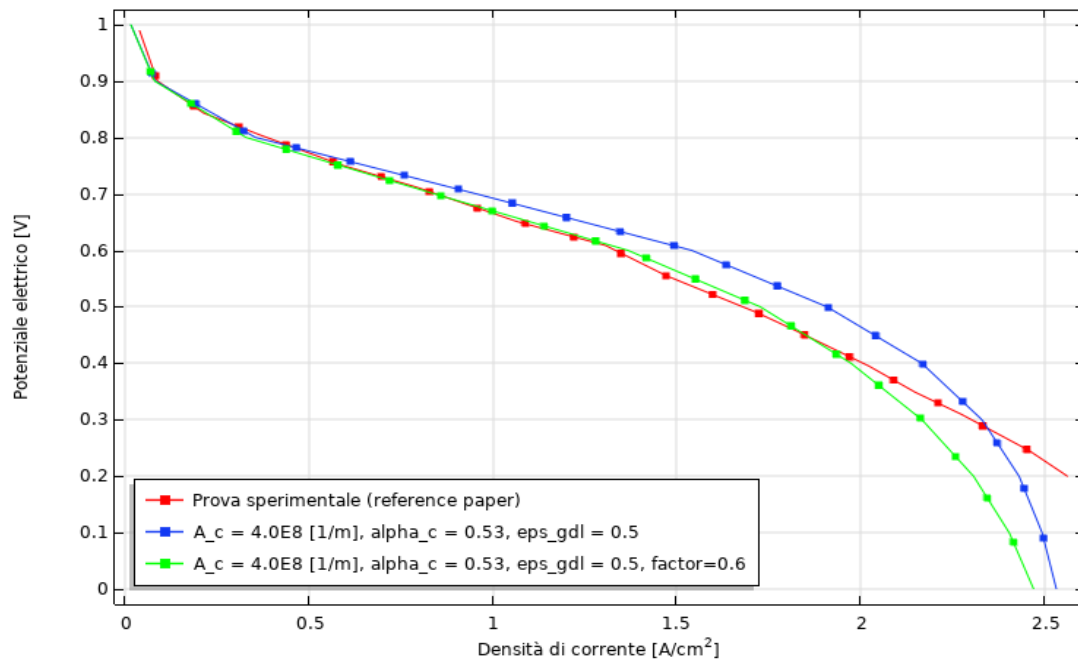


Figura 6. Confronto curve di polarizzazione. In verde curva ottenuta con riduzione del 40 % della conduttività protonica.

7. Conclusioni

Le celle a combustibile a membrana a scambio protonico rappresentano una tecnologia promettente in termini di sviluppo futuro e commercializzazione; ad oggi sono ancora in via di ottimizzazione soprattutto in termini di durata nel tempo, prestazioni e riduzione dei costi. Sul mercato è disponibile un'ampia varietà di celle a combustibile, anche se il settore automotive ha rivolto il suo interesse verso le PEMFC principalmente per la loro bassa temperatura di esercizio e per i rapidi tempi di avvio, caratteristiche fondamentali per questo tipo di applicazione. Le prestazioni e la durata di tutti i principali componenti dello stack, quali: piastre bipolari, membrane, catalizzatori, strati di diffusione del gas sono state notevolmente migliorate nell'ultimo decennio. Nel decennio corrente si stima che gli obiettivi di costo e durabilità vengano raggiunti fornendo così una valida alternativa al motore a combustione interna che ha dominato nel secolo scorso. Sebbene esistano già diversi veicoli con un sistema FC commercializzati, uno dei problemi principali riguarda la mancanza di una rete di distribuzione dell'idrogeno efficiente e competitiva, che sia tale da consentire un rifornimento adeguato di carburante per le auto.

L'obiettivo di questo lavoro era quello di analizzare attraverso un approccio modellistico le varie problematiche associate all'impiego di una PEMFC, con particolare attenzione al concetto di efficienza della cella.

Adottando un modello semiempirico sono stati ricavati, attraverso simulazioni MATLAB, alcuni parametri tipici di una cella a combustibile, come: l'area attiva del catodo, coefficiente di trasferimento catodico, la densità di corrente al catodo, pendenza di Tafel, crossover di idrogeno e resistenza ohmica. Da questa prima analisi è emerso come l'utilizzo di un catalizzatore PtCo implichi un miglioramento nell'attività intrinseca del materiale, che risulta circa 25 volte superiore al caso di un catalizzatore con il solo platino.

In seguito, si è analizzato più nel dettaglio, tramite un modello 1D sviluppato in COMSOL, l'influenza di alcuni parametri sulla curva di polarizzazione, tra cui: la porosità del GDL, l'area attiva del catodo e il coefficiente di trasferimento catodico. Dalle simulazioni condotte si è concluso come i dati sperimentali esaminati, relativi ad una PEMFC costituita da PtCo/C, vengano approssimati con una certa precisione adottando la seguente parametrizzazione:

- Porosità del GDL del 50 %;
- Area attiva del catodo di $4.0E8 \text{ [m}^{-1}\text{]}$;
- Coefficiente di trasferimento catodico di 0.53.

Inoltre, sono stati confrontati i valori di attività catalitica misurata a 0.8 V e di potenza generata con i target fissati dal DOE per il 2025. In particolare, si è osservato come l'attività catalitica raggiunta di 354 mA/cm^2 soddisfi ampiamente il target fissato di 300 mA/cm^2 ; per quanto riguarda, invece, il picco di potenza raggiunto questo si avvicina al target posto di 1000 mW/cm^2 , anche se risulta in questa prova leggermente inferiore (954 mW/cm^2). Pertanto, si è visto come per aumentare l'efficienza della cella e raggiungere l'obiettivo del 65% occorrerebbe operare ad un voltaggio di circa 0.8 V; ciò però comporterebbe una diminuzione della densità di potenza (circa 283 mW/cm^2) e ad una densità di corrente minore (354 mA/cm^2).

Dall'analisi delle simulazioni effettuate si è riscontrato un allontanamento della curva di fitting proposta dai dati sperimentali soprattutto nella regione centrale della curva di polarizzazione, associata ai fenomeni di resistenza al trasporto di ossigeno. Si è scelto, in ultima analisi, di valutare l'effetto di una riduzione della conduttività protonica, in quanto si è

individuata come uno tra i parametri che maggiormente condizionano la performance della cella. Dal confronto delle curve di polarizzazioni simulate, dunque, si è concluso come una diminuzione del 40 % della conduttività protonica determinerebbe un concreto avvicinamento della curva di polarizzazione simulata a quella sperimentale. Tuttavia, sarebbero necessari studi futuri sui possibili meccanismi di degradazione della membrana, degli ionomeri e degli elettrocatalizzatori, che causano una perdita delle prestazioni del MEA. Per limitare questi aspetti si potrebbero adottare alcune strategie come:

- Riduzione del potenziale di picco catodico;
- Alta tensione.

Per migliorare i parametri della cella occorre, dunque, focalizzarsi sull'ottimizzazione complessiva del sistema; con particolare attenzione allo strato catalitico e alla sua interazione con la membrana. L'impiego del corretto quantitativo di platino depositato sulla membrana per massimizzare la superficie attiva, una migliore gestione del trasporto di ossigeno e l'ottimizzazione della quantità di acqua liquida e del contenuto di acqua nello ionomero sono tutti aspetti di fondamentale rilevanza per studi futuri. [44]

8. Riferimenti bibliografici

[1] Global Temperature Report for 2021, (n.d.). <http://berkeleyearth.org/global-temperature-report-for-2021/>.

[2] Integrated Carbon Observation System:
<https://www.icos-cp.eu/science-and-impact/global-carbon-budget/2021>.

[3] International Energy Agency (IEA):
<https://www.iea.org/reports/global-energy-review-co2-emissions-in-2021-2>.

[4] EUROPEAN COMMISSION:
https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_it.

[5] M. Ronchetti, A. Iacobazzi, *Celle a combustibile: stato di sviluppo e prospettive della tecnologia* (2002).
https://www.enea.it/it/seguici/pubblicazioni/pdf-volumi/2002/v2002_celle-combustibile.pdf.

[6] U.S. Department of Energy's (DOE's) Office, *Fuel Cell Technologies Program: Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan*, 3.4 Fuel Cells section (2016).
https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/06/f32/fcto_myrd_d_fuel_cells_0.pdf.

[7] R. Jinnouchi et al., *The role of oxygen-permeable ionomer for polymer electrolyte fuel cells*, *Nature communications* (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25301-3>.

[8] Ion Power: <https://ion-power.com/>.

[9] S. Feng et al., *Effect of Sulfonation Level on Sulfonated Aromatic Poly (ether sulfone) Membranes as Polymer Electrolyte for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, *Macromolecular Chemistry and Physics* (2016), **217**, 2692-2699. DOI: 10.1002/macp.201600397.

[10] S. Sambandam et al., *Estimation of electrode ionomer oxygen permeability and ionomer-phase oxygen transport resistance in polymer electrolyte fuel cells*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2013), **15**, 14994-15002. DOI: 10.1039/c3cp51450a

[11] T. Li et al., *Performance Comparison of Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Nafion and Aquivion Perfluorosulfonic Acids with Different Equivalent Weights as the Electrode Binders*, *ACS Omega* (2020), **5**, 17628–17636.
<https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c02110>

[12] A. Chowdhury et al., *Linking Perfluorosulfonic Acid Ionomer Chemistry and High-Current Density Performance in Fuel-Cell Electrodes*, *ACS Applied Materials & Interfaces* (2021). <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c07611>

[13] N. Macauley et al., *Novel Fluorinated Ionomer for PEM Fuel Cells*, Giner Inc., Newton, MA. Project ID#FC328.

- [14] H. Nguyen et al., *Hydrocarbon-based Pemion™ proton exchange membrane fuel cells with state-of-the-art performance*, *Sustainable Energy Fuels* (2021), **5**, 3687–3699. DOI: 10.1039/d1se00556a
- [15] D. Banham, S. Ye, *Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: An Industrial Perspective*, *ACS Energy Lett.* (2017), **2**, 629–638. DOI: 10.1021/acseenergylett.6b00644.
- [16] J. S. Spendelow, *Advanced Electro-Catalysts through Crystallographic Enhancement*, Los Alamos National Laboratory, 30 May 2020. Project ID#FC161.
- [17] D. Liu et al., *Highly efficient and durable cathode catalysts with ultralow Pt loading through synergistic Pt/PGM-free catalytic interaction*, Chemical Sciences & Engineering Division Argonne National Laboratory, 2020 DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting. Project ID#FC174.
- [18] N. Russo, Slides corso Catalisi per l'ambiente e l'energia, Politecnico di Torino (2021).
- [19] D. A. Cullen et al., *New roads and challenges for fuel cells in heavy-duty transportation*, *Nature Energy* (2021). <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00775-z>.
- [20] B. Pivovar, *H2@SCALE: Deeply Decarbonizing our Energy System*, U.S. Department of Energy Fuel Cell Technologies Office, Webinar 28 July 2016.
- [21] O. Bethoux, *Hydrogen Fuel Cell Road Vehicles: State of the Art and Perspectives*, *Energies* (2020), **13**, 5843. doi:10.3390/en13215843.
- [22] <https://seekingalpha.com/article/3965730-are-hydrogen-cars-threat-to-electric-vehicle>.
- [23] B. G. Pollet et al., *Current status of automotive fuel cells for sustainable transport*, *Electrochemistry* (2019), **16**, 90-95. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.04.021>.
- [24] *FC-PAD: Fuel Cell Performance and Durability Consortium*, DOE Fuel Cell Technologies Office Annual Merit Review, May 2020. Project ID#FC135.
- [25] B. D James et al., *DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Review Fuel Cell Systems Analysis*, 8 June 2017. Project ID# FC163.
- [26] DOE Technical Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components available online at <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components>.
- [27] M. Ocampo et al., *FY18 SBIR Phase II Release 1: Multi-Functional Catalyst Support*, 20 May 2020. Project ID#FC167
- [28] L. Zhao et al., *Materials Engineering toward Durable Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, *Advanced Energy Materials* (2022), **12**, 2102665. DOI: 10.1002/aenm.202102665.

- [29] P. Spinelli et al., *Semi-empirical evaluation of PEMFC electro-catalytic activity*, Journal of Power Sources (2008), **178**, 517–524. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.10.040.
- [30] C. Francia et al., *Estimation of hydrogen crossover through Nafion® membranes in PEMFCs*, Journal of Power Sources 196 (2011), 1833–1839. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.09.058.
- [31] Lalit M. Pant et al., *Critical Parameter Identification of Fuel-Cell Models Using Sensitivity Analysis*, Journal of The Electrochemical Society (2021), **168**, 074501. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac0d68>.
- [32] I. Takahashi e S. S. Kocha, *Examination of the activity and durability of PEMFC catalysts in liquid electrolytes*, Journal of Power Sources (2010), **195**, 6312–6322. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.04.052.
- [33] R. Vetter, J. O. Schumacher, *Free open reference implementation of a two-phase PEM fuel cell mode*, Elsevier, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.07.023>.
- [34] R. Vetter e J. O. Schumacher, *Experimental parameter uncertainty in PEM fuel cell modeling Part II: Sensitivity analysis and importance ranking*, Journal of Power Sources (2019), available online at https://digitalcollection.zhaw.ch/bitstream/11475/17089/2/2019_Vetter_Experimental-parameter-uncertainty-part-II.pdf.
- [35] R. Vetter e J. O. Schumacher, *Experimental parameter uncertainty in proton exchange membrane fuel cell modeling. Part I: Scatter in material parameterization*, Journal of Power Sources (2019), available online at https://digitalcollection.zhaw.ch/bitstream/11475/18294/2/2019_Vetter_Experimental-parameter-uncertainty-part-I.pdf.
- [36] M. A. Rahman et al., *Development of 1-D multiphysics PEMFC model with dry limiting current experimental validation*, Electrochimica Acta (2019), **320**, 134601. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134601>.
- [37] N. Ramaswamy et al., *High-Current Density Durability of Pt/C and PtCo/C Catalysts at Similar Particle Sizes in PEMFCs*, Journal of The Electrochemical Society (2021), **168**, 024519. DOI: 10.1149/1945-7111/abe5ea.
- [38] B. T. Sneed et al., *PtCo Cathode Catalyst Morphological and Compositional Changes after PEM Fuel Cell Accelerated Stress Testing*, Journal of The Electrochemical Society (2018), **165** (6) F3078-F3084. DOI: 10.1149/2.0091806jes.
- [39] S. Jomori et al., *Analysis and modeling of PEMFC degradation: Effect on oxygen transport*, Journal of Power Sources (2012), **215**, 18-27. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.04.069.
- [40] N. Nonoyama et al., *Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells*, Journal of The Electrochemical Society (2011), **158** (4). DOI: 10.1149/1.3546038.

[41] T. Reshetenko e O. Plevaya, *Determination of oxygen mass transport resistance in proton exchange membrane fuel cells with an open flow field architecture*, *Electrochimica Acta* (2021), **387**, 138529. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138529>.

[42] J. Liang et al., *Cross-dimensional Model of the Oxygen Transport Behavior in Low-Pt Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, *Chemical Engineering Journal* (2020), **400**, 125796. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.125796>.

[43] W.W. Yuan et al., *Analyzing and Modeling of Water Transport Phenomena in Open-Cathode Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*, *Applied Sciences* (2021), **11**, 5964. <https://doi.org/10.3390/app11135964>.

[44] L. Zhao et al., *Materials Engineering toward Durable Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, *Advanced Energy Materials* (2022), **12**, 2102665. DOI: 10.1002/aenm.202102665.

9. Ringraziamenti

Giunta al termine del mio percorso universitario, vorrei ringraziare chi mi ha sostenuto in questi anni e ha contribuito alla mia crescita personale e professionale.

Un ringraziamento particolare va al mio relatore, Prof. Monteverde, per la sua disponibilità e le sue indicazioni fornite in questi mesi.

Il ringraziamento più grande va a mia mamma, per avermi supportato e sopportato nei momenti più difficili, senza la quale non avrei potuto intraprendere questo percorso di studi e raggiungere i miei obiettivi.

Ringrazio Lorena, Martina e Michela, amiche e compagne di studio, senza le quali il mio percorso al Politecnico in questi anni non sarebbe stato ricco di risate, ansie e gioie condivise.

Ringrazio tutti i miei amici per essere stati sempre presenti, per avermi incoraggiata e consigliata in molte occasioni.

Infine, ringrazio tutti coloro che ho incontrato durante questo viaggio, ognuno di voi mi ha arricchito come persona e insegnato qualcosa in più.