UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA "La Sapienza"

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA MECCANICA CATTEDRA DI MACCHINE E DI SISTEMI ENERGETICI SPECIALI Anno accademico 1998-99

Tesi di Laurea

Verifica Sperimentale di un Sistema di Celle a Combustibile per l'Autotrazione

Relatore : Prof. Vincenzo Naso CORRELATORE ESTERNO: Dott. Raffaele Vellone

CORRELATORE:

Ing. Marco Lucentini

TUTOR:

Ing. Maurizio Granati

CANDIDATO: Marco Aresti

INDICE GENERALE

	Introduzione	1
1	Generalità sulle celle a combustibile	
	1.1 Introduzione	3
	1.2 Principio di funzionamento	3
	1.3 Classificazione e tipologia delle celle a combustibile	9
	1.4 L Drogogi di trognorto	15
	1.4.1 Processi di trasporto 1.4.2 Deresità degli elettrodi	1/
	1.4.2 Fotosita degli elettiodi 1.5 Calla a combustibila por la traziona	10
	1.5 Celle a combustibile per la trazione	19
2	Termodinamica delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico	
	2.1 Introduzione	20
	2.2 Termodinamica reversibile	21
	2.3 Termodinamica irreversibile	29
	2.4 Polarizzazione degli elettrodi	32
	2.5 Rendimento	35
	2.6 Variabili operative	37
	2.7 Conclusioni	40
3	Stato dell'arte delle celle ad elettrolita polimerico	
	3.1 Introduzione	42
	3.2 Prestazioni	42
	3.3 Analisi tecnico economica	43
	3.4 Caratteristiche costruttive	45
	3.4.1 Piatto bipolare	46
	3.4.2 Membrana a scambio protonico	47
	3.4.3 Elettrodi a diffusione porosa	48
	3.4.4 Il sistema di guarnizioni	49
	3.4.5 I diffusori di gas	49
	3.5 Circuito di raffreddamento	50
	3.6 Circuito di umidificazione	51
	3.7 Lo stato dell'arte della tecnologia De Nora	53
	3.8 Conclusioni	57

4 Criteri di scelta del combustibile

4.1 Introduzione	59
4.2 Trattamento del combustibile	60
4.3 Impianti di trattamento del combustibile	64
4.4 Sistemi di stoccaggio	66
4.4.1 Serbatoi in pressione	67
4.4.2 Idruri metallici	70
4.4.3 Nanofibre di carbonio	71
4.4.4 Idruri salini	72
4.4.5 Idrogeno liquido	75
4.5 Considerazioni progettuali	75

5 Sperimentazioni di stack ad elettrolita polimerico

5.1 Introduzione	77
5.2 Descrizione della postazione di prova	77
5.2.1 Alimentazione dell'idrogeno	78
5.2.2 Alimentazione dell'ossigeno	80
5.2.3 Raffreddamento dello stack	82
5.2.4 Il sistema di controllo	85
5.3 Esercizio della postazione di prova	86
5.3.1 Procedure di avviamento	86
5.3.2 Esercizio dello stack	87
5.3.3 Procedure di spegnimento	88
5.3.4 Fermata di emergenza	89
5.4 Analisi dei dati sperimentali	90
5.4.1 Stack da 100 celle di area effettiva di 256 cm ²	90
5.4.2 Stack da 20 celle di area effettiva di 956 cm^2	95
5.4.3 Stack da 100 celle ottimizzato di area effettiva di 256 cm^2	105

6 Progettazione di un veicolo ibrido azionato da celle a combustibile

6.1 Introduzione	115
6.2 Tipologia del veicolo	115
6.2.1 Green Car	117
6.2.2 La Cinquecento elettra	118
6.2.3 Consumi del sistema celle	122
6.2.4 La scorta di combustibile	124
6.2.5 La missione	126
6.3 Il sistema Fuel Cell	126
6.3.1 Analisi dei flussi	130

6.3.2 Stream anodo	135
6.3.3 Stream catodo	136
6.3.4 Stream umidificazione	139
6.3.5 Stream raffreddamento	141
6.4 Schema dell'impianto	144
6.5 Misure e controlli	146
6.6 Verifica dell'autonomia	149
6.7 Conclusioni	152

7 Il futuro della trazione elettrica

7.1 Introduzione	154
7.2 Considerazioni progettuali	155
7.3 Descrizione di uno stack ad elettrolita polimerico per impiego in	
autotrazione	158
7.4 Il sistema celle a combustibile	160
7.5 Celle a metanolo diretto	162
7.6 Proposte delle industrie del settore	163
-	

Conclusioni	168
Appendice A	171
Compressore Aria	
Appendice B	175
Idruri Metallici	
Appendice C	176
Specifiche Fluidi	
Appendice D	178
Scambiatore di calore	
Appendice E	181
Necar 3	
Bibliografia	183
Ringraziamenti	187

INTRODUZIONE

Negli ultimi anni il problema energetico sta assumendo connotazioni differenti dal periodo della crisi petrolifera, le conferenze di Kyoto del 1997 e di Buenos Aires del 1998 denunciano un progressivo mutamento degli equilibri climatici del pianeta ad opera di attività antropiche.

I sistemi di conversione di energia che utilizzano combustibili fossili sono notoriamente i maggiori responsabili delle emissione di anidride carbonica in atmosfera.

Per ridurre la CO₂ esistono sostanzialmente tre strade:

- Bloccare la deforestazione, fenomeno particolarmente sentito in molte aree dell'America meridionale, in Africa ed in Asia.
- Ridurre la quantità combustibile bruciato utilizzando tecnologie con rendimenti superiori ad esempio impianti di potenza combinati e ove possibile cogenerativi.
- Individuare fonti energetiche alternative, a tal proposito il protocollo di Kyoto prevede per il 2010 che il 12% del mix energetico sia prodotto da fonti energetiche rinnovabili, tra queste quelle che hanno raggiunto la maturità tecnologica sono l'idroelettrico, l'eolico, il solare termico e le biomasse.

Un capitolo a parte è riservato all'idrogeno, per le sue caratteristiche eccellenti sta assumendo un ruolo chiave come potenziale vettore energetico del futuro e numerosissimi sono i laboratori di ricerca al mondo che stanno sviluppando tecnologie per la produzione e per lo stoccaggio dello stesso. Industrialmente è prodotto dal reforming degli idrocarburi, ma è possibile anche estrarlo dall'acqua per elettrolisi, dalla fermentazione anaerobica delle biomasse, dalla gassificazione del carbon fossile, sono inoltre in corso studi di un processo fotochimico con catalizzatore a base di ossido di rame.

In questo contesto le celle a combustibile, appunto alimentate ad idrogeno, assumono un ruolo tutt'altro che marginale; rappresentano un sistema non legato al ciclo di Carnot ed il cui rendimento teorico è di gran lunga superiore rispetto ai cicli a vapore; quello pratico si attesta intorno al 40-50% per la generazione elettrica e al 80-85% per quella combinata elettrica più termica. Si tratta di un sistema non dinamico quindi privo di organi in movimento soggetti ad accelerazioni ed attriti, silenzioso e privo di vibrazioni.

Le celle a combustibile ad elettrolita polimerico sono quelle che meglio si prestano per un impiego in autotrazione, hanno raggiunto prestazioni, ingombri e pesi adeguati per tale impiego, si può quindi prevedere che nel medio e lungo periodo giocheranno un ruolo chiave nel settore dei trasporti.

CAPITOLO 1

GENERALITÀ SULLE CELLE A COMBUSTIBILE

1.1 Introduzione

Le celle a combustibile sono dispositivi di conversione dell'energia da chimica in elettrica, attraverso una reazione elettrochimica isoterma e isobara.

Il loro principio di funzionamento, così come la geometria costruttiva, è assimilabile a quello di una*pila redox* con la differenza che i reagenti non sono immagazzinati all'interno della stessa ma vengono forniti dall'esterno, inoltre né l'elettrolita né gli elettrodi vengono consumati durante la reazione; quindi in sede ideale l'autonomia di funzionamento dipende unicamente dalle scorte dei reagenti, che, come accennato, vengono immagazzinati all'esterno della cella.

La reazione è quindi una *ossidoriduzione*, pertanto le specie chimiche da poter utilizzare come combustibile sono in teoria molte, l'unico parametro richiesto è una elevata reattività elettrochimica tale da consentire un potenziale diNerst di almeno 1V.

1.2 Principio di funzionamento

Attualmente le uniche specie chimiche che sono state utilizzate con successo sono: l'idrogeno e l'ossigeno grazie alla relativa facilità di approvvigionamento degli stessi.

Nelle realizzazioni pratiche l'ossidante è costituito da ossigeno puro ovvero, come avviene nella maggior parte dei casi, dall'ossigeno contenuto nell'aria, il riducente è una miscela gassosa ricca di idrogeno proveniente da un processo di reforming di un idrocarburo e solo le celle ad *ossidi solidi* e quelle a *carbonati fusi*¹ possono accettare il gas naturale come combustibile.

Gli elettrodi della cella hanno una struttura porosa per permettere una rapida diffusione dei reagenti nell'elettrolita, la dimensione dei pori è generalmente compresa tra i 2 e i 50 mm. Questo tipo di struttura manifesta uno sviluppo superficiale diversi ordini di grandezza superiore rispetto agli elettrodi convenzionali; disporre di una superficie molto estesa significa poter realizzare un gran numero di *siti attivi* ovvero di zone in cui far avvenire la reazione.

Mediante l'utilizzo di catalizzatori si riesce ad ottenere una eccezionale cinetica chimica e conseguentemente un elevata densità di corrente superficiale.

Agli elettrodi spetta anche il compito di asportare i prodotti di reazione e talvolta anche l'acqua in eccesso proveniente dal sistema di umidificazione dell'elettrolita L'elettrolita ha il compito di trasportare le specie ioniche tra anodo e catodo, è richiesto un elevato valore di conducibilità elettrica ed una buona stabilità della composizione chimica, può avere natura acida o basica, generalmente è l'elemento preso a riferimento per classificare le varie tipologie di celle a combustibile.

La figura che segue mostra una schematizzazione del funzionamento di una*Fuel Cell*.

¹ Unicamente nel caso di reformer interno

² Questo fenomeno avviene nelle celle ad elettrolita polimerico, si vedrà in seguito che il *water management* costituisce un grosso problema per questo tipo di celle

Capitolo 1



Fig. 1.1 – Principio di funzionamento di un pila a combustibile

La tensione di una singola cella non è ovviamente compatibile con le richieste di un utilizzatore finale, si realizzano quindi stack di 20, 50, 100 o più celle con connessione elettrica in serie al fine di elevare la tensione e quindi la potenza prodotta.

L'alimentazione dei reagenti è invece in parallelo al fine di inviare ad ogni elemento una miscela gassosa con stessa concentrazione efficace.

Risulta estremamente difficile riuscire a soddisfare quest'ultima specifica, poiché soprattutto in stack con un gran numero di celle anche piccolissime perdite di carico nelle linee di alimentazione dei reagenti possono portare ad uno squilibrio nella distribuzione dei fluidi compromettendo il buon funzionamento non solo di una singola cella ma di tutto lo stack.



Fig. 2.1 – Rappresentazione di uno stack

Rispetto ai sistemi convenzionali di conversione dell'energia le pile a combustibile presentano vantaggi sia come rendimento sia come emissioni inquinanti. Analizziamo separatamente gli impianti di potenza ed il settore trasporti.

Impianti di potenza: le celle a combustibile potrebbero assumere un ruolo strategico nella generazione elettrica sia nel settore civile che in quello industriale grazie ad alcune peculiarità che le caratterizzano:

- elevato rendimento di conversione;
- ridotte emissioni inquinanti;

³ intendiamo impianti basati su generatori di vapore, turbine a gas e motori a combustione interna

- silenziosità;
- naturale propensione per la cogenerazione;
- possibilità di realizzare impianti con taglia da 5 kW ad 1 MW senza compromettere l'efficienza;
- modularità degli impianti.

Attualmente la ONSI ha installato oltre duecento Power Plant da 200 KW di tipo ad acido fosforico che sembrano aver raggiunto la completa maturità tecnologica. Nel settore industriale dove la cogenerazione è estremamente diffusa, l'integrazione delle celle a combustibile porterebbe ad un notevole aumento dell'efficienza del sistema produttivo.

Le ridottissime emissioni di tale tecnologia potrebbero decretare il successo commerciale di microimpianti cogenerativi anche per uso domestico, a tal proposito la Johnson Matthey⁴ prevede di commercializzare, a partire dal 2001, un reformer per metano per alimentare una cella a combustibile da 5 KW, gli analisti della stessa prevedono che questo tipo di impianti potrebbe nel medio termine avere una diffusione paragonabile a quella dei personal computer.

⁴ Nel 1999 la Johnson Matthey ha ricevuto il premio Italgas per il suo reformer HotSpot



Fig. 3.1- Efficienza di Power Plants

Settore trasporti: Il problema dell'inquinamento nelle grandi città è oggi da imputarsi per larga parte ai veicoli adibiti al trasporto privato, da alcuni anni le maggiori case automobilistiche mondiali stanno impiegando ingenti risorse per diminuire le emissioni inquinanti e per aumentare l'efficienza complessiva delle vetture, le strade che si stanno percorrendo sono sostanzialmente due:

- Ricerca su combustili alternativi, ad esempio metano eGpl.
- Realizzazione di veicoli elettrici ed ibridi.

Per quanto riguarda il primo punto in Italia sta sorgendo una rete di distribuzione del metano realizzata dal gruppo ENI mentre esiste già da anni un circuito di distribuzione del Gpl; sebbene l'utilizzo di questi combustibili sia in forte espansione, attualmente solo una piccolissima parte del parco macchine circolante è in grado di utilizzarli.

A partire dai primi anni '90 il CaliforniaAir Resources Board stimò che per la fine del millennio sarebbe stata disponibile la tecnologia per realizzare veicoli a

emissioni zero i cosiddetti *ZEV*; oggi non possiamo far altro che constatare l'acuirsi del problema ambientale ed ammettere di essere lontani dall'aver raggiunto l'obbiettivo ricercato.

Nuovi scenari mostrano come le celle a combustile impiegate inizialmente su veicoli ibridi (FC-Batterie) e successivamente su veicoli puramente elettrici (FC) possano permettere il raggiungimento del goal prestabilito.

La tabella seguente mostra i requisiti che il DOE (Department of Energy) ed il PNGV (Partnership for a New Generation Vehicle) hanno stabilito affinché le FC rappresentino una alternativa, tecnologicamente ed economicamente, valida ai motori a combustione interna.

Caratteristiche	Sistema Celle	Trattamento combustibile
Efficienza	55%	80%
Densità di potenza	0,4 Kw/l	0,5 Kw/l
Potenza specifica	0,4 Kw/l	1 Kw/l
Costo	30 \$/Kw	10 \$/Kw
Tempo di avviamento	30 sec.	1 min.
Durata	5.000 ore e 100.000 miglia	5.000 ore e 100.000 miglia

Tab. 1.1- Goals programmati dal PNGV per l'anno 2000

1.3 Classificazione e tipologia delle celle a combustibile

Il tipo di elettrolita impiegato caratterizza la tipologia della pila non solamente perché ne determina la tecnologia costruttiva ma soprattutto perché determina il movimento degli ioni all'interno della cella.

Nel seguito verranno illustrate le caratteristiche principali dei diversi tipi di cella.

Gli **elettroliti alcalini** sono costituiti da un soluzione di KOH con concentrazione variabile dal 35 al 85%; essi presentano un elevata capacità di trasporto ed un ottima tollerabilità nei confronti dei materiali.

Il maggior inconveniente è costituito da fatto che la CO₂ presente nei gas di alimentazione reagisce con il KOH formando K₂CO₃ e quindi alterando la concentrazione dei portatori di carica.

Questa caratteristica limita l'uso dei reagenti ad idrogeno ed ossigeno puri.

Non potendo utilizzare l'ossigeno contenuto nell'aria si è costretti a complicati dispositivi di purificazione e stoccaggio dell'ossidante che rendono questa tecnologia utilizzabile solo per applicazioni molto particolari come ad esempio il settore aereo spaziale.

Gli **elettroliti acidi** sono costituiti da una soluzione di acido fosforico con concentrazione del 100%. Per ottenere una buona conducibilità ionica è necessario esercire lo stack ad una temperatura prossima ai 200 °C; a queste temperature i catalizzatori presentano una buona tolleranza al monossido di carbonio, è quindi possibile realizzare impianti affidabili ed a costi abbordabili.

I maggiori problemi di questo tipo di tecnologia sono costituiti dall'elevata polarizzazione catodica e dal continuo controllo necessario per mantenere costante la concentrazione dell'acido.

Al momento attuale le PAFC utilizzate in impianti di potenza sono quelle che hanno incontrato il maggior successo commerciale avendo dimostrato una ottima affidabilità ed emissioni ridottissime. La figura seguente confronta le emissioni di un impianto ad acido fosforico con gli standard stabiliti dal Los AngelesBasin che risultano essere tra i più severi finora decretati.

Capitolo 1



Fig. 4.1 - Confronto tra le emissioni inquinanti

A partire dagli anni settanta sono stati realizzati alcuni prototipi di veicoli azionati da PAFC ma attualmente ci si sta orientando verso elettroliti solidi.

Gli **Elettroliti polimerici** presentano un vantaggio rispetto ai casi precedenti poiché non è necessario alcun tipo di manutenzione o controllo della composizione dell'elettrolita.

Uno degli aspetti più delicati nella realizzazione di un veicolo alimentato a celle a combustibile consiste nella possibilità di avviare il dispositivo nel minor tempo possibile; unicamente le celle polimeriche, la cui temperatura di funzionamento è compresa tra i 50 e 120 °C, permettono di eseguire delle procedure di *start-up* paragonabili ad un motore a combustione interna.

Sebbene la temperatura di esercizio relativamente bassa favorisca l'avviamento a freddo, costituisce tuttavia un problema per il Platino con cui sono realizzati gli elettrodi, infatti la tolleranza di questo tipo di catalizzatore nei confronti del CO aumenta con l'aumentare della temperatura.

Per garantire il trasporto di ioni, le membrane devono essere costantemente umidificate tramite un apposito dispositivo, inoltre l'acqua prodotta dalla reazione deve essere asportata dall'esausto catodico prima che possa intasare i siti di reazione, questi due fatti concomitanti rendono il bilancio dell'acqua all'interno della cella una delle procedure più difficili da gestire.

Le ridotte dimensioni degli stack unite ad un efficienza relativamente elevata stanno favorendo una rapida diffusione di questa tecnologia sia nel settore stazionario che nella trazione.

Le celle a **carbonati fusi** utilizzano una miscela di carbonati di potassio e sodio trattenuti da una matrice di LiAlO₂, alla temperatura di esercizio questi elementi fondono e permettono il trasporto ionico. Non sono richiesti metalli nobili come catalizzatori, il nichel con cui sono realizzati gli elettrodi svolge in maniera adeguata anche il compito di catalizzatore della reazione.

L'inconveniente più grande deriva dal fatto che al catodo, oltre all'ossigeno, deve essere fornito CO_2 necessario per formare i carbonati inoltre l'elettrolita è estremamente corrosivo.

La temperatura di funzionamento di questo tipo di celle, circa 650 °C, rende assai semplice l'abbinamento con un reformer di idrocarburi; il CO eventualmente presente nei reagenti costituisce un combustibile e non è quindi di nessun intralcio al corretto funzionamento dell'impianto.

La temperatura del calore di reazione è sufficientemente elevata da poter essere utilizzata per la produzione di vapore o per azionare una turbina a gas.

L'insieme di queste caratteristiche evidenzia che il miglior campo di utilizzo per questo tipo di tecnologia è negli impianti di potenza di media e grande taglia.

E' infine possibile utilizzare come elettrolita**ossidi solidi** di metalli non porosi, solitamente Y_2O_3 (Yttria) stabilizzato con ZrO₂, anche in questo caso la temperatura di funzionamento è elevata: 650- 1000 °C.

Per sopportare gli stress termici che derivano da tali temperature sono richiesti materiali e tecnologie costruttive complessi e costosi.

Dal punto di vista impiantistico valgono le stesse considerazioni fatte per le celle a carbonati fusi.

Le tabelle che seguono riassumono le caratteristiche fondamentali dei vari tipi di tecnologia

	Tipo elettrolita			
Tab. 1 a	Alcalino	Polimerico (SPFC)	Polimerico (DMFC)	
Temperatura funzionamento	80-250 °C	50-120 °C	80-120 °C	
Pressione (abs) bar		1,5 - 4	1,5 - 4	
Materiale elettrodi		grafite	grafite	
Elettrolita	idrossido di potassio KOH	membrana polimerica (acido perfluorosolfonico)	Membrana polimerica (acido perfluorosolfonico)	
Catalizzatore	Palladio, nichel platino, argento	platino	platino	
combustibile	H ₂	H ₂	CH ₃ OH	
Prodotti di reazione	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O CO ₂	
Rendimento elettrico	60%	55-60 %	30-40%	
Stato della tecnologia	impianti di piccola potenza	Stack in avanza fase di sperimentazione	Ricerca	
Possibili applicazioni	spazio, generatori portatili, trazione	trazione, spazio, generatori portatili, impianti di potenza	Trazione, spazio, generatori portatili, impianti di potenza	
Problemi e necessita R&S	CO CO ₂ assenti nei gas di alimentazione	Catalizzatori, membrane, CO	Catalizzatori, membrane, CO	

 Tab. 2.1 - Classificazione delle Fuel Cell

Tab. 1 b	Tipo elettrolita			
140.10	acido fosforico	carbonati fusi	ossidi solidi	
Temperatura funzionamento	150-230 °C	600-700 °C	800-1100 °C	
pressione bar				
elettrodi				
elettrolita	acido fosforico H ₃ PO ₄	carbonati di metalli alcalini	ossido di zirconio stabilizzato con ossido di calcio	
catalizzatore	platino	nichel	"	
Combustibile finale	H ₂	H_2	H ₂	
Prodotti di reazione	H_2O, CO_2	H ₂ O	H ₂ O	
Rendimento elettrico	40%			
Rendimento totale	85% (cogen.)			
Stato della tecnologia	200 imp. da 200 mw, 2 imp. da 4.5 mw 49 imp. da 40 kw	pile di piccola potenza	singole celle, piccole stack da laboratorio	
Possibili applicazioni	impianti di piccola potenza, piccoli generatori, cogenerazione	impianti di potenza, cogenerazione	Impianti di potenza, cogenerazione	
problemi e necessita R&S	catalizzatori, CO <1% perdita di elettrolita, polarizzazione catodica	stabilita elettrodi ed elettrolita, H2 CO ₂ nell'ossidante	contatti elettrici tra le celle	

 Tab. 3.1 - Classificazione delle Fuel Cell

Capitolo 1

1.4 Reazioni agli elettrodi

Come accennato le reazioni dipendono dal tipo di elettrolita utilizzato, le tabelle che seguono mostrano le semireazioni e le reazioni complessive nei casi di nostro interesse.

Tipo di cella	Reazione all'anodo	Reazione al catodo
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}$ O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ \rightarrow H ₂ O
AFC	$H_2+2(OH) \rightarrow 2H_2O+2e$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2+CO_3^{=} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^{-1}$ CO+CO ⁼ ₃ → 2CO ₂ +2e ⁻¹	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^-$
	$H_2 + O^2 \rightarrow H_2O + 2e^-$	
SOFC	$\frac{\text{CO+O}^{=} \rightarrow \text{CO}_{2} + 2e^{-}}{\text{CH}_{4} + 40^{=} \rightarrow 2\text{H}_{2}\text{O} + \text{CO}_{2} + 8e^{-}}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^{-} \rightarrow O^{-}$

Tab. 4.1- Semireazioni agli elettrodi

Reazione totale	Equazioni di Nernst
$\mathrm{H}_{2} + \frac{1}{2} \mathrm{O}_{2} \rightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$	$E = E^{0} + (RT/2F) \ln[(P_{H2})(P_{O2})^{\frac{1}{2}} / (P_{H2O})(P_{0})^{\frac{1}{2}}]$
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_{2(a)} \rightarrow H_2O + CO_{2(c)}$	$E = E^{0} + (RT/2F) \ln[(P_{H2})(P_{CO2(a)})(P_{O2})^{\frac{1}{2}}(P_{0})^{-5/2}] -$
	$(RT/2F)ln[(P_{H2O})(P_{CO2(c)})(P_0)^{-2}]$
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E = E^{0} + (RT/8F) ln[(P_{CH4})(P_{O2})^{2}/(P_{H2O})^{2}(P_{CO2})]$

In cui:	
E= potenziale di equilibrio	(a)= anodo
E_0 = potenziale standard	(c) = catodo
P_x = pressione parziale del gas	T= temperatura
R = costante dei gas	-

Tab. 5.1 - Reazioni complessive

Gli elettrodi sono sicuramente la parte più critica della*Fuel Cell*, nel doppio strato elettrodo/soluzione si concentrano le maggiori cause di irreversibilita della reazione, il buon funzionamento degli stessi incide quindi fortemente sull'efficienza complessiva del sistema.

Un enorme sforzo progettuale è attualmente indirizzato all'utilizzo di idrogeno proveniente da reforming di idrocarburi, le miscele gassose così ottenute contengono sostanze che possono provocare l'avvelenamento dei catalizzatori, in particolar modo il monossido di carbonio si adsorbe sul platino bloccandone i centri attivi.

E' importante sottolineare che la quantità di catalizzatore incide in modo significativo sul costo complessivo della cella, stime accurate condotte dal DOÉ dimostrano che sarà possibile ottenere il successo commerciale di questi dispositivi unicamente se si riusciranno a ridurre le quantità di catalizzatore richiesto.

Il disegno di seguito riportato evidenzia il moto dello ione portatore di carica all'interno della cella.

⁵ Si tratta di sovratensioni di attivazione e di concentrazione, tale argomento sarà trattato in seguito.

⁶ Dipartimento di energia degli stati uniti d'America



Fig. 5.1 - Moto dei portatori di carica

1.4.1 Processi di trasporto

Abbiamo già accennato ai processi di trasporto di massa dei reagenti e dei prodotti, un elettrolita in grado di condurre con facilità gli ioni permetterà un elevata cinetica chimica che tradotta in termini di prestazioni equivale ad un elevata potenza prodotta; inoltre il basso valore di resistenza al movimento delle cariche corrisponde a ridotte perdite per effetto Joule e quindi ad un elevata efficienza nel processo di conversione.

Anche la concentrazione efficace dei reagenti è vincolata dai processi di trasporto in quanto nell'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita si ha un forte gradiente di concentrazione causato dalla scomparsa del reagente consumato, qualora la struttura dell'elettrodo non permettesse la corretta diffusione di nuove particelle si andrebbe incontro ad una polarizzazione di concentrazione che diminuirebbe la tensione della cella.

Infine l'evacuazione dell'acqua prodotta sia che si trovi allo stato liquido che di vapore deve essere sufficientemente rapida da non allagare l'elettrodo.

In definitiva il trasporto di massa determina il limite superiore della velocità della reazione e contribuisce in maniera determinante agli effetti di polarizzazione.

1.4.2 Porosità degli elettrodi

Le densità di corrente ottenute con degli elettrodi normali, sono di solito dell'ordine di 1÷5 mA/cm² a causa della limitata superficie disponibile per far avvenire le reazioni. Per ottenere un'elevata densità di corrente vengono quindi usati gli elettrodi porosi nei quali la maggiore superficie disponibile aumenta notevolmente la quantità dei siti di reazione, inoltre una geometria ottimizzata favorisce le proprietà del trasporto di massa.

In un elettrodo poroso ideale, si ottiene un'elevata densità di corrente quando lo strato elettrolitico sulla superficie dell'elettrodo è sufficientemente sottile, così che esso non ostacoli il trasporto di reagenti nelle zone attive, stabilendo inoltre un'interfaccia trifase stabile.

Quando un'eccessiva quantità di elettrolita è presente nella struttura porosa degli elettrodi, la polarizzazione di concentrazione tende ad assumere grandi valori e si dice che l'elettrodo è "allagato" (v.§ 2.3.1). Gli elettrodi usati nelle celle a combustibile a bassa temperatura sono costituiti da una struttura composita di

grafite e Pt catalizzatore legati da PTFE (politetrafluoroetilene). In questi elettrodi porosi il PTFE è idrofobo e permeabile al gas, mentre la grafite oltre ad avere un certo grado di idrofobicità è un conduttore elettrico e fornisce un'elevata superficie di sostegno per il catalizzatore.

Nelle celle a carbonati fusi, operanti ad alte temperature, non è possibile realizzare materiali che possano rendere la struttura porosa impermeabile all'ingresso dei carbonati fusi. Con un'appropriata scelta della forma dei pori e del tipo di elettrolita si fa in modo che la forza capillare stabilisca un equilibrio dinamico nella struttura porosa.

In una cella ad ossidi solidi non è presente un elettrolita liquido che può muoversi nella struttura porosa degli elettrodi. L'interfaccia trifase comprende quindi due fasi solide (elettrolita/elettrodo) ed una gassosa. Per rendere l'interfaccia il più estesa possibile gli elettrodi devono essere molto sottili.

1.5 Celle a combustibile per la trazione

Le celle ad elettrolita polimerico, rappresentano il miglior candidato nel campo della trazione elettrica, l'idrogeno è il solo combustibile che può essere attualmente utilizzato, tuttavia si sta tentando di realizzare dei dispositivi in grado di convertire direttamente il metanolo eliminando così i severi vincoli di sicurezza, di approvvigionamento e di stoccaggio dell'idrogeno; i vantaggi di questa tecnologia possono così sintetizzati:

- elettrolita solido e non corrosivo;
- compattezza e leggerezza degli stack;
- rapidità nelle procedure di start-up;
- utilizzo di aria come ossidante.

CAPITOLO 2

TERMODINAMICA DELLE CELLE A COMBUSTIBILE AD ELETTROLITA POLIMERICO

2.1 Introduzione

Come noto l'energia chimica posseduta da un combustibile non è convertita direttamente in lavoro meccanico, sono generalmente necessari dei passaggi intermedi in cui l'energia stessa è trasformata in calore.

Questo calore viene quindi somministrato ad un fluido motore che compie un ciclo termodinamico fornendo infine del lavoro meccanico.



Fig. 1.2 – Schema a blocchi di una macchina termica

Qualunque ciclo termodinamico è soggetto all'effetto Carnot che tramite le temperature delle sorgenti ne limita fortemente il rendimento.

$$\boldsymbol{h}_t = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

In altri termini l'energia pregiata posseduta dal combustibile viene fortemente degradata prima di essere trasformata in lavoro utile, quindi solo una frazione della stessa è disponibile per compiere il lavoro richiesto:

 $L_{MAX} = \boldsymbol{h}_{Carnot} \cdot \boldsymbol{Q}$

Ad esempio nel caso della combustione adiabatica del metano con eccesso d'aria del 20 % l'*exergia*¹ dei reagenti è pari a 752.4 kJ/mol mentre la miscela dei prodotti di combustione ha una temperatura di 2150 K e un *exergia* di 532.385 kJ/mol si è quindi perso il 29,4 % del lavoro disponibile in partenza semplicemente nel processo di combustione.

Considerando poi le condizioni reali, il ciclo termodinamico che devono compiere i gas e la dissociazione dei reagenti durante la reazione, la situazione diventa ben più grave.

Nel caso delle celle a combustibile l'ossidoriduzione dell'idrogeno fornisce una *entalpia* di 241,84 kJ/mole ed un *energia libera* di 227,968 kJ/mole. Quest'ultima è praticamente equivalente *all'exergia* e viene quindi direttamente convertita in un lavoro utile sotto forma di una differenza di potenziale, che notoriamente rappresenta un'energia "ordinata"; il lavoro massimo disponibile è quindi di 227.968 kJ/mol con una perdita solo del 5,9 %.

2.2 Termodinamica reversibile

In base al primo principio della termodinamica è possibile calcolare il lavoro e l'energia scambiata nella reazione

¹ L'Exergia disponibile da una reazione è espressa dalla relazione: $\Delta Ex = \Delta H - T_0 \cdot \Delta S$. E' facilmente dimostrabile che $\Delta Ex = L_{MAX}$

 $\Delta Q = \Delta U + L_{TOT}$ $L_{TOT} = L_m + L_{el}$ $L_m = PdV$ $L_{el} = E q$ q = nF

Dove:

E è la differenza di potenziale tra gli elettrodi

q è la carica trasportata

n è il numero di moli di elettroni trasportati durante la reazione

F è la costante di Faraday che indica la carica trasportata da una mole di elettroni.

$$F = eN = 1,602E^{-19}C 6.023e^{23} = 96.488C$$

$$\Delta Q = \Delta U + Pdv + nFE$$
$$\Delta H = \Delta U + Pdv + vdP$$
$$\Delta Q = \Delta H - vdP + nFE$$

Essendo la reazione isobara l'equazione si semplifica

$$\Delta Q = \Delta H + nFE$$

$$\Delta H = -nFE + Q \qquad \text{Energia disponibile dalla reazione}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$T\Delta S = Q$$

$$\Delta G = -nFE \qquad \text{Energia libera} \qquad (1.2)$$

$$\Delta H - \Delta G = T\Delta S \qquad \text{Calore ceduto all'ambiente, calore perso}$$

Possiamo a questo punto indicare il rendimento termodinamico ideale:

Termodinamica delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico

$$\boldsymbol{h}_{T} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$
(2.2)

Per la reazione

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$$

Specie chimica	ΔH_f^0 kJ/mol	ΔG_f^0 kJ/mol	S ⁰ J/mol K
$H_2O(g)$	-241,84	-228,61	188,74
$H_2O(l)$	-285,85	-237,19	69,96
O_2	0		205,02
H_2	0		130,58

Tab. 1.2 - Entalpia, energia libera ed entropia per le specie della reazione

 $h_T = \frac{-228,61}{-241,84} = 0,945$ Con gas a fine reazione

$$\boldsymbol{h}_T = \frac{237,19}{285,85} = 0,83$$
 Con liquido a fine reazione

Dovendo tenere conto dell'influenza della temperatura sui calori specifici, indichiamo gli stessi approssimando il calcolo al quadrato della temperatura

 $c_P = a + bT + cT^2$ [J/mol K] con a, b, c valori tabulati

Consideriamo l'equazione di Kirchoff

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{P} = \Delta c_{P} \tag{3.2}$$

 $\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$ Indica l'aumento totale della capacità termica risultante

 $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ Indicano la differenza tra i valori relativi ai prodotti e ai reagenti

Sostanza	а	b	С
H_2O	7,256	$2,298 \cdot 10^{-3}$	$2,83 \cdot 10^{-7}$
H_2	6,9464	$-0,1999 \cdot 10^{-3}$	$4,808 \cdot 10^{-7}$
0	6,148	3,102 · 10 ⁻³	$-9,23 \cdot 10^{-7}$

Tab. 2.2 - Costanti sperimentali valide nel campo di temperature 273-1500Kespresse in cal/mole K

Nel nostro caso:

$$\Delta a = a_{H_2O} - a_{H_2} - \frac{1}{2}a_{O_2}, \qquad \Delta a = -2,76 \qquad cal/mol K$$

$$\Delta b = b_{H_2O} - b_{H_2} - \frac{1}{2}b_{O_2}, \qquad \Delta b = 0,947 \cdot 10^{-3} \qquad cal/mol K$$

$$\Delta c = c_{H_2O} - c_{H_2} - \frac{1}{2}c_{O_2}, \qquad \Delta c = 2,637 \cdot 10^{-7} \qquad cal/mol K$$

Integrando la 3.2 tra la temperatura di funzionamento della cella (343 K) ed la temperatura standard

$$\Delta H_{343} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{343} \Delta c_P dT$$

$$\Delta H_{343} = \Delta H_{298} + \Delta a (343 - 298) + \frac{1}{2} \Delta b (343^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \Delta c (343^3 - 298^3)$$

$$\Delta H_{343} = -242,296 \ kJ \ / \ mol$$
 con gas a fine reazione
$$\Delta H_{343} = -286,306 \ kJ \ / \ mol$$
 con liquido a fine reazione

Calcoliamo l'entropia di reazione standard ΔS_{298}^0 per prodotti gassosi

$$\Delta S_{reaz}^{0} = \sum i S_{prod}^{0} - \sum i S_{reag}^{0}$$

$$\Delta S_{reaz}^{0} = S_{H_{2}} - \left(S_{H_{2}}^{0} + \frac{1}{2}S_{O_{2}}^{0}\right)$$

$$\Delta S_{reaz}^{0} = 188,74 - \left(130,58 + \frac{1}{2}205,02\right) = -44,35 \ J \ / \ mol \ K \quad \text{per prodotti gassosi}$$

$$\Delta S_{reaz}^{0} = 69,96 - \left(130,58 + \frac{1}{2}205,02\right) = -163,13 \ J \ / \ mol \ K \quad \text{per prodotti liquidi}$$

Valutiamo adesso l'influenza della temperatura sulla variabile entropia.

$$\left(\frac{\partial\Delta S}{\partial T}\right)_{P} = \frac{\Delta c_{P}}{T}$$

$$\Delta S_{343} = \Delta S_{298} + \int_{298}^{343} \frac{\Delta c_{P}}{T} dT$$

$$\Delta S_{343} = \Delta S_{298} + \Delta a \ln \left(\frac{343}{298}\right) + \Delta b (343 - 298) + \Delta c (343^{2} - 298^{2})$$

$$\Delta S_{343} = -45.76 \ J / mol \ K \qquad \text{con gas a fine reazione}$$

$$\Delta S_{343} = -164,54 \ KJ / mol \ K \qquad \text{con liquido a fine reazione}$$

Calcolo quindi il rendimento della cella operante a 70° C e 1 atm.

$$\Delta G_{343} = \Delta H_{343} - T\Delta S_{343}$$

$$\Delta G_{343} = -242.296 - 343 \cdot 45,76 = 226.6 \ kJ \ / \ mol \qquad \text{con gas a fine reazione}$$

$$\Delta G_{343} = -286.306 - 343 \cdot 164,54 = 229.8 \ kJ \ / \ mol \qquad \text{con liquido a fine reazione}$$

$$h_{343} = \frac{226.6}{242,296} = 0,935$$
 Con gas a fine reazione
 $h_{343} = \frac{229.8}{286,306} = 0,802$ Con liquido a fine reazione

Possiamo notare che l'influenza della temperatura sul rendimento è di pochi percento, il calcolo poteva essere svolto considerando i calori specifici costanti senza commettere errori significativi, mentre lo stato dei prodotti di reazione influenza significativamente il rendimento termodinamico.

Determinazione del potenziale della cella

Riprendendo la 1.2 possiamo calcolare la fem standard presente tra gli elettrodi della cella.

$$\Delta G^{0} = -nFE$$
$$E = -\frac{\Delta G^{0}}{nF}$$

nel caso specifico

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$$

$$V_2O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O$$
 quindi n = 2

$$E_{298}^{0} = -\frac{-228.228}{2 \cdot 96.488} = 1,184 V$$
 per prodotti gassosi e a 298K

$$E_{343}^{0} = -\frac{-226.600}{2 \cdot 96.488} = 1,174 V$$
 per prodotti gassosi e a 343K

$$E_{298}^{0} = -\frac{-237.190}{2 \cdot 96.488} = 1,229 V$$
 per prodotti liquidi a 298K

$$E_{343}^{0} = -\frac{-229.800}{2 \cdot 96.488} = 1,191 V$$
 per prodotti liquidi a 343K

Termodinamica delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico



Fig. 2.2 – Variazione del potenziale con la temperatura

Considerando l'equazione delle masse per la nostra reazione possiamo tramite l'equazione di Nerst calcolare la variazione del potenziale della cella al variare della pressione

Per il generico equilibrio

 $aA + bB \stackrel{\leftarrow}{_{\rightarrow}} gC + dD$

Indicando con G_A^0 , G_B^0 , $G_C^0 e G_D^0$ le energie libere molari standard delle specie A, B, C e D e ricordando che la variazione di energia libera di una mole di gas, che a temperatura costante passa da pressione *P*, a pressione *P*, è $\Delta G = RT \ln \left(\frac{P_2}{P_2}\right)$

temperatura costante passa da pressione P_1 a pressione P_2 , è $\Delta G = RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$.

Possiamo così scrivere per ogni elemento

$$\Delta G_A = \boldsymbol{a} G_A - \boldsymbol{a} G_A^0 = \boldsymbol{a} R T \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

e, per l'intera reazione

$$\Delta G = \mathbf{g} \mathbf{G}_{C}^{0} + \mathbf{d} \mathbf{G}_{D}^{0} - \mathbf{a} \mathbf{G}_{A}^{0} - \mathbf{b} \mathbf{G}_{B}^{0} + RT \ln \frac{P_{C}^{\mathbf{g}} \cdot P_{D}^{\mathbf{d}}}{P_{A}^{\mathbf{a}} \cdot P_{B}^{\mathbf{b}}} \cdot \left(\frac{1}{P_{0}}\right)^{\mathbf{s}}$$

 $\operatorname{con} \boldsymbol{s} = (\boldsymbol{g} + \boldsymbol{d}) - (\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b})$

mentre all'equilibrio $\Delta G = 0$

quindi
$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_C^g \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = -RT \ln K_{P_0}$$

dove K_0 è la costante termodinamica di equilibrio della reazione.

In definitiva l'energia libera della reazione può essere espressa dalla seguente espressione:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \qquad \text{con } Q \text{ quoziente di reazione} \qquad (4.2)$$

La reazione si svolgerà spontaneamente sino al raggiungimento dell'equilibrio $Q = K_{P_0}$

Sostituendo la 4.2 nella 1.2 otteniamo l'equazione di Nerst

$$E = E^{0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{A}^{a} \cdot P_{B}^{b}}{P_{C}^{g} \cdot P_{D}^{d}} \cdot \left(\frac{1}{P_{0}}\right)^{s}$$

$$R = 8,3144 J / K mol$$

le pressioni sono espresse in atmosfere

Nel nostro caso:

$$E = E_T^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O} \cdot} \cdot \left(\frac{1}{P_0}\right)^{1/2}$$

$$E = 1.177 \ V \ (T = 343 \ K \ P = 1.5 \ atm)$$
per prodotti gassosi $E = 1.840 \ V \ (T = 343 \ K \ P = 4.0 \ atm)$ per prodotti gassosi $E = 1.194 \ V \ (T = 343 \ K \ P = 1.5 \ atm)$ per prodotti liquidi $E = 1.201 \ V \ (T = 343 \ K \ P = 4.0 \ atm)$ per prodotti liquidi

Termodinamica delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico



Fig. 3.2 – *Variazione del potenziale con la pressione (T=343K)*

2.3 Termodinamica irreversibile

La potenza elettrica erogata dalla cella è chiaramente il prodotto della differenza di potenziale agli elettrodi per la corrente che attraversa il circuito, tuttavia nel momento in cui il circuito viene chiuso e ed il flusso di ioni idrogeno comincia ad attraversare la cella si manifestano dei fenomeni irreversibili che provocano una diminuzione del potenziale elettrico, tali fenomeni prendono il nome di polarizzazioni o sovratensioni e sono generalmente di tre tipi:

Polarizzazione Ohmica. Le perdite sono dovute alla resistenza della membrana elettrolitica al flusso degli ioni e alla resistenza elettrica e di contatto degli elettrodi. Queste perdite si possono ridurre diminuendo lo spessore della membrana ed aumentandone l'efficacia, avvicinando gli elettrodi e favorendone un intimo contatto con l'elettrolita.

Dato che entrambi i fenomeni sopracitati rispettano la legge di Ohm, possiamo quantificarli tramite la seguente equazione:

 $\Delta E_{Ohm} = \boldsymbol{e}_{ohm} = IR$

Dove:

R, i cui valori attuali sono di circa 0,07 Ω/cm^2 , è appunto la resistenza totale della cella ed è funzione di diversi parametri:

- la resistenza ionica della membrana;
- la resistenza elettronica degli elettrodi;
- la resistenza al trasferimento di carica degli elettrodi.

I è la corrente che la attraversa la membrana stessa.

Polarizzazione di Concentrazione: E' dovuta al fatto che in prossimità di un elettrodo esiste un gradiente di concentrazione poiché il reagente viene rapidamente consumato dalla reazione. Le cause di questo fenomeno sono legate all'insufficiente porosità dell'elettrodo che non permette un'efficace diffusione del gas, ed infine alla diffusione attraverso l'elettrolita stesso dei reagenti e dei prodotti da e verso i rispettivi luoghi di reazione.

Possiamo quantificare la caduta di potenziale tramite la legge di Fick:

$$J = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot (C_B - C_S)}{3.6 \cdot d \cdot m} A/m^2$$

Dove:

J è la densità di corrente (A/m^2)

D è il coefficiente di diffusione per le specie reagenti (kg / h m)

 C_{B} è la concentrazione del gas nello strato si adsorbimento

 C_s è la concentrazione effettiva del gas di alimentazione sulla superficie dell'elettrodo

dè lo spessore dello strato di diffusione

Termodinamica delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico

m è il peso molecolare della specie che diffonde

Nel caso limite in cui la concentrazione del reagente all'elettrodo sia pari a quella disponibile ($C_s = 0$), la densità di corrente assume il valore massimo

$$J_{L} = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot C_{B}}{3.6 \cdot \boldsymbol{d} \cdot \boldsymbol{m}} A/m^{2}$$

Sostituendo otteniamo:

$$\frac{C_s}{C_B} = 1 - \frac{J}{J_L}$$

Esprimendo l'equazione di Nerst tramite la concentrazione del reagente a circuito aperto:

$$E_{i=0} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln C_B$$

mentre quando nello stesso circola corrente:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln C_s$$

La differenza del potenziale nei due casi rappresenta la caduta di tensione del circuito

$$\Delta E_{C} = \boldsymbol{e}_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{s}}{C_{B}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{J}{J_{L}}\right)$$

Polarizzazione di attivazione: E' causata dal doppio strato elettrico che si instaura sulla superficie dell'elettrodo, determina un impedimento nel trasferimento di carica tra l'elettrodo stesso e l'elettrolita diminuendo la velocità della cinetica chimica.

Tutto questo si esplica in una tensione di attivazione che le specie reagenti devono superare per dar luogo alla reazione.

Tramite la relazione di Talef è possibile quantificare la caduta di tensione provocata dal fenomeno.

 $\Delta E_A = \mathbf{e}_A = a + b \cdot \ln \left| J_T \right|$

Dove:

$$a = (R \cdot T / \boldsymbol{a} \cdot F) \cdot \ln | \boldsymbol{J}_0|$$

 $b = R \cdot T / ((1 - a) \cdot F)$

a = Coefficiente di trasferimento (0,5).

 J_0 = Densità della corrente di scambio relativa all'equilibrio (per Pt come catalizzatore vale circa 10 A/m^2).

2.4 Polarizzazione degli elettrodi

Le polarizzazioni di attivazione e di concentrazione sono presenti su entrambi gli elettrodi; esprimendo le cadute di potenziale sia al catodo che all'anodo si ottiene:

 $\boldsymbol{e}_{catodo} = \boldsymbol{e}_{att,c} + \boldsymbol{e}_{conc,c}$

 $\boldsymbol{e}_{anodo} = \boldsymbol{e}_{att,a} + \boldsymbol{e}_{conc,a}$

Possiamo così indicare il potenziale agli elettrodi:
Termodinamica delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico

 $V_{anodo} = E_{anodo} + \left| \boldsymbol{e}_{anodo} \right|$

 $V_{catodo} = E_{catodo} - \left| \boldsymbol{e}_{catodo} \right|$

notiamo che si ha un aumento del potenziale all'anodo e una diminuzione al catodo.

Il risultato complessivo delle polarizzazioni è quindi una diminuzione della tensione agli elettrodi della cella:

$$V_{cella} = V_{catodo} - V_{anodo} - iR$$

Ovvero:

$$V_{cella} = E - \left| \boldsymbol{e}_{catodo} \right| - \left| \boldsymbol{e}_{anodo} \right| - iR$$

Il grafico che segue rappresenta le perdite presenti nella cella. E' interessante osservare che le perdite per attivazione sono quelle preponderanti in questo tipo di *Fuel Cell*; la tecnologia impiegata nella preparazione del catalizzatore ovvero dell'intero elettrodo ricopre quindi una importanza strategica.

Capitolo 2



Fig. 4.2 – Andamento delle sovratensioni

L'ultimo grafico (Fig. 5.2) rappresenta la curva di polarizzazione che descrive il comportamento della cella al variare della corrente.

Esso permette quindi di ricavare, non solo i parametri più significativi come rendimento e potenza, ma è soprattutto il più efficace metodo di indagine per analizzare le prestazioni in base alle diverse modalità di funzionamento.



Fig. 5.2 – Curva di polarizzazione

2.5 Rendimento

Il rendimento complessivo della cella può essere espresso come il prodotto dei rendimenti dei diversi fenomeni dissipativi che avvengono durante l'ossidoriduzione dell'idrogeno.

Il rendimento termodinamico, è già stato definito:

$$\boldsymbol{h}_{T} = \frac{\Delta \mathbf{G}}{\Delta \mathbf{H}}$$

La polarizzazione sarà responsabile del rendimento in tensione, indicata dal rapporto tra la tensione di cella ed il potenziale reversibile.

$$\boldsymbol{h}_{v} = \frac{V_{cella}}{E}$$

Non tutto il combustibile che viene inviato alla cella è consumato nella reazione, si introduce un rendimento di utilizzo del combustibile come il rapporto tra la corrente erogata dalla cella e la corrente che verrebbe erogata se tutto l'idrogeno reagisse.

$$\boldsymbol{h}_i = \frac{i}{i_T}$$

Il prodotto di questi tre termini rappresenta il rendimento elettrico della cella:

$$\boldsymbol{h}_{E} = \boldsymbol{h}_{th} \boldsymbol{h}_{V} \boldsymbol{h}_{i}$$

Tendo infine conto del fatto che il combustibile può contenere delle impurezze, il salto entalpico realmente disponibile dalla reazione sarà minore di quello del combustibile:

$$\boldsymbol{h}_{h} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{C}}$$

Il rendimento reale della cella è così definito:

$$\boldsymbol{h}_{G} = \boldsymbol{h}_{th} \boldsymbol{h}_{v} \boldsymbol{h}_{t} \boldsymbol{h}_{h}$$

Durante il funzionamento della cella vi sarà una produzione di calore dovuta a tre diversi fenomeni:

Variazione di entropia: il calore prodotto è pari $T\Delta S$ [J/mol]

Irreversibilità della reazione. le irreversibilità di concentrazione e di attivazione dissiperanno una potenza termica pari a $i\Sigma e$ [W], dove i è la corrente circolante e e i potenziali di polarizzazione.

Resistenza interna: sarà dissipata una potenza termica $i^2 R$ [W].

Complessivamente si avrà una produzione di calore per mole di reagente:

$$Q_{tot} = \left[\frac{T\Delta S}{nF}\right]i + i\sum \mathbf{e} + i^2 R \qquad [W]$$

dove:

i = corrente di elettroni prodotta da una mole di reagente.

Dal punto di vista operativo si può calcolare la quantità di calore prodotto misurando la potenza termica prodotta dalla corrente A quando ai morsetti della cella è presente una tensione Vc.

$$Q_{tot} = (E_0 - Vc) \cdot I \quad [W]$$

Questo parametro è fondamentale per il corretto dimensionamento del circuito di raffreddamento dello stack.

2.6 Variabili operative

Come abbiamo avuto modo di vedere esistono diversi parametri che influenzano il funzionamento della cella determinandone il rendimento, la potenza ovvero la densità di potenza:

Temperatura: Nel caso ideale il potenziale standard della cella diminuisce linearmente con l'aumentare della temperatura (Fig. 6.2); in realtà pur

aumentando la resistività dei conduttori metallici la resistenza elettrolitica della membrana diminuisce in maniera consistente sino al raggiungimento della temperatura di evaporazione dell'acqua, che naturalmente dipende dalla pressione di esercizio dello stack.

Anche la cinetica chimica della reazione beneficerà dell'aumento della temperatura così come la tolleranza al CO degli elettrodi. L'andamento reale è rappresentato nella figura sottostante dove si può osservare che la temperatura da noi scelta, 75°, è prossima al valore che fornisce il massimo potenziale.



Fig. 6.2 – Andamento reale del potenziale al variare della temperatura

Pressione: Nel caso ideale la tensione agli elettrodi aumenta con la pressione, lo stesso fenomeno si verifica anche nella pratica, tuttavia nel bilancio

energetico complessivo bisogna tenere conto dell'energia utilizzata per comprimere i gas.

Supponendo di dover comprimere solamente l'aria, la potenza teorica necessaria sarà:

$$P_{c} = Q_{m} \frac{k}{k-1} p_{1} v_{1} \left[\left(\frac{p_{2}}{p_{1}} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]$$

in cui:

 $k = c_p / c_v = 1.41$ per l'aria;

 $p_1 e p_2$ sono i valori delle pressioni iniziale e finale [Pa];

 v_l è il volume specifico dell'aria nelle condizioni iniziali (0,775 N³/_Mkg)

Q è la portata stechiometrica d'aria [kg/s]

e è l'eccesso d'aria

 $Q_m = Q \cdot e$ è la portata effettiva d'aria [kg/s]

La potenza effettiva assorbita dal compressore si ottiene poi dividendo per il rendimento di compressione η_c :

$$P = \frac{P_c}{h_c}$$

Se adesso sottraiamo questa potenza a quella prodotta dalla cella otteniamo la potenza al netto del compressore dell'aria, dividendo quest'ultimo valore per la corrente circolante nel circuito otteniamo la differenza di potenziale netta che utilizzeremo per calcolare il rendimento complessivo dello stack.

Esistono altri organi ausiliari che assorbono energia, come ad esempio la pompa di circolazione dell'acqua di raffreddamento, le valvole di controllo ecc.

Si può indicare la caduta di tensione introdotta da questi nuovi elementi:

$$\Delta V = \frac{P - \sum P_{a_i}}{I}$$

e definire un rendimento ausiliario:

$$\boldsymbol{h}_a = \frac{\Delta V}{V_{cella}}$$

Il rendimento complessivo dello stack è così definito:

$$\boldsymbol{h}_{Tot} = \boldsymbol{h}_{th} \boldsymbol{h}_{v} \boldsymbol{h}_{i} \boldsymbol{h}_{h} \boldsymbol{h}_{a}$$

Osserviamo che un aumento della potenza specifica prodotta dal nostro dispositivo può essere un parametro di scelta anche a discapito dell'efficienza complessiva poiché bisogna tenere conto della scarsa disponibilità di spazio disponibile nell'abitacolo della vettura.

2.7 Conclusioni

In definitiva è possibile concludere che al fine di ottenere il miglior rendimento di esercizio è conveniente operare nelle condizioni in cui i prodotti di reazione si trovino allo stato liquido; infatti pur diminuendo il rendimento termodinamico, l'energia libera della reazione è superiore ed è quindi superiore il potenziale di cella e la potenza prodotta.

Come visto in precedenza la temperatura di funzionamento è determinata dal miglior compromesso tra termodinamica e cinetica chimica, il range che attualmente fornisce i migliori risultati è compreso tra i 70 e gli 80 C°. In queste condizioni ci si aspetterebbe acqua a fine reazione, in realtà considerando che la tensione di vapore a questa temperatura è di un ordine di grandezza superiore rispetto alle condizioni standard e che l'elevata velocità dei gas nei condotti facilita l'evaporazione si osserva che la quasi totalità dell'acqua di reazione viene evacuata sotto forma di vapore.

Per quanto riguarda la pressione di esercizio all'aumento della stessa corrisponde un aumentando del potenziale di Nerst, tuttavia tenendo conto dell'energia spesa per il compressore¹ si può notare che nel bilancio energetico complessivo risulta vantaggioso operare a pressioni prossime a quella atmosferica.

Quest'ultima specifica rende inoltre possibile una semplificazione impiantistica potendo sostituire al compressore stesso una soffiante.



Fig.7.2- Curve di polarizzazione in presenza del compressor 2

¹ Nei capitoli seguenti verrà esposta una particolare configurazione impiantistica in cui risulterà vantaggiosa la pressurizzazione del sistema.

² Tutti i grafici sono stati realizzati tramite un programma che permette di simulare il comportamento di una Fuel Cell ad elettrolita polimerico utilizzando i parametri operativi descritti nel presente documento.

CAPITOLO 3

STATO DELL'ARTE DELLE CELLE AD ELETTROLITA POLIMERICO

3.1 Introduzione

Come accennato in precedenza le celle ad elettrolita polimerico presentano una serie di caratteristiche che le rendono particolarmente interessanti sia per applicazioni stazionarie di piccola taglia, sia per la trazione automobilistica. In questo capitolo verranno descritte le caratteristiche costruttive ed i materiali utilizzati per la realizzazione di celle ad elettrolita polimerico.

3.2 Prestazioni

Il parametro preso a riferimento per indicare le prestazioni di una cella è la densità di corrente superficiale riferita all'area effettiva della membrana. Da quando furono impiegate per la prima volta per il programma spaziale Gemini, le prestazioni delle PEM¹ sono notevolmente migliorate, si è infatti passati dai 37 mA/cm² ottenuti a 50 °C e 2 bar alla tensione di 0,78 V ai circa 600mA/cm² a 80 °C e 1,5 bar abs alla tensione di 0,7 V per cella dichiarati per le realizzazioni più evolute; naturalmente una maggiore densità di corrente consente una diminuzione del volume e del peso del dispositivo a parità di potenza prodotta; è tuttavia necessario specificare altri fattori che determinano il corretto funzionamento del sistema.

Negli Stati Uniti il DOE (Department of Energy) ed il PNGV (Partnership for a New Generation Vehicle) hanno stabilito i requisiti che i futuri veicoli dovranno

¹ Polymer Electrolite Membrane Fuel Cell

soddisfare per poter rappresentare una alternativa, tecnologicamente ed economicamente, valida rispetto ai motori a combustione interna.

La tabella seguente mostra gli obiettivi da raggiungere; i valori riportati sono riferiti all'intero dispositivo e non unicamente allo stack, per dare un quadro complessivo è stato inoltre inserito anche il sistema di trattamento del combustibile.

Caratteristiche	Sistema Celle	Trattamento combustibile		
Efficienza	55%	80%		
Densità di potenza	0,4 kW/l	0,5 kW/l		
Potenza specifica	0,4 kW/l	1 kW/l		
Costo	30 \$/kW	10 \$/kW		
Tempo di avviamento	30 sec.	1 min.		
Durata	5.000 ore e 100.000 miglia	5.000 ore e 100.000 miglia		

Tab. 1.3- Goals programmati dal PNGV per l'anno 2000

3.3 Analisi tecnico economica

Attualmente il costo di uno stack ad elettrolita polimerico si aggira intorno ai 3000/5000 \$/kW, trattandosi di realizzazioni prototipali è presumibile che una produzione su larga scala porti ad una riduzione dei costi, tuttavia, per ottenere il raggiungimento del goal prestabilito, è necessario che vi sia un miglioramento tecnologico nell'impiego di materiali pregiati.

Dal 1986 ad oggi la quantità di platino per la realizzazione degli elettrodi si è ridotta di trenta volte ed è presumibile che a breve termine questo valore possa essere dimezzato. Il valore attualmente utilizzato dai costruttori è circa di 0,5 mg/cm² ovvero 0,9 g/kW, ma sono già allo studio elettrodi con un carico di platino di 0,3 g/kW (0,15 mg/cm²).

I requisiti per entrare nel mercato si attestano intorno ai 1000/1500 \$/kW ma per essere pienamente concorrenziali con i motori a combustione interna, le celle a combustibile dovrebbero avere un costo di 20/30 \$/kW.

Ipotizzando questo risultato numerose analisi condotte dai maggiori centri di ricerca degli Stati Uniti hanno indicato la ripartizione dei costi per la realizzazione di stack; la figura seguente rappresentante i risultati ottenuti.



Fig. 1.3- Analisi dei costi di produzione

Come annunciato il costo dei catalizzatori inciderà in modo significativo nonostante la diminuzione del carico richiesto.

I programmi di sviluppo attualmente in corso presso le maggiori case costruttrici indicano le membrane in Nafion oNafion-type come la soluzione più valida dal punto di vista tecnologico ed ipotizzando un volume di produzione di 500.000 veicoli l'anno, il prezzo delle stesse dovrebbe attestarsi sui 3 \$/n².

I componenti ausiliari, sia meccanici che elettronici, sono assimilabili a prodotti commerciali e non presentano caratteristiche tali da richiedere investimenti nel settore Research & Development.

3.4 Caratteristiche costruttive

La rappresentazione sottostante descrive, in maniera semplificata, i principali costituenti di una cella, nel seguito ogni singolo elemento verrà analizzato in dettaglio.



1 5 4 3 2 3 4 5 1

Figura 2.3- Schema del MEA (Membrane Electrode Assembly)

Nella Figura sono rappresentati nell'ordine:

- 1. i piatti bipolari;
- 2. la membrana a scambio protonico
- 3. gli elettrodi che con la membrana formano l'insieme MEA;
- 4. il sistema di guarnizioni che assicura la tenuta periferica;
- 5. i diffusori di gas.

3.4.1 Piatto bipolare

Il piatto bipolare ha la funzione di collettore elettrico tra due celle adiacenti di uno stack, molti costruttori realizzano i canali di diffusione dei reagenti all'interno del piatto stesso così da integrare il più possibile le fasi di lavorazione. Le caratteristiche che si richiedono ad un buon piatto bipolare sono:

- elevata conducibilità elettrica (>200 S/cm)
- elevata conducibilità termica (>50 W/m °C)
- leggerezza
- economicità della materia prima e dei processi di lavorazione
- resistenza meccanica
- resistenza agli agenti ossidanti ed alla corrosione
- impermeabilità ai reagenti

I materiali impiegati nella realizzazione dei piatti sono generalmente grafite o composti polimerici della stessa, leghe di metalli ferrosi e non ferrosi, leghe di titanio.

Ognuno di questi materiali presenta vantaggi e svantaggi, i composti del carbonio sono sicuramente i più utilizzati poiché al variare della fibra e della resina si possono ottenere caratteristiche molto differenti.

I piatti vengono generalmente ottenuti tramite l'utilizzo di stampi ed anche se questo processo comporta degli investimenti iniziali piuttosto elevati è possibile la produzione su larga scala ad un prezzo di circa 10 \$/kg che corrisponde a circa 2 \$/pezzo.

Altri costruttori come ad esempio Plug Power o De Nora sembrano preferire piatti bipolari metallici per l'economicità e la facilità di lavorazione.

Esiste infine la possibilità di realizzare i piatti unendo, tramite sigillanti conduttori, elementi di diverso materiale ad esempio grafite porosa, acciaio e

policarbonato. Un esempio di questo tipo è stato realizzato dalla ElecroChem's ed ha confermato la fattibilitàtecno-economica di questo approccio.

3.4.2 Membrana a scambio protonico

La membrana a scambio protonico (PE) costituisce, come più volte ripetuto, l'elettrolita della cella. Il suo compito consiste nel trasportare lo ione idrogeno dall'anodo al catodo impedendo che i reagenti possano diffondere attraverso di essa.

Le caratteristiche richieste sono:

- elevata conducibilità protonica
- elevate caratteristiche meccaniche
- stabilità delle prestazioni nel tempo (> 10.000 ore)
- elevato numero di portatori di carica $(J > 3 \text{ A/cm}^2)$
- economicità della materia prima e dei processi di lavorazione

Le PE attualmente utilizzate derivano dall'industria elettrochimica dove trovano impiego negli impianticloro-soda, si tratta di membrane polimeriche a base di acido perfluorosolfonico in cui i gruppi solfonici garantiscono il trasporto di carica.

Il Nafion 117 prodotto dalla Du Pont è di gran lunga il più utilizzato, recentemente la Gore ha sviluppato una membrana denominataSelect dello stesso tipo del Nafion così pure la Asashi Chemical, la Dow e la 3M.

Secondo stime della Du Pont ipotizzando una produzione di 150.000 vetture l'anno il prezzo delle sue membrane potrebbe ridursi di un fattore 10 raggiungendo un costo commerciale di 10 \$/kW. Le maggiori limitazioni delle membrane*fully fluorinated* consistono, oltre che nel costo eccessivo, nella rapidità con cui si degradano e nel fatto che per condurre gli ioni devono essere costantemente umidificate.

Per ridurre i costi, alcuni costruttori, stanno percorrendo strade diverse: la Ballard sta sviluppando una tecnologia propria basata su membrane parzialmente fluorinate, mentre altri come Hoechst, Foster- Miller etc. stanno sviluppando nuovi polimeri costituiti da 'Hydrocarbon-based''.

Indipendentemente dal tipo di membrana utilizzata tutte le maggiori industrie chimiche impegnate nel settore stanno concentrando la ricerca nella realizzazione non più semplicemente del polimero, ma piuttosto dell'intero pacchetto elettrochimico, il cosiddetto MEA (mambrane electrode assembly).

A tal proposito sono da menzionare il PRIMEA della Gore e l'ELAT della E-Tek appartenente al gruppo De Nora.

3.4.3 Elettrodi a diffusione porosa

Concettualmente distinto ma fisicamente inglobato nel MEA lo strato diffusore dell'elettrodo è generalmente costituito da un supporto realizzato da *carbon paper o carbon cloth* impregnato di poly-tetrafluoroethylene (PTFE) e carbonio.

Il PTFE ha il duplice ruolo di legare ed amalgamare la struttura e di impartire caratteristiche idrofobiche all'elettrodo.

La percentuale in peso di PTFE varia dal 10 al 40%, all'aumentare di questo valore diminuisce la porosità dell'elettrodo. La dimensione dei pori varia intorno ad un valore medio di 0,35 mm.

Le tecniche di deposizione del PTFE, del Pt e del Nafion liquido sono le più disparate: screen-printing, rolling, brushing, filtering and spraying.

- IL pacchetto MEA così ottenuto può essere caratterizzato dalla sovrapposizione di
- 2, 3 o cinque strati differenti ed avere uno spessore complessivo inferiore al mm,

la vita media di un elettrodo a diffusione porosa è attualmente di circa 50-60.000 ore.

La maggior difficoltà oggi riscontrata consiste nel cercare di ridurre il carico di Pt e contemporaneamente aumentare la tollerabilità al CO proveniente dal reformer dell'idrocarburo e difficilmente separabile dall'idrogeno.

3.4.4 Il sistema di guarnizioni

Tutto il sistema deve naturalmente essere assemblato in modo da garantire l'ermeticità alla struttura, tantopiù che la maggior parte delle applicazione risulta essere ancor oggi pressurizzata a circa 2-3 bar abs.

Il sistema guarnizioni deve essere in grado di sopportare elevate pressioni superficiali necessarie per garantire una buona connessione elettrica tra le celle.

3.4.5 I diffusori di gas

Durante l'utilizzo del dispositivo i reagenti, che si trovano allo stato gassoso, reagiscono formando molecole di vapor d'acqua che, successivamente, condensano in prossimità della superficie catodica.

Al procedere della reazione si vengono a creare all'interno dello strato diffusivo delle anomalie nella concentrazione del gas che danno luogo ad una diminuzione del coefficiente di attività della reazione.

Questi gradienti di pressione o concentrazione parziale sono imputabili ad una inadeguata distribuzione dei gas originata da perdite di carico nel diffusore; dal punto di vista delle prestazioni questo si manifesta come*perdite per diffusione*².

² Vedi Cap. 2.3

Per limitare questo fenomeno è possibile aumentare la pressione di alimentazione dei reagenti fino a 3-4 bar abs, ma come già enunciato il bilancio energetico complessivo del dispositivo non ne trae beneficio, o in alternativa ottimizzare, tramite l'utilizzo di codici di calcolo numerico la fluidodinamica dei canali di adduzione.

Molti costruttori, tra cui anche De Nora, sono riusciti a realizzare stack con buone prestazioni già a 1,5 bar abs per l'alimentazione catodica.

Altro compito fondamentale dei diffusori consiste nel far evacuare l'acqua di reazione e quella di umidificazione ed in alcuni casi particolari una frazione di quella di raffreddamento.

3.5 Circuito di raffreddamento

Come accennato nel II Cap. circa il 40% del potere calorifico inferiore dell'idrogeno viene trasformato in calore che deve essere evacuato dallo stack per mantenere la temperatura dello stesso entro un range ottimale, circa 60-80 °C. I flussi termici dello stack sono ripartiti nel seguente modo:

- aria catodica, che generalmente viene fornita in quantità pari a 2-3 volte lo stechiometrico
- evaporazione dell'acqua di umidificazione
- irraggiamento e moti convettivi dell'aria intorno allo stack
- circuito di raffreddamento interno allo stack munito di fluido termovettore e scambiatore di calore esterno.

Nel seguito verranno a analizzati in modo dettagliato i singoli contributi, è comunque possibile affermare fin d'ora che il 90% del calore da smaltire viene dissipato tramite il circuito di raffreddamento.

Generalmente la distribuzione del fluido di raffreddamento all'interno dello stack avviene tramite la realizzazione di un canale perimetrale rispetto al MEA che attraversa i piatti bipolari simile alla camicia ricavata nel cilindro dei motori a combustione interna.

Molti costruttori sono soliti interporre ad intervalli di 5-6 celle attive un piatto di raffreddamento attraversato trasversalmente dal fluido.

Il fluido termovettore deve presentare una ridottissima conducibilità elettrica, <20 μ S/cm, poiché, in alternativa, provocherebbe il corto circuito del dispositivo.

In una realizzazione automobilistica esistono altresì una serie di accorgimenti aggiuntivi da rispettare:

- il fluido deve avere una bassa temperatura di congelamento < -30 °C
- la temperatura in uscita dallo stack deve essere la più alta possibile per permettere di realizzare un circuito compatto.
- Il fluido deve avere un elevata capacità termica > 4,18 J/g°C

Successivamente verrà dimensionato tale circuito partendo dai dati forniti dalla De Nora.

3.6 Circuito di umidificazione

Un altro punto cruciale nella progettazione di stack è costituito dal sistema di umidificazione delle membrane. Lo ione idrogeno non attraversa la membrana in forma di H^+ , ma si muove come ione idrato H_3O^+ il trasporto è garantito qualora per ogni mole di H^+ siano disponibili 2-3 moli di H_2O .

Questo appena evidenziato è un chiaro limite delle membrane oggi realizzate, ma non sembra che esista una alternativa se non tornare agli elettroliti liquidi. Il costruttore deve quindi prevedere un sistema che permetta di idratare costantemente la membrana.

Esistono in proposito due strategie:

• Saturare uno od entrambi i reagenti in modo da creare un ambiente con un elevatissima umidità relativa

• Iniettare acqua in forma liquida all'interno degli elettrodi permettendo ad essa di evaporare in prossimità della membrana.

Storicamente la prima soluzione è stata quella prima utilizzata, era possibile saturare i reagenti esternamente allo stack tramite ad esempio un "gorgogliatore". Successivamente, per rendere l'intera realizzazione il più compatta possibile, furono introdotte all'interno dello stack alcune celle che avevano il solo compito di saturare uno od entrambi i reagenti.

Si trattava di celle simili a quelle attive in cui al posto del MEA veniva installata una membrana semipermeabile, ad esempio Goretex, da un lato della stessa fluiva l'acqua di raffreddamento che aveva già attraversato lo stack mentre dall'altra parte fluiva il reagente nelle condizioni di saturazioni proprie dell'ambiente da cui proveniva. Variando la temperatura dell'acqua di raffreddamento si interveniva sul valore della pressione di vapore dell'acqua stessa e conseguentemente si controllava la quantità di vapore che oltrepassava la membrana in Goretex garantendo la umidificazione.

Questo sistema per quanto ingegnoso era comunque molto sensibile ai parametri sia dello stack che ambientali ed è per questo che molti costruttori lo stanno abbandonando.

Il secondo sistema è apparentemente più semplice ma consente di risolvere contemporaneamente non solo il problema dell'umidificazione ma permette anche di asportare parte del calore di reazione direttamente nella zona in cui è generato. La portata di acqua iniettata nello stack è quindi estremamente superiore rispetto a quella semplicemente necessaria per l'umidificazione, è quindi necessario progettare lo stack tenendo presente che oltre ai reagenti deve flussare nei canali di adduzione una consistente quantità di acqua senza che questa determini l'allagamento delle celle.

Dal punto di vista impiantistico questo impone la realizzazione di due circuiti separati, uno di umidificazione ed uno di raffreddamento.

Come accennato dall'inizio il *water management* è uno dei punti chiave nella progettazione dello stack .

3.7 Lo stato dell'arte della tecnologia De Nora

La De Nora ha iniziato la sperimentazione di celle a combustibile ad elettrolita polimerico verso la fine degli anni ottanta collaborando con l'ENEA ed CNR, nel 1993 ha realizzato il primo stack di produzione industriale sviluppando, come più volte accennato, una tecnologia propria basata su piatti bipolari in lega di alluminio

Nel 1996 ha acquistato una ditta statunitense leader nella realizzazione di elettrodi a diffusione porosa, la E-Tek, da questa collaborazione ne è scaturito un nuovo tipo di elettrodo denominato ELAT che utilizza del carbon-cloth come supporto per lo stato diffusivo.

1993: Primo stack industriale		
Potenza	5 kW	
Tensione	62 V	
Corrente	80 A	

Pressione	3 bar
N. di celle	100
Massa	125 kg
Volume	100 dm ³
Sezione frontale	30 x 28 cm
Densità di potenza 1	0,04 kW/kg
Densità di potenza 2	0,05 kW/l
N. di stacks prodotti:	8

1993-97: Primo stack industriale improved		
Potenza	5 kW	
Tensione	62 V	
Corrente	80 A	
Pressione	3 bar	
N. di celle	95	
Massa	95 kg	
Volume	70 dm^3	
Sezione frontale	30 x 28 cm	
Densità di potenza 1	0,052 kW/kg	
Densità di potenza 2	0,071 kW /l	
N. di stacks prodotti:	9	

1996: Secondo stack industriale		
Potenza	10 kW	
Tensione	30 V	
Corrente	333 A	
Pressione	4 bar	
N. di celle	45	

Stato dell'arte delle celle ad elettrolita polimerico

Massa	100 kg
Volume	75 dm ³
Sezione frontale	30 x 65 cm
Densità di potenza 1	0,1 kW/kg
Densità di potenza 2	0,133 kW/l
N. di stacks prodotti:	5

1998-1999: Stack in fase di sperimentazione		
Potenza	20- 60 kW	
Corrente	450-900 A	
Pressione	1,5÷4 bar	
Massa	200 kg (per il 60 kW)	
Volume	155 dm^3 (per il 60 kW)	
Sezione frontale	45 x 60 cm	
Densità di potenza 1	0,3 kW/kg	
Densità di potenza 2	0,38 kW/l	

Tab. 2.3 - Stack De Nora

Il continuo miglioramento delle prestazioni è stato ottenuto intervenendo sia sulla parte meccanica che su quella elettrochimica, gli interventi più significativi consistono:

- alleggerimento dei piatti bipolari e delle testate
- modifica del circuito di raffreddamento
- modifica del sistema di umidificazione (sempre interno)
- aumento della densità di corrente tramite nuove membrane ed elettrodi

Capitolo 3



I risultati ottenuti possono essere riassunti nel grafico seguente:

Tab. 3.3 - Evoluzione Stack De Nora

Naturalmente non è stato trascurato l'aspetto economico, il carico di Pt utilizzato è in linea con lo stato attuale della tecnologia, gli elettrodi prodotti dalla E-Tek, società del gruppo De Nora, sono utilizzati ed apprezzati da altri costruttori di F. C..

Attualmente il prezzo dei prodotti De Nora è approssimativamente stimabile intorno ai 2000 \$/kW non lontano dal target per entrare nel mercato.

3.8 Conclusioni

Come evidenziato in queste pagine negli ultimi 15 anni l'evoluzione tecnologica delle celle ad elettrolita polimerico è stata molto consistente, è inoltre stata dimostrata la fattibilità tecnico economica del loro utilizzo sia in campo stazionario che in trazione; le figure seguenti illustrano l'evoluzione nelle prestazioni ottenute ottimizzando il funzionamento dei singoli costituenti.



Current Density (mA/cm²)

Fig 3.3 - Prestazioni di MEA realizzati dal 1984 ad oggi



Fig 4.3 - Miglioramento nelle prestazione ottenuta dallaBallard

CAPITOLO 4

CRITERI DI SCELTA DEL COMBUSTIBILE

4.1 Introduzione

Questa sezione si pone come obiettivo l'individuazione delle possibili scelte tra i sistemi di produzione di idrogeno ovvero dei sistemi di stoccaggio dello stesso a bordo di un veicolo.

Se da un lato la scelta del tipo di tecnologia da utilizzare per le celle è ormai universalmente ricaduta sulle polimeriche, per quanto riguarda l'approvvigionamento dell'idrogeno con cui alimentare il dispositivo esiste tuttora una grande incertezza da parte dei responsabili delle attività di ricerca e sviluppo. E' possibile identificare due diverse scelte progettuali a soluzione del problema:

- produrre l'idrogeno tramite impianti stazionari e successivamente immagazzinarlo a bordo;
- produrre l'idrogeno, *just in time*, direttamente all'interno del veicolo partendo da un idrocarburo.

La prima ipotesi che si potrebbe realizzare, sicuramente più semplice per la gestione complessiva del veicolo elettrico, è fortemente vincolata dall'assenza di una tecnologia matura in grado di garantire l'immagazzinamento di grosse quantità di idrogeno in modo conveniente, sicuro e soprattutto con il minor ingombro e peso possibile.

La seconda presenta grosse complicazioni impiantistiche poiché si tratterebbe di installare un reformer ovvero una mini raffineria in ogni veicolo circolante.

Per quanto ardua questa seconda strada potrebbe nel medio termine rappresentare la soluzione da perseguire poiché sarebbe totalmente compatibile con l'attuale rete di distribuzione dei combustibili per l'autotrazione.

Le maggiori difficoltà riscontrate nelle realizzazioni finora eseguite sono legate alle forti differenze che esistono nella composizione delle benzine commerciali e soprattutto all'abbattimento del monossido di carbonio che, come più volte ripetuto, rappresenta un ostacolo al corretto funzionamento della cella.

4.2 Trattamento del combustibile

Attualmente l'unico modo per produrre l'idrogeno in grosse quantità ed in modo economico consiste nell'estrarlo da un idrocarburo tramite un processo termochimico che porta alla rottura dei legami tra carbonio ed idrogeno.

Il tipo processo dipende sia dal tipo di combustibile che dalla tecnologia delle celle; quest'ultima determina quali componenti sono desiderabili e accettabili nel combustibile processato. Per esempio il combustibile mandato in una PEMC deve essere ricco di idrogeno e con un contenuto di CO inferiore a 100 ppm mentre né le MCFC né le SOFC presentano questo problema.

Trattamento del Gas Naturale: il metano comunemente distribuito tramite la rete commerciale contiene degli odoranti a base di zolfo (mercaptani, disulfiti) per l'individuazione delle perdite. Dal momento che né le celle né il catalizzatore tollerano lo zolfo, questo deve essere rimosso (generalmente con degli ossidi di zinco). Il gas naturale viene normalmente convertito in H_2 e CO₂ in un reattore per lo steam-reforming. Il reforming con il vapore è il processo che conduce alla più alta percentuale d'idrogeno. Le reazioni di base per il metano e un generico idrocarburo sono le seguenti:

$$\begin{split} & CH_4 + H_2 O {\leftrightarrow} CO + 3H_2 \\ & C_n H_m + n \ H_2 O {\leftrightarrow} nCO + (m/2 + n) \ H_2 \\ & CO + \ H_2 O {\leftrightarrow} CO_2 + H_2 \end{split}$$

Lo steam reforming può essere utilizzato anche con idrocarburi leggeri come butano e propano. Le reazioni sono endotermiche e richiedono un'ingente quantità di calore. Spesso il combustibile residuo in uscita dalla cella viene bruciato per questo scopo. La temperatura di processamento è compresa tra 760 °C e 980 °C. Anche un reformer ad ossidazione parziale può essere utilizzato per convertire combustibili gassosi, ma produce meno idrogeno (circa il 75% di uno steam reformer). Di solito questa tecnica viene usata solo per i combustibili liquidi. Per il metano la reazione di ossidazione parziale è:

 $CH_4 + 1/2O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$

Trattamento di combustibili liquidi: i combustibili liquidi possono essere trattati in reformers ad ossidazione parziale. Tutti i reattori di ossidazione parziale utilizzano l'ossidazione del combustibile con ossigeno in presenza di vapore; la temperatura e la presenza di catalizzatori dipendono dal tipo di reattore. Per il pentano la reazione è la seguente:

 $C_5H_{12}+5/2 O_2 \leftrightarrow 5CO + 6H_2$

La reazione complessiva è esotermica e fortemente dipendente dalla temperatura.

Trattamento del metanolo: il metanolo si presta facilmente ad essere riformato sia tramite steam reforming che per ossidazione parziale, di seguito vengono rappresentate le due reazioni:

 $\begin{aligned} & 2\mathrm{H_3COH} + \mathrm{H_2O} \leftrightarrow 5\mathrm{H_2} + \mathrm{CO} + \mathrm{CO_2} \\ & 2\mathrm{H_3COH} + \mathrm{O_2} \leftrightarrow 3\mathrm{H_2} + \mathrm{CO} + + \mathrm{CO_2} + \mathrm{HO_2} \end{aligned}$

Trattamento del carbone: ci sono numerosi sistemi disponibili che possono essere classificati in tre tipi: a letto mobile, fluido, fluido circolante; tutti questi tre sistemi utilizzano aria o ossigeno e vapore per ossidare parzialmente il carbone e ottenere del gas. Il calore richiesto dal gassificatore è fornito dall'ossidazione parziale del carbone. Nel complesso la gassificazione è un processo esotermico, quindi sono previsti spesso dei sistemi di recupero del calore. La temperatura e la composizione del gas prodotto sono dipendenti dalla quantità di ossigeno e vapore e dal tipo di gassificatore impiegato. Tipicamente vengono prodotti dei contaminanti che devono essere eliminati prima di entrare nel catodo.

Anche altri combustibili solidi come le biomasse possono essere utilizzati dalle celle a combustibile, purché il gas prodotto rispetti le esigenze di purezza della cella. Il sistema risultante sarebbe molto simile ad un sistema con gassificazione del carbone.

Nelle realizzazioni pratiche spesso avvengono contemporaneamente entrambe le reazioni in proporzione tale che il calore necessario per lo steam reforming derivi da quello proveniente dall'ossidazione parziale. Questo tipo di processo prende il nome di *autothermal reforming*.

Tuttavia se la cella è destinata ad applicazioni stazionarie, in cui non vi sono problemi di spazio, il reforming a vapore del combustibile è senz'altro preferito per la maggiore quantità di idrogeno prodotta; per applicazioni destinate alla trazione si ricorre anche al processamento ad ossidazione parziale, per i seguenti motivi:

 velocità di reazione superiore di un ordine di grandezza, cui corrispondono dimensioni inferiori di un ordine di grandezza;

- reazione esotermica, che non ha bisogno di bruciare combustibile per sostenersi;
- maggiore flessibilità nella scelta del combustibile.



Fig. 1.4- Schema a blocchi di un sistema con celle a combustibile.

4.3 Impianti di trattamento del combustibile

Numerose sono le ditte che da anni stanno compiendo studi per riuscire a realizzare un dispositivo compatto ed efficiente da poter installare su un veicolo, nel precedente capitolo sono stati evidenziati i parametri individuati dal PNGV per il successo commerciale dei sistemi di processamento *on board*; si analizzeranno ora le scelte compiute dalle stesse per individuare quale possa essere la tipologia ed il combustibile primario che più facilmente porteranno alla realizzazione di prodotti commerciali.

Produttore	Scelta del combustibile			steam	partial	
	metanolo	benzina	gasolio	metano	reforming	oxidation
A.D. Little	2°	1°	3°		x?	Х
Daimler Benz	1°	2°			Х	
General M.	1°	2°			х	
Honda	unica				х	
Hydrogen			unica			х
Burner Tech						
IFC	1°	2°		3°	х	х
Johnson	1°	2°			х	х
Matthey						
Mitsubishi	unica				Х	
Nissan	unica				Х	
Toyota	unica				х	
Wellman CJB	2°	1°			х	х

Tab. 2.4 - Reformer

I risultati riportati nella precedente tabella meritano un'attenta analisi: a differenza delle applicazioni in campo stazionario, molto difficilmente si ricorrerà all'utilizzo del gas naturale per l'estrazione dell'idrogeno. Questa scelta è motivata sostanzialmente da tre ragioni:

- elevata temperatura di processamento del combustibile;
- scarsa disponibilità di una rete di distribuzione per l'autotrazione;
- limitata densità energetica dei sistemi di accumulo.

E' tuttavia importante sottolineare che si prevede uno sviluppo significativo del mercato di veicoli con motorizzazione convenzionale ma alimentati a metan¹, di conseguenza la situazione potrebbe cambiare radicalmente.

Molto probabilmente, quindi, il combustibile primario sarà liquido ma per le ragioni esposte in precedenza utilizzare combustibili commerciali risulta ancora estremamente complicato: da qui nasce l'interesse per il metanolo, un combustibile di sintesi la cui composizione chimica è standard.

Attualmente la produzione mondiale di metanolo è pari al 6% del gasolio consumato nei soli stati uniti d'America e la creazione di impianti per produrlo dal metano in quantità e costi accettabili sarebbe giustificata unicamente per una quantità di autoveicoli superiore a 500.000 unit³. Nonostante gli investimenti finanziari richiesti siano consistenti questa scelta è attualmente quella che suscita il maggior interesse dei costruttori.

La figura seguente descrive lo schema blocchi di un reformer per metanolo.

¹ Basti menzionare l'esempio della *Multipla Bipower* e della rete *Metano* realizzata dalla Snam.

² A temperatura ambiente e ad una pressione di un bar.

³ Secondo studi eseguiti da Methanex per un *cost goal* di 0,8 \$ per la quantità di energia pari ad un gallone di gasolio.



Fig. 2.4- Schema a blocchi di un reformer per metanolo

Al fine di ridurre la quantità di monossido di carbonio contenuta nel gas riformato esistono dei dispositivi per l'abbattimento dello stesso basati su processi di ossidazione preferenziale (PROX) o di *Water gas shift* (shift conv.)

4.4 Sistemi di stoccaggio

Qualora la densità energetica dei sistemi di accumulo di idrogeno raggiungesse un valore paragonabile a quello degli idrocarburi si assisterebbe in breve tempo alla definitiva affermazione dell'idrogeno quale vettore energetico ideale. Le ragioni che portano ad una tale affermazione sono così riassumibili:

- produzione

- reforming degli idrocarburi con rendimenti elevati e confinamento della CQ;
- fonti rinnovabili: elettrolisi tramite pannelli fotovoltaici, sistemi di pompaggio di centrali idroelettriche, biomasse;
- fotolisi;

- solar reformer da $CH_4 + H_2O^4$;
- generatori di calore nucleare, *Energy Amplifier*, da $CH_4 + H_2O^5$.

- utilizzo

- tecniche convenzionali di combustione
- bruciatori catalitici
- CELLE A COMBUSTIBILE

Le attuali tecnologie per lo stoccaggio dell'idrogeno sono, tuttavia, ancora lontane dal poter essere considerate paragonabili ai combustibili tradizionali anche se notevoli sono stati i progressi compiuti negli ultimi venti anni.

4.4.1 Serbatoi in pressione

Secondo l'immaginario comune per recipiente in pressione si intende una pesante bombola cilindrica di acciaio o al più di lega di alluminio il cui grado di affidabilità è spesso discutibile.

Attualmente le proposte del mercato sono assai variegate, è possibile scegliere il materiale, la dimensione e la forma del serbatoio desiderato; si può eseguire la seguente classificazione in ordine di densità energetica immagazzinabile, e quindi anche di costo:

- 1. Bombole cilindriche in materiale metallico, pressione ammissibile 200 bar
- Bombole cilindriche in materiale composito, pressione ammissibile 200÷250 bar

⁴;⁵ Sempre con confinamento della CO₂;

- Bombole cilindriche in materiale composito avanzato, pressione ammissibile 345 bar
- Bombole in materiale composito avanzato con geometria differente da quella cilindrica, pressione ammissibile 345 bar

La figura seguente mette in evidenza come la possibilità di conformare la geometria del serbatoio possa far guadagnare nel rapporto tra H_2 immagazzinato e volume del serbatoio stesso aspetto particolarmente delicato nella trazione automobilistica.



Fig. 3.4 - Confronto tra le tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno
L'ellissoide interamente celeste mette in evidenza il miglioramento della densità in peso ottenuto con i materiali compositi, quello in giallo la densità in volume già descritta.

Di alcune di queste tecnologie sono stati riportati degli esempi realizzativi:

 la Lincoln Composites realizza da diversi anni bombole in composito prettamente per uso automobilistico, il risparmio in peso rispetto alle equivalenti in acciaio è circa del 70%.
Questi serbatoi sono realizzati con una tecnologia denominata TUFFSHELLTM in grado di ridurre il rischio di fughe di gas in caso di urto accidentale.

La Lincoln dispone di un catalogo molto fornito, la capienza di ogni singolo elemento può variare da 55 a 400 litri, mentre si può scegliere tra 207 e 248 bar; la geometria è unicamente cilindrica.

Attualmente trovano impiego come serbatoi per il metano ma sono state omologate anche per contenere idrogeno.



High rate three spindle filament winding.



Roof Mount NGV tanks.

- Al vertice della tecnologia oggi disponibile si collocano le bombole realizzate dalla Thiokol.

Si tratta di serbatoi in composito realizzati tramite una resina epossidica di nuova concezione denominata TCR^{TM} .

⁶ Sono state tralasciate le bombole metalliche poiché esiste un ampia letteratura in proposito.

L'aspetto fortemente innovativo consiste nel poter realizzare geometrie specifiche per l'utilizzo finale permettendo un risparmio del volume occupato anche del 50 % rispetto ai serbatoi cilindrici.

La sperimentazione finora condotta su questi dispositivi ha portato esito positivo per quanto riguarda la sicurezza derivante da urto accidentale e da combustione; l'attuale vincolo tecnologico riguarda l'abbattimento dei costi ipotizzando la produzione su larga scala.

La pressione massima ammissibile di 344 Bar, unita al *Conformable Storage* potrebbe soddisfare le specifiche imposte da PNGV.











4.4.2 Idruri metallici

Il meccanismo che sta alla base di questa tecnologia è piuttosto semplice: molti metalli hanno la capacità di assorbire all'interno del loro reticolo cristallino idrogeno molecolare in condizioni di temperatura e pressione prossime a quelle standard.



La reazione che sta alla base del processo è la seguente:

 $M + \frac{x}{2}H_2 \Leftrightarrow MH_x + calore$

Purtroppo la reazione è lontana dal valore stechiometrico, ne deriva quindi un pessimo rapporto tra il peso di idrogeno immagazzinato e il peso della lega metallica.

La situazione è diametralmente opposta se si considera la densità in volume già oggi paragonabile ai serbatoi per idrogeno liquido. Qualora questa tecnologia raggiungesse il goal desiderato garantirebbe il maggior margine di sicurezza tra tutti i sistemi di stoccaggio.





4.4.3 Nanofibre di carbonio

La tecnologia dell'*assorbimento di gas su solidi* si trova ancora allo stato embrionale, potenzialmente la densità di energia, sia in peso che in volume, è paragonabile a quella dell'idrogeno liquido ma la l'efficienza del sistema di rifornimento è enormemente superiore.

I risultati finora ottenuti possono essere così riassunti:

- Peso H₂/peso fibra = 4.2 % (pressione = 100 bar)

4.4.4 Idruri salini

Gli idruri dei metalli alcalini e alcalino-terrosi presentano la caratteristica di reagire con l'acqua dando origine ad idrogeno ed all'idrossido del metallo di partenza.

La reazione è veloce e fortemente esotermica ed è necessario un attento controllo del processo per scongiurare il rischio di esplosione. Nel caso dell'idruro di Sodio la reazione è la seguente :

$NaH + H_2O = NaOH + H_2 + calore$

La densità energetica di questo tipo di dispositivi è estremamente elevata essendo prossima a quella dei combustibili tradizionali.

Esistono tuttavia delle motivazioni che rendono ancora dubbia la riuscita di questa tecnologia:

- pericolo di esplosione;
- complessità impiantistiche;
- necessità di produrre l'idruro da combustibili tradizionali con un aggravio nel bilancio energetico.

Riuscendo a rendere il processo semplice e sicuro si tratta quindi di introdurre due ulteriori passaggi nella conversione dell'energia chimica del combustibile in idrogeno puro ovvero $C_n H_m \Rightarrow H_2 \Rightarrow M_x H_y \Rightarrow H_2$. Bisogna inoltre prevedere la raccolta, lo stoccaggio ed il riciclo dell'idrossido prodotto durante la reazione.

⁷ nella fig. 3.4 l'ellissoide in verde rappresenta le prestazioni dei dispositivi attualmente realizzati.

Si tratterebbe in definitiva di elaborare un vettore energetico intermedio tra un idrocarburo e l'idrogeno. Nonostante queste considerazioni questa strada continua ad essere investigata per le elevate potenzialità di cui dispone. Dal punto di vista realizzativo esistono due possibilità:

- 1. Immagazzinare piccole quantità di idruro in sfere polimeriche da far reagire in modo controllato con acqua (Power Ball);
- 2. Utilizzare una sostanza organica⁸ per trasportare particelle di idruro da un serbatoio principale al sito di reazione con l'acqua.

Entrambi gli approcci hanno dimostrato di poter condurre al successo, sono attualmente in fase di sperimentazione le sostanze riportate di seguito:

	Idruri salini	
Sostanza proposta	Wh/kg	Wh/litro
NaH ⁹	1030 (solo idruro)	
LiH	5050	2430
CaH ₂	2670	2430
NaBH 4	4760	2570
LiBH ₄	6350	2640

Tab. 3.4 - Idruri salini

Le illustrazioni seguenti mostrano un esempio di questa tecnologia realizzato dalla Power Ball technologies utilizzando idruro di Sodio contenuto appunto in sfere di polimeriche.

⁸ Sono stati proposti alcuni oli minerali e degli idrocarburi tipo esano ottanoetc.

⁹ Non è disponibile un dato sull'intero dispositivo



Schema di processo



Esempio di realizzazione

4.4.5 Idrogeno liquido

L'idrogeno può essere reso liquido unicamente ad una temperatura di circa 22 K e quindi con una consistente spesa energetica; una volta liquefatto esistono diverse procedure per mantenerlo in questo stato, ma tutte comportano una spesa energetica.

Questa tecnologia trova un ottimo campo di applicazione in campo aerospaziale dove le condizioni operative sono sensibilmente differenti rispetto alla trazione. Sono stati anche realizzati diversi dispositivi da installare sui prototipi di veicoli elettrici azionati da celle a combustibile ma, sebbene le prestazioni siano dello stesso ordine di quelle dei combustibili tradizionali, le complicazioni impiantistiche che ne derivano portano ad escludere una possibile applicazione commerciale degli stessi.

4.5 Considerazioni progettuali

Al fine di poter realizzare un veicolo sperimentale le possibili scelte oggi praticabili per disporre dell'idrogeno necessario per alimentare il sistema celle sono vincolate dall'insieme dei parametri descritti in questo paragrafo, essi possono essere elencati in ordine di priorità:

- sicurezza;
- elevata densità energetica in rapporto al volume;
- elevata densità energetica in rapporto al peso;
- costo assimilabile agli standard del mercato automobilistico;
- efficienza energetica complessiva.

Nel caso specifico si è deciso di utilizzare un serbatoio in pressione realizzato dalla Lincoln, si tratta di un prodotto realizzato in serie e destinato allo stoccaggio di gas naturale per l'autotrazione, tra i criteri di scelta si è tenuto conto anche del rapporto qualità/prezzo secondo i requisiti appena descritti.

Le caratteristiche del prodotto sono riportate nella tabella seguente:

Tuffshell Tank		
Materiale	composito	
Dimensioni	348 x 1016 mm	
Peso	30,9 kg	
Volume	64,8 litri	
Pressione	207 Bar	

Tab.4.4 - Serbatoio idrogeno

CAPITOLO 5

SPERIMENTAZIONI DI STACK AD ELETTROLITA POLIMERICO

5.1 Introduzione

Al fine di poter acquisire le competenze necessarie per poter progettare il generatore elettrico per azionare un veicolo ibrido sono state condotte delle prove sperimentali su stack di celle a combustibile ad elettrolita polimerico prodotti dalla De Nora.

La campagna di prove è stata svolta in parte presso i laboratori del C. R. Casaccia ENEA ed in parte nei laboratori De Nora situati in Milano; oggetto delle prove sono state tre tipologie di stack tutti in grado di generare una potenza elettrica di 5 kW.

La sperimentazione ha avuto inizio nel marzo del 1999 presso i laboratori ENEA dove sono stati testati uno stack con tecnologia standard realizzato nel 1993 ed uno stack di seconda generazione assemblato nel 1997.

Successivamente nei laboratori di Milano è stato testato uno stack *improved* utilizzato in seguito per eseguire la progettazione dell'ibrido

5.2 Descrizione della postazione di prova

La postazione di prova, ubicata nell'edificio C-47 presso il Centro Ricerche Enea, è stata realizzata per la caratterizzazione di stack di celle a combustibile ad elettrolita polimerico in grado di erogare una potenza massima di 15 kW. L'impianto è stato realizzato nell'ambito del contratto di associazione tra ENEA e De Nora e del programma sulle celle a combustibile ENEA-MICA (Ministero Industria Commercio ed Artigianato). La postazione si compone essenzialmente di un sistema di alimentazione dei fluidi necessari al funzionamento dello stack, vale a dire idrogeno, aria ed acqua di raffreddamento, da un sistema di smaltimento della potenza erogata dalle celle, costituito da un carico elettronico regolabile, e dal sistema di controllo e acquisizione dati.

5.2.1 Alimentazione dell'idrogeno

Trattandosi di una stazione sperimentale per la prova di componenti, l'idrogeno che alimenta l'anodo è costituito da gas puro e non dalla trasformazione di un combustibile fossile tradizionale (ad esempio per reforming a vapore del metano) come nel caso di un impianto completo di produzione di energia elettrica.

Le fonti di idrogeno utilizzate sono di 2 tipi: bombole di gas compresso ed elettrolisi dell'acqua.

L'alimentazione tramite gas compresso è costituita da una doppia rampa da 2 bombole ciascuna, posta in un apposito gabbiotto esterno all'edificio e collegata alla stazione di prova mediante una linea da 1/2" in acciaio inox. Ogni bombola (50 lt - 200 bar) contiene circa 10 Nm³ di gas ed è dotata di un riduttore di pressione per alimentare l'idrogeno al valore desiderato.

Il sistema di produzione di idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua è costituito da 2 macchine operanti in parallelo della potenzialità massima di circa 7 Nn^{3} /h ciascuna ad una pressione massima di 4 bar.

L'utilizzo di questo sistema permette di coprire adeguatamente quei casi in cui è richiesta una notevole portata di idrogeno arrivando a soddisfare le richieste di uno stack da 15 kW funzionante a potenza nominale.

Le 2 macchine sono posizionate accanto alla stazione di prova e collegate ad essa tramite una tubazione in gomma omologata per l'impiego di idrogeno. All'uscita delle celle di elettrolisi sono posti dei filtri per l'abbattimento dell'umidità trascinata e quindi un sistema di purificazione dall'ossigeno mediante assorbimento su letto solido in modo da avere in uscita la purezza richiesta per l'idrogeno.

Subito prima dell'ingresso alle celle è posto poi un altro sistema di filtrazione così da abbattere gli ultimi eventualitrascinamenti.

In caso di necessità le 2 alimentazioni (bombole +elettrolizzatori) possono essere usate contemporaneamente. Infatti, facendo riferimento allo schema dell'impianto riportato in appendice, si può notare come le 2 linee di ingresso siano separate e dotate ciascuna di una valvola di regolazione (V-02 e V-08) per il raggiungimento della pressione desiderata.

Pressione, portata e temperatura della corrente di alimentazione anodica vengono misurate prima dell'ingresso allo stack.

In uscita, tramite la V-23, il gas che non ha partecipato alla reazione elettrochimica raggiunge il serbatoio HX-1 dove si separa dall'umidità trascinata e torna in circolo attraverso i 2 compressori PH-1 e PH-2.

La condensa che si raccoglie in HX-1 viene scaricata automaticamente tramite la valvolaV-24.

La valvola V-25 è normalmente chiusa e si apre automaticamente solo in caso di arresto di emergenza per depressurizzare il circuito scaricando l'idrogeno all'esterno dell'edificio.

La valvola V-21 è anch'essa normalmente chiusa ma è dotata di un temporizzatore che ne provoca l'apertura per alcuni secondi ad intervalli di tempo predeterminati e modificabili con scarico all'atmosfera. Lo scopo di questa operazione è quello di tener basso il valore di concentrazione di eventuali impurezze gassose contenute nell'alimentazione qualora lo stack sia esercito in modalità Dead-End.

Il principio di funzionamento di questo sistema, una volta definita la pressione operativa, che è legata ai circuiti aria ed acqua come verrà spiegato nel paragrafo successivo, è il seguente: in funzione del valore di corrente impostato dall'operatore sul carico elettronico, lo stack di celle a combustibile avrà un certo assorbimento di idrogeno necessario a soddisfare la richiesta; lo strumento di controllo della pressione PIC-1 avvertirà questo fenomeno come un calo della

pressione operativa e comanderà l'apertura della valvola di regolazione V-02 (o V-08) in modo da ripristinare il valore di pressione impostato. La portata letta dal misuratore di flusso FI-1 è quindi pari a quella effettivamente consumatadalle celle a combustibile.

Il misuratore di flusso FI-4 rileva invece la portata ricircolata attraverso i compressori che costituisce l'eccesso rispetto al valore stechiometrico teoricamente richiesto ed in definitiva individua il parametro detto "coefficiente di utilizzo del combustibile" così calcolato:

⇒ portata di idrogeno consumata/portata di idrogeno alimentata

dove la portata di idrogeno alimentata è pari alla somma del valore in ingresso all'impianto (FI-1) e del valore di riciclo (FI-4).

L'entità del flusso di idrogeno riciclato attraverso i compressori è regolabile tramite i motori stessi; questi ultimi, infatti, variano la propria velocità di rotazione in modo continuo al variare della frequenza elettrica e di conseguenza varia anche la portata dei compressori.

Il valore della portata di ricircolo desiderata si può quindi ottenere da quadro agendo sul variatore di frequenza fino a che il valore letto su FI4 non è quello voluto.

Durante le fasi di start-up e di shut-down è possibile alimentare azoto all'anodo attraverso le apposite linee previste (valvole V-31 e V-31A).

5.2.2 Alimentazione dell'ossigeno

Il gas alimentato al catodo è costituito da aria ambiente pressurizzata tramite un compressore da 90 Nm^3 /h dotato di pressostato attacca/stacca funzionante tra 6 e 8 bar.

Il circuito di produzione è completato da un serbatoio polmone di volume pari a 500 litri, da una doppia batteria di filtrazione (una in funzione, una in rigenerazione) e, subito prima dell'ingresso all'impianto da un ulteriore filtro per l'abbattimento definitivo deitrascinamenti.

Il circuito di alimentazione vero e proprio è costituito da un riduttore di pressione per stabilizzare il valore in entrata e da una coppia di valvole di regolazione per il controllo della pressione operativa e della portata alimentata (valvole V-42 e V-48).

Il funzionamento è il seguente: il controllore di pressione PIC-2 agisce sulla V-42 per mantenere costante il valore della pressione impostato mentre la V-48 è comandata dal controllo di portata FIC-2. L'esausto catodico viene scaricato all'esterno dell'edificio con una linea separata rispetto allo scarico dell'idrogeno.

Per quanto riguarda il sistema di controllo della pressione occorre fare un discorso più generale: essendo le celle realizzate in materiale avente resistenza strutturale molto limitata (membrana, elettrodi porosi), occorre assolutamente evitare forti sbilanciamenti delle pressioni tra i comparti anodici e catodici e tra questi ed il circuito dell'acqua di raffreddamento.

Il limite massimo accettabile è fissato dai costruttori di celle e nel nostro caso risulta intorno a 0.5 bar. Il superamento di questo valore potrebbe comportare il cedimento strutturale degli elementi costituenti la cella a combustibile ed il danneggiamento definitivo dello stack.

Per superare il problema le pressioni dei 3 circuiti (aria, acqua, idrogeno) sono state legate tra loro attraverso la strumentazione di controllo: in particolare, mentre il set point di pressione del circuito aria è programmabile normalmente dall'operatore agendo sul set point di PIC-2, le pressioni degli altri circuiti non sono indipendenti ma sono asservite a questo valore attraverso il collegamento di PIC-1 (idrogeno) e PIC-3 (acqua) con PIC-2 e tendono a portarsi allo stesso set-point.

In caso sia presente, per qualunque motivo, una differenza di pressione tra due qualsiasi dei circuiti superiore ad un valore prefissato l'intero impianto subisce una fermata di emergenza. Come nel caso dell'idrogeno, è possibile inviare azoto nel circuito dell'aria durante le fasi di avviamento e di fermata aprendo la valvola V30.

5.2.3 Raffreddamento dello stack

E' costituito da un circuito chiuso di acqua demineralizzata ed effettua la doppia funzione di raffreddare lo stack e di umidificare le alimentazioni nel modo già descritto in precedenza.

Viene caricato introducendo acqua demineralizzata nel serbatoio BW1 attraverso la valvola V-53 e controllando il livello a vetro posto sul serbatoio stesso.

Quest'ultimo è dotato di una resistenza elettrica da 1000 W EH-1 (dotata di termostato TR-1) per il preriscaldamento dell'acqua che, nella fase di avviamento, deve essere portata a 40-50 °C prima di poter essere mandata alle celle.

L'acqua viene fatta circolare, durante la fase di preriscaldamento, aprendo la valvola V-57 e by passando lo stack, mettendo in funzione la pompa PW-1. Anche questa apparecchiatura è dotata di un motore elettrico variabile tramite l'inverter IV-4 e pertanto l'operatore, agendo su di esso, può regolare la portata della pompa il cui valore viene letto sul misuratore di flusso FF3, fino a raggiungere il valore desiderato che corrisponde a circa 200 l/h per ogni kW di potenza nominale dello stack.

Durante il funzionamento a regime, (V-57 chiusa, V-56 e V-58 aperte) e cioè in condizioni in cui il circuito asporta calore dalle celle, la temperatura dell'acqua demineralizzata tenderà a salire.

Il sistema di controllo della temperatura, per mantenere lo stack costante al valore ottimale di circa 70°C, è realizzato mediante il controllore TIC-1 che comanda il motore dell'aerotermo EV-1.

Anche questo motore è a velocità variabile tramite l'inverter IV-3 ed aumenta o diminuisce il flusso d'aria attraverso l'apparecchiatura, dipendentemente dal segnale proveniente da TIC-1.

Il controllo della pressione del circuito di raffreddamento è realizzato dall'azione delle 2 valvole V-59 e V-61 agenti sul serbatoio PR-1.

Questo serbatoio, essendo in comunicazione con BW-1 e PW-1, contiene inizialmente acqua. La valvola V-59 è disposta su una linea di aria compressa ed è quindi in grado di alimentare aria al serbatoio.

L'aria è disponibile ad una pressione superiore a quella dell'acqua (va considerato infatti che la pompa PW-1 ha solo la funzione di circolatore e la sua prevalenza è solo quella necessaria a vincere le perdite di carico del circuito) e quindi si creerà un cuscino di aria nella parte superiore di PR1; il livello dell'acqua si porterà in corrispondenza dell'estremità del troppo pieno installato nel serbatoio e l'acqua in eccesso uscirà attraverso la valvola V-62. Va sottolineato il fatto che la tubazione verticale del troppo pieno è in grado di scorrere (mantenendo la tenuta verso l'esterno) sul fondello superiore di PR-1 in modo tale che il volume del cuscino di aria presente nel serbatoio possa essere variato dall'operatore; ciò può risultare importante per il bilanciamento delle pressioni dell'impianto durante la fase di fermata di emergenza.

Quando il valore della pressione nel circuito raggiunge il setpoint impostato sul controllore PIC-3 (che come abbiamo visto è a sua volta legato al valore imposto su PIC-2 dall'operatore) la valvola V-59, che è del tipo on-off, si chiude e la pressione rimane costante.

Durante il funzionamento dell'impianto possono verificarsi degli sbilanciamenti di pressione: in questo caso, se il valore decresce la V-59 si apre per brevissimo tempo per ripristinare le condizioni iniziali; se viceversa il valore cresce si apre la valvola V-61, anch'essa del tipo on-off, che scarica all'atmosfera l'eccesso di pressione.

La figura seguente mostra lo schema dell'impianto appena descritto:

5.2.4 Il sistema di controllo

Il sistema di controllo è costituito da un Personal Computer installato in sala controllo collegato ad un PLC (Programmable Logic Controller) anch'esso ubicato in sala controllo.

Il PLC gestisce le logiche di funzionamento relative soprattutto alle sequenze di start-up e di shut-down sia normale che di emergenza dell'impianto.

Il Personal computer è dotato di un software (LabView della National Instrument) che permette la visualizzazione del sinottico dell'impianto e di tutti i valori delle grandezze fisiche significative, nonchè la possibilità di agire sui parametri di processo e modificarli a piacere.

E' dotato inoltre di un sistema di acquisizione ed elaborazione dei dati con possibilità di visualizzare i trend delle varie grandezze.

Il concetto guida è comunque quello di permettere la visualizzazione dei dati e la gestione del processo direttamente dalla sala controllo mentre per le operazioni di start-up e di shut-down è necessario che l'operatore intervenga con operazioni in campo.

Per quanto riguarda il sistema di smaltimento dell'energia elettrica prodotta, esso è costituito da un carico elettronico raffreddato ad acqua della potenza massima di 20 kW (400 A max, 160 V max) che viene comandato dall'operatore da sala controllo impostando il valore di corrente a cui si vuole lavorare.

Se la quantità di aria alimentata al catodo è sufficiente, l'impianto reagisce in maniera automatica poichè il consumo di idrogeno corrispondente viene regolato dal controllo di pressione PIC-1.

Il carico elettronico rileva i valori di tensione e di potenza relativi al punto di funzionamento scelto e li trasmette in sala controllo dove vengono visualizzati sul Personal Computer.

5.3 Esercizio della postazione di prova

L'impianto veniva avviato la mattina e portato alle condizioni di temperatura e pressione previste per la prova; a questo punto veniva variato il carico aumentandolo progressivamente e lasciando stabilizzare lo stack per 15 minuti ai valori di corrente previsti in modo da ottenere la curva caratteristica alle condizioni operative imposte.

Tale operazione veniva ripetuta ogni volta che si variava uno dei parametri operativi interessati vale a dire pressione e temperatura di funzionamento dello stack e portata dell'idrogeno di riciclo.

L'alimentazione dell'idrogeno è stata ottenuta dagli elettrolizzatori che, essendo in grado di fornire il gas ad un massimo di 3 bar, hanno limitato il valore operativo della pressione a 2.5 bar a causa delle perdite di carico sui filtri e sulla valvola di regolazione posti tra le macchine e lo stack.

Gli effetti della variazione di pressione sono pertanto stati studiati eseguendo i test a 1.8, 2.1 e 2.5 bar.

Per quanto riguarda la temperatura i valori di prova sono stati 60, 65 e 70°C mentre la portata di ricircolo dell'idrogeno è stata posta al 50 o al 100% rispetto a quella consumata dallo stack.

5.3.1 Procedure di avviamento

La procedura operativa utilizzata per eseguire le prove inizia con l'esecuzione del programma di gestione e controllo implementato in LabView; la prima procedura è ovviamente quella di *avviamento*, che ha il compito di impostare le variabili operative in modo da determinare le condizioni di prova dello stack; di seguito sono riassunte le operazioni che il sistema deve compiere prima di poter abilitare la procedura di *produzione:*

- Abilitare la resistenza elettrica per riscaldare l'acqua di raffreddamento;
- Alimentare azoto all'anodo ed aria al catodo della cella;
- Azionare il circolatore dell'acqua del circuito di raffreddamento;
- "Agganciare" i sistemi di regolazione delle pressioni;
- Sostituire l'azoto con l'idrogeno;
- Impostare la portata dell'idrogeno di riciclo;
- Impostare i set point di pressione e la rampa di salita;
- Impostare i set point di temperatura;
- Impostare i set point di portata dell'aria al catodo e la rampa di salita;

5.3.2 Esercizio dello stack

La fase di produzione di energia elettrica è quella significativa per caratterizzare il comportamento dello stack. Una volta eseguita la procedura di avviamento è sufficiente impostare il valore di corrente richiesta al carico elettronico ed adeguare la portata di aria e di idrogeno; un parametro aggiuntivo su cui può si può operare sono i tempi di intervento delle valvole automatiche di spurgo sulle linee dei gas.

Durante i test sono stati rilevati e registrati i valori operativi delle seguenti variabili:

- Pressione di alimentazione dell'idrogeno;
- Pressione di alimentazione dell'aria;
- Pressione del circuito di raffreddamento;
- Temperatura di funzionamento dello stack;
- Portata dell'aria al catodo;
- Portata dell'idrogeno consumato dallo stack;
- Portata dell'idrogeno di riciclo;

- Corrente fornita dallo stack;
- Tensione di funzionamento dello stack;
- Potenza prodotta dallo stack;
- Posizione delle valvole on-off situate sull'impianto;

Sono stati inoltre rilevati, ma non registrati, altri segnali utili all'operatore per verificare il buon andamento del processo. Tali dati sono visualizzati con strumenti locali sull'impianto o sul quadro elettrico della postazione di prova e sono:

- Temperatura dell'acqua di raffreddamento prima dell'ingresso allo stack
- Temperatura dell'idrogeno di alimentazione e di riciclo
- Portata dell'acqua di raffreddamento
- Pressione dell'aria catodica a valle dello stack
- Pressione dell'idrogeno a valle dello stack

A partire dal giugno del 1999 è stato installato un sistema di monitoraggio della tensione di ogni singola cella munito di interfaccia con un secondo personal computer posizionato in sala prove.

5.3.3 Procedure di spegnimento

Al termine delle prove è necessario eseguire la procedura di fermata che ha il compito di interrompere la produzione di corrente, di sospendere l'erogazione dei reagenti ed infine, di procedere all'inertizzazione dell'intero dispositivo; le fasi che compongono questa procedura sono riassunte di seguito:

- diminuire la corrente richiesta agendo sul carico elettronico;
- disabilitare la resistenza elettrica per il riscaldamento dell'acqua di raffreddamento;
- diminuire la pressione delle 3 linee di alimentazione tramite rampa di discesa fino a 0,5 bar relativi;
- sostituire l'idrogeno anodico con azoto;
- azzerare la corrente richiesta;
- ridurre la temperatura dello stack;
- spegnere i compressori di riciclo dell'idrogeno;
- ridurre la pressione a 0.2 bar e sganciare i sistemi di regolazione;
- diminuire la pressione separatamente sulle 3 linee fino al valore atmosferico e spegnimento di tutte le apparecchiature.

5.3.4 Fermata di emergenza

La fermata di emergenza entra in funzione automaticamente nel caso si verifichi un evento segnalato nel sistema di allarme incluso nel software di gestione; attualmente è previsto in caso si presenti una differenza di pressione tra la linea anodica e quella catodica maggiore di 0,5 bar il sistema intervenga chiudendo tutte le valvole di alimentazione dell' aria e del combustibile, spegnendo i compressori, il carico elettronico, ed impostando poi il set point della pressione dell'aria a 1,3 bar assoluto.

Qualora durante il normale esercizio della postazione l'operatore notasse delle anomalie nel funzionamento del dispositivo può attivare manualmente la procedura di fermata di emergenza.

5.4 Analisi dei dati sperimentali

Entrambi i sistemi di acquisizione dati generano dei file formato testo che è possibile importare in un foglio elettronico di Excel da cui si possono ottenere le curve di polarizzazione, di potenza prodotta e di rendimento.

5.4.1 Stack da 100 celle di area effettiva di 256 cm²

Il primo stack testato è un componente di prima generazione assemblato nel 1993, si tratta di uno stack da 100 celle con area attiva da 225 cm² in grado di erogare 5 kW elettrici.

I risultati ottenuti dalla sperimentazione sono stati fortemente influenzati dalle condizioni dello stack e dalla sua progressiva perdita di prestazioni.

All'inizio delle prove è stato possibile raggiungere una corrente massima di 45 A, pari a poco più del 50% di quella nominale, senza che le singole celle mostrassero prestazioni insufficienti; poi, progressivamente, il comportamento generale è peggiorato fino a che la corrente massima applicabile non si è ridotta a 20-25 A.

A questo punto i test di caratterizzazione non avevano più molto significato e sono state eseguite due prove di stabilità mantenendo lo stack a bassa corrente per diverse ore.

Durante il funzionamento dell'impianto sono stati rilevati periodicamente i valori di tensione delle singole celle in modo da verificarne il buon andamento; inoltre le 3 celle che mostravano valori di tensione più bassi sono state monitorate in continuo tramite un multimetro installato appositamente in sala controllo.

In generale si è evidenziato il fatto che forti variazioni di corrente causavano il cedimento delle celle che diminuivano rapidamente di tensione, a volte anche fino

¹ È da intendersi il sistema di controllo e quello di monitoraggio della tensione di cella.

a zero; effettuando molto lentamente la salita di corrente accadeva invece che le stesse celle mantenessero prestazioni accettabili.

I risultati ottenuti evidenziano unicamente l'effetto della variazione di alcune variabili operative quali pressione, temperatura dello stack e portata dell'idrogeno di riciclo, poiché, considerato il grado di deterioramento dello stack, non è stato possibile procedere con le procedure di caratterizzazione stabilite.

Per completezza si è comunque deciso di rappresentare anche la curva di polarizzazione e la potenza prodotta, i risultati sono però decisamente deludenti:



Fig. 1.5 - Curva di polarizzazione e potenza stack 100 celle

E' stato valutato l'effetto della portata di riciclo dell'idrogeno alla temperatura di 60°C ed alle pressioni di 2.1 e 2.4 bar (relativi) rispettivamente, ne risulta un lieve miglioramento delle prestazioni non tale da giustificare la complicazione impiantistica derivante dall'installazione di un compressore necessario per eseguire tale procedura.

L'aumento della tensione all'aumentare della pressione è dell'ordine dell'2% nel passaggio da 1.8 a 2.4 bar (relativi) al valore minimo di corrente di 20 A e si mantiene abbastanza costante come valore assoluto lungo tutta la curva. La figura seguente confronta i due risultati ottenuti:



Fig. 2.5 - *Effetto della variazione della pressione* $T = 60^{\circ}C$ *Riciclo* = 50%

E' stato anche investigato l'effetto della variazione della temperatura: dall'esame delle curve si nota che un aumento di temperatura, nel passaggio da 60 a 65 a 70 °C, ha un effetto positivo sulle prestazioni sia alla pressione di 2.1 bar sia a 2.4 bar, anche in questo caso però gli andamenti sono fortemente condizionati dal fatto che le prove eseguite a 70 °C sono state cronologicamente successive alle altre e risentono in maniera decisiva del deterioramento dello stack soprattutto ai carichi maggiori, si è quindi deciso di rappresentare il comportamento ottenuto a 2.1 bar (rel.) poiché a quel valore è stato ancora possibile far erogare allo stack una corrente di 45 A.

Capitolo 5



Fig. 3.5 - *Effetto della variazione della temperatura*, P = 2.1 bar Riciclo = 100%

In condizioni di funzionamento Dead-End il dispositivo ha mantenuto costante la sua tensione ad un valore di circa 62.8 V; per quanto le condizioni di degrado dello stack fossero ormai tali da non permettere una erogazione di corrente significativa per la caratterizzazione dell'oggetto, è comunque importante notare che tale procedura è assai efficace e semplice da realizzare.

Conclusioni

L'analisi dei risultati ottenuti conferma l'effetto positivo dell'aumento della pressione e della temperatura sulle prestazioni dello stack come evidenziato nella trattazione teorica.

Le prove effettuate possono essere utili per analizzare il comportamento delle celle al termine della loro vita operativa: a circuito aperto i valori di tensione risultavano praticamente uguali per tutte le unità mentre l'applicazione di un carico, anche minimo (10 A), evidenziava già una certa differenza di comportamento per cui alcune celle, quelle che poi risultavano critiche ai carichi maggiori, mostravano una tensione di lavoro inferiore alla media.

La modalità con cui il carico veniva aumentato influenzava poi fortemente la risposta in termini di tensione; è accaduto ad esempio che un rapido incremento da 30 a 40 A non sia stato sopportato e che una o più celle mostrassero una tensione inaccettabile mentre ripetendo più lentamente la rampa di salita con gradini di 1-2 A tutto lo stack funzionasse regolarmente.

Inoltre, una volta individuate le celle critiche, era sempre una o più di queste che veniva meno e mai è avvenuto un collasso di prestazioni da parte delle celle considerate "regolari".

Per quanto riguarda l'effetto della portata di idrogeno di riciclo, il passaggio da un valore del 50% del consumo effettivo ad un valore del 100% non sembra avere alcun effetto sulle prestazioni complessive dello stack.

Infine è stato impostato il funzionamento Dead-End con le seguenti modalità:

• $\Delta P = 0.2$ bar, 1 sec. di apertura ogni 20 secondi

Naturalmente la portata media sia salita, determinando un coefficiente di utilizzo del combustibile pari a circa il 90% mentre le prestazioni sono rimaste stabili.

5.4.2 Stack da 20 celle di area effettiva di 956 cm^2

Questo stack è costituito da 20 celle attive, più 2 di umidificazione, appartiene agli stack di seconda generazione e nella configurazione in oggetto ha un rapporto peso potenza pari a 0,077 kW/kg; nel caso si realizzasse uno stack con questa tecnologia ma con 40 celle (10 kW) l'influenza in peso delle testate sarebbe percentualmente minore e permetterebbe di raggiungere un rapporto peso potenza pari a 0,1 kW/kg cioè doppio rispetto agli stack di prima generazione.

Questo risultato è stato ottenuto riducendo lo spessore dei piatti bipolari ad un valore di due millimetri ed eliminando i piatti di raffreddamento.

In questa nuova configurazione il fluido di raffreddamento percorre una zona periferica alle membrane simile alla*camicia* ricavata nei cilindri dei motori a combustione interna, il risparmio ottenuto in termini di peso è piuttosto significativo.

Il sistema di umidificazione è costituito da due celle separate da un piatto di alluminio. Ciascuna cella è divisa in due comparti da una membrana inNafion®; su di un lato fluisce dell'acqua demineralizzata, sull'altro un gas secco che si umidifica grazie alle proprietà di trasporto dell'acqua della membrana. La sezione di umidificazione è separata della sezione di generazione di potenza da un piatto di alluminio.

Lo stack in questione avrebbe dovuto erogare un potenza di 5 kW corrispondente ad una densità di corrente di circa 357 mA/cm², tuttavia fin dall'inizio ha dimostrato dei difetti nel funzionamento di alcune celle che hanno impedito di poter raggiungere la densità di corrente di progetto.

Le condizioni operative sono state le più svariate, si è provato ad alimentare l'idrogeno utilizzando varie percentuali di ricircolazione, si è lasciata aperta la valvola di scarico lato idrogeno per garantire un apporto di combustibile superiore al valore stechiometrico richiesto ed infine, si è tentata la procedura Dead-End. In nessun caso è stato osservato un miglioramento delle prestazioni. Per l'alimentazione catodica si è seguito lo stesso approccio ovvero è stato provato ad alimentare la cella con una quantità d'aria compresa tra 2 e circa 5 volte lo stechiometrico, anche operando ad una pressione di 2,5 bar relativi non è stato ottenuto il risultato ricercato.

Le figure seguenti, ottenute durante le prove del 07/06/99, mostrano la curva di polarizzazione e la potenza in funzione della densità di corrente, le condizioni di prova prevedevano una pressione di alimentazione dei gas di 2,4 bar (relativi), una temperatura compresa tra 43 e 51 °C, la procedura Dead-End per l'alimentazione anodica ed infine una portata d'aria circa 2,5 volte lo stechiometrico.



Fig. 4.5 - Curva di polarizzazione e potenza stack 20 celle

La massima potenza prodotta è stata di soli 1240 W pari circa al 25% di quella nominale.

Non è stato in alcun modo possibile determinare le cause del mal funzionamento del dispositivo, una possibilità è da imputarsi all'errato funzionamento del sistema di umidificazione, resta comunque da chiarire come solo alcune celle e sempre le stesse abbiano manifestato i problemi accennati.

Andando a diagrammare separatamente le polarizzazioni delle singole celle si nota come le celle "difettose" manifestino un comportamento anomalo già per densità di correnti molto basse. Un'ipotesi plausibile è che a causa di un errato assemblaggio le stesse presentino delle perdite di carico neimanifold dei reagenti tali da amplificare l'effetto delle perdite per diffusione; una seconda ipotesi potrebbe essere ricercata in perdite ohmiche causate dal non perfetto contatto elettrico tra gli elettrodi della cella. In precedenti sperimentazioni è stato osservando che aumentando la coppia di serraggio delle barre filettate che mantengono collegate le celle dello stack, si osservava un miglioramento delle prestazioni, nel nostro caso non è stato possibile eseguire questa operazione per una mancanza di dati da parte del fornitore del dispositivo.

Il problema appena enunciato è particolarmente delicato poiché ogni qual volta la tensione di una singola cella difettosa scende al di sotto del valore di 400 mV è necessario, ai fini di sicurezza già accennati, diminuire il carico elettrico ed in definitiva la potenza prodotta.

Le illustrazioni seguenti mostrano chiaramente quale sia il comportamento di uno stack che manifesti questi problemi.



Fig. 5.5 - Curva di polarizzazione delle singole celle

Si può notare come il comportamento anomalo di alcune celle oltre ad impedire di poter esercire lo stack con alti valori di densità di corrente diminuisce la tensione totale dello stack.

Un altro modo per evidenziare il mal funzionamento di alcune celle consiste nel confrontare le tensioni delle celle al variare della corrente richiesta.

Capitolo 5



Fig. 6.5 - Variazione della tensione di celle con il carico elettrico

Come accennato nella sperimentazione dello stack precedente è impossibile evidenziare il difetto sopra esposto misurando la tensione dello stack o delle singole celle a circuito aperto, la linea in blu mostra appunto la tensione delle singole cella a circuito aperto, si può notare come tutte quante abbiano una tensione superiore a 900 mV.

I diagrammi seguenti intendono sottolineare ancora una volta l'inconveniente manifestato dallo stack in oggetto rappresentando separatamente la risposta delle celle a circuito aperto e ad una densità di corrente di 92 mA/cm².



Fig. 7.5 - Tensione di cella a circuito aperto



Fig. 8.5 - Tensione di cella ad 88 A

Durante tutto il mese di giugno sono state provate diverse "strategie" operative, oltre naturalmente ad intervenire sui parametri di riferiment²; in particolar modo sono state cortocircuitate alcune celle per escluderle dal circuito elettrico e permettere così di ottenere una corrente prossima al valore di targa dalle celle che avevano manifestato un corretto modo di operare.

Il massimo valore raggiunto è stato di 220 A corrispondente ad una densità di corrente elettrica pari a 230 mA/cm² cioè al 65% del valore nominale.

I grafici seguenti si riferiscono ad una prova eseguita il 21/06/99 in cui è stata cortocircuitata la cella numero 13 per un intervallo di tempo necessario per portare il valore di corrente fino a 160 A, successivamente è stato rimosso il cortocircuito ed è stato possibile produrre una corrente di 200 A senza che la cella in questione manifestasse un crollo delle prestazioni. Tuttavia nell'elaborazione dei dati è stata volutamente non considerata la cella numero 13 per poter disporre di dati omogenei tra loro.

Questo modo del tutto empirico di procedere non vuole in alcun modo affermare che questa procedura possa in qualche modo "riparare" delle celle difettose³, è stato unicamente un modo per analizzare il comportamento del dispositivo nelle condizioni più disparate.

Le prove sono state condotte ad una pressione relativa di 2,5 bar, ad una temperatura compresa tra 46 e 70 °C e con una portata d'aria pari a circa 2,5 volte il valore stechiometrico.

² Ci si riferisce a temperatura, pressioneetc.

³ Nei giorni successivi la cella ha continuato a manifestare un comportamento anomalo



Fig. 9.5 - Curva di polarizzazione e potenza con una cellacortcircuitata

Sebbene l'effetto del cortocircuito abbia apparentemente giovato allo stack permettendo di erogare, per un breve lasso di tempo, una potenza pari a 2,5 kW elettrici, si può in realtà notare dalla figura 10.5 come, durante questa procedura, le celle adiacenti a quella cortocircuitata abbiano subito un temporaneo calo delle prestazioni; infatti analizzando le celle 12 e 14 si nota che, dopo aver rimosso il cortocircuito nella cella 13, ovvero a partire dal valore di 160 A, le tensioni delle celle delle celle adiacenti siano aumentate.

Capitolo 5



Fig. 10.5 - *Curva di polarizzazione delle singole celle, cella 13cortocircuitata fino a 167 mA/cm²*

L'ultimo grafico, figura 11.5, rappresenta la tensione di cella rilevata per una corrente di 200 A con tutte e 20 le celle in funzione⁴. Ai valori misurati è stata aggiunta una linea di tendenza che mette in risalto come le prestazioni delle celle centrali siano inferiori alle altre, questo lascia supporre che il loro scarso comportamento non sia da imputare ad un difetto costruttivo degli elettrodi né tantomeno ad una carenza del sistema di umificazione, è piuttosto ipotizzabile che si tratti di un difetto di assemblaggio dello stack o ad una particolare distribuzione del gradiente termico che penalizza le celle situate nella mezzeria dello stack.

⁴ Le prestazioni della cella numero 13 sono andate successivamente diminuendo fino a costringere l'operatore a cortocircuitarla nuovamente.



Fig. 11.5 - Tensione di cella e linea di tendenza a 200 A

Conclusioni

Come nel caso precedente, lo stack in oggetto non è stato in grado di erogare la potenza di targa, le cause sono da imputarsi all'errato funzionamento di alcune celle che non ha permesso di erogare la corrente nominale.

Non è stato possibile in alcun modo recuperare le celle "difettose" né tantomeno identificare le cause del loro comportamento sebbene siano state tentate diverse modalità operative tra cui, l'umidificazione diretta delle membrane, iniettando acqua in fase liquida tramite il condotto catodico, e la variazione dei valori di apertura della valvola di spurgo in uscita dal lato anodico.

Le conclusioni della sperimentazione sono pertanto analoghe al caso precedente: è fondamentale poter monitorare la tensione di ogni cella e sarebbe auspicabile poter escludere dallo stack le celle difettose senza dover intervenire rimuovendo fisicamente le celle ma unicamente eliminando l'apporto dei reagenti nella cella in questione.
5.4.3 Stack da 100 celle ottimizzato di area effettiva di 225 cm²

Questo stack è stato provato presso i laboratori De Nora nel novembre '99 al fine di valutarne il possibile utilizzo come generatore elettrico in un veicolo ibrido celle a Combustibile-Batterie.

Lo stack dispone di un area effettiva di 225 cm² pari a quella del primo stack testato ma, a differenza di questo, è stato realizzato con delle migliorie nel sistema di raffreddamento e di umidificazione comuni a tutti gli stack di tip*omproved*.

Analizzando il componente in dettaglio si può osservare che sono stati eliminati i piatti di raffreddamento ed i piatti bipolari hanno uno spessore di soli 2 mm. Il fluido di raffreddamento percorre lo stack in una zona periferica alle membrane ed è quindi del tipo in cornice descritto per lo stack da 956 cm².

Il sistema di umidificazione è di tipo integrato ed umidifica unicamente l'aria per l'alimentazione del catodo; non è più necessario provvedere ad umidificare l'idrogeno poiché questo nuovo sistema garantisce il corretto apporto di acqua necessario per l'idratazione delle membrane.

Durante le prove è stato inoltre deciso di sperimentare sullo stack in questione la tecnica "dell'umidificazione diretta delle membrane" insufflando una cospicu⁵a quantità di acqua liquida insieme all'aria; il sistema sembra aver beneficiato di questa procedura poiché oltre a mantenere il costante grado di idratazione delle membrane una parte dell'acqua inviata evapora in prossimità della membrana favorendo l'asportazione del calore prodotto dalla reazione esattamente nel punto in cui viene generato, l'unico problema che si è riscontrato è l'allagamento di alcune celle qualora lo stack non si trovi in posizione orizzontale.

Oltre alle modifiche appena accennate la novità più importante di questo dispositivo è che è stato possibile produrre l'energia elettrica alimentando la cella

⁵ La portata di acqua iniettata è stata determinata in modo empirico, un valore ottimale è sembrato essere circa 12 l/min.

con una pressione catodica di appena 1,5 bar assoluti permettendo così di ridurre notevolmente la potenza assorbita dal compressore aria; purtroppo la portata di aria richiesta è ancora lontana dalle condizioni ideali essendo necessario un valore pari a circa 2,5 volte lo stechiometrico.

Per quanto riguarda l'alimentazione anodica l'idrogeno viene fornito, secondo la procedura Dead-End, in quantità stechiometrica e l'unico parametro che penalizza il coefficiente di utilizzo del combustibile è determinato dalla quantità che viene evacuata tramite la valvola di spurgo⁶; la pressione di esercizio è fissata a 1,9G0,5 bar poiché in questo modo si limitano gli effetti di diffusione dell'azoto dal comparto catodico a quello anodico, inoltre durante la procedura di spurgo quando la pressione dell'anodo scende di circa 0,2-0,3 bar la concavità assunta dalla membrana non cambia direzione rendendo così minori le sollecitazioni subite dal MEA.

L'unico parametro penalizzante di questo nuovo stack riguarda la temperatura del fluido di raffreddamento imposta dal costruttore a 40-45 °C a cui corrisponde una temperatura dell'esausto catodico di 65-70 °C⁷; un valore così basso determina grandi superfici di scambio per il sistema di smaltimento del calore prodotto.

La campagna di prove è durata tre giorni il primo dei quali è stato necessario per condizionare lo stack ovvero per permettere al dispositivo di assestarsi ed alle membrane di assorbire la quantità di acqua necessaria per il corretto funzionamento⁸.

⁶ Il coefficiente di utilizzo è variabile dalle condizioni operative ed impiantistiche, in prima approssimazione si può considerare un valore pari a circa il 95%.

⁷ Esiste uno stretto legame tra la temperatura delle membrane, che in prima approssimazione corrisponde a quella dell'esausto catodico, e quella dell'acqua di raffreddamento.

⁸ Questa procedura si rende necessaria qualora lo stack sia nuovo o non utilizzato per molto tempo.

Sono state riportate per tutte le prove i grafici relativi al primo ed al secondo giorno per mettere in evidenza il miglioramento complessivo delle prestazioni. Come noto la curva di polarizzazione caratterizza le prestazioni generali del dispositivo:



Fig. 12.5 - Curva di polarizzazione stack 100 celle

Corrente	Densità di corrente	Tensione V	Tensione V
А	mA/cm ²	29/11/99	30/11/99
0	0	0,977	0,994
10	44	0,867	0,878
20	89	0,835	0,840
40	178	0,778	0,789
60	267	0,732	0,742
78,6	350	0,690	0,707

Tab. 1.5 - Valori di tensione in funzione della densità di corrente.

La curva di polarizzazione rappresenta la tensione media di cella in funzione della densità di corrente, si può osservare un leggero miglioramento delle prestazioni durante le prove del secondo giorno; la densità di corrente massima è tuttavia limitata se paragonata ai risultati conseguiti da altri costruttore di stack. Naturalmente anche la potenza prodotta è aumentata dopo la fase di condizionamento, la figura seguente descrive appunto questa caratteristica



Fig. 13.5 - Andamento della potenza stack 100 celle

Corrente	Densità di corrente	Potenza W	Potenza W
А	mA/cm ²	29/11/99	30/11/99
0	0	0	0
10	44	811	822
20	89	1615	1669
40	178	3075	3141
60	267	4421	4488
78,6	350	5423	5562

 Tab. 2.5 - Valori delle potenze in funzione della densità di corrente.

Il valore di potenza massimo è stato ricavato ad una tensione media di cella di 707 mV con una densità di corrente di 350 mA/cm^2 a cui corrisponde una potenza di 5562 W, il risultato ottenuto è leggermente superiore al dato di progetto il che dimostra un buon comportamento complessivo del dispositivo.

Infine è stato ricavato il rendimento in tensione dello stack che identifica l'efficienza di conversione del dispositivo elettrochimico



Fig. 14.5 - Rendimento in funzione della densità di corrente

Densità di corrente	Rendim	ento
mA/cm ²	29/11/99	30/11/99
0	0,825	0,839
44	0,733	0,741
89	0,703	0,709
178	0,658	0,667
267	0,618	0,627
350	0,583	0,597

Tab. 3.5 - Valori del rendimento in funzione della densità di corrente

E' necessario sottolineare che il rendimento in tensione non tiene in considerazione la potenza assorbita dagli ausiliari né tantomeno il coefficiente di utilizzo del combustibile, nel seguito verranno prese in considerazione anche queste grandezze che derivano dal sistema di gestione dello stack.

Tramite il sistema di acquisizione dati è stato inoltre possibile rappresentare la tensione di ogni singola cella così da evidenziarne l'errato funzionamento.

Le illustrazioni seguenti mostrano come durante la fase di condizionamento si ha un aumento generale della tensione, ma soprattutto un assestamento complessivo della tensione di tutte le celle intorno al valore di progetto.



Fig. 15.5- Andamento della tensione di cella prima della fase di condizionamento

Capitolo 5



Fig. 16.5- Andamento della tensione di cella dopo la fase di condizionamento.

Infine è stata considerata la potenza assorbita dal compressore aria poiché, come più volte ripetuto, è un dispositivo che può assorbire fino al 30 % della potenza prodotta; sono state fatte due ipotesi, la prima prevede l'utilizzo di un compressore in grado di poter controllare la portata di aria ad esempio diminuendo il numero di giri del motore elettrico, la seconda, più semplice da punto di vista impiantistico, prevede un compressore a portata costante.

La figura seguente rappresenta la potenza prodotta dal generatore in oggetto al netto della potenza assorbita dal compressore.

Sperimentazioni di stack ad elettrolita polimerico



Fig. 17.5 - Andamento della potenza al netto del compressore aria

Si può osservare come, ai carichi parziali, la potenza netta sia penalizzata dalla scelta di un compressore incapace di variare la portata d'aria, va inoltre sottolineato come per una densità di corrente inferiore a 50 mA/cm² la potenza assorbita dal compressore sia addirittura superiore rispetto a quella prodotta dallo stack.

E' stato quindi tracciato un grafico che tiene conto del rendimento al netto della potenza assorbita dal compressore.

Capitolo 5



Fig. 18.5- Rendimento in funzione della densità di corrente al netto del compressore

La figura evidenzia chiaramente come sia penalizzante, per l'efficienza complessiva del generatore, utilizzare un compressore che non sia in grado di adeguare la richiesta di aria al carico elettrico; la soluzione a portata costante è quindi ipotizzabile unicamente nel caso in cui il generatore funzioni al carico nominale.

Per il compressore aria si è ipotizzato un rendimento totale⁹ del 36%, gli altri ausiliari assorbono una potenza pari a circa il 5% di quella prodotta.

Con riferimento alla trattazione svolta nel secondo capitolo è quindi possibile determinare il rendimento complessivo del sistema a celle a combustibile:

⁹ Incluso il rendimento del motore elettrico

η_{th}	η_v	η_i	$\eta_{\rm E}$	$\eta_{FC,net}$
0,94	0,597	0,90	0,533	0,486

Tab.5.5 - Calcolo dei rendimenti per lo stack da 100 celle

Conclusioni

Lo stack in questione ha dimostrato un buon comportamento generale, in particolar modo è apprezzabile lo standard raggiunto nella realizzazione, infatti la differenza di tensione tra tutte e cento le celle è di pochi millivolt.

La potenza massima è stata ottenuta in condizioni operative ottimali; in particolar modo è da elogiare l'elevatissimo coefficiente di utilizzo dell'idrogeno, derivante dalla procedura Dead-End, e la bassa pressione di esercizio che favorisce la sicurezza e l'efficienza del sistema; l'unico aspetto negativo è rappresentato dal basso valore di densità di corrente che determina un rapporto tra peso dello stack e la potenza prodotta solo pari a 0,055 kW/kg molto lontano dal goal stabilito per l'applicazione in campo automobilistico.

CAPITOLO 6

PROGETTAZIONE DI UN VEICOLO IBRIDO AZIONATO DA CELLE A COMBUSTIBILE

6.1 Introduzione

Dopo aver analizzato le caratteristiche costruttive delle PEM e le loro prestazioni è stato affrontato il problema del *trattamento* del combustibile ovvero lo stoccaggio a bordo dell'idrogeno.

Come più volte ripetuto mancando un mercato dell'idrogeno esistono una serie di vincoli tecnologici, non legati direttamente alle celle a combustibile, che ne limitano fortemente la possibilità di ingresso nel mercato.

In questo capitolo verrà eseguito un progetto di massima per il dimensionamento di un generatore elettrico utilizzante una cella ad elettrolita polimerico, alimentata ad idrogeno puro o proveniente da un reformer, demandando in altra sede una trattazione approfondita dell'approvvigionamento del combustibile.

Le fasi progettuali hanno riguardato:

- l'individuazione di un veicolo elettrico da poter modificare in veicolo ibrido azionato da celle a combustibile;
- il calcolo della potenza necessaria per l'azionamento;
- la definizione ed il dimensionamento del sistema di accumulo dell'idrogeno;
- la progettazione del generatore elettrico alimentato da celle a combustibile;
- la verifica del rendimento e dell'autonomia del veicolo.

6.2 Tipologia del veicolo

A differenza dei motori a combustione interna, il rendimento e le emissioni inquinanti di un sistema a FC sono pressoché costanti al variare del carico,

sarebbe quindi auspicabile in prima battuta la realizzazione di un veicolo alimentato unicamente in questo modo.

Esistono tuttavia una serie di vincoli tecnologici che, almeno per il momento, fanno convergere la ricerca verso la realizzazione di un veicolo ibrido FC/batterie al posto di uno unicamente FC, essi si possono riassumere nel seguente modo:

- difficoltà di avviamento a freddo;
- ingombro elevato e scarsa autonomia;
- costo eccessivo delle celle.

D'altra parte i veicoli ibridi presentano delle caratteristiche interessanti:

• possibilità di recuperare energia in frenata;

• possibilità di utilizzare la normale rete di distribuzione elettrica per ricaricare le batterie.

L'insieme di queste considerazioni lascia presupporre che la realizzazione di un ibrido sia il miglior campo di prova per le FC.

La figura seguente rappresenta una schematizzazione di un ibrido serie.



Fig. 1.6 - Schema a blocchi veicolo ibrido serie

6.2.1 Green Car

Il dimensionamento dell'azionamento di un veicolo è ovviamente legato alle caratteristiche e prestazioni richieste, i dati essenziali sono:

- massa veicolo;
- velocità massima;
- accelerazione richiesta;
- massima pendenza superabile.

Il maggior numero di realizzazioni finora eseguite ha riguardato autobus per il trasporto di passeggeri; esistono circa una ventina di prototipi realizzati a partire

dalla fine degli anni ottanta di cui il NEBUS prodotto da Daimler e Ballard rappresenta la massima espressione di questa tecnologia.

Si tratta di un autobus di 12 metri alimentato da circa 200 kW di F.C. Ballard capace di una velocità massima di 80 km/h e di 400 km di autonomia, l'efficienza del sistema celle è del 55% mentre quella complessiva è circa il 15% superiore rispetto allo stesso autobus azionato tramite un motore Diesel.

La possibilità di realizzare una flotta per il trasporto pubblico risulta essere particolarmente vantaggiosa poiché permette di pianificare ed ottimizzare gli interventi di manutenzione nonché l'eventuale realizzazione di infrastrutture specifiche.

Un altro settore nel quale le FC potrebbero trovare un immediata applicazione è quello delle *City Car*, esistono fatti concomitanti che rendono l'utilizzo delle automobili nei centri urbani particolarmente sfavorevole dal punto di vista delle emissioni.

L'obbiettivo di questo progetto è di analizzare le possibili scelte progettuali che permettano l'integrazione di un sistema celle a bordo di una vettura Fiat prodotta in serie come veicolo elettrico, si tratta appunto di una *Cinquecento elettra*.

6.2.2 La Cinquecento elettra

Le missioni che il veicolo dovrà essere in grado di compiere consistono:

- ciclo urbano omologato ECE 15;
- ciclo extraurbano EUDC limitato a 100 km/h.

Per il dimensionamento degli azionamenti si è utilizzato un modello matematico sviluppato dalla sezione ERG-TEA-VELI¹ usato con successo da alcuni anni. Il

¹ Dipartimento del CR Casaccia dell'ENEA che svolge attività di ricerca e sperimentazione su veicoli elettrico ed ibridi.

modello tiene conto del comportamento degli accumulatori tramite leggi linear¹, dell'efficienza meccanica del veicolo e naturalmente della dinamica dello stesso calcolando la forza resistente come la somma delle seguenti:

- Resistenza aerodinamica: Fa = 0,5 x Cx x ρ x V² x S
- Resistenza al rotolamento: Fp = 0.11 x M
- Forza d'inerzia = M x a

Dove:

Cx è il coefficiente di penetrazione aerodinamica ρ è la densità dell'aria (1,2 kg/m³) V la velocità del veicolo S è la sezione frontale del veicolo M è la massa del veicolo a è l'accelerazione

Lo stack messo a disposizione dalla De Nora per questa prima realizzazione dispone di una potenza di 5.2 kW, un valore molto basso ma sufficiente per le finalità del progetto.

Trattandosi di un ibrido serie il generatore deve fornire, nel ciclo ECE1 15, una potenza circa pari alla media necessaria durante i tratti in trazion³. il risultato del modello evidenzia il fatto che la potenza disponibile dal generatore non è in grado

Tensione a circuito aperto in scarica = $2 + 0.3 \times SOC$

Resistenza interna della batteria = $Kr/C5 \times (1,37 - 0,37 \times SOC)$

² Tensione a circuito aperto in carica = $1,7 + 0,3 \times SOC$

Dove SOC rappresenta lo stato di carica delle batterie.

³ In teoria sarebbe necessaria la potenza media dell'intero ciclo, ma non essendo i tratti rigenerativi ideali si procede come illustrato

di soddisfare la richiesta del ciclo EUDC essendo la potenza media richiesta pari a 7,7 kW, il ciclo sarà quindi eseguito intervallando periodi a carico parziale necessario per consentire di ricaricare le batterie. Non vi sono invece problemi per il ciclo ECE15.

La potenza massima del veicolo deve essere sufficiente per soddisfare la richiesta del ciclo EUDC che risulta essere di 27,6 kW; in base a questo valore è stato dimensionato il pacco batterie.

Dall'insieme di questi dati segue il primo dimensionamento di massima del veicolo di cui la tabella seguente riporta la caratteristiche fondamentali.

Dimensioni:	
Lunghezza	3,32 m
Larghezza	1,53 m
Altezza	1,75 m

Pesi:	
Chassis	680 kg
Sistema Fuel Cell	363 kg
Batterie	135 kg
Bombole H2	62 kg
Carico utile	160 kg
Peso totale	1400 kg

Prestazioni:	
Velocità massima continuativa	50 km/h
Accelerazione 0-50 km/h	10 s
Pendenza superabile	20%
Autonomia	200 km

Motore:	
Potenza nom/max	15/30 kW
Tensione	80 - 160 V A.C.

Batterie:	
Numero e tensione	9 elem x 12 V = 108 V
Peso	135 kg
Capacità	42 Ah
Scarica massima	300 A per 2 min.
Energia	3.7 kWh
Potenza max	22 kW per 2 min.

Serbatoio:	
Tipo:	bombole in composito
	65 l 200 bar
Numero	2
Peso	31 x 2 kg
Sistemazione	Sul tetto della vettura
Energia	67.000 Cal = 78 kWh
Autonomia	300 km su ciclo ECE
	urbano
Ingombro	1 m x 70 cm x 35 cm

Sistema Fuel Cell:	
Potenza	5,2 kW continuativi
	(lordi)
Tensione nominale	67 V c.c.
Corrente nominale	78,8 A
Convertitore	DC/DC 67 x 1,94 =

	130 V
Peso	363 kg
Ingombro	1 mc (1 x 0,9 x 1,1)

Tab. 1.6- Caratteristiche Cinquecento elettra

Naturalmente si tratta di un veicolo dimostrativo il cui compito è verificare il comportamento complessivo del sistema di generazione elettrica ed in particolar modo acquisire esperienze nei seguenti settori specifici:

- analizzare il comportamento di stack di produzione De Nora in un sistema in movimento;
- ottimizzare la parte impiantistica per la gestione delsistema celle;
- implementare la controllistica per la gestione del sistema celle;
- sviluppare un DC/DC converter dedicato ad una F. C.

6.2.3 Consumi del sistema celle

Come evidenziato in precedenza una mole di elettroni trasporta un carica pari alla costante di Faraday:

 $F = eN = 1,602E^{-19}C 6.023e^{23} = 96.488C$

Una mole di H₂ trasporta due moli di elettroni quindi 192.976 C

La corrente di un A corrisponde ad 1 C/s quindi per ogni A prodotto si saranno consumate:

 \Rightarrow 1 A consuma 5,182E-6 moli H₂/s

P 1 A consuma 1,865E-2 moli H $_2$ /h

Possiamo esprimere il consumo anche il massa o in volume:

1 mole di H₂ pesa 2,016 g \Rightarrow 1,865E-2 moli H₂ pesano 3,76E-2 g

Progettazione di un veicolo ibrido azionato da celle a combustibile

Þ 1 A consuma 3,76E-2 grammi H₂/h

1 mole di H_2 occupa un volume di 22,41 Nl \Rightarrow 1,865E-2 moli H_2 occupano 4,18E-1 Nl

• 1 A consuma 4,18E-1 Nl/h di H₂

Naturalmente i valori appena calcolati si riferiscono a condizioni puramente ideali in cui il combustibile viene fornito in quantità stechiometrica ed il suo coefficiente di utilizzo risulta essere unitario.

Nel caso dello stack utilizzato il consumo di idrogeno risulta essere:

• **consumo** $H_2 = 1 \text{ A x } 78,8 \text{ A x } 100 \text{ celle}$

b 147 moli H₂/h **b** 296,3 grammi H₂/h **b** 3,294 Nm³/h

L'ossidante è come nei normali motori a combustione interna l'ossigeno contenuto nell'aria. Questa non è certo la condizione migliore in quanto la pressione parziale dello stesso è solo 0,21 volte quella dell'aria e quindi < 1/5 rispetto a quella del riducente.

Calcoliamo anche in questo caso la portata:

Per far reagire una mole di H_2 è necessaria 1/2 mole di O_2

\mathbf{P} 1 A consuma 2,09E-1 Nl/h di O₂

Il contenuto in volume di O_2 nell'aria è pari allo 0,21%

Þ 1 A consuma 9,95E-1 Nl/h di aria

• **consumo aria** = 1 A x 78,8 A x 100 celle

Þ 7,84 Nm³/h

La potenza teorica prodotta è :

 $P_{id} = V * I = 117,4 * 78,8 = 9,251 kW$

Tenendo conto del rendimento in tensione⁴

$$P_{real} = V * I = 67 * 78,8 = 5,28 \, kW$$

E' possibile quindi calcolare il rendimento di cella:

$$\boldsymbol{h}_{cella} = \frac{P_{real}}{P_{id}} = 0,57\%$$

Rispetto alla trattazione canonica descritta nel Capitolo 2 nel calcolo del rendimento di cella non si è volutamente considerato il rendimento termodinamico, $h_{343} = \frac{226,6}{242,296} = 0,935$, poiché quest'ultimo non identifica il funzionamento dello stack ma unicamente una relazione tra entalpia ed energia

libera di una specie chimica.

Non viene neanche menzionato il rendimento in corrente poiché tutto l'idrogeno che reagisce genera corrente elettrica, il coefficiente di utilizzo dello stesso verrà considerato in seguito poiché è determinato dal sistema di gestione dello stack.

In definitiva il rendimento di cella così calcolato rappresenta l'efficienza propria del sistema elettrochimico.

6.2.4 La scorta di combustibile

Come descritto nella Tab. 1.6 le bombole per l'idrogeno compresso verranno sistemate sul tetto della vettura non essendo disponibile ulteriore spazio all'interno dell'abitacolo.

Questo tipo di scelta è ammissibile unicamente in un veicolo sperimentale non essendo in alcun modo ammissibile in un veicolo di serie per ovvie ragioni di sicurezza.

⁴ Vedi Cap. 2 par.5

Dai calcoli seguenti risulterà evidente che per applicazioni commerciali la densità di energia dei serbatoi in pressione (200 bar) non sia sufficiente per garantire l'adeguata autonomia del veicolo.

Tramite l'equazione dei gas reali⁵ di verrà calcolato il numero di moli immagazzinate:

$$\left(P+a*\frac{n^2}{V^2}\right)*(V-n*b)=n*R*T$$

Dove:

P = pressione in atmosfere = 197,4

V = volume il litri = 130

R = costante universale dei gas = 0,0821 (pressione inatm, volume in litri)

T = temperatura in K = 298

I coefficienti correttivi per l'idrogeno valgono:

a	0,25
b	0,27

Risolvendo l'equazione si ottiene il numero di moli immagazzinate:

$n = 904 \text{ moli H}_2$

In seguito verrà calcolata l'autonomia nel ciclo che la vettura è destinata a compiere, possiamo però anticipare che in sede ideale la cella potrà funzionare per circa 6 ore infatti:

consumo stack = 147 moli H_2/h

autonomia veicolo \Rightarrow 904 /147 = 6 ore e 9 minuti.

⁵ nota come equazione di Van der Waals

Ipotizziamo un semplice confronto:

La **Fiat Multipla** alimentata a metano è provvista di 4 bombole collocate sotto il pianale per un volume complessivo di 224 litri e una pressione di 220 bar, qualora al posto del metano si stoccasse idrogeno si potrebbe disporre di 1686 moli di H_2 , se si installassero 10 kW di celle a combustibile l'autonomia sarebbe sempre di circa 6 ore sufficiente per un veicolo adibito al trasporto pubblico nei centri urbani.

6.2.5 La missione

Il risultato della simulazione al calcolatore ha evidenziato un consumo medio per percorrere il ciclo ECE 15 di 183 Wh/km, la quantità di energia immagazzinata nel serbatoio è pari a:

 $E = \Delta G_{mol} * n = 206.663 \, kJ = 57.4 \, kWh^6$

da cui deriva un autonomia ideale di 314 km.

6.3 Il sistema Fuel Cell

In questa sezione verrà analizzata la parte impiantistica del sistema celle, le scelte progettuali di seguito adottate sono state determinate dai risultati sperimentali condotti presso i laboratori del CR Casaccia e presso i laboratori De Nora.

Lo stack

Come accennato lo stack utilizzato per questa prima realizzazione è uno stack di celle ad elettrolita polimerico di produzione De Nora, si tratta di uno stack di prima tecnologia migliorato nel sistema di raffreddamento e di umidificazione. la tabella seguente ne evidenzia le caratteristiche fondamentali:

⁶ è stato scelto il valore dell'energia libera e non dell'entalpia poiché è questa che viene convertita in energia elettrica

caratteristiche stack MOD. 01-D-DH/2		
Area effettiva MEA	225 cm ²	
Densità di corrente	350 mA/cm^2	
Corrente	78,8 A	
Tensione di cella	0,67 V	
Numero di celle	100	
Tensione stack	67 V	
Potenza	5,28 kW	
Lunghezza	95 cm	
Larghezza	29 cm	
Altezza	30 cm	
Volume	82 litri	
Peso	110 kg	
Densità di potenza (in peso)	0,055 kW/kg	
Densità di potenza (in volume)	0,064 kW/litro	

Progettazione di un veicolo ibrido azionato da celle a combustibile

Tab. 2.6 - Caratteristiche Stack

Le prestazioni del dispositivo sono tutt'altro che soddisfacenti, si è comunque deciso di realizzare il progetto poiché tali prestazioni sono state ottenute utilizzando un sistema di gestione che non era auspicabile sino ad un paio di anni or sono e che rappresenta l'unica strada che possa essere percorsa per ottenere il raggiungimento del successo di questa tecnologia.

In particolar modo è stato possibile **alimentare il catodo** con una pressione di appena 1,5 bar assoluti, considerando che le perdite di carico interne sono valutabili circa in 0,3 bar si può osservare che la pressione di esercizio è di poco superiore alla pressione atmosferica. Purtroppo la portata è ancora lontana dal valore ideale e la spesa energetica per comprimere 2,5 volte il valore stechiometrico incide in modo molto consistente, i progettisti De Nora assicurano di poter arrivare in breve tempo ad un valore di circa 1,8 lo stechiometrico mantenendo la bassa pressione.

Tutto questo facilita enormemente la parte impiantistica permettendo di poter utilizzare una soffiante al posto di un compressore.

L'alimentazione anodica è pressoché ideale, non è necessario far ricircolare⁷ l'idrogeno semplificando notevolmente l'impianto, è quindi possibile eseguire un alimentazione in*Dead-End*.

Per alimentazione in *Dead-End* si intende che l'uscita lato idrogeno è chiusa ed è prevista una valvola di spurgo temporizzata.

Il valore di combustibile richiesto è pari allo stechiometrico, l'unico spreco dello stesso è causato dalla valvola di spurgo necessaria per estrarre le impurità, l'eventuale acqua di umidificazione o di reazione che dovesse migrare da catodo all'anodo e quella piccola parte di azoto che diffonde al catodo. Il coefficiente di utilizzo è stato stimato nel 90% della portata.

La pressione del gas è stata impostata a P_{air} + 0,4-0,5 bar valore leggermente superiore alla norma ma del tutto compatibile con le caratteristiche strutturali delle nuove membrane.

Il **sistema di raffreddamento** è del tipo in cornice, la geometria dei canali di adduzione del fluido è tale da permettere l'utilizzo di un fluido differente dall'acqua demineralizzata⁸ non essendovi la possibilità di contaminare le celle; tuttavia si è deciso di utilizzare ancora acqua demi poiché il produttore non ha fornito sufficiente garanzia nei confronti di eventuali trafilaggi, non essendo

⁷ In molte realizzazioni, nonché nella postazione di prova dei laboratori ENEA è previsto un sistema di ricircolazione dell'idrogeno tramite un compressore a membrana. Le attuali realizzazioni De Nora non richiedono più questa tipologia rendendo tutto il sistema più compatto silenzioso ed economico.

⁸ Le specifiche dei fluidi sono riportate in appendice

ancora stato verificato il comportamento delle guarnizioni di tenuta a contatto con gli oli diatermici di produzione industriale.

Nonostante l'aumento della densità di potenza raggiunto con il fluido in cornice, l'eliminazione dei piatti intermedi di raffreddamento ha reso necessaria una diminuzione della temperatura del termovettore per garantire il mantenimento della temperatura ottimale nella zona di reazione (80 °C), inoltre rispetto alla versione standard è aumentata anche la portata del fluido stesso e si è ridotto a 5 °C il ΔT disponibile per l'estrazione del calore prodotto.

Una attenta analisi di questi valori evidenzia il fatto che questo nuovo sistema non è adeguato per essere impiegato nella trazione poiché le dimensioni dello scambiatore di calore sono del tutto fuori proporzione.

L'ultimo stream da controllare è costituito **dall'acqua di umidificazione** delle membrane.

Lo stack è provvisto di una sezione di umidificazione integrata che utilizza delle membrane semipermeabili; come descritto ne terzo capitolo questi sistemi sono molto delicati e sensibili.

Durante le campagne di prove eseguite sul dispositivo i tecnici De Nora si sono accorti che lo stesso stack poteva essere umidificato tramite iniezione diretta di acqua liquida nello stream catodico, si è così determinato sperimentalmente il valore ottimale per la portata di H_2O demi e si è proceduto in questo senso lasciando comunque presente il sistema integrato.

E' importante sottolineare che questo nuovo sistema che oltre ad essere estremamente semplice è assai facile da regolare tramite l'utilizzo di un piccola pompa dosatrice.

Il circuito di umidificazione potrebbe essere derivato da quello di raffreddamento tramite uno spillamento del flusso di quest'ultimo, tuttavia si è deciso di mantenere separati i due circuiti poiché questa configurazione permetterà anche in futuro di utilizzare fluidi diversi.

Per ovviare alla deficienza del sistema di raffreddamento si è inoltre deciso di aumentare la quantità di acqua demi direttamente iniettata sulle membrane al fine di impedirne il surriscaldamento, il valore stabilito, in modo del tutto empirico, risulta essere pari a 12÷14 l/h.

6.3.1 Analisi dei flussi

Verranno adesso riassunti i valori delle precedenti valutazioni al fine di poter dimensionare l'impianto:

• Portata idrogeno:

$$H_{In} = H_{stechio} \cdot (1 + K_{spurgo}) = 3,294 \cdot 1,1 = 3,62 Nm^3 / h$$

Dove:

 $K_{source} = 10\%$ tiene conto dell'idrogeno perso con la procedura di spurgo.

Avendo umidificato unicamente il flusso catodico l'esausto anodico può essere ancora considerato idrogeno puro senza commettere errori significativi.

La procedura di spurgo potrà essere regolata tramite un timer collegato ad una valvola ON/OFF, il tempo di apertura sarà tale da provocare un ΔP di 0,2÷0,3 bar tra la condizione di regime e quella di spurgo. L'esperienza acquisita nella postazione fissa conduce ad un valore ottimale per lo spurgo di 0,5 secondi di apertura ogni 30÷40 secondi.

• Portata aria in ingresso

 $aria_{In} = aria_{stechio} \cdot K_{stechio} = 7,84 \cdot 2,5 = 19,6 Nm^3 / h$

Dove:

 $K_{stechio} = 2,5$ tiene conto dell'eccesso d'aria

L'esausto catodico sarà composto dall'aria in ingresso decurtata della quantità di ossigeno che ha reagito, dall'acqua proveniente dal sistema di umidificazione e dai prodotti di reazione ovvero acqua; il numero di moli di quest'ultima sono in quantità pari alle moli di idrogeno che effettivamente reagiscono cioè 147 moli/h. La temperatura dell'esausto deve essere mantenuta a 70 °C per evitare il surriscaldamento delle membrane e per garantire una buona cinetica chimica; a questa temperatura corrisponde un umidità assoluta X pari a 0,15 kg di vapore per kg di aria, ipotizzando di riuscire a saturare l'aria che attraversa le celle sarebbe necessario disporre di una certa quantità di acqua da far evaporare, nel nostro caso essa può provenire indistintamente dall'acqua di reazione ovvero da quella di umidificazione.

L'acqua che evapora, generando 3,325 Nm³/h di vapore, corrisponde alla quota che viene persa dal dispositivo poiché convogliata nell'uscita catodica e che dovrebbe quindi essere reintegrata, tuttavia un'analisi approfondita rivela che la situazione è in realtà del tutto diversa:

3,325 Nm³/h \Rightarrow corrispondono a 148,3 moli/h. Le moli di H_2O prodotte dalla reazione erano 147 moli/h, considerando che parte del vapore condensa durante l'evacuazione se ne può facilmente recuperare⁹ una parte portando in pareggio il bilancio.

La tabella seguente riassume i risultati appena enunciati.

⁹ in seguito si chiarirà come la soluzione impiantistica adottata permetta di compiere questa operazione.

Water balance		
Temperatura aria ingresso	25 °C	
Umidità assoluta aria X g/g	0,030	
Portata aria in peso Kg/h	25,197	
Portata acqua (vapor saturo) in ingresso Kg/h	0,756 ¹⁰	
Temperatura aria uscita	70 °C	
Umidità assoluta aria X g/g	0,150	
Portata aria residua in peso kg/h	22,845	
Portata acqua in uscita (vapor saturo) Kg/h	3,427	
portata acqua che evapora kg3/h	2,67	

Tab. 3.6- Bilancio acqua

La portata dell'esausto catodico è quindi facilmente determinabile:

• Portata aria in uscita

 $aria_{Out} = aria_{in} - O_{2 reagito} + \Delta H_2 O_{vapore} + H_2 O_{umidificazio}$ $aria_{Out} = 19,6 - 1,65 + 3,32 + 0,012 = 21,3 Nm^3 / h$

Il calcolo della portata del sistema di umidificazione deriva direttamente dai parametri imposti dal costruttore dello stack, si è deciso, in base a considerazioni sperimentali, di utilizzare un valore leggermente superiore a quello di progetto, la tabella seguente riassume le caratteristiche del circuito:

¹⁰ questo valore non corrisponde alle condizioni reali poiché generalmente l'umidità relativa in condizioni normali è circa del 50%, il valore riportato si riferisce all'ipotesi che corrisponde alle condizioni operative più sfavorevoli.

Sistema di umidificazione			
Anodo	Nessun sistema richiesto		
Catodo:			
Portata H ₂ O demi	12 l/h (empirico)		
Pressione	P_{air} + 0,2 bar		
Temperatura	>40 °C		

Tab. 4.6 - Sistema di umidificazione

La semplicità di questo sistema è sorprendente se si considera che *Water Managemet* costituisce da sempre uno dei maggiori problemi della tecnologia delle celle ad elettrolita polimerico.

I dati relativi al **circuito di raffreddamento** sono stabiliti dal costruttore e non è possibile intervenire in alcun modo per migliorare l'efficienza dello stesso.

La potenza termica da dissipare è stata calcolata utilizzando le relazioni descritte nel Cap. 2:

 $Q = (E_0 - V_c) \cdot n \cdot I = (1,177 - 0,67) \cdot 100 \cdot 78,8 = 4 \, kW$

 $4 \, kWh \Rightarrow 14400 \, kJ$

 $Q = (C1 \cdot 1000) \cdot Cp \cdot \Delta T \ (kJ)$

Dove:

C1 rappresenta la portata del circuito = $2 \text{ m}^3/\text{h}$

Cp rappresenta il calore specifico dell'acqua 4,18kJ/kg

 ΔT rappresenta il salto termico che si realizza nello stack e che sarà calcolato

 $\Delta T = 1,72$

Quindi la temperatura dell'acqua in uscita dallo stack sarà di 46,7 °C. Il salto termico che si realizza è estremamente basso ed evidenzia uno scarso valore del coefficiente di scambio.

La tabella riportata in calce riassume i parametri ottenuti necessari per il progetto.

Analisi degli Stream			
Ingresso anodo	H1	3,6	Nm ³ /h
Pressione In		1,9	bar abs
Temperatura In		25	°C
Uscita anodo	H2	0,36	Nm ³ /h
Ingresso catodo	01	19,6	Nm ³ /h
Pressione In		1,5	bar abs
Temperatura In		25	°C
Uscita catodo	02	21,3	Nm ³ /h
Temperatura Out		70	°C
Ingresso umidificazione	U1	0,012	m ³ /h
Pressione In		1,7	bar abs
Temperatura In		40	°C
Uscita umidificazione		non pr	esente
Ingresso raffreddamento	C1	2	m ³ /h
Temperatura In		45	°C
Uscita raffreddamento	C2	2	m ³ /h
Temperatura Out		46,7	°C

Tab. 5.6 - Analisi dei flussi

Progettazione di un veicolo ibrido azionato da celle a combustibile

6.3.2 Stream anodo

Come più volte ripetuto l'idrogeno sarà immagazzinato in bombole alla pressione di 200 bar.

Per soddisfare le specifiche di alimentazione il sistema sarà provvisto di due stadi di riduzione delle pressione stessa così caratterizzati:

1. 200 bar abs \Rightarrow 5 bar abs

2. 5 bar abs \Rightarrow 1,9 bar abs

Il primo stadio sarà realizzato tramite un riduttore di pressione su cui si può intervenire manualmente per una regolazione fine.

Il secondo stadio sarà realizzato tramite una valvola di regolazione ad azionamento elettrico.

A valle della cella sarà posizionata la valvola di spurgo; si tratterà di un elettrovalvola di tipo ON/OFF asservita da un timer collegato al sistema di controllo, anche in questo caso la valvola dovrà essere provvista di un sistema di regolazione fine di tipo manuale al fine di poter garantire il giusto valore di ΔP richiesto. E' molto importante che durante la procedura di spurgo il valore della pressione lato anodo non scenda al di sotto del valore lato catodo al fine di non far cambiare concavità alla membrana¹.

Non è previsto il controllo della portata, gli unici interventi di regolazione consistono nel mantenere il corretto valore di pressione, è quindi richiesta una sola misura.

La linea sarà realizzata tramite una tubazione in acciaio inox $da_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$ ".

Il disegno seguente mostra lo schema appena descritto.

¹¹ Questa procedura serve unicamente a diminuire gli stress meccanici della membrana



Fig. 2.6 - Schema circuito idrogeno

6.3.3 Stream catodo

Dopo essere stata depurata tramite un filtro in carta di tipo automobilistico, l'aria di alimentazione sarà compressa tramite la soffiante indicata con K-01 ed inviata alla cella.

All'interno del stack si miscelerà con l'acqua proveniente dal circuito di umidificazione, giungerà quindi nei siti di reazione.

L'esausto catodico entrerà successivamente nel separatore S-01 dove verrà recuperata l'acqua di umidificazione e condensata parte di quella in forma di vapore. A valle del separatore sono presenti due linee, quella superiore provvede all'evacuazione ed è provvista di una valvola manuale per la regolazione finl², quella inferiore serve per eseguire uno spurgo temporizzato anche dal lato

¹² per far in modo che la caratteristica del compressore incontri la curva di carico nel punto desiderato.

Progettazione di un veicolo ibrido azionato da celle a combustibile

catodico, probabilmente si potrà fare a meno di utilizzarla ma in sede preliminare è stato deciso di considerarla.

Le due elettrovalvole poste sugli Stream O1 e O2, così come quelle sul circuito anodico, servono per sigillare il circuito durante le fasi di non utilizzo del dispositivo.

Non è presente alcun regolatore di portata, il compressore funziona unicamente a pieno regime così come l'intero dispositivo, questa scelta è stata dettata dal fatto che il generatore fornisce unicamente la potenza media per eseguire il ciclo e sarà quindi caratterizzato da un comportamento ON/OFF.

Come più volte ripetuto la scelta del compressore è estremamente delicata poiché la potenza assorbita è circa del 20 % di quella prodotta.

Tramite la formula già descritta nel capitolo 2 si calcola il lavoro isoentropico di compressione:

$$P = O1 \cdot R \cdot T \cdot \frac{K}{K - 1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K - 1}{K}} - 1 \right] = 0,26 \, kW$$

dall'analisi dei rendimenti dei cicli di compressione per macchine di questo tipo è stato ricavato un rendimento medio di compressione pari a 0,45; per il motore elettrico si è ipotizzato un rendimento dell'80 % così il rendimento complessivo del compressore è:

$$h_c = 0,45 \cdot 0,8 = 0,36$$

La potenza complessiva assorbita dal compressore/soffiante è quindi $P_{compressore} = 0.26/0.36 = 0.721 kW$

La tabella seguente riassume le specifiche del compressore/soffiante:

Specifiche compressore/soffiante		
Portata	19,6 Nm ³ /h	
Temperatura	25 C°	
Pressione In	1 bar abs	
Pressione Out	1,5 bar abs	
Rapporto di compressione	1,5	
Potenza assorbita	$\approx 1 \text{ kW}$	
Oil free	0.1ppm	
Motore elettrico 220 V AC monofase grado di protezione IP 55		
Filtro aspirazione incluso nel compressore.		
Valvola di sicurezza per sovra-pressione		

Tab. 6.6 - Specifiche compressore

E' stata condotta un'accurata indagine di mercato durante la quale sono state contattate circa cinquanta ditte, in appendice all'elaborato è stato riassunto l'esito della ricerca, è possibile comunque affermare che, il problema maggiore, ha riguardato la ridotta portata della macchina è la pressione relativa al punto di lavoro situata al limite inferiore per le macchine volumetriche e superiore per le dinamiche.

La scelta definitiva dovrebbe ricadere su una macchina a canale laterale con una potenza di circa 1÷1.2 kW.

La linea sarà realizzata tramite una tubazione in acciaio inox il cui diametro interno è stato calcolato imponendo una velocità del flusso di 20 m/s

 $O1=19,6 Nm^3 / h=5,44E - 3 Nm^3 / s$ $U1=A \cdot V$ Dove:

- A = rappresenta la sezione della tubazione m^2
- V = la velocità del flusso m/s

Dall'equazione appena descritta si ricava il diametro della linea = 18,6 mm. Per comodità costruttiva si è deciso di impiegare un tubo normalizzato da 1". Le perdite di carico della linea sono trascurabili data la ridotta lunghezza della stessa, mentre quelle interne allo stack, valutate in 0,2 bar non costituiscono alcun problema.

Il disegno seguente mostra lo schema appena descritto.



Fig. 3.6 - Schema circuito ossigeno

6.3.4 Stream umidificazione

Il funzionamento del sistema di umidificazione è stato ampiamente discusso nei paragrafi precedenti, nella pratica costruttiva verrà realizzato prelevando dal

separatore posto sul circuito aria la quantità di acqua richiesta tramite una pompa dosatrice.

La portata sarà costante ed impostata manualmente per ottenere il valore richiesto, sul circuito è presente un filtro di tipo a resine scambiatrici per impedire la contaminazione del flusso di alimentazione.

A valle del filtro è prevista una valvola di presa per collegare degli strumenti che misurino di volta in volta la pressione, la portata o in aggiunta la conducibilità del fluido.

La linea sarà realizzata tramite una tubazione il gomma il cui diametro interno è stato calcolato imponendo una velocità del flusso di 1 m/s:

Dall'equazione utilizzata per il caso precedente si ricava il diametro della linea = 2 mm.

Per comodità costruttiva si è deciso di impiegare un tubo il cui diametro interno è pari a ¹/₄".

Il disegno seguente mostra lo schema appena descritto.



Fig. 4.6 - Schema circuito umidificazione
Progettazione di un veicolo ibrido azionato da celle a combustibile

6.3.5 Stream raffreddamento

Per quanto intrinsecamente semplice e del tutto assimilabile a quello di un normale autoveicolo, il sistema di raffreddamento è il componente che più facilmente si presta a critiche.

La temperatura del fluido refrigerante imposta dal costruttore è estremamente bassa così come lo è anche il salto di temperatura che si realizza all'interno dello stack.

Le dimensioni del circuito sono già ragguardevoli per la ridotta potenza del generatore e non potrebbero in alcun modo essere compatibili con un vero veicolo ibrido.

Le strade che i progettisti della De Nora possono percorrere per risolvere il problema possono essere brevemente elencate:

- aumentare il coefficiente di scambio termico dello stack così da consentire una temperatura del fluido refrigerante almeno fino a 65 °C.
- aumentare il ΔT all'interno dello stack, riducendo la portata richiesta.
- utilizzare un fluido diverso dall'acqua con un calore specifico superiore all'acqua e che abbia buone caratteristiche antigelo

Non disponendo di dati sufficienti per eseguire una verifica del coefficiente di scambio si procederà nel dimensionamento utilizzando i dati forniti.

Inizialmente si è seguita la strada descritta nel paragrafo precedente pensando di dimensionare lo scambiatore di calore in modo che potesse smaltire il calore di reazione utilizzando il salto termico disponibile.

Lo scambiatore ipotizzato è naturalmente di tipo automobilistico cioè uno scambiatore aria/acqua munito di ventola di sicurezza, l'unico accorgimento è che sia realizzato in acciaio inox.

Il risultato è stato che sarebbe necessario uno scambiatore con un ingombro¹³ di $50 \ge 50$ cm, naturalmente incompatibile con la piccola cinquecento elettra.

E' stato quindi eseguito un attendo bilancio termico per vedere se esistevano i margini per un miglioramento del sistema. L'esito è risultato positivo; resta per inteso che per applicazioni successive il fornitore degli stack dovrà almeno in parte attenersi alle considerazioni precedenti.

Naturalmente il calore da smaltire è sempre di 4 kW ma il flusso di calore sarà ripartito tra:

- Flusso catodico, tramite un ΔT di 45 °C.
- Acqua che evapora all'interno dello stack riportando l'aria nelle condizioni di saturazione¹⁴.
- Acqua di raffreddamento.

Verranno ora analizzati in dettaglio:

- L'aria entra a 25 °C ed esce a 70 °C $\Rightarrow \Delta T = 45 °C$

$$Q_{air} = m \cdot Cp \cdot \Delta T \quad (kJ)$$

Dove:

m è la portata in massa di aria = 25,2 kg/h

$$Cp aria = 1 \text{ kJ/kg}$$

 $\Rightarrow Q_{air} = 1134 \, kJ = 0.315 \, kW$

- La quantità di acqua che evapora nello stack è pari a 2,67 kg/h

$$Q_{evap} = m \cdot \Delta H_{evap} \quad (kJ)$$

Dove:

$$\Delta H_{evap}$$
 è l'entalpia di vaporizzazione = 2256kJ/kg

¹³ In appendice sono contenute informazioni relative allo scambiatore descritto

¹⁴ Vedi paragrafo 6.3.1 "Analisi dei flussi"

Progettazione di un veicolo ibrido azionato da celle a combustibile

 $\Rightarrow Q_{evap} = 6023 kJ = 1,67 kW$

- La quantità di calore da smaltire tramite il circuito di raffreddamento si ricava come differenza tra il calore totale e la somma dei due appena calcolati

$$Q_{cooling} = Q_{tot} - (Q_{air} + Q_{evap}) = 2,015 kW$$

Il ΔT che si realizza nello stack è quindi ancora più basso, il sistema risulta quindi "termostatato".

Con questa nuova specifica è stato possibile eseguire il dimensionamento dello scambiatore, l'esito della ricerca ha condotto a due radiatori collegati in parallelo delle dimensioni¹⁵ di 27,7 x 23 cm ciascuno.

Le perdite di carico nello scambiatore sono pari a 0,15 bar mentre quelle nello stack sono approssimativamente 0,2 bar, quelle della linea sono del tutto trascurabili sempre di pochimillibar.

Ipotizzando una velocità del flusso di 2 m/s ed utilizzando l'equazione ormai nota si ricava il diametro della sezione di passaggio dell'acqua = 18,8 mm.

Per comodità costruttiva si è deciso di impiegare un tubo in acciaio inox normalizzato da 1".

Il circolatore dell'acqua è un componente che non presenta alcuna particolarità costruttiva, la potenza assorbita è di circa di 60 W, il motore elettrico deve avere un tensione di alimentazione di 220 V AC e grado di protezione IP 55.

A valle di questo è presente una valvola manuale per impartire un valore alla curva di carico che incontri la caratteristica della pompa nel punto desiderato.

E' stata anche considerata una variante al circuito che prevedeva una valvola a tre vie che deviasse parte del fluido in uno scambiatore interno all'abitacolo per provvedere alla climatizzazione dello stesso.

Il disegno seguente mostra lo schema appena descritto.

¹⁵ In appendice sono fornite le specifiche del prodotto

Capitolo 6



Fig. 5.6 - Schema circuito raffreddamento

6.4 Schema dell'impianto

E' ora possibile rappresentare lo schema dell'intero impianto.

Si vuole soffermare l'attenzione sulla semplicità complessiva dello stesso, l'unico flusso la cui portata dovrà essere controllata in maniera dinamica è quello dell'idrogeno per il quale si impone unicamente il mantenimento della pressione di set point, tutti gli altri dispositivi sono stati dimensionati per funzionare a regime riducendo gli organi di controllo.

Un ultima considerazione riguarda le connessioni delle tubazioni, queste, così come lo stack, devono essere elettricamente isolate dal resto dell'abitacolo; per ottenere il grado di isolamento richiesto si utilizzeranno dei collettori in teflon tra le tubazioni e lo stack.

Il disegno seguente mostra lo schema di processo dell'intero generatore.

6.5 Misure e controlli

I parametri da controllare durante il funzionamento del generatore sono essenzialmente tre:

- tensione dello stack e delle singole celle;
- temperatura dell'aria in uscita;
- pressione differenziale tra anodo e catodo;
- corretto funzionamento del circuito di raffreddamento.

Come più volte ripetuto il generatore funzionerà unicamente a carico nominale, non sono previste pertanto possibilità di regolazione della potenza generata.

L'unico controllo che sarà disponibile all'operatore riguarda l'accensione e lo spegnimento del dispositivo.

Una volta avviato il generatore, il sistema di controllo collegherà il circuito elettrico dello stack al resto dell'azionamento, il DC/DC converter di tipo programmabile prevede una rampa interna tale da far erogare la corrente unicamente rispettando i vincoli di tensione imposti dalla De Nora, questo per facilitare la procedura di avviamento a freddo senza danneggiare le celle.

Le celle dovranno essere monitorate una ad una poiché, come spesso evidenziato in laboratorio, la tensione complessiva dello stack non è in grado di manifestare la presenza di anomalie nel funzionamento di alcune celle, per eseguire questo tipo di controllo servirebbe uno strumento con 100 canali analogici il cui costo sarebbe proibitivo per il tipo di realizzazione a cui è destinato.

Le possibili alternative sono due:

- utilizzare un sistema di acquisizione con 20 canali emonitorare pacchetti di 5 celle;
- utilizzare un sistema di acquisizione con un ridotto numero di canali, ad esempio 20, ed uno switch che acquisisca i dati provenienti da tutte le celle ad intervalli di tempo sfalsati.

Progettazione di un veicolo ibrido azionato da celle a combustibile

La logica di controllo sarà implementata su PLC di tipo programmabile via computer ed è composta da quattro routine:

- a) Start-up
- b) Produzione
- c) Shut-down
- d) Shut-down d'emergenza (DPAH-01, AAH-01)

Logica di controllo -02			
Fase		Operazioni	
1a		Avviare la pompa di circolazione (P-01)	
29		Aprire le valvole d'intercettazione dell'aria (V-04 V-	
Za		05)	
3a		Accendere il compressore dell'aria (K-01)	
4a	Start-up	Aprire la valvola d'alimentazione dell'idrogeno (V-02)	
5a		Abilitare la procedura Dead-End	
60		Avviare la pompa d'alimentazione dispositivo	
Ua		d'umidificazione (P-02)	
7a		Controllare i set-point (PSAL-01, PSAL-02, DPAH-03,	
		VSL-01)	
1b		Abilitare il carico elettrico ¹⁶	
2b	Produzione	Accendere l'elettroventola (K-02) al raggiungimento	
		della temperatura di 70 C° dell'esausto catodico (TSH-	
		01)	

¹⁶ Il DC/DC converter dispone di una subroutine interna in grado di richiedere allo stack la potenza solamente nelle condizioni imposte dal costruttore ovvero non oltrepassando il limite inferiore sulla tensione di cella di 0,67 V (Stack)

1c		Disabilitare il carico elettrico
2c		Disabilitare la procedura Dead-End
3c		Spegnere il compressore (K-01) ed intercettare la linea
		aria (V-04 V-05)
4c		Fermare la pompa d'alimentazione dispositivo
		d'umidificazione (P-02)
5c		Abilitare la resistenza X-01
6c	Shut-down	Controllo VSL-03
7c		Disinserire la resistenza X-01
80		Chiudere la valvola d'alimentazione dell'idrogeno (V-
00		02)
90	-	Scaricare il circuito dell'idrogeno per alcuni secondi
		(V-03)
10		Fermare la pompa di circolazione del circuito
c		raffreddamento (P-01) dopo aver atteso 1 minuto
1d		Disabilitare il carico elettrico
2d		Chiudere le valvole dell'idrogeno (V-02 V-03)
3d	-	Spegnere il compressore (K-01) ed intercettare la linea
54		aria (V-04 V-05)
4d	Shut-down	Fermare la pompa d'alimentazione dispositivo
T.		d'umidificazione (P-02)
5d	(entergenza)	Abilitare la resistenza X-01
6d		Controllo VSL-03
7d		Disinserire la resistenza X-01
8d		Fermare la pompa di circolazione del circuito
ou		

 Tab. 7.6 - Logica di controllo

Come si può vedere la procedura di Shut-down e quella di Shut-down di emergenza sono estremamente simili se non addirittura uguali nella sostanza; tuttavia si è deciso di mantenere anche quella di emergenza così che la scelta dell'acquisto del PLC permettesse di avere delle potenzialità superiori allo stretto necessario per lasciare un margine di libertà qualora fosse necessario introdurre delle procedure ausiliarie.

Analizzando attentamente le due procedure sopra menzionate si vede che una volta avvenuto l'arresto del sistema tutto l'ossigeno contenuto nel comparto catodico sarà stato consumato lasciando interamente posto all'azoto che quindi provvederà all'inertizzazione del dispositivo.

E' stata eseguita una verifica della pressione finale esistente nella linea anodica per scongiurare il rischio che l'anodo si trovi in depressione, infatti se ciò avvenisse dell'aria potrebbe entrare nell'anodo determinando una miscela aria idrogeno in concentrazione pericolosa.

Il risultato è che la pressione finale dell'anodo è pari a 1.2 bar ovvero in grado di garantire la condizione richiesta.

La configurazione raggiunta dal dispositivo è tale da permettere anche soste molto prolungate del generatore, l'unica avvertenza consiste nello scaricare il circuito di raffreddamento per evitare che l'acqua demi possa provocare la corrosione della linea.

6.6 Verifica dell'autonomia

E' ora possibile eseguire una verifica complessiva dei risultati della progettazione appena conclusa.

Nella tabella seguente sono riportati i consumi di tutti gli ausiliari necessari per il funzionamento del generatore.

Consumo ausiliari		
Compressore aria K-01	1,1 kW	
Pompa di circolazione P-01	60 W	
Pompa dosatrice P-02	20 W	
Elettrovalvole V-02, V-03, V-04, V-05	35 W	
PLC (Mitsubishi)	20 W	
Strumenti di misura	10 W	
Consumo totale ausiliari	1245 W	

Tab. 8.6 - Consumo ausiliari

La potenza elettrica netta prodotta dal generatore è quindi:

$$\Rightarrow P_{net} = P_{stack} - P_{aus} = 4035 Watts$$

L'ultimo componente da considerare è il DC/DC converter, il rapporto di conversione per il dispositivo è dalla seguente espressione:

$$K = \frac{V_{batterie}}{V_{stack}} = \frac{108}{67} = 1,6$$

Questo valore è piuttosto alto e conseguentemente si sarà costretti ad accettare un rendimento di conversione basso:

 $h_{DC/DC} = 85\%$

La potenza che il generatore sarà in grado di fornire all'azionamento è quindi:

Progettazione di un veicolo ibrido azionato da celle a combustibile

$P_{util} = P_{net} \cdot \boldsymbol{h}_{DC/DC} = 3,43 \, kW$

Uno dei parametri più significativi per valutare l'efficienza complessiva di un generatore di corrente da destinarsi alla trazione è il consumo di combustibile per kWh prodotto, nel nostro caso il risultato è pari a:

$$\frac{consumoidrogenoNm^3/h}{P_{util}\cdot 1h} = \frac{3.6}{3.43} = 1.05 Nm^3/kWh$$

Questo valore è piuttosto distante dalla specifica da cui si era partiti che corrispondeva ad un consumo di $0.8 Nm^3/kWh$, la causa non è da imputarsi tanto all'efficienza di conversione del sistema celle quanto al consumo degli ausiliari. L'autonomia del veicolo, considerando comunque che la potenza prodotta difficilmente sarà in grado di eseguire la missione senza soste per ricaricare le batterie, è facilmente quantificabile:

Tempo impiegato per esaurire il combustibile \Rightarrow 6 ore e 9 minuti Energia utile prodotta in un ora \Rightarrow 3,43 kWh Energia utile prodotta con la scorta di combustibile \Rightarrow 21,1 kWh Il consumo per compiere il ciclo ECE 15 \Rightarrow 183 Wh/km L'autonomia del veicolo sarà **P** 115,3 km

Il valore ricavato è nuovamente inferiore rispetto alla stima iniziale.

La situazione è nettamente migliore se si analizza il risultato dal punto di vista del rendimento.

A fronte di una potenza prodotta di 5,28 kW si dispone di una potenza utile di soli 3,43 kW che corrisponde ad un efficienza dell'impianto pari a:

$$h_{plant} = \frac{P_{util}}{P_{stack}} = \frac{3,43}{5,28} = 65\%$$

Il rendimento di cella è stato già calcolato ed è pari al 57%; per il coefficiente di utilizzo del combustibile si è ipotizzato il 90% che determina il rendimento $h_i = 90\%$.

L'efficienza complessiva del generatore è quindi pari a:

$$\boldsymbol{h}_{tot} = \boldsymbol{h}_{celle} \cdot \boldsymbol{h}_{plant} \cdot \boldsymbol{h}_{i} = 33,3\%$$

Questo valore è oltretutto ottenuto con emissioni nulle e con una rumorosità di circa 55 decibel, anche se si considerasse il rendimento del motore elettrico o del sistema di accumulo delle batterie si noterebbe che l'efficienza complessiva è superiore a quella di un veicolo con motorizzazione convenzionale impegnato in un percorso cittadino.

6.7 Conclusioni

La fase progettuale ha permesso di mettere in evidenza quali siano le complicazioni impiantistiche connesse alla realizzazione di un veicolo ibrido azionato da celle a combustibile e di proporre delle possibili soluzioni.

Sono stati analizzati in dettaglio i due problemi essenziali: ilwater management e il dimensionamento del sistema di raffreddamento che, per lo stack in questione, era particolarmente delicato.

Nel calcolo del rendimento netto del generatore è stato confermato come, tra gli ausiliari, il compressore dell'aria sia quello che incide maggiormente sulla efficienza complessiva del sistema; è stata condotta un'attenta indagine di mercato e contattate circa cinquanta ditte per verificare l'esistenza in commercio di una macchina con le specifiche richieste. Purtroppo non è stato possibile individuare un compressore che avesse un rendimento superiore al 25%, l'incidenza percentuale, rispetto alla potenza elettrica prodotta, è quindi risultata essere del 21%.

I risultati della progettazione portano a considerare tecnicamente realizzabile un progetto di questo tipo; tuttavia evidenziano come la scarsa capacità dei sistemi di accumulo dell'idrogeno, attualmente disponibili in mercato, non consentano, al veicolo, un autonomia adeguata.

CAPITOLO 7

IL FUTURO DELLA TRAZIONE ELETTRICA

7.1 Introduzione

Non vi è alcuno dubbio che l'aspetto più delicato della trazione elettrica consista nell'accumulo dell'energia da utilizzare per l'azionamento.

Negli ultimi 15 anni sono stati compiuti enormi passi avanti nei sistemi di accumulo elettrochimici ovvero nelle batterie ma non sembra che si prospetti alcuna soluzione tecnologicamente valida. Le attuali batterie sono pesanti, costose e con rendimenti nei cicli di carica/scarica che difficilmente superano il 60 %; si pone anche un serio interrogativo su come affrontare il problema del ciclo di vita delle stesse ed in particolar modo dello smaltimento una volte esaurite.

I veicoli ibridi finora realizzati utilizzano un motore a combustione interna per azionare un alternatore il cui scopo è caricare le batterie. Probabilmente nei prossimi anni assisteremo ad una rapida diffusione di autovetture che utilizzano questa tecnologia.

Il rendimento complessivo è tuttavia modesto a causa del complicarsi della catena di conversione dell'energia, l'unico vantaggio che potranno fornire sarà probabilmente in termini di emissioni inquinanti.

Del tutto nuovo è l'approccio che sta alla base delle celle a combustibile, si tratta di un dispositivo per produrre energia elettrica senza passaggi intermedi partendo dal potenziale chimico di un combustibile, questo permette di semplificare in modo enorme l'intero schema del veicolo

Il principale problema delle celle a combustile consiste negli ingentissimi esborsi economici necessari per realizzare attività produttive in un settore che fino ad oggi era destinato a soddisfare unicamente la domanda del settore aerospaziale e militare. Unitamente a questo è necessario creare una economia dell'idrogeno; quest'ultima problematica va ben aldilà delle celle a combustibile e della trazione automobilistica, esiste tuttavia una certa consapevolezza a livello planetario sui vantaggi che deriverebbero dall'utilizzo di questo combustibile. La questione è estremamente complessa e può essere affrontata con successo unicamente con un impegno comune.

Nonostante la complessità e le incertezze legate al successo delle Fuel Cell le industrie automobilistiche hanno dimostrato un notevole interesse ed hanno iniziato una intensa collaborazione consapevoli che unicamente concentrando le energie potranno giungere alla soluzione del problema.

7.2 Considerazioni progettuali

Utilizzando i dati ricavati in laboratorio è stato possibile individuare, oltre le prestazioni, i parametri per dimensionare un generatore di corrente da inserire in un veicolo ibrido. Il progetto che ne è scaturito ha dimostrato che con la tecnologia di cui disponiamo è già possibile realizzare veicoli competitivi sia dal punto di vista delle emissioni inquinanti che per quanto riguarda il rendimento complessivo.

Gli aspetti più critici riguardano la potenza e soprattutto l'autonomia fortemente vincolata dalla capacità di stoccare idrogeno.

Le caratteristiche complessive hanno disatteso le aspettative iniziali che erano state ipotizzate a priori; in particolar modo per quanto riguarda la **potenza utile**, risulta essere insufficiente per compiere sia il ciclo extraurbano che quello urbano. Il **consumo specifico** è pari a 1,05 Nm³/kWh, a fronte di un valore ipotizzato di 0,8 Nm³/kWh.

Il risultato non è in ogni caso da considerarsi fallimentare, sarebbero sufficienti alcune piccole varianti sulle modalità operative degli stack per rientrare nelle specifiche di partenza:

- ridurre la portata del circuito di raffreddamento a circa 1 m³/h;
- esercire lo stack con un eccesso d'aria pari ad un valore 1,8 volte lo stechiometrico.

Lo stack utilizzato nella progettazione potrebbe probabilmente sopportare una diminuzione della portata del circuito di raffreddamento, ma non disponendo di dati sufficienti ci si è attenuti ai parametri dichiarati dal costruttore.

Poter utilizzare un valore di 1,8 volte lo stechiometrico permetterebbe di compiere un sostanziale passo avanti riducendo di molto la potenza degli ausiliari ed in particolar modo del compressore aria; è interessante compiere una verifica del progetto con queste nuove grandezze ipotizzando di installare un sistema celle con una potenza di 10 kW ottenuta ad esempio con due stack del tipo attualmente considerato:

Sistema Fuel Cell		
Potenza	10,56 kW	
Corrente	78,8 A	
Tensione	134 V	

Tab. 1.7- Sistema Fuel Cell

In questa seconda configurazione la potenza assorbita dagli ausiliari incide in percentuale molto meno, inoltre per il compressore aria è stato possibile eseguire la scelta tra un maggior numero di modelli e conseguentemente identificarne uno con un rendimento complessivo superiore.

Consumo ausiliari		
Compressore aria (28 Nm ³ /h)	1,5 kW	
Pompa di circolazione	60 W	
Pompa dosatrice	40 W	
Elettrovalvole	40W	
PLC	20 W	
Strumenti di misura	10 W	
Consumo totale ausiliari	1670 W	

La tabella seguente riassume il consumo totale degli ausiliari:

Tab. 2.7 - Consumo ausiliari

La potenza netta risulta essere pari:

 $\Rightarrow P_{net} = P_{stack} - P_{aus} = 8890 Watts$

che corrisponde ad un aumento specifico del 10 %

Un altro vantaggio di questa nuova configurazione sarebbe presente nella scelta del DC/DC converter, in questo caso il rapporto di conversione avrebbe un valore:

$$K = \frac{V_{batterie}}{V_{stack}} = \frac{108}{134} = 0.8$$

Sarebbe quindi possibile realizzare un dispositivo con un efficienza approssimativamente del 95 % ed un costo notevolmente inferiore.

La potenza utile che il generatore sarebbe in grado di fornire all'azionamento corrisponderebbe ad un valore:

 $P_{util} = P_{net} \cdot \boldsymbol{h}_{DC/DC} = 8,445 \, kW$

Questo valore sarebbe ampiamente sufficiente per completare entrambe le missioni a cui è destinato il veicolo.

Una ultima considerazione sul consumo specifico dimostrerà la validità complessiva del progetto:

$$\frac{consumoidrogenoNm^3/h}{P_{uil}\cdot 1h} = \frac{7.2}{8,445} = 0.85Nm^3/kWh$$

Valore di poco superiore rispetto a quello ipotizzato in partenza che corrisponde al valore dichiarato dalla Daimler ed attualmente il miglior risultato ottenuto.

7.3 Descrizione di uno stack ad elettrolita polimerico per impiego in autotrazione

L'insieme delle esperienze accumulate sia durante la fase sperimentale che quella progettuale hanno permesso di acquisire una discreta sensibilità per valutare le problematiche inerenti alla realizzatore di un generatore di corrente funzionante a celle a combustibile destinato alla trazione; in particolar modo è possibile individuare alcune caratteristiche che aggiunte alla specifiche del PNGV permettono di eseguire una corretta scelta tra gli stack oggi prodotti e destinati all'autotrazione:

Attualmente il numero massimo di celle che compongono uno stack è pari a 100, questo limite è determinato dall'impossibilità di garantire una corretta distribuzione dei fluidi in strutture più complesse. Ipotizzando di accettare una tensione di esercizio di 0,7 V per cella si disporrebbe quindi di una tensione di 70 V; se il veicolo elettrico necessita di una potenza di 30 kW lo stack in questione dovrebbe generare una corrente di circa 430 A che richiederebbe per l'elettronica di potenza requisiti di estrema qualità per non compromettere l'efficienza¹ complessiva del generatore.

Inoltre ipotizzando una densità di corrente superficiale di 600 mA/cm² si avrebbero delle celle con uno sviluppo superficiale di 720 cm² che risulta essere circa il doppio di quella attualmente utilizzata dalla maggior parte delle industrie.

Un ultimo problema porta definitivamente a scartare questa tipologia di utilizzo: quasi tutti i veicoli elettrici dell'ultima generazione hanno una tensione di alimentazione di 220 V in alternata l'ipotetico DC/DC converter per questa realizzazione dovrebbe avere un rapporto di conversione pari a 3 ed accettare una corrente di 430 A, un tale dispositivo avrebbe un costo proibitivo ed un rendimento pessimo.

Questo discorso serve unicamente per dire che esiste un valore ottimale tra numero di celle da utilizzare e sviluppo superficiale delle stesse, con buona approssimazione è possibile ipotizzare che un sistema celle dovrebbe avere i seguenti requisiti:

- \blacktriangleright Numero di celle compreso tra 200 e 300²
- \blacktriangleright Area effettiva di cella compresa tra 225 e 450 cm²
- Uno stack da 30 kW produrrebbe approssimativamente una potenza termica di 23 kW, ipotizzando di dover smaltire i ³/₄ di questo calore tramite il sistema di raffreddamento, per riuscire a realizzare uno scambiatore di calore compatibile

¹ Essendo la potenza dissipata per effetto Joule è pari a $P = R \cdot I^2$

² questa configurazione può essere raggiunta collegando in serie due o tre stack

con gli ingombri disponibili nel veicolo, sarebbe necessario poter realizzare un salto termico all'interno dello stack di circa 10 °C con una temperatura in uscita dallo stack stesso di almeno 70 °C³.

- Per quanto riguarda le altre caratteristiche costruttive ed impiantistiche, è importante sottolineare come il funzionamento a bassa pressione ed il sistema di umidificazione attualmente utilizzato sono in grado di garantire un funzionamento adeguato sia nelle applicazioni stazionarie che in autotrazione.
- Come riscontrato durante le prove sperimentali qualora anche una singola cella dovesse manifestare dei problemi di funzionamento, la potenza che l'intero dispositivo potrebbe produrre sarebbe notevolmente inferiore al valore nominale; per quanto difficile da realizzare, uno stack in grado di garantire una buona affidabilità dovrebbe poter permettere di escludere le eventuali celle difettose. Questo si potrebbe realizzare intercettando i canali di distribuzione dei reagenti del singolo stack, attualmente però nessun costruttore ha dato indicazioni di questo tipo.

7.4 Il sistema celle a combustibile

Il generatore che è stato oggetto della progettazione presenta un grosso limite che consiste nel non poter funzionare ai carichi parziali ovvero quand'anche il DC/DC converter dovesse richiedere una potenza minore al carico nominale, la quantità di idrogeno consumata sarebbe minore ma, per come è stato pensato l'impianto, la potenza assorbita dagli ausiliari sarebbe sempre pari al valore nominale compromettendo il rendimento in modo significativo.

³ In appendice è presente una verifica di questa configurazione.

Un modo alternativo di gestire lo stack consiste nel tenere conto che tutte le grandezze in gioco, calore prodotto, ossigeno consumato, richiesta di acqua di umidificazioneetc., sono legate alla corrente prodotta; sarebbe quindi ipotizzabile realizzare dei controlli che permettano di eseguire questo tipo di logica.

Realizzare un dispositivo così fatto comporta tuttavia una complicazione nell'impianto. Se da un lato per diminuire la portata del circuito di raffreddamento è sufficiente asservire la pompa di circolazione ad uninverter, stando unicamente attenti ad evitare che la stessa possa cavitare, per quanto riguarda il controllo della portata d'aria la situazione è più complessa.

Progettare un compressore aria che abbia un rendimento soddisfacente in un campo di utilizzo compreso tra il 10 % ed il 100 % delle proprie potenzialità è una impresa piuttosto ardua, si rischierebbe di realizzare nuovamente una vettura il cui rendimento è fortemente penalizzato dalle modalità operative, per ovviare a questa problematica "l'ibridizzazione del veicolo" è sicuramente una via semplice che potrebbe semplificare la gestione dei flussi di potenza.

Dover controllare la portata dell'aria comporta anche delle complicazioni impiantistiche, infatti è necessario aggiungere sulla linea dell'aria ufflussimetro il cui segnale controlla la velocità di rotazione del compressore al fine di garantire il corretto valore di portata istantaneamente richiesta dallo stack.

E' inoltre necessario installare una valvola a regolazione continua, sempre sulla linea aria ed in uscita dallo stack il cui controllo è asservito ad un sensore di pressione e la cui finalità è garantire il valore di set point imposto per la pressione catodica.

L'intero controllo deve essere in grado di rispondere in tempi assai brevi per garantire che il generatore sia in grado di soddisfare i transienti corrispondenti all'utilizzo reale del veicolo.

7.5 Celle a metanolo diretto

Le celle a metanolo diretto rappresentano una soluzione in grado di svincolare il funzionamento delle celle a combustibile dai problemi derivanti dalla produzione o dallo stoccaggio dell'idrogeno.

Si tratta sostanzialmente di celle a combustibile ad elettrolita polimerico in grado di ossidare direttamente il metanolo inviato all'anodo; esistono due modalità per alimentare la cella:

- vaporizzare il metanolo ed alimentare la cella nuovamente con un gas:
- realizzare una miscela di acqua e metanolo con cui alimentare l'anodo.

Attualmente sembra che questa seconda strada stia fornendo i risultati migliori, inoltre permette di aumentare l'efficienza del sistema di raffreddamento e di garantire un ottimale umidificazione delle membrane.

Nonostante le prospettive di questa tecnologia siano molto attraenti, i risultati finora ottenuti sembrano essere molto lontani dalle aspettative:

- densità di corrente/potenza ottenuta ≈ 20 % rispetto ad una cella alimentata ad idrogeno;
- quantità di catalizzatore richiesto≈ 10 volte rispetto ad una cella alimentata ad idrogeno;
- coefficiente di utilizzo del metanolo, limitato da fenomeni di cross-over attraverso la membrana⁴, pari circa al 70 %;
- maggiori polarizzazioni agli elettrodi.

⁴ Una parte del metanolo attraversa la membrana e viene rapidamente ossidato nel comparto catodico della cella senza produrre corrente elettrica ma unicamente calore

Queste semplici considerazione mettono in evidenza come a parità di potenza prodotta il costo di una cella a metanolo diretto sia 50 volte quello delle celle polimeriche alimentate ad idrogeno oggetto del nostro studio; attualmente non esistono neanche i margini per poter ipotizzare una riduzione dei costi tale da poter essere consentire il loro utilizzo nel settore trasporti.

7.6 Proposte delle industrie del settore

La prima industria automobilistica ad aver compreso le potenzialità delle celle ad elettrolita polimerico è senza dubbio stata la Daimler-Benz, dal 1989 ad oggi la Mercedes ha realizzato un gran numero di prototipi tutti azionati da celle Ballard di cui, peraltro, è diventata uno dei maggiori azionisti.



L'intero progetto prende il nome di NECAR (new electric car) e si propone come obbiettivo a breve termine la realizzazione di una flotta di 50 vetture da commercializzare nel 2004.

Durante questi anni la Daimler ha investigato diverse tipologie riuscendo dal 1997 ad integrare l'intero sistema, senza sottrarre spazio all'abitacolo, in un prototipo derivato da una Classe-A.

Come sottolineato durante la fase progettuale la scelta del sistema di accumulo dell'idrogeno resta ancora incerta; la D. B. ha affrontato questo problema con particolare attenzione avendo percorso quasi tutte le strade possibili:

- 1996 Necar 2 bombole di idrogeno alla pressione di 244 bar;
- 1997 Necar 3 reformer a bordo di menatolo liquido⁵;
- 1999 Necar 4 idrogeno liquido in un serbatoiocriogenico.

Capitolo 7

Recentemente è stata annunciata alla stampa internazionale la presentazione della Necar 5 di cui non si conoscono ancora le caratteristiche ma che sarà nuovamente alimentata a metanolo; di seguito sono descritte le specifiche della Necar 4:

- 450 km di autonomia;
- velocità massima 144 km/h;
- peso del veicolo circa 1750 kg;
- serbatoio criogenico nel bagagliaio.



Particolare cura è stata inoltre posta nel *Drive System* cioè nella parte elettrica della vettura; tutti i prototipi della Mercedes, che ricordiamo essere degli elettrici puri e non degli ibridi, utilizzano un motore asincrono trifase ed uninverter DC/AC ad alta efficienza, circa in 95%, realizzati per questo specifico utilizzo dalla Ecostar.

Oltre alla DaimlerChrysler tutte le maggiori case automobilistiche mondiali hanno iniziato la sperimentazione di veicoli elettrici a celle a combustibile ad elettrolita polimerico, esiste attualmente una sola eccezione a questa tipologia realizzata dalla Zevco che utilizza celle alcaline al posto delle polimeriche.

In Italia la Fiat ha solo recentemente annunciato di volersi confrontare con questa tecnologia, è stato istituito un consorzio di ricerca denominato CORIVAMIA nel quale sono impegnate FIAT AUTO, CNR, ENEA, De Nora, ENI nonché l'istituzione universitaria.

Le illustrazioni seguenti rappresentano alcuni prototipi in cui è possibile individuare il lay-out che presumibilmente caratterizzerà i veicoli della prossima generazione.

⁵ Maggiori informazioni sono riportate in appendice.

Il futuro della trazione elettrica



Fig. 1.7 - Veicolo realizzato dalla MAZDA, idrogeno compresso



Fig. 2.7 - Veicolo realizzato dalla MITSUBISCHI, reforming del metanolo

Capitolo 7



Fig. 3.7 - Veicolo realizzato dalla TOYOTA, idruri metallici



Fig. 4.7 - Veicolo realizzato dalla HONDA, reforming del metanolo

Il futuro della trazione elettrica



Fig. 5.7 - Veicolo realizzato dalla DAIHATSU, reforming del metanolo

CONCLUSIONI

E' possibile individuare due obiettivi principali nel lavoro svolto: il primo concerne la verifica sperimentale della possibilità di ottenere prestazioni elevate operando a bassa pressione; il secondo obiettivo riguarda la progettazione di un generatore a celle a combustibile per azionare un veicolo elettrico ibrido.

Risultati sperimentali

La sperimentazione è stata condotta, con le stesse modalità operative, su tre stack realizzati con tecnologia differente.

Le prove condotte in laboratorio hanno messo in evidenza i continui miglioramenti ottenuti dagli stack prodotti da De Nora, dei quali si è apprezzato il notevole livello di affidabilità raggiunto, in particolar modo dallo stack con tecnologia ottimizzata. E' importante sottolineare come, per quest'ultimo prodotto, le modalità operative consentano di realizzare un impianto particolarmente semplice ed efficiente.

- La pressione di alimentazione dell'aria è infatti di 1,5 bar abs, valore che consente non solo di ridurre l'incidenza del compressore dell'aria sul rendimento complessivo del generatore, ma anche di operare con maggiori margini di sicurezza. Questo risultato è stato ottenuto con un attento studio della fluidodinamica dei manifold al fine di limitare le perdite di carico all'interno dello stack e conseguentemente le perdite per *diffusione*.
- L'alimentazione dell'idrogeno in Dead-End consente un coefficiente di utilizzo del combustibile superiore al 90 % ed allo stesso tempo notevoli semplificazioni impiantistiche non essendo più necessario eseguire il controllo e la regolazione della portata dello stesso.

L'aspetto più critico emerso dalla sperimentazione consiste nel basso valore della densità di corrente che determina una densità di potenza ancora inadeguata per l'utilizzo nella trazione automobilistica.

Esiti della progettazione

Utilizzando i dati ricavati in laboratorio, per lo stack con tecnologia ottimizzata, è stato possibile individuare i parametri per il dimensionamento di un generatore di corrente da inserire in un veicolo ibrido.

Il progetto che ne è scaturito ha dimostrato che con la tecnologia di cui si dispone è già possibile realizzare veicoli competitivi sia dal punto di vista delle emissioni inquinanti che per quanto riguarda il rendimento complessivo.

Gli aspetti più critici riguardano ancora una volta la scarsa densità di potenza e soprattutto l'autonomia fortemente vincolata dalla capacità di stoccare idrogeno. Sono stati analizzati in dettaglio problemi quali il *water management* e il dimensionamento del sistema di raffreddamento che, per lo stack in questione, era

particolarmente delicato.

Nel calcolo del rendimento netto del generatore è stato confermato come, tra gli ausiliari, il compressore dell'aria sia quello che incide maggiormente sull'efficienza complessiva del sistema. E' stata condotta un'attenta indagine di mercato e sono state contattate circa cinquanta ditte per verificare l'esistenza in commercio di una macchina con le specifiche richieste.

Purtroppo non è stato possibile individuare un compressore che avesse un rendimento superiore al 25%; l'incidenza percentuale, rispetto alla potenza elettrica prodotta, risulta quindi essere del 21%.

I risultati della progettazione portano a considerare tecnicamente realizzabile un progetto di questo tipo; tuttavia evidenziano come la scarsa capacità dei sistemi di accumulo dell'idrogeno, attualmente disponibili in mercato, non consentano, al veicolo, un autonomia adeguata.

Sviluppi futuri

L'attività di ricerca, soprattutto per quanto riguarda le applicazioni nel campo dell'autotrazione, è diretta principalmente verso l'aumento delle densità di potenza sia della sezione di produzione di potenza, cioè lo stack, sia del sistema di trattamento del combustibile per ottenere idrogeno.

Alla De Nora, per quello che riguarda lo stack di celle a combustibile, grazie soprattutto al nuovo sistema di raffreddamento, sono stati già raggiunti valori della densità di potenza di 0,4 kW/kg, e, grazie a miglioramenti ancora possibili nel sistema di umidificazione e raffreddamento, sembra possibile raggiungere nell'arco di un paio di anni, la densità di potenza di 1 kW/kg, raggiungendo l'obiettivo fissato dal DOE (**D**epartment **O**f Energy USA) che renderebbe le PEMFC competitive con un motore a combustione interna. Contemporaneamente, l'attività di ricerca è diretta alla semplificazione dei componenti e delle procedure di costruzione e assemblaggio dello stack, al fine di ridurre i costi.

Per quanto riguarda gli elettrodi l'obiettivo è quello di ridurre la quantità di platino e contemporaneamente sviluppare dei catalizzatori che tollerino fino a 100ppm di CO, per applicazioni in sistemi con generazione di idrogeno da altri combustibili. Parallelamente la ricerca è indirizzata alla realizzazione di membrane polimeriche dalle caratteristiche ancora migliori. Il raffreddamento laterale ha già permesso di ridurre i costi di realizzazione dei piatti bipolari; ai piatti bipolari raffreddati internamente, realizzati con una serpentina interna per il passaggio del fluido refrigerante, sono stati sostituiti dei piatti dalla superficie liscia, con solamente dei fori per il passaggio dei gas reagenti e dell'acqua. Il funzionamento a bassa pressione permetterà poi di semplificare le tenute dello stack, contribuendo alla semplificazione del sistema.

APPENDICE A

COMPRESSORE ARIA

Il calcolo della portata e della pressione di esercizio del compressore sono una diretta conseguenza della potenza e del tipo di stack impiegato e sono quindi state calcolate durante la fase progettuale.

La potenza assorbita dal compressore, in sede ideale, è stata calcolata utilizzando il lavoro di compressione isoentropico tramite la seguente espressione:

$$P = Q \cdot R \cdot T_1 \cdot \frac{K}{K - 1} \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(K-1)/K} - 1 \right]$$

Dove:

Q è la portata in massa di aria: 0,007 kg/s

R è la costante universale dei gas: 0,29 kJ/kgK

T₁ è la temperatura dell'aria in ingresso: 298 K

 $k = c_p/c_v : 1,41$

P1 e P2 sono rispettivamente la pressione dell'aria in ingresso ed in uscita dal compressore: 1 e 1,5 bar

La potenza così calcolata è pari a 260 Watts.

Per considerare le irreversibilità del ciclo reale è stato considerato un rendimento di compressione pari al 45%; è stato infine introdotto il rendimento del motore elettrico necessario per azionare il compressore, il valore ipotizzato e del 80%. La potenza totale assorbita dalla macchina è quindi:

 $P_{\text{compressore}} = P \cdot \boldsymbol{h}_{ciclo} \cdot \boldsymbol{h}_{motore} = 0,26 \cdot 0,45 \cdot 0.8 = 726W$

Le specifiche comunicate alle aziende produttrici di compressori al fine di valutare individuare una macchina che potesse assolvere al compito in questione erano così formulate:

- Portata 20,5 Nm3/h
- Kp 1,41
- Temperatura in 25 °C
- Pressione in 1 bar abs
- Pressione out 1,5 bar abs
- Rapporto di compressione 1,5
- Motore elettrico 220 V AC monofase grado di protezione IP 55
- Oil free (<0.1 ppm)
- Filtro aspirazione incluso nel compressore.
- Valvola di sicurezza per sovra-pressione

Data l'estrema delicatezza degli elettrodi è stata inserita la specifica di assenza di olio per la lubrificazione degli organi meccanici del compressore poiché, qualora l'olio dovesse erroneamente entrare nello stack provocherebbe immediatamente dei danni irreparabili.

Come accennato in precedenza, sono state individuate circa cinquanta ditte ed alcune di esse disponevano in catalogo di macchine con le specifiche ricercate. La tipologia ideale è probabilmente quella di una macchina*dinamica* del tipo a palette; alcuni costruttori hanno suggerito di utilizzare una pompa a vuoto collegandola al contrario.

Le tabelle seguenti contengono le informazioni relative alle ditte individuate.

Appendice

Appendice

APPENDICE B

IDRURI METALLICI

La *Ergenics* è una delle poche ditte costruttrici che dispone in catalogo di un sistema di accumulo per idrogeno destinato specificamente per alimentare una cella a combustibile.

Oltre al costo decisamente



proibitivo, anche le prestazioni sono piuttosto deludenti; la percentuale in peso di H_2 che si riesce ad immagazzinare è circa pari a 0,6 % ancora molto lontana dalle potenzialità di questa tecnologia

Modello: ST-90		
Stored Volume	2550 Nliters	
Discharge Pressure	178 kPa in ambient air	
	1.48 MPa in hot water	
Maximum Flow Rate	28 Liters/min	
Recharge Time	4 hours in ambient air	
	45 minutes in 20°C water	
Vessel Material	body - stainless steel	
	valve - stainless steel	
Dimensions	(60.96cm x 30.48cm x 7.62cm)	
Weight	36 kg	
Overpressure Protection	Rapture Disc and Relief Valve	
Price	\$10,989.00	

APPENDICE C

SPECIFICHE FLUIDI

Di seguito sono riportate le caratteristiche dei fluidi imposte dalla De Nora per l'utilizzo dei propri prodotti.

Combustibile	Idrogeno puro:	
	purezza >= 99,9995%	
	$O_2 \ll 1ppm$	
	$H_2 O \ll 2ppm$	
	$N_2 \ll 2ppm$	
	Idrocarburi assenti	
	CO assente	
	CO_2 assente	
Rapporto stechiometrico	1	
Pressione di alimentazione	$P_{aria} + \cong 0,5 \text{ bar}$	

Ossidante	Aria atmosferica:
	CO ₂ <= 0,5ppm
	$H_2 O \ll 3ppm$
	Idrocarburi <= 0,1ppm
Rapporto stechiometrico	1,5 ÷ 3
Pressione di alimentazione	1,5 ÷ 4 bar
Temperatura max esausto catodico	70 C°
Appendice

Fluido di raffreddamento	Acqua demi:	
	conduttanza <= 20µS cm	
	ioni metallici <= 100ppb	
	ioni Ca + Mg <= 20ppb	
Portata	0,25 l/(h cella A)	
Temperatura in uscita fluido di	45 C°	
raffreddamento		

Fluido di umidificazione	Acqua demi (stesse caratteristiche)	
Portata	1 ml/(h cella A)	
Pressione di alimentazione	$P_{aria} + \cong 0,3$ bar	

APPENDICE D

SCAMBIATORE DI CALORE

Il dimensionamento del circuito di raffreddamento ha rappresentato uno tra gli aspetti più delicati della progettazione a causa del ridotto salto termico disponibile; inoltre tutta la linea deve essere realizzata in acciaio inox per evitare che ioni metallici presenti nel fluido di raffreddamento possano aumentare la conducibilità dello stesso generando un cortocircuito all'interno dello stack.

Sono state contattate diverse ditte tra cui la Lytron la quale ha fornito un catalogo molto fornito e dettagliato.

Durante la fase progettuale sono state supposte due ipotesi:

- La prima prevedeva di dover smaltire tutto il calore prodotto dalla reazione unicamente tramite uno scambiatore di calore; utilizzando i prodotti del catalogo Lytron sarebbero stati necessari due scambiatori in parallelo modello 4220 per un ingombro complessivo pari a circa 50 x 50 cm
- Nella seconda ipotesi, utilizzando l'entalpia di vaporizzazione dell'acqua di umidificazione per asportare parte del calore, lo scambiatore di calore risulta essere notevolmente più compatto, sarebbero infatti sufficienti due moduli 4210, sempre collegati in parallelo, con un ingombro complessivo di soli 55 x 23 cm.

Di seguito sono riportate le specifiche tecniche di alcuni scambiatori prodotti dalla Lytron.



Stainless Steel Tube-Fin Heat Exchanger Performance for Water



Dimensioni

APPENDICE E

NECAR 3

La NECAR 3 è stato il primo esempio di integrazione di un sistema di celle a combustibile su di un veicolo di serie, per quanto esistano delle sostanziali differenze rispetto all'ultimo prototipo realizzato, la NECAR 5, si è comunque deciso di voler inserire in questo elaborato alcuni dati relativi a questa realizzazione poiché sono estremamente esemplificativi delle scelte progettuali ipotizzate dalla Daimler.



Fig 1 - Lay-out NeCar 3

Appendice

Tensione V 185 - 280	Sistema celle	Densità di Potenza KW/litro	0,054
		Tensione V	185 - 280

Serbatoio combustibile	Volume 1	38
------------------------	----------	----

	Potenza KW	33 (continua)
Veicolo	Autonomia Km	400
	Peso lordo veicolo Kg	1750

 Tab 1 - Caratteristiche tecniche del prototipo a metanolo NeCar 3

Bibliografia

- Silvestroni, P., (1989) Fondamenti di Chimica, VIII edizione. Milano: Veschi.
- [2] Lewis, G. N., Randal, M., *Thermodinamics*. Mc Graw Hill.
- [3] Kortum, G., *Trattato di elettrochimica*. Piccini editore.
- [4] Hirschenhofer, J. H., Stauffer, D. B., Engleman, R. R., Klett, M. G., (1998)*Fuel Cells Handbook (revision 4)*. Morgantown West Virginia: US DOE.
- [5] Kalhammer, F. R., Prokopius, P. R., Roan, V. P., (1998) Status and prospects of fuel cells as automotive engines. Sacramento-California: Fuel Cell Technical Advisory Panel.
- [6] Chalk, S., Milliken, J., Davis, P., Ho, D., (1998) Fuel Cells for Transportation Program, Contractors' Annual Progress Report. Wasshington: US DOE.
- [7] Chalk, S., Milliken, J., Davis, P., Ho, D., (1998) Fuel Cells for Transportation Program, National Laboratory Annual Progress Report. Wasshington: US DOE.
- [8] Gottesfeld, S., Keller, C. F., MØller-Holst, S., Milliken, J., Fuel Cells Green Power. California: LosAlamos National Laboratory - US DOE.
- [9] Chalk, S., Milliken, J., Davis, P., Lee, D., (1998) *Fuel Cells for Transportation Program Implementation Strategy*. Wasshington: DOE.
- [10] (1995) *The Green Hydrogen Report*. Hydrogen Technical Advisory Panel DOE.
- [11] Rossmeissl, N., (1995) *Hydrogen Program*. National Renewable Energy Laborator- DOE.
- [12] (1995) *Hydrogen, The Fuel for The Future*. National Renewable Energy Laborator- DOE.
- [13] Krishna Sapru, (1999) Ovonic Hydride Hydrogen Storage for Portable Power. Ovonic inc.

- [14] (1999) *Pile a combustibile: Tecnologie e materiali*. Milano: collana aim, atti manifestazioni, Associazione italiana di metallurgia.
- [15] Jorissen, L., Scholta, J., Garche, J., Huggins, R. A., (1995) Specification for testing Fuel Cells for Electric Vehicles. Baden-Wurttemberg: Center for Solar Energy and hydrogen Research.
- [16] (1993) The Ballard Fuel Cell An overview. Ballard Power System
- [17] Appleby, A. J., (1999) Motori per veicoli ad emissioni zero. *Le Scienze*, IX, 373. Pag 86-91.
- [18] Lloyd, A. C., (1999) Una centrale elettrica. *Le Scienze*, IX, 373. Pag 92-97.
- [19] Deyer, K. D., (1999) Nuove batterie per l'elettronica portatile. *Le Scienze*, IX, 373. Pag 98-104.
- [20] Geyer, B., Baxter, S., Rose, R., (1999) *Fuel Cell Directory Fall 1999*.Wasshington: Breakthrough Technologies Institute.
- [21] Franki, K., (1997) De Nora Fuel Cell instruction manual for stack mod.01-D-DH. Milano: De Nora S.P.A.
- [22] Franki, K., (1997) De Nora Fuel Cell instruction manual for stack mod.02-D-DH. Milano: De Nora S.P.A.
- [23] Franki, K., (1999) De Nora Fuel Cell instruction manual for stack mod. 01-D-DH/2. Milano: De Nora S.P.A.
- [24] (1996) Progettazione dei componenti strutturali e attivi (Stack ottimizzato). Milano: De Nora S.P.A.
- [25] Frankl, P., (1992) H_2 *il vettore energetico del futuro*. Roma: dip. Meccanica e Aeronautica.
- [26] (1982) Graphic symbols for distributed control/shared display instrumentation, logic and computer system ISA. Instrument Society of America.
- [27] Fatta, V., Galli, S., (1998) Progetto di massima di un sistema di generazione di energia a celle a combustibile per autotrazione Roma: ENEA, ERG-TEA-CCPC.
- [28] Granati, M., (1999) Postazione di prova per stack di celle a combustibile ad elettrolita polimerico (SPEFC) da 5-15 KW relazione finale. Roma: ENEA, ERG-TEA-CCPC.

- [29] Granati, M., (1999) Specifiche tecniche per la realizzazione di un generatore con celle a combustibile da 5 kW destinato ad un veicolo ibrido leggero per uso urbano. Roma: ERG-TEA-CCPC.
- [30] Pede, G., (1999) Auto da città con celle a combustibile. Roma: ENEA, ERG-TEA-VELI.
- [31] Rossi, E., Pede, G., (1999) *Prove al banco di un sistema di trazione ibrido serie*, ERG-TEA-VELI.
- [32] Antolini, E., Giacometti, E., De Santis, A., Pozio, A., Giorgi, L., (1996) Preparation of gas diffusion electrodes for Polymer electrolyte Fuel Cells.... Roma: ENEA, ERG-TEA-ECHI
- [33] Guallano, A., Pieretti, A., Cincotti, V., De Andreis, L., (1994) *Studio di fattibilità per un veicolo ibrido con celle a combustibile*, EPCI 94002.
- [34] Conte, M., Matteucci, A., Pede, G., Picini, P., (1998) Veicoli e combustibili per il 2010. Roma: Conferenza nazionale energia e ambiente RTI/ERG/TEA/98xxx.
- [35] Bernardini, G., Ciancia, A., De Andreis, L., Pagni, G., Pede, G., Rossi, E., Vellone, R., (1998) Stazione di prova sistemi di trazione ibridi ed elettrici Roma: ENEA, RT/ERG/98/4.
- [36] Lo Bianco, G., Puccetti, A., Rossi, E., Pede, G., Vehicle testing in ENEA Drive-train Test Facilities. Roma: ENEA, ERG-TEA-VELI.
- [37] Consorzio di ricerca per veivoli a minimo impatto ambientale, (1999)
 Programma per lo sviluppo di veicoli a celle a combustibile, Gen 1999 (rev. 1.03).
- [38] Consoli, A., (1997) Gestione energetica del veicolo ibrido, relazione finale. Università di Catania Politecnico di Torino.
- [39] Stimming, U., Wallentowitz, H., From the combustion engine hibrid drive to fuel cell critical assessment of the success. ATA Reviews, I-II/98, vol 51.1-2. Pag. 44-51.
- [40] Ciancia, A., Marmigi, R., Pede, G., Rossellini, C., *l'introduzione delle pile a combustibile I^o parte*. ATA Reviews, IV/98, vol 51.4. Pag. 183-189.
- [41] Hishinuma, Y., *Experiments with analysis of the performance of PEFC for automotive Application*, Hokkaido: Hitachi Research Laboratory

- [42] Billings, R. E., Sanchez, M., Cherry, P., Eyre, D. B., (1991) LaserCell Prototype Vehicle. J. Hydrogen Energy, XII/91, vol. 16. Pag. 829-837.
- [43] Appleby, J., Asan, S. S., Manko, D. J., Koch, H., Enayetullah, M. A., Recent advantages in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes. Journal of Power Source, 29/90, 367-387.
- [44] Valdez, T. I., Narayanan, S. R., Frank, H., Chum, W., (1997) Direct Methanol Fuel Cell for portable Application. California Institute of Technology.

Siti Internet

http://www.fuelcell.org

http://www.ballard.com

http://www.plugpower.com

http://www.denora.it

http://www.hpower.com

http://www.energypartners.org

http://www.eren.doe.gov/hydrogen

http://www.matthey.com

http://www.onsicorp.com

http://www.gemicrogen.com

<u>Ringraziamenti</u>

Vorrei infine ringraziare tutte le persone che hanno partecipato allo svolgimento del mio lavoro di tesi.

Prima di tutti ringrazio il Prof. Naso e l'ing. Lucentini per il supporto fornito durante lo svolgimento della tesi.

Ringrazio inoltre il Dott. Vellone per avermi dato l'opportunità di svolgere il lavoro presso l'ENEA ed avermi introdotto in un progetto di ricerca attuale permettendomi di collaborare con la sezione sperimentale condotta dall'ing. Granati.

Un grazie caloroso va a tutta la mia famiglia, ad Antonietta e a Maria per avermi incoraggiato durante tutti gli anni di università.

Un pensiero particolare lo rivolgo a mio padre che avrebbe vissuto con orgoglio e felicità questo momento della mia vita.