



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102009901711539
Data Deposito	10/03/2009
Data Pubblicazione	10/09/2010

Classifiche IPC

Titolo

CELLA PER MISURARE SPETTRI ELETTRICI DI MATERIALI IN CONDIZIONI CONTROLLATE DI PRESSIONE, TEMPERATURA E TEMPERATURA DI DEW POINT (DPT)

TITOLO:

CELLA PER MISURARE SPETTRI ELETRTICI DI MATELIA IN CONDIZIONI CONTROLLATE DI PRESSIONE, TEMPERATURA E TEMPERATUREA DEW POINT (DPT)

Invenzione depositata a nome di: UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Inventore/i designato/i: Vito Di Noto, Matteo Piga, Sandra Lavina, Enrico Negro, Giuseppe Pace

DESCRIZIONE**Campo dell'invenzione**

Il campo dell'invenzione riguarda gli strumenti per la misura in condizioni controllate di pressione, temperatura e temperatura di Dew Point delle proprietà chimico-fisiche di materiali a conducibilità protonica da impiegare nelle celle a combustibile.

Stato dell'arte

Le proprietà elettriche delle celle a combustibile basate su membrane polimeriche a scambio protonico (PEMFC) dipendono fortemente dal contenuto di acqua all'interno della membrana, che deve esser mantenuta in condizioni umide per non subire un decadimento di conducibilità che bloccherebbe il dispositivo. La componente centrale nelle PEMFC è la membrana a scambio protonico (PEM). Al giorno d'oggi la membrana polimerica maggiormente utilizzata nelle PEMFC è il Nafion, prodotto dalla Dupont, che consiste in un polimero perfluorurato contenente gruppi funzionali solfonici. Dal punto di vista microscopico la struttura del Nafion consiste in domini idrofobici contenenti piccoli cluster idrofilici (40 – 100 nm), questi ultimi sono responsabili della maggior parte dell'idrofilicità del materiale e della conducibilità protonica da parte della membrana. Una membrana di Nafion totalmente idratata può presentare un volume del 22% maggiore rispetto alla stessa membrana in condizioni anidre. In tali condizioni sono presenti circa 20 molecole d'acqua per ciascun gruppo acido ($-\text{SO}_3\text{H}$), portando il Nafion a valori di conducibilità dell'ordine di 0.1 S/cm. Dal punto di vista applicativo vi sono dei problemi dovuti alla produzione, al mantenimento e all'eliminazione dell'acqua all'interno della membrana polimerica nelle PEMFC.



Infatti bassi livelli di umidità causano la disidratazione della membrana con conseguente crollo della conducibilità, mentre livelli di umidificazione troppo elevati provocano il fenomeno dell'allagamento ("flooding"), che riduce sensibilmente il rendimento della PEMFC. Ne consegue che il contenuto d'acqua all'interno delle PEM è un parametro di fondamentale importanza da conoscere e controllare per l'utilizzo di tali materiali nelle celle a combustibile. Comunemente il contenuto d'acqua all'interno della membrana viene espresso in funzione del numero di molecole d'acqua per gruppo acido (parametro λ), mentre la conducibilità protonica è espressa in funzione di λ , dell'attività del vapore acqueo (a_w) e dell'umidità relativa (RH) presente nell'ambiente e della temperatura. Lo studio delle proprietà elettriche delle membrane polimeriche per differenti valori di temperatura e umidità relativa diviene quindi essenziale sia per la comprensione del meccanismo di conduzione protonica che per la definizione delle migliori condizioni da realizzare per l'utilizzo di tali sistemi in PEMFC. In questo brevetto si descrivono la progettazione e la realizzazione di una cella per misure elettriche su matrici solide, a pressione costante, per diversi valori di temperatura e temperatura di Dew Point.

Descrizione dettagliata della cella di misura

Le Figure 1 e 2 mostrano rispettivamente la veduta dall'alto e in sezione laterale della cella di misura. La cella è costituita da tre camere cilindriche concentriche di acciaio. La camera più interna (*cilindro 1*) contiene il comparto portacampione e i sensori di temperatura, Dew Point e pressione. La camera intermedia (*cilindro 2*) è attraversata da un condotto a serpentina all'interno del quale fluisce il liquido per la termostatazione. Il liquido di temostatazione entra all'interno della serpentina dal condotto posto alla base della cella ed esce dal condotto posto sulla sua sommità. La camera esterna (*cilindro 3*) viene mantenuta sotto vuoto dinamico (condotto "vuoto", mostrato in Fig.1-2) per isolare termicamente la cella dall'ambiente esterno. Il gas umido entra all'interno della camera interna (*cilindro 1*) attraverso l'opportuno condotto ("condotto per l'entrata del gas" di Fig. 1-2); entra quindi in contatto con il campione da analizzare e genera all'interno della cella un valore



4

di umidità relativa fissato. Questo gas di composizione stabilita esce dal “condotto per l'uscita del gas”, situato sul fondo della cella di misura. La stabilità termica della cella interna è garantita dal liquido di riscaldamento che circola nella camera intermedia e dal vuoto mantenuto nella camera più esterna. I sensori di pressione, temperatura e umidità relativa sono situati in prossimità del campione, per aumentare l'accuratezza nella determinazione dei parametri di misura. Un criterio importante nella progettazione della cella consiste nell'impaccamento compatto dei sensori e del comparto portacampione in un volume particolarmente contenuto. Tale configurazione è stata sviluppata con l'intento di ridurre al massimo la possibilità di fenomeni di condensa e derive temporali di temperatura e umidità relativa. Sulla sommità della cella di misura (Fig. 1) sono situati i fori per l'inserzione, all'interno del cilindro 1, dei sensori, del campione e del gas.

ESEMPI

Le descrizioni che seguono, devono essere considerate, assieme ai grafici posti in allegato, informazioni specifiche di esempi particolari, riportati solo a scopo illustrativo e non limitativo dell'invenzione.

La funzionalità della cella di misura è stata verificata:

- 1) Misurando la capacità della cella di mantenere al suo interno valori di temperatura e Dew Point stabili nel tempo ed uguali ai valori impostati (Esempio 1).
- 2) Utilizzando la cella per misurare le proprietà elettriche, a pressione ambiente e per diversi valori di DPT e temperatura, di una membrana polimerica di riferimento (Esempio 2).

La cella di misura è stata collegata con il sistema di umidificazione “Dew Point Humidifier System SSLPM 750/2200W” della Arbin Instruments. Tale sistema è in grado di generare un flusso di gas umidificato fino ad un punto di rugiada massimo di 99°C e di riscaldare il flusso di gas in uscita fino ad una temperatura massima di 140°C. Il gas utilizzato è azoto, umidificato con acqua bidistillata. Il gas proveniente dall'umidificatore entra all'interno della cella di misura tramite il “condotto per l'entrata del gas”, mostrato in Fig. 1. Per il riscaldamento della cella di misura è stato



utilizzato un termostato a circolazione Julabo E06, mentre come liquido di termostatazione si è adoperato olio di silicone (EN.CO.S.r.l.) che è dotato di buona stabilità termica e può essere quindi utilizzato in un intervallo di temperatura compreso tra -30 e 180°C. La cella di misura (cilindro 3) è stata collegata alla pompa 803 CIT Alcatel High Vacuum Technology (condotto "vuoto", mostrato in Fig.1-2) e all'interno della camera "cilindro 3" è stata mantenuta una pressione di 10^{-6} bar, per garantire l'isolamento termico dall'ambiente esterno. Le misure elettriche sono state condotte su una membrana di Nafion® 117 (Dupont), utilizzando l'analizzatore di impedenza Agilent 4294A della Hewlett Packard (HP). Per il controllo delle variabili sperimentali e la raccolta, il salvataggio e la visualizzazione dei dati è stato utilizzato un software sviluppato in laboratorio.

Per misurare la pressione all'interno della cella di misura si è utilizzato il trasduttore microminiaturizzato XPCM10 della Leane International s.r.l. Esso presenta un fondo scala da 0 a 10 bar con una precisione di $\pm 0.5\%$ f.s. Può essere utilizzato in un campo di temperatura che va da -75°C ai 220°C in applicazioni sia statiche che dinamiche. Il sensore è collegato ad un computer che acquisisce e memorizza i dati di pressione nel tempo, grazie ad un programma sviluppato in ambiente LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench). Il programma consente di visualizzare in tempo reale gli andamenti della pressione (bar) e del voltaggio (Vdc) in funzione del tempo (secondi). La misura dell'umidità contenuta nel flusso di azoto è stata eseguita attraverso un sensore Optidew Remote a specchio raffreddato, della Michell Instruments. Tale sensore funziona da 20°C fino a 115°C e può misurare per ciascuna temperatura i punti di rugiada corrispondenti ad un'umidità relativa compresa tra il 2% ed il 100%, con una precisione di $\pm 0.2^\circ\text{C}$ per la temperatura di dew point e di $\pm 0.1^\circ\text{C}$ per quella di cella. Il sensore Optidew Remote è collegato ad un computer tramite il connettore RS232. Il software Opti-software, versione 1.57 (Aprile 2004), consente di effettuare l'acquisizione dei dati e di visualizzare in tempo reale sullo schermo i parametri misurati. All'interno della camera di campionamento (cilindro I) sono presenti due sensori di temperatura, P2 e O2. Il sensore P2, costituito da una termocoppia PT100, è connesso



4

al termostato. Il sensore O₂, collegato al sensore di umidità all'interno del cilindro I, è un termometro a 4 fili di platino da 100 Ohm.

La Figura 3 riporta uno schema a blocchi che mostra l'assemblaggio dello strumento oggetto della presente invenzione, realizzato per misure elettriche in condizioni controllate di pressione, temperatura e umidità relativa. Il blocco A comprende il sistema di umidificazione, il blocco B descrive la cella di misura, il blocco C mostra i sensori per il controllo della pressione, dell'umidità relativa e della temperatura. I Blocchi D ed E indicano rispettivamente il termostato per il riscaldamento del campione e lo spettrometro per le misure dielettriche a banda larga (BDS).

Esempio 1

L'esempio descrive delle misure effettuate per verificare la stabilità dei parametri all'interno della cella di misura, delle temperature di cella (GAST) e di Dew Point (DPT) del gas proveniente dall'umidificatore. Le misure sono state effettuate impostando diverse combinazioni tra la temperatura di Dew Point e la temperatura di uscita del gas, a pressione costante (~1.35 Bar). Nelle Fig. 4 e 5 si mostra che il sistema, all'interno della cella di misura, per le temperature di 60 e 100°C raggiunge il valore di Dew Point impostato, sia in riscaldamento che in raffreddamento.

La Figura 6 mostra chiaramente che la cella è in grado di mantenere stabilmente nel tempo al suo interno una DPT di 99°C ad una temperatura di cella di 105°C, con oscillazioni entro $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Le parti a) e b) di Figura 7 mostrano rispettivamente la capacità della cella di mantenere stabilmente al suo interno il gas secco alle temperature di 75 e 90°C.



Esempio 2

In questo esempio si riportano le misure elettriche eseguite su una membrana di Nafion[®] 117 (Dupont), mediante la cella oggetto della seguente invenzione, operante per diverse combinazioni di GAS T = 50, 70, 90 °C e DPT, (vedi Tabella 1). La membrana, opportunamente lavata e attivata secondo procedure standard [V. Di Noto, M. Piga, L. Piga, S. Polizzi and E. Negro, J. Power

Sources, 178, 561-574 (2008)], è stata posta all'interno della cella portacampione e seccata per 1 notte in flusso d'azoto, così da ottenere come stato di riferimento iniziale del materiale quello totalmente secco. In questo modo è possibile studiare la relazione tra il responso elettrico della membrana e la quantità di acqua all'interno del materiale assorbita in condizioni note di umidità ambientale.

Durante le misure elettriche le condizioni sperimentali (pressione, DPT e GAS T) all'interno della cella oggetto della presente invenzione, sono state mantenute costanti e monitorate via computer tramite i software interfacciati ai sensori, come mostrato nello schema dello strumento completo di Fig. 3.

A titolo di esempio, i profili degli spettri elettrici della membrana di Nafion sono stati raccolti in un intervallo di frequenza compreso tra 40 e 10^6 Hz adoperando diverse combinazioni di temperatura di cella (GAS T) e di dew point (DPT), come schematicamente riportato in Tab.1.

GAS T=50°C		GAS T=70°C		GAS T=90°C	
DPT	%RH	DPT	%RH	DPT	%RH
0	0	0	0	0	0
18	17	22	8	20	3
25	26	26	11	31	6
29	32	29	13	35	8
32	38	32	15	39	10
35	45	39	22	41	11
38	54	42	26	44	13
41	63	45	31	47	15
45	78	48	36	50	17
48	90	51	42	54	21
		54	48	57	25
		57	55	60	28
		60	64	64	34
		63	73	67	39
		66	84	70	44
		68	92	73	50
				76	57
				79	65
				82	73
				85	82
				88	93

Tab. 1. Valori selezionati di temperatura di Dew Point (DPT), temperatura di cella (GAS T) ed umidità relativa RH% per le misure elettriche effettuate su una membrana di Nafion 117.

4

Nelle sezioni a) b) e c) di Figura 8 si riportano gli spettri della conducibilità reale σ' e della permittività immaginaria ϵ'' , misurati in funzione della frequenza e della DPT a valori di GAS T pari a 50, 70 e 90°C rispettivamente.

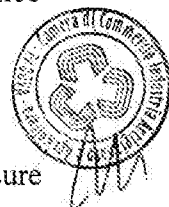
E' chiaramente evidente che le grandezze elettriche misurate per la membrana di Nafion 117 dipendono significativamente dal contenuto d'acqua presente all'interno della cella (e quindi adsorbite dal campione in esame). In particolare i valori della conducibilità σ_{DC} , aumentano all'aumentare sia del contenuto d'acqua (DPT) all'interno della membrana che della temperatura di cella (GAS T), come mostrato in Fig. 9.

Breve descrizione delle figure

Fig.1. Vista dall'alto della cella di misura oggetto della presente invenzione: a) sezione A-A; b) sezione B-B. In particolare sono raffigurati i fori d'entrata dei sensori di Dew Point, di temperatura, di pressione e della cella portacampione. In figura sono riportati anche i condotti per l'ingresso del gas e il collegamento con la pompa da vuoto.

Fig.2. Vista in sezione della cella di misura oggetto della presente invenzione: a) sezione A-A; b) sezione B-B. La cella consiste di tre camere cilindriche concentriche. La camera più interna (*cilindro 1*) contiene la cella portacampione e i sensori di temperatura, umidità e pressione; la camera intermedia (*cilindro 2*) è attraversata da un ricircolo di fluido di termostatazione mentre la camera esterna (*cilindro 3*) viene posta sotto vuoto al fine di garantire l'isolamento termico dall'ambiente esterno.

Fig.3. Schema a blocchi dello strumento oggetto della presente invenzione per realizzare misure elettriche su materiali a temperatura, pressione e umidità relativa (RH%) controllata. Il blocco A comprende il sistema di umidificazione, il blocco B descrive la cella di misura, il blocco C mostra i sensori per il controllo della pressione, dell'umidità relativa e della temperatura. I Blocchi D ed E



indicano rispettivamente il termostato per il riscaldamento del campione e lo spettrometro per le misure dielettriche a banda larga (BDS).

Fig.4. Dipendenza dal tempo di DPT (set point di 24.5 e 50°C), per una temperatura di cella pari a GAS T = 60°C.

Fig.5. Dipendenza dal tempo di DPT (set point di 75 e 90°C), per una temperatura di cella pari a GAS T = 100°C.

Fig.6. Dipendenza dal tempo della temperatura di Dew Point DPT (set point di 99°C) e GAS T = 105°C. Il riquadro b), in condizioni di stabilità, mostra un'oscillazione entro $\pm 0.2^\circ\text{C}$ di DPT.

Fig.7. Dipendenza dal tempo della temperatura di cella (GAS T) a DPT = 0°C, per un set point di 75°C a) e 90°C b).

Fig.8. Spettri di σ' ed ϵ'' di un campione di Nafion 117 misurati a diversi valori di DPT e di GAS T: a) 50°C; b) 70°C; c) 90°C.

Fig.9. Dipendenza di $\log[\sigma_{\text{DC}}]$ dalla temperatura di dew point, DPT, per una membrana di Nafion 117 ad una temperatura di cella pari a GAS T = 50, 70 e 90°C.

PADOVA 08 MAR. 2009

IL DIRETTORE AMMINISTRATIVO
Giuseppe Barbieri



TITOLO:

CELLA PER MISURARE SPETTRI ELETRTICI DI MATELIA IN CONDIZIONI CONTROLLATE DI PRESSIONE, TEMPERATURA E TEMPERATUREA DEW POINT (DPT)

Invenzione depositata a nome di: UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Inventore/i designato/i: Vito Di Noto, Matteo Piga, Sandra Lavina, Enrico Negro, Giuseppe Pace

Rivendicazioni

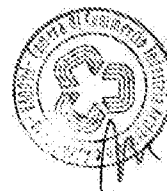
1. Cella a tre camere (di misura, di termostatazione e di isolamento) per la misura automatica di proprietà chimico-fisiche di materiali in condizioni controllate di temperatura di cella, di Dew Point e di pressione.
2. La cella come al punto 1, che consente l'utilizzo di diversi tipi di gas e liquidi (solventi volatili) per la saturazione controllata del gas e quindi del DPT.
3. La cella come ai punti 1 e 2 da collegare a diversi strumenti e apparecchiature, come ad esempio: sistemi di umidificazione; sensori per il controllo della pressione, dell'umidità relativa e della temperatura; termostati e strumenti per la misura di proprietà chimico-fisiche diverse del campione in analisi.
4. La cella come ai punti 1-3 costituita da tre camere cilindriche concentriche in acciaio. Dove la camera più esterna è mantenuta sottovuoto per garantire l'isolamento termico dall'ambiente esterno, quella intermedia è attraversata da un liquido per il riscaldamento ed il mantenimento della temperatura e la cella più interna serve per ospitare la cella di misura del campione ed i sensori di temperatura, pressione e dew point.
5. Cella come nei punti 1-4 in grado di alloggiare sistemi per realizzare misure elettriche, sensoristiche, ottiche, elettrochimiche e di massa attraverso microbilance convenzionali o di quarzo.
6. Uso della cella dei punti 1-4 per realizzare combinazioni strumentali, come schematizzato in Fig.1 e al fine di effettuare tutte le misure previste nel punto 5.



7. Cella come nei punti 1-4 dove il riscaldamento della cella più interna avviene in qualsiasi modo.
8. Cella come nei punti 1-4 dove la stabilità termica della cella interna è garantita dal liquido riscaldante presente nella camera intermedia e dal vuoto (10^{-6} bar) creato nella camera più esterna in qualsiasi modo.
9. Cella come nei punti 1-4 equipaggiata nel compartimento più interno di sensori di pressione, temperatura e umidità relativa posti in prossimità del campione al fine di aumentare l'accuratezza nella determinazione dei parametri di misura.

PADOVA 21 MAR. 2009

IL DIRETTORE AMMINISTRATIVO
Giuseppe Barbieri



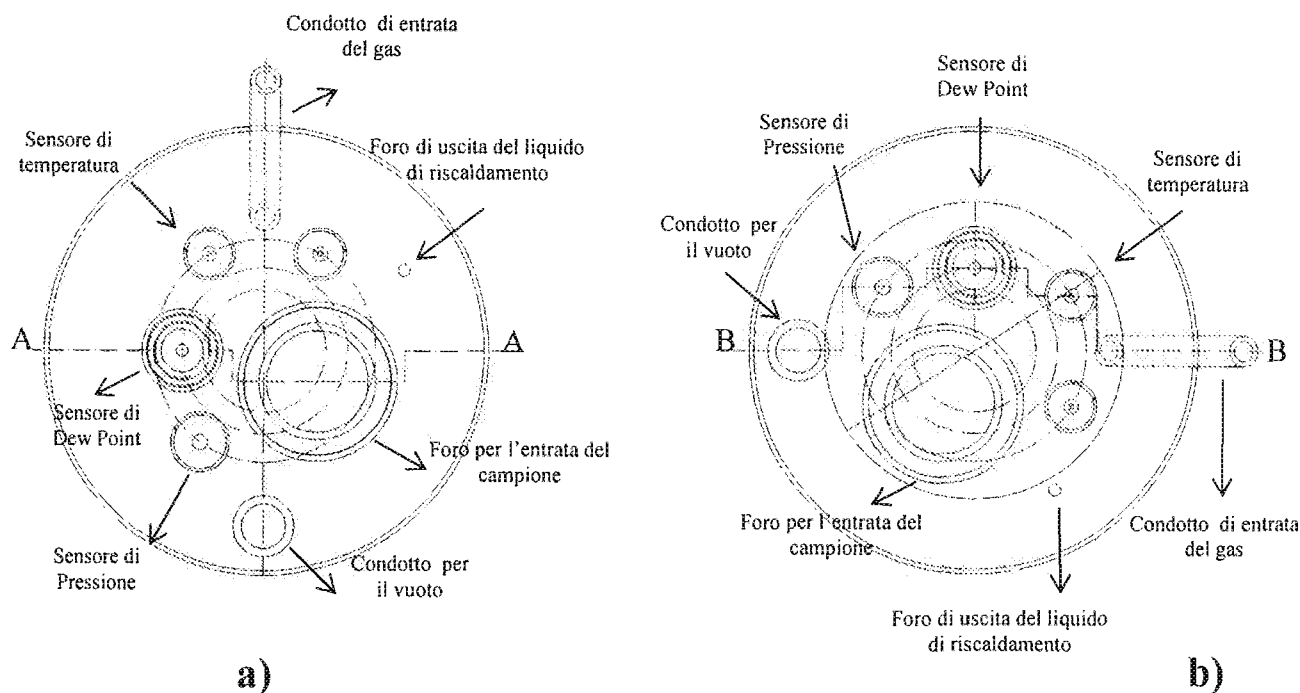


Fig. 1.

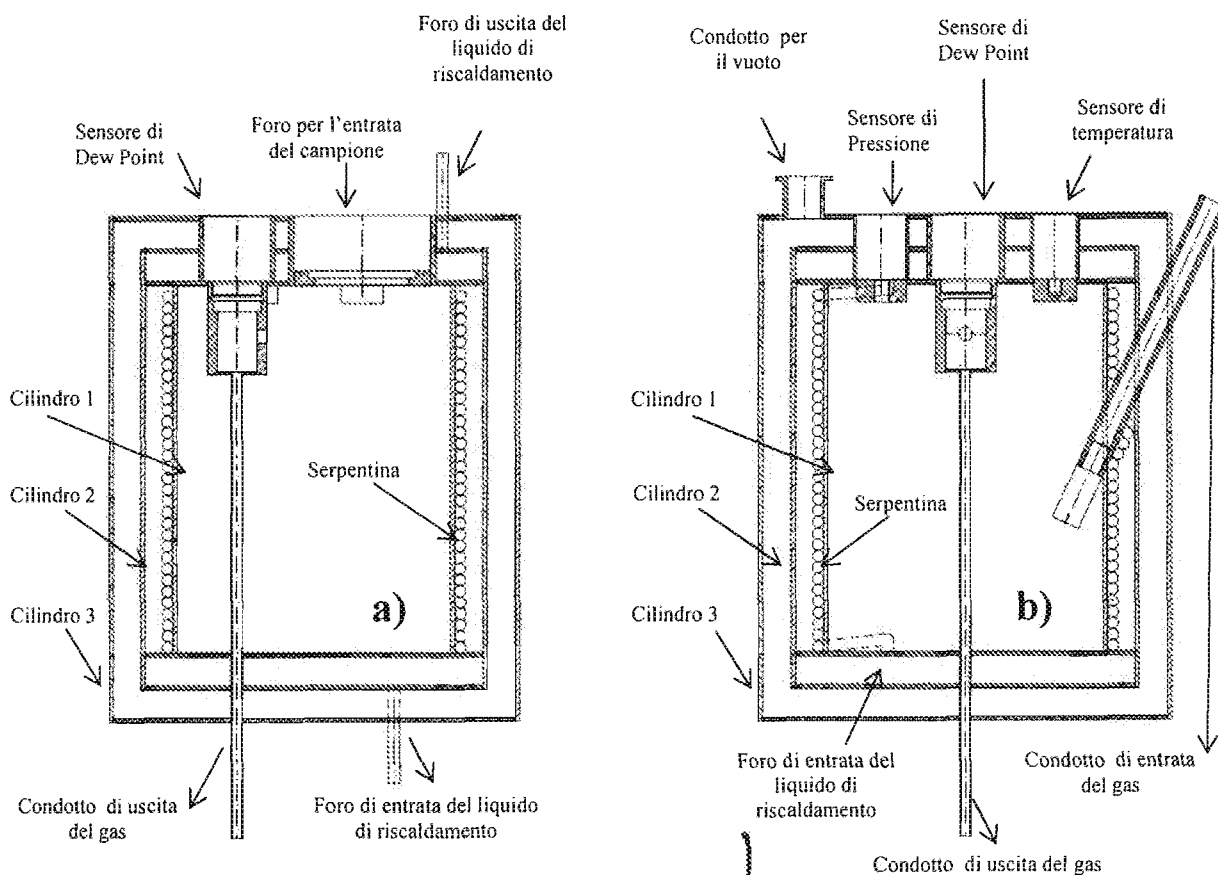
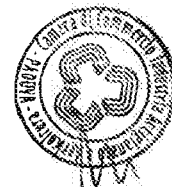


Fig. 2.

IL DIRETTORE AMMINISTRATIVO
Giuseppe Barbieri

PADOVA 29 MAR, 2009



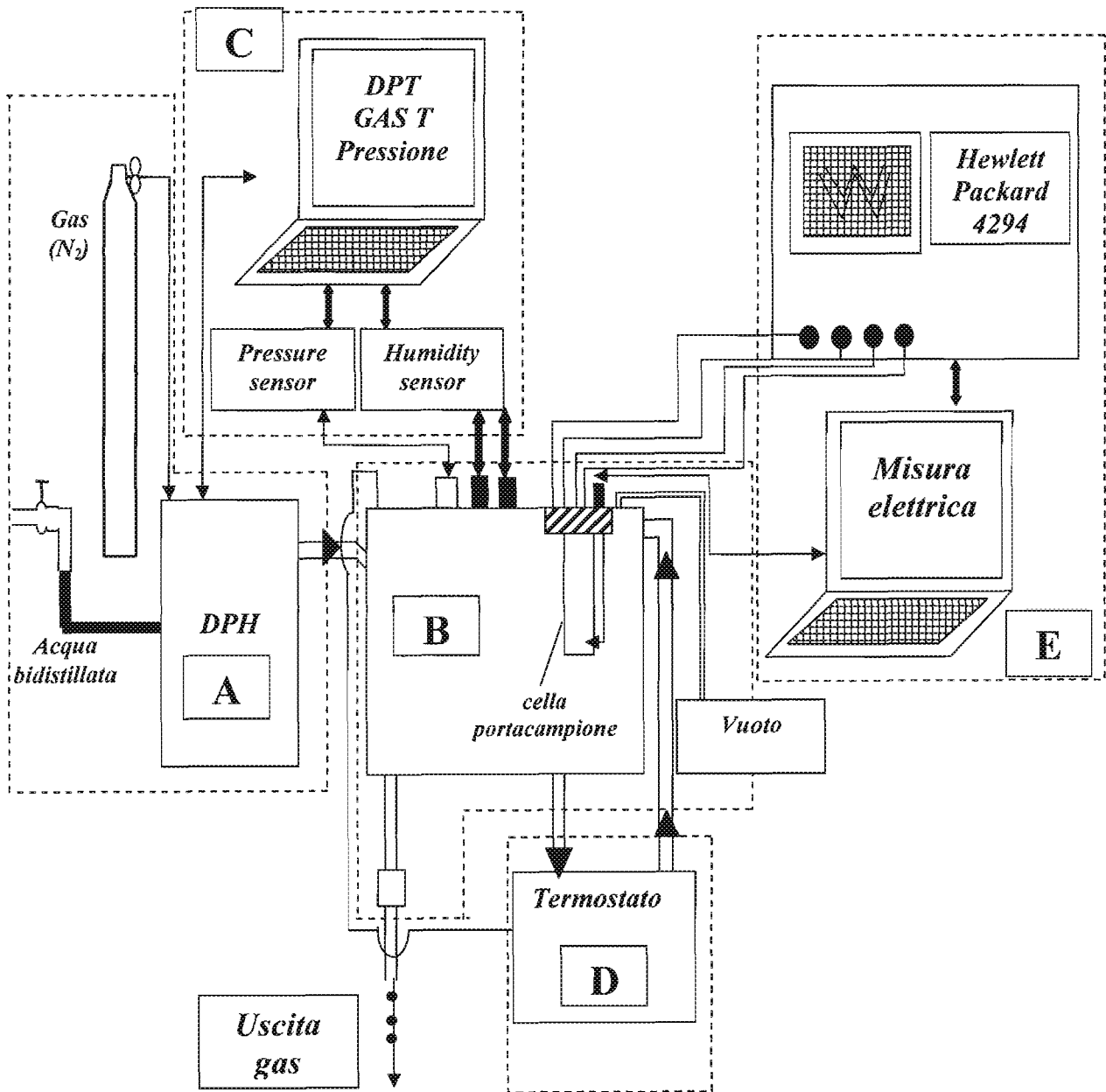


Fig. 3.

PADOVA - 8 MAR. 2009

IL DIRETTORE
Giacinto D'Amico



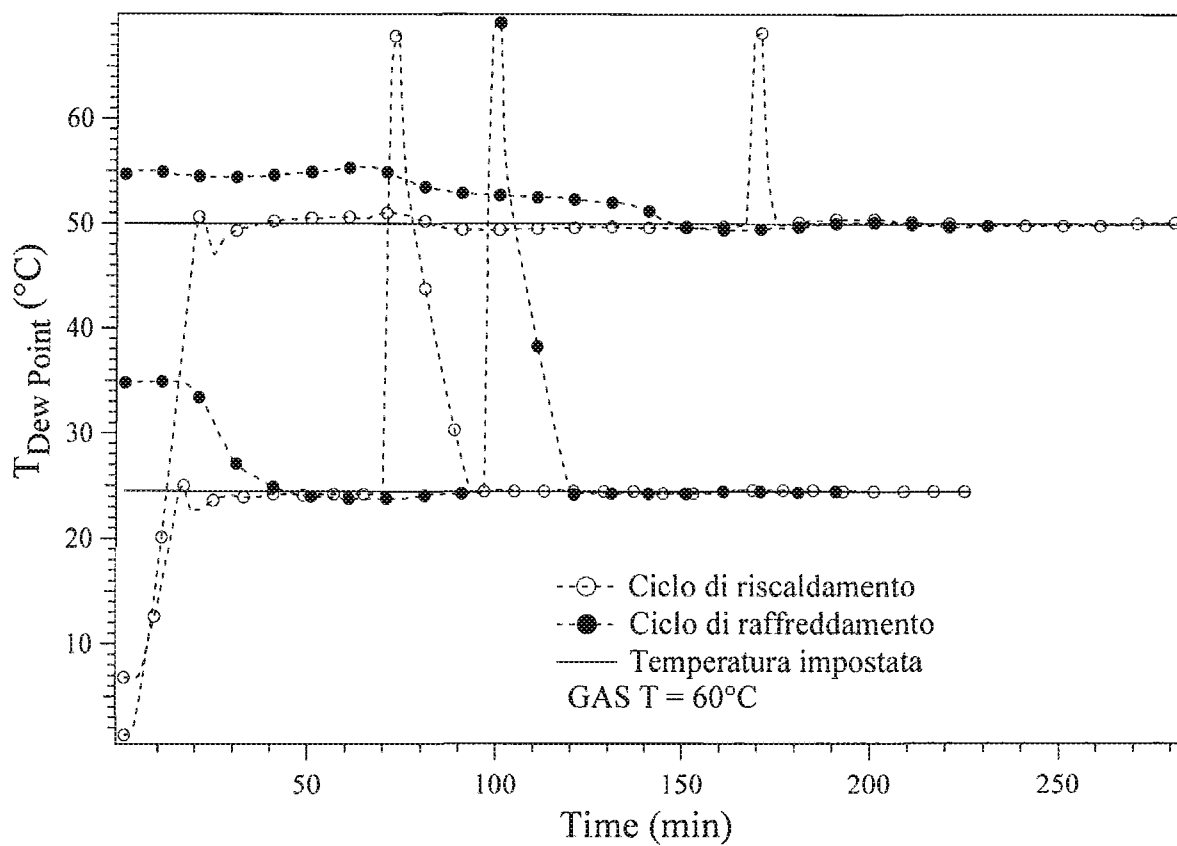


Fig. 4.

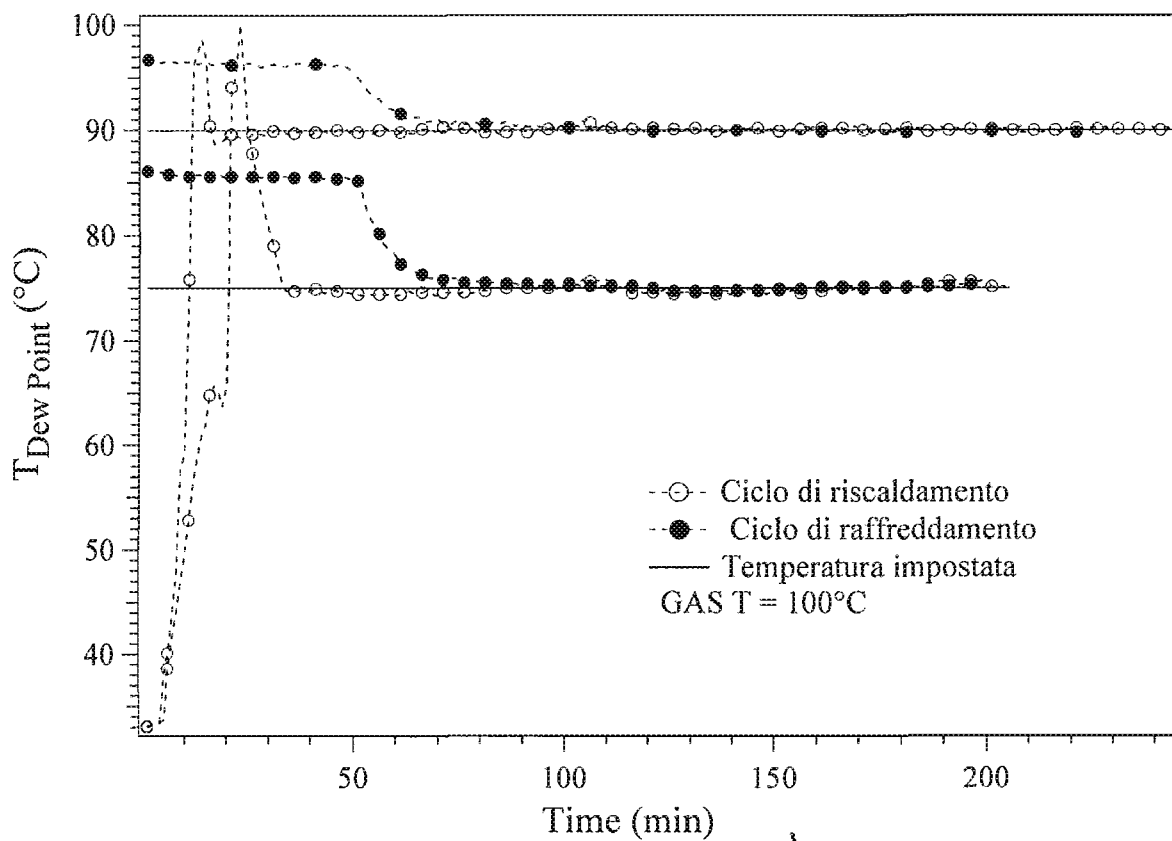


Fig. 5.

PADOVA 10 MAR. 2009

IL DIRETTORE AMMINISTRATIVO
Giuseppe Santori



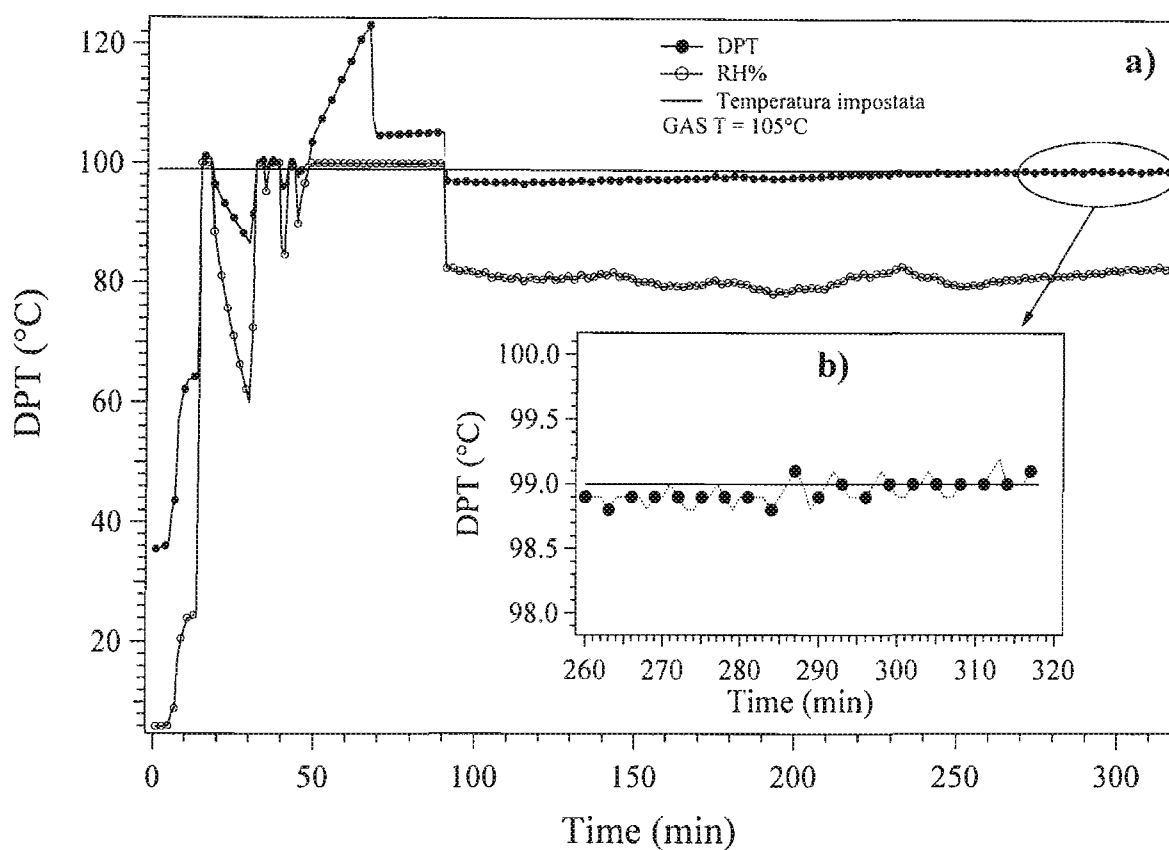


Fig. 6.

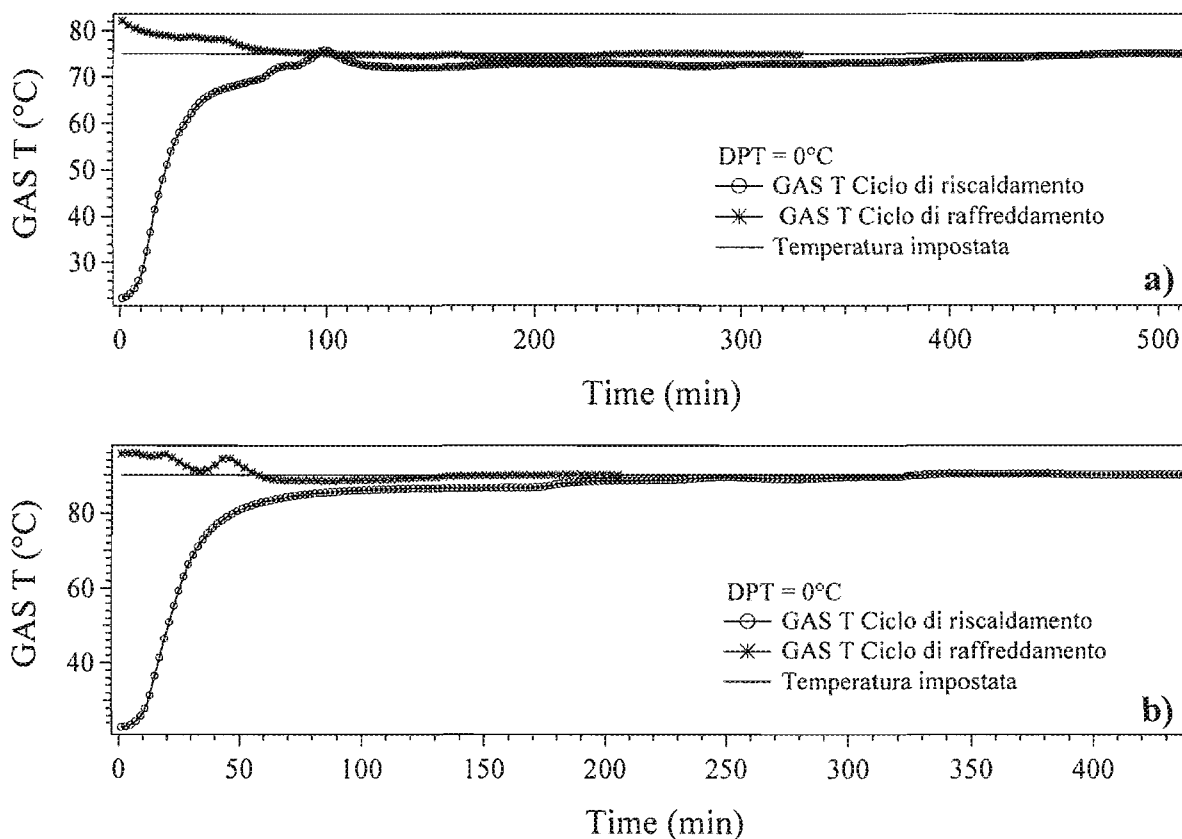


Fig. 7.

PADOVA 28 MAR. 2009

IL DIRETTORE AMMINISTRATIVO
Giuseppe Barbieri



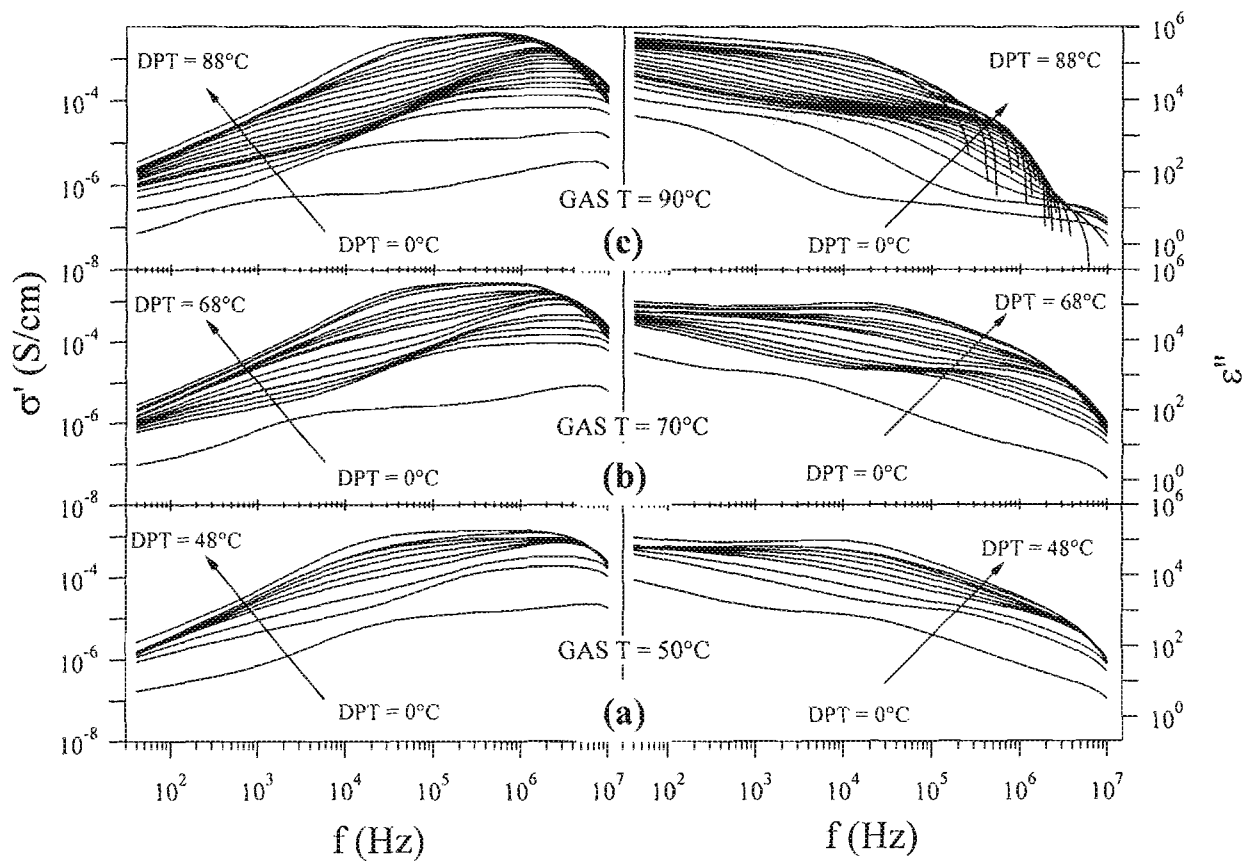


Fig. 8.

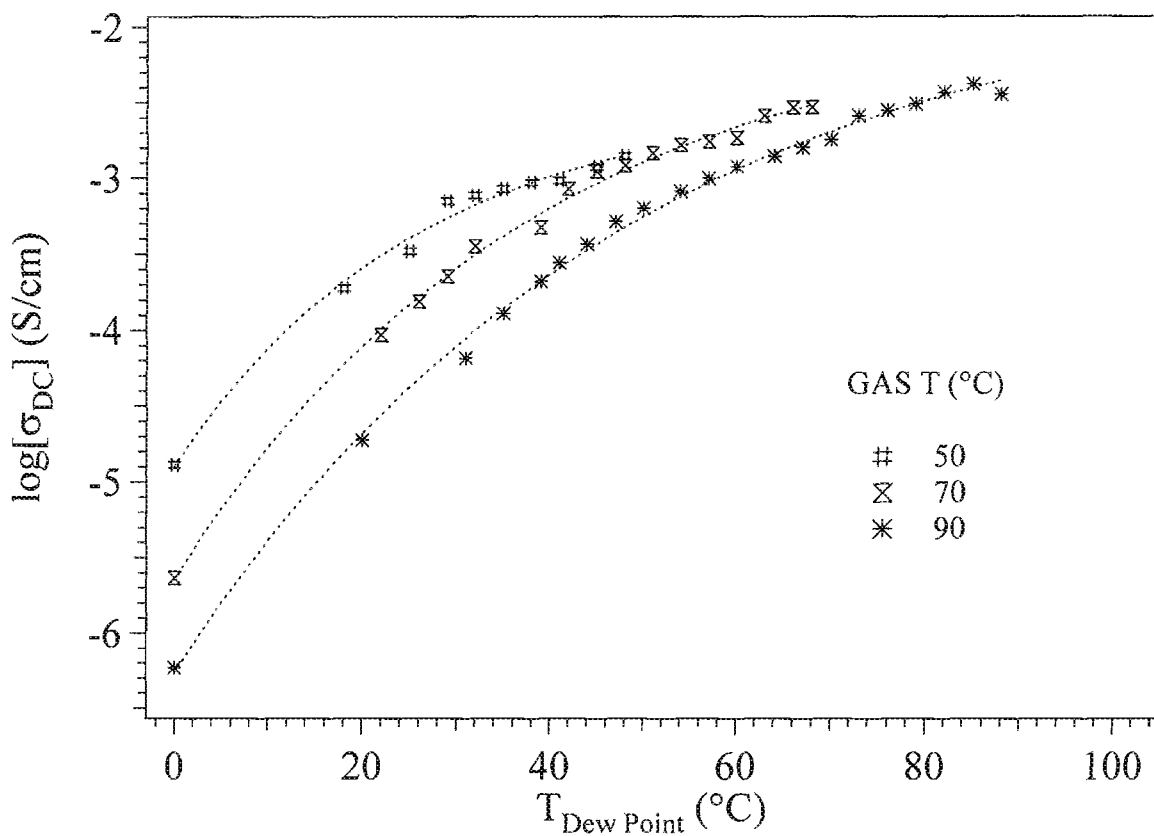


Fig. 9.

