

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA GESTIONALE



TESI DI LAUREA TRIENNALE

FUEL CELLS

RELATORI: CH.MO PROF. MIRTO MOZZON

CH.MO PROF. RINO A. MICHELIN

LAUREANDO: ALESSANDRO PRETTO

ANNO ACCADEMICO 2011 - 2012

INDICE

Introduzione.....	
Capitolo 1: L'Idrogeno	
Capitolo 2: La produzione industriale dell'idrogeno..	
Capitolo 3: L'immagazzinamento e il trasporto dell'idrogeno.....	
Capitolo 4: Funzionamento delle fuel cells e tipologie disponibili.....	
Capitolo 5: PEM nelle applicazioni veicolari.....	
Conclusioni.....	
Bibliografia.....	
Sitografia.....	

Introduzione

Temi attuali quali il progressivo esaurimento delle riserve di combustibili fossili e il contestuale aumento del fabbisogno energetico globale, il “caro petrolio”, l’inquinamento e i cambiamenti climatici del pianeta sono ormai da diversi anni al centro di dibattiti internazionali; in particolare l’aumento incondizionato dei prezzi dei carburanti e la necessità di ridurre le emissioni dei “gas serra” stanno spingendo rapidamente alla ricerca e alla sperimentazione di fonti energetiche alternative rinnovabili, a basso costo e a minor impatto ambientale.

Uno degli ambiti industriali fortemente influenzato dalla questione energetica è il mondo automobilistico, che sta attraversando una fase critica essendo le vendite a livello internazionale attualmente in calo; oggi infatti l’automobile è considerata dal cliente medio un mezzo dispendioso e poco rispettoso dell’ambiente. Vi è inoltre un progressivo cambiamento delle necessità degli utenti, che si traduce in una ricerca di vetture diverse e innovative. A fronte di costi di mantenimento sempre più elevati, la maggioranza degli utenti richiede vetture “pulite” da un punto di vista delle emissioni nocive e che consumano poco, senza però rinunciare alle prestazioni e al piacere di guida delle automobili tradizionali.

Di recente quindi sta diventando sempre più importante il concetto di mobilità sostenibile, che si basa sull’uso di veicoli a combustibile alternativo; in tale ottica di sviluppo, da diversi anni le case automobilistiche più avanzate stanno compiendo enormi progressi, proponendo vetture sempre più eco-compatibili. Al giorno d’oggi sono in circolazione la prime automobili alimentate a bioetanolo, biodiesel, combustibili sintetici, oppure veicoli elettrici o ibridi, i quali associano a un motore tradizionale a combustibile fossile uno o più motori elettrici per regolarizzare il funzionamento del veicolo e ridurre il consumo di carburante. Tali soluzioni sono alternative interessanti alle vetture tradizionali, ma non risolvono il problema della dipendenza dalle fonti non rinnovabili (combustibili fossili) e delle elevate emissioni di gas inquinanti; inoltre il loro utilizzo comporta alcuni svantaggi, tra i quali si può citare, ad esempio, il problema del disboscamento delle foreste equatoriali per ricavare canna da zucchero, materia prima per la produzione del bioetanolo.

In tale contesto, negli ultimi anni l’idrogeno ha suscitato un notevole interesse come risorsa energetica del futuro e fonte di energia pulita, e ha stimolato fortemente la ricerca e la sperimentazione di tecnologie adatte al suo utilizzo. Questa sostanza è infatti un vettore energetico notevole, avendo una densità energetica superiore a qualsiasi altro combustibile noto; è quindi il miglior sistema di accumulo energetico attualmente disponibile sul mercato.

Pur essendo l’elemento più abbondante nell’Universo, l’idrogeno è tuttavia assai raro sulla Terra allo stato di aggregazione elementare, a causa della sua estrema volatilità. Per poterne disporre in quantità industrialmente utili occorre pertanto ricavarlo dai composti che ne contengono in abbondanza, come l’acqua, i combustibili fossili, le sostanze minerali e gli organismi vegetali, utilizzando una fonte energetica esterna. L’idrogeno deve essere quindi prodotto mediante diversi processi industriali, alcuni legati all’utilizzo di combustibili fossili, altri decisamente innovativi; tra questi ultimi vi sono tecniche di produzione da biomasse, biogas o da alghe e batteri. E’ evidente che per garantire la necessaria eco-compatibilità l’idrogeno del futuro dovrà essere interamente ricavato da fonti rinnovabili, con metodologie che però al giorno d’oggi non sono ancora economicamente convenienti e in grado di competere con le tecniche industriali più consolidate di derivazione dell’idrogeno dalle fonti esauribili fossili. L’unica alternativa sostenibile e attualmente valida, ma comunque a costo elevato, è l’elettrolisi, processo che permette di

scindere la molecola dell'acqua in idrogeno e ossigeno mediante una cella elettrolitica alimentata da corrente continua.

Tale alternativa risulta valida solo nell'ipotesi che l'energia elettrica necessaria al processo derivi da fonti rinnovabili, quali energia eolica, fotovoltaica o idroelettrica. Il primo obiettivo quindi da raggiungere è lo sviluppo e l'applicazione di tali metodi alternativi di produzione, che possano generare idrogeno pulito e non inquinante, e competitivi da un punto di vista economico. Un altro problema non secondario da tener presente è la difficoltà dell'immagazzinamento e del trasporto dell'idrogeno; la messa a punto di tecniche innovative di stoccaggio fanno però intravedere una soluzione non molto remota a tali problemi. Per l'impiego dell'idrogeno nel settore automobilistico, si sono finora prospettate due alternative di utilizzo come propellente: nei motori a combustione interna o nelle celle a combustibile. Il motore a combustione interna di idrogeno è la soluzione più semplicemente realizzabile, poiché le tecnologie necessarie per la realizzazione di una vettura funzionante con tale principio sono già consolidate e disponibili. Anche se questa alternativa ha il pregio di liberare le città dalla maggioranza delle sostanze nocive prodotte dalle vetture tradizionali, e quindi di migliorare la qualità dell'ambiente urbano, non si riesce ancora a sfruttare pienamente l'efficienza di tale risorsa. Essendo infatti la combustione, come noto, un processo termodinamicamente irreversibile, si ha comunque un basso rendimento di conversione energetica e del motore nel suo complesso. La seconda possibilità è utilizzare l'idrogeno nelle celle a combustibile, dispositivi elettrochimici capaci di convertire l'energia chimica di un combustibile in energia elettrica, acqua e calore, senza l'ausilio di un ciclo intermedio e dei relativi sistemi meccanici di funzionamento; come conseguenza i rendimenti di conversione di tali sistemi energetici sono molto alti, ovvero l'efficienza energetica è elevata, oltre a garantire una notevole silenziosità dovuta essenzialmente all'assenza di organi rotanti. Anche questa tecnologia non è però pienamente sviluppata e necessita di ulteriori studi per risolvere aspetti quali la durata delle celle, lo smaltimento del calore di processo e il costo non indifferente di tali dispositivi. In questa tesi vengono presentati e discussi i seguenti aspetti riguardanti l'uso d'idrogeno nelle celle a combustibile:

- nel primo capitolo verrà presentata la molecola d'idrogeno e le sue proprietà più rilevanti per la nostra analisi
- nel secondo capitolo verrà affrontata la produzione dell'idrogeno sia mediante tecniche ormai consolidate a livello industriale, che sfruttando nuove tecnologie recentemente proposte in ambito di ricerca e in via di sperimentazione e sviluppo
- nel terzo capitolo saranno presentate le problematiche legate all'immagazzinamento, al trasporto e alla distribuzione dell'idrogeno come vettore energetico
- nel quarto capitolo verrà spiegato il principio di funzionamento, verrà fatto un confronto tra i sistemi a combustione interna e le fuel cells, verranno presentati diversi tipi di celle e fatte alcune considerazioni sulla scelta della fuel cell
- nel quinto capitolo verrà presentato l'utilizzo dell'idrogeno come propellente automobilistico nelle celle a combustibile di tipo PEM, sia da un punto di vista elettrico e sia da un punto di vista termodinamico, dando modo di comprendere il layout tipico delle fuel cells per gli impieghi veicolari comprensivo dei sistemi ausiliari.

CAPITOLO 1

L'Idrogeno

L'idrogeno scoperto da Henry Cavendish nel 1766, è il primo elemento chimico della Tavola Periodica degli elementi, ha come simbolo H e numero atomico $z=1$. Il suo isotopo più comune (protio) è costituito da un nucleo contenente solo un protone, e da un elettrone (configurazione elettronica $1s^1$); ha massa atomica 1,00794 uma. Esistono inoltre altri due isotopi dell'idrogeno: il deuterio ed il trizio. Allo stato elementare esiste sotto forma di molecola biatomica H_2 , che a pressione atmosferica e a temperatura ambiente è un gas incolore, inodore, insapore, praticamente insolubile in acqua, altamente infiammabile, con un punto di fusione di 14,03 K un punto di ebollizione di 20,3 K. Tale punto di ebollizione molto basso riflette il suo carattere non polare e la sua bassa massa molecolare. L'idrogeno è l'elemento più leggero e abbondante di tutto l'universo. Le stelle, ad esempio, sono principalmente composte di idrogeno allo stato di plasma. questo elemento gioca un ruolo vitale nel fornire energia all'universo, attraverso i processi di fusione termonucleare che avvengono all'interno del nucleo delle stelle e che rilasciano enormi quantità di energia tramite la combinazione di quattro atomi di idrogeno in uno di elio. Nell'atmosfera terrestre l'idrogeno molecolare, a causa della sua estrema volatilità, è assai raro e praticamente inesistente allo stato puro sulla superficie e nel sottosuolo terrestre; esso invece è contenuto in grande quantità nei composti. L'idrogeno infatti si combina chimicamente con tutti gli elementi, eccetto i gas nobili. L'acqua è il composto dell'idrogeno più importante; altri composti rilevanti sono gli idrocarburi, i carboidrati e moltissimi altri composti organici, l'ammoniaca e i suoi derivati, gli acidi e le basi.

L'idrogeno brucia all'aria formando acqua e in certe condizioni reagisce con l'ossigeno e con gli alogeni in maniera esplosiva. Con metalli elettropositivi e con molti non-metalli forma idruri. L'idrogeno possiede il più alto rapporto calorifico/massa di tutti i combustibili noti, ma il più basso rispetto al volume. La tabella 1 riporta, a titolo d'esempio, i dati riguardanti l'energia liberata dalla combustione di alcune sostanze di uso comune.

Sostanza	Energia liberata (kJ/g)
Idrogeno	142
Benzina	48
Petrolio greggio	43
Grasso animale comune	38
Carbone minerale	29.3
Carbone	29
Carta	20
Biomassa secca	16
Legno e sterco essiccati all'aria	15

Tabella 1. energia liberata dalla combustione di alcune sostanze.

L'idrogeno molecolare si può ottenere in laboratorio per reazione di un metallo (es. Zn o Fe) con un acido diluito (es. HCl o H_2SO_4) o con una base (es. Al + KOH) o per reazione di un idruro metallico in acqua; il metodo più pulito, ma costoso, per produrre H_2 è l'elettrolisi dell'acqua, che fornisce come sottoprodotto prezioso O_2 di elevata purezza. Industrialmente

(vedi cap. 3) l'idrogeno viene prodotto principalmente da idrocarburi mediante un processo catalitico con vapor d'acqua (steam reforming) o mediante pirolisi (thermal cracking), o per riduzione dell'acqua con carbone (gassificazione del carbone).

L'idrogeno è principalmente impiegato nelle raffinerie e nell'industria chimica (es. produzione dell'ammoniaca e del metanolo); trova inoltre applicazione in aeronautica e nell'industria elettronica, metallurgica e alimentare.

CAPITOLO 2

La produzione industriale dell'idrogeno

L'idrogeno può essere prodotto da una varietà di sorgenti:

- Fonti primarie: combustibili fossili (idrocarburi, carbone)
- Composti chimici intermedi: prodotti di raffinazione, metanolo, ammoniaca
- Fonti alternative: biomasse, biogas, alghe e batteri
- Acqua

2.1. Produzione da fonti primarie

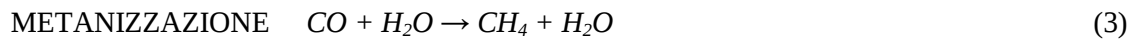
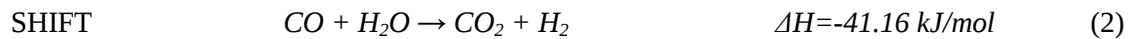
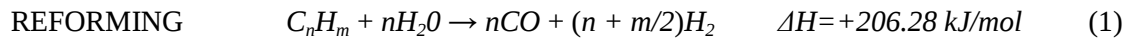
2.1.1. Steam reforming

Lo steam reforming è attualmente il metodo più usato ed economico per la produzione dell'idrogeno; è infatti un processo ben sviluppato ed altamente commercializzato, attraverso il quale si produce circa il 48% dell'idrogeno mondiale. Può essere usato solo con gli idrocarburi leggeri, come il metano, i quali vengono vaporizzati senza lasciare depositi carboniosi.

Il processo si divide in tre fasi principali: generazione del gas di sintesi, reazione di shift e purificazione del gas. E' generalmente necessaria anche una fase iniziale di desolforazione, la quale permette la conversione dello zolfo presente nel combustibile di partenza in H_2S . Il gas passa quindi nel reformer, che consiste in un bruciatore formato da un sistema di tubi in acciaio contenenti un catalizzatore a base di nickel, nei quali viene immesso il vapore acqueo a temperature dell'ordine di $850^{\circ}C$ e a pressione di $30\div 50$ bar. Ai fini della durata nel tempo del dispositivo, è utile assicurare un rapporto vapore/carbone compreso tra 3 e 5, per evitare una concentrazione troppo elevata di metano nei prodotti di reazione, oltre a garantire un basso deposito di carbone nel catalizzatore. All'uscita del reformer si ottiene una miscela di gas composta da idrogeno e residui di monossido di carbonio. La successiva reazione di shift consente la diminuzione della quantità di CO fino a valori di $0,2 \div 0,4\%$ in volume; essa avviene in due fasi, una ad alta temperatura ($>500^{\circ}C$) ed una a bassa temperatura (circa $200^{\circ}C$). Al termine di tale reazione si ottiene una miscela di idrogeno e anidride carbonica, che deve essere eliminata; uno dei metodi utilizzati a tale scopo è la metanizzazione, che consiste nella conversione di CO residuo e CO_2 in metano, in modo da ottenere idrogeno puro al 98%. Un altro metodo disponibile è la pressure swing adsorption, che sostituisce la reazione di shift a bassa temperatura, facendo passare il gas

attraverso una serie di setacci molecolari o carboni attivi (che devono essere periodicamente rigenerati), i quali trattengono tutti i gas ad eccezione dell'idrogeno; la purezza ottenuta in questo caso è del 99%.

Le reazioni caratteristiche di tale processo sono quindi:



Oltre all'idrogeno, il reforming produce vapore a 4.8 MPa, utile per processi di tipo industriale; il rendimento di processo deve considerare tale vapore, quindi risulta essere:

$$\eta = \frac{\text{energia contenuta nell'idrogeno prodotto+vapore a 4.8 MPa}}{\text{energia del gas naturale+elettricità consumata+vapore a 2.6 MPa}}$$

Questo rendimento assume di norma valori prossimi a 89%, ma può diminuire per impianti di piccola dimensione.

Per un impianto avente capacità tra 1 e 5 milioni di Nm³ al giorno di idrogeno prodotto, il costo dell'idrogeno si aggira sui 9\$/ GJ.

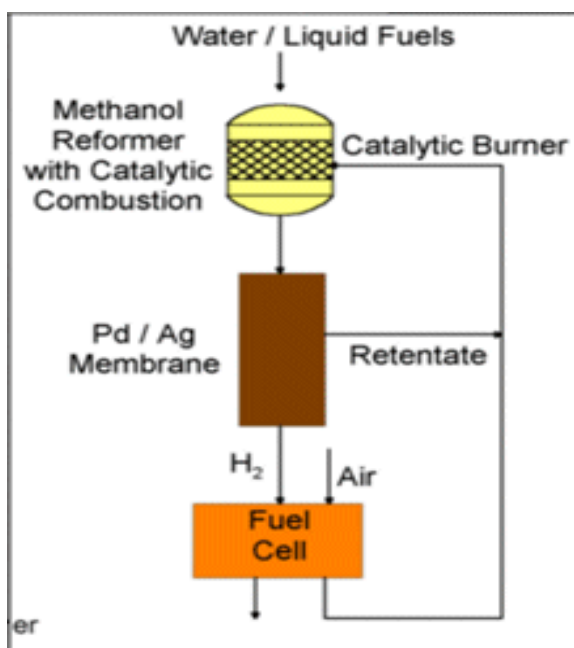


Figura 1. Schema di steam reforming. Fonte: "www2.fz-juelich.de". Primo step, il combustibile (metanolo, in questo caso) entra nel reformer catalizzato dal nichel insieme al vapore d'acqua. Poi esce una miscela gassosa di idrogeno e gas carboniosi che viene setacciata attraverso dei carboni attivi col fine di diminuire la concentrazione di carbonio. Alla fine viene inviata all'anodo della fuel cell.

2.1.2. Gassificazione del carbone

Il carbone è composto da carbonio, idrocarburi pesanti, cenere ed altri elementi. Il processo di gassificazione consiste nella reazione endotermica a elevata temperatura del carbone polverizza-

to con ossigeno puro e vapor d'acqua, in modo da produrre un gas in uscita formato da idrogeno e monossido di carbonio:



Oltre alla temperatura, un fattore fondamentale per la riuscita della reazione è il tempo di permanenza all'interno del gassificatore: infatti, se ai vapori delle varie sostanze che contengono il carbone non viene lasciato sufficiente tempo per reagire con l'acqua, aumenta la probabilità di formazione di condense aggressive, catrame e residui.

Al giorno d'oggi sono disponibili tre diverse tecnologie di gassificazione:

- reattori a letto fisso: lavorano a bassa temperatura (425÷650°C) e producono una miscela di gas i cui componenti principali sono: H_2 , CO , CO_2 e vapor d'acqua, ma anche non trascurabili quantità di idrocarburi gassosi (metano, etano) e liquidi (nafta, catrame, oli).
- reattori a letto fluido: lavorano a temperature più elevate (925÷1040°C) e quindi riescono a ridurre la quantità di idrocarburi pesanti e leggeri presenti nel gas in uscita.
- reattori a letto trascinato: lavorano a temperature molto elevate (>1260°C) ottenendo quindi un gas privo di idrocarburi.

Il gas in uscita dal gassificatore subisce quindi un processo di eliminazione delle polveri (mediante centrifughe o filtri elettrostatici), quindi una desolforazione ad alta temperatura, come mostrato in figura 2.

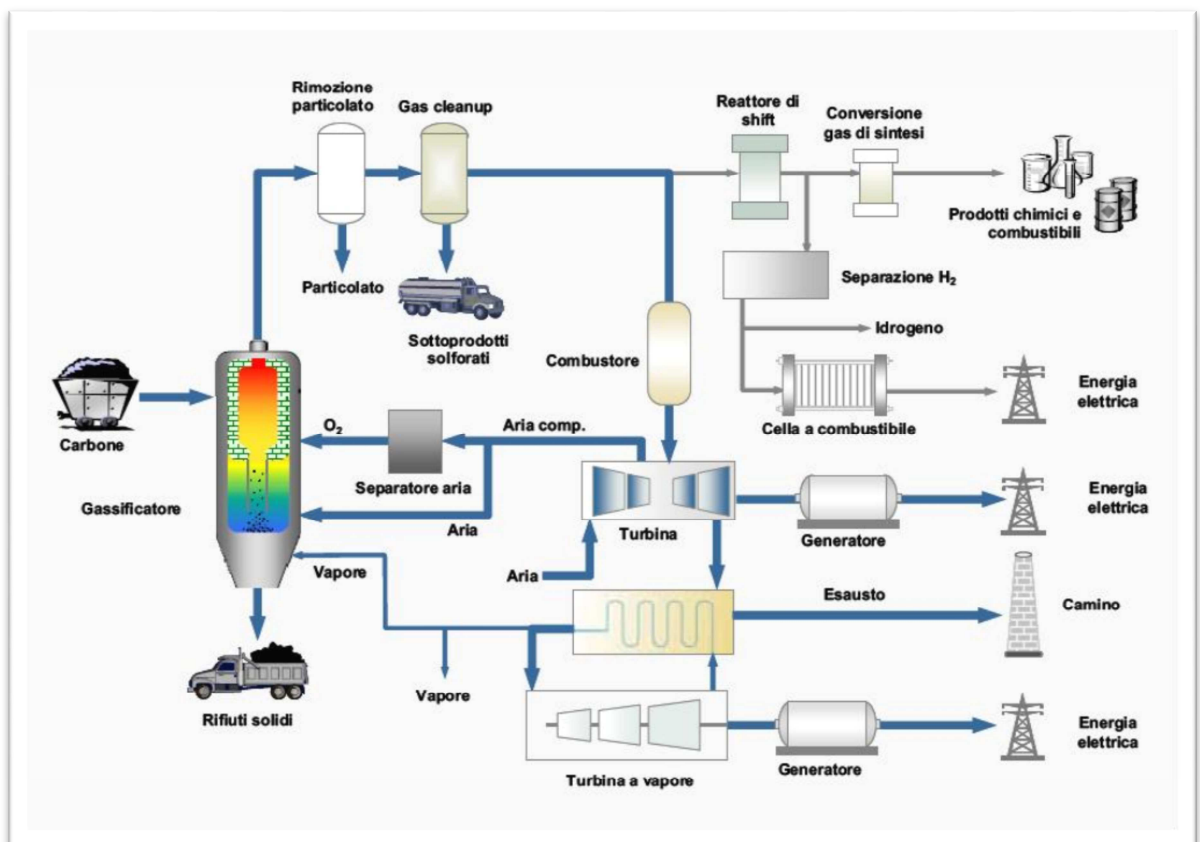


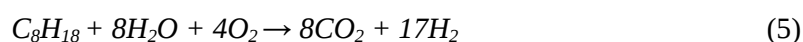
Figura 2. Impianto di gassificazione e ciclo combinato. Fonte: "www.enr2g.com"

Ciò è necessario prima del processo di shift, onde evitare l'avvelenamento dei catalizzatori da parte del H_2S .

A causa soprattutto della maggior complessità delle tecnologie, i costi dell'idrogeno prodotti mediante questo processo sono decisamente superiori rispetto quelli raggiungibili con lo steam reforming.

2.1.3.Ossidazione parziale

L'idrogeno può essere ricavato dai residui della lavorazione del petrolio greggio e dagli idrocarburi pesanti, mediante una reazione con vapor d'acqua e ossigeno che, nel caso si usi benzina, è:



Strutturalmente il reattore è molto simile a un reformer: il calore di reazione è prodotto direttamente dalla combustione di una parte di combustibile in ingresso con una parte di combustibile in ingresso con una controllata quantità d'aria, senza necessità di apporto di combustibile esterno. Il processo inoltre non necessita di catalizzatori per la reazione, quindi risulta adatto per impianti di piccola taglia, ma richiede ossigeno puro e presenta rendimenti di conversione non elevati.

Tutti i metodi fin qui descritti hanno un elevato impatto ambientale per quanto riguarda le emissioni di CO_2 nell'atmosfera. Sono stati quindi sviluppati processi migliori sotto tale aspetto ma, essendo di recente concezione, presentano costi maggiori e rendimenti più bassi.

2.1.4.Processo Kvaerner

E' un processo innovativo nel quale, mediante un arco al plasma a temperature dell'ordine dei $1600^\circ C$, gli idrocarburi vengono separati negli atomi di carbonio e idrogeno attraverso la reazione:



Il processo è molto interessante in quanto necessita solo di energia elettrica e acqua di raffreddamento; esso produce idrogeno e carbonio puro oltre una notevole quantità di calore pregiato, senza emissioni di anidride carbonica. Indicativamente i costi d'impianto da $100000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ si attestano sui $8\$/GJ$ e sono principalmente determinati dal costo dell'energia elettrica necessaria.

2.1.5.Termocracking

La reazione è analoga al processo appena descritto, con la differenza che la decomposizione dell'idrocarburo avviene in atmosfera priva d'aria e con vapor acqueo ad alta temperatura. Il calore necessario viene fornito tramite la combustione del metano ma è possibile pensare di utilizzare l'idrogeno prodotto come combustibile, eliminando così il problema delle emissioni di CO_2 . Le principali difficoltà riguardano la scelta di adatti catalizzatori che non siano avvelenati dai depositi carboniosi. L'efficienza del processo è solo del 70% di quella dello steam reforming

del metano, ma i costi dell'idrogeno prodotto superano di poco quelli del suddetto processo; se inoltre si considera la possibilità di rivendere il carbonio, il processo risulta la soluzione più conveniente.

La tabella 2 riassume i risultati riguardanti i processi descritti in termini di quantità di idrogeno prodotto per m³ di metano e di emissioni inquinanti di CO₂. Dove i processi sono individuabili da un numero, ecco l'elenco:

1. Steam reforming
2. Steam reforming con sequestro di CO₂
3. Ossidazione parziale
4. Ossidazione parziale con sequestro di CO₂
5. Processo di Kvaerner
6. Termocracking con CH₄
7. Termocracking con H₂

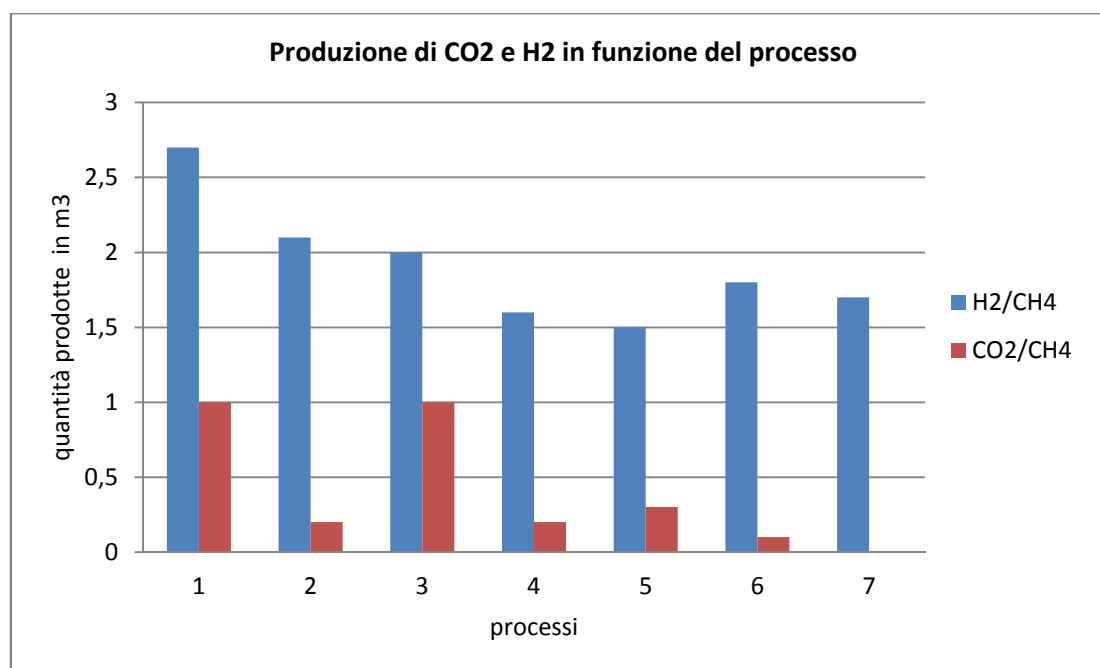


Tabella 2. Efficienza di conversione del metano ed emissione di CO₂ per diversi processi produttivi dell'idrogeno

2.2. Produzione da composti chimici intermedi

Avviene con lo steam reforming del metanolo, mediante la reazione inversa di quella di sintesi. Dove il metanolo si trasforma secondo la reazione (7) in monossido di carbonio e idrogeno; segue quindi la reazione di shift (2). Il processo è descritto dalle seguenti reazioni:



La reazione endotermica avviene a una $T > 700^{\circ}\text{C}$ in assenza di catalizzatore, o a $30 - 400^{\circ}\text{C}$ con catalizzatore in leghe Cu-Ni o Zn-Cr. La produzione di idrogeno dal metanolo è realizzata in impianti di piccole o medie dimensioni (max $2000 \text{ Nm}^3/\text{h}$).

2.3. Produzione da fonti rinnovabili

2.3.1. Produzione dalle biomasse

Le biomasse possono dare un contributo significativo alla diminuzione dell'emissione di gas serra nell'aria in quanto la quantità di CO_2 che assorbono durante il loro ciclo di vitale è circa pari a quella emessa durante la loro ossidazione, ovvero il loro contributo netto è nullo. Dalle biomasse si possono produrre sia idrogeno che metanolo. Attualmente sono impiegati due processi: la gassificazione diretta con aggiunta di vapore seguita dal reforming del gas prodotto e dalla pirolisi veloce con reforming della fase liquida prodotta.

- Gassificazione. La biomassa viene convertita in un gas di sintesi all'interno di un gassificatore attraverso la reazione parziale con ossigeno e mediante l'apporto di calore; il gas di sintesi è principalmente composto da idrogeno, metano, monossido di carbonio, biossido di carbonio e vapor d'acqua. Il gas viene quindi raffreddato e purificato dei composti dello zolfo. Questa miscela, che contiene idrogeno con percentuali del 60-62%, viene sottoposta alla reazione di reforming e in seguito a quella di shift.
- Pirolisi. Con tale processo non viene prodotto direttamente idrogeno ma un bio-olio dal quale successivamente si provvederà all'estrazione dell'idrogeno, come schematizzato in figura 3. Le biomasse vengono degradate in un ambiente caldo; ciò determina la formazione di una frazione gassosa (CO , CO_2 , H_2 e vapor d'acqua), di una frazione liquida (composti organici a basso peso molecolare) e una frazione solida (residui a più alto peso molecolare). Con la pirolisi veloce si massimizza la produzione di frazione liquida portando la biomassa a temperature di $500-650^{\circ}\text{C}$ a pressione atmosferica e riducendo a frazioni di secondo il tempo di percorrenza dei vapori all'interno del reattore. Il fatto di ottenere un bio olio è molto importante in quanto ciò risolve il problema di trasporto delle biomasse, reso complicato dalla loro dispersione sul territorio e dal volume assai elevato. L'effettiva conversione in idrogeno può avvenire tramite reforming normale.

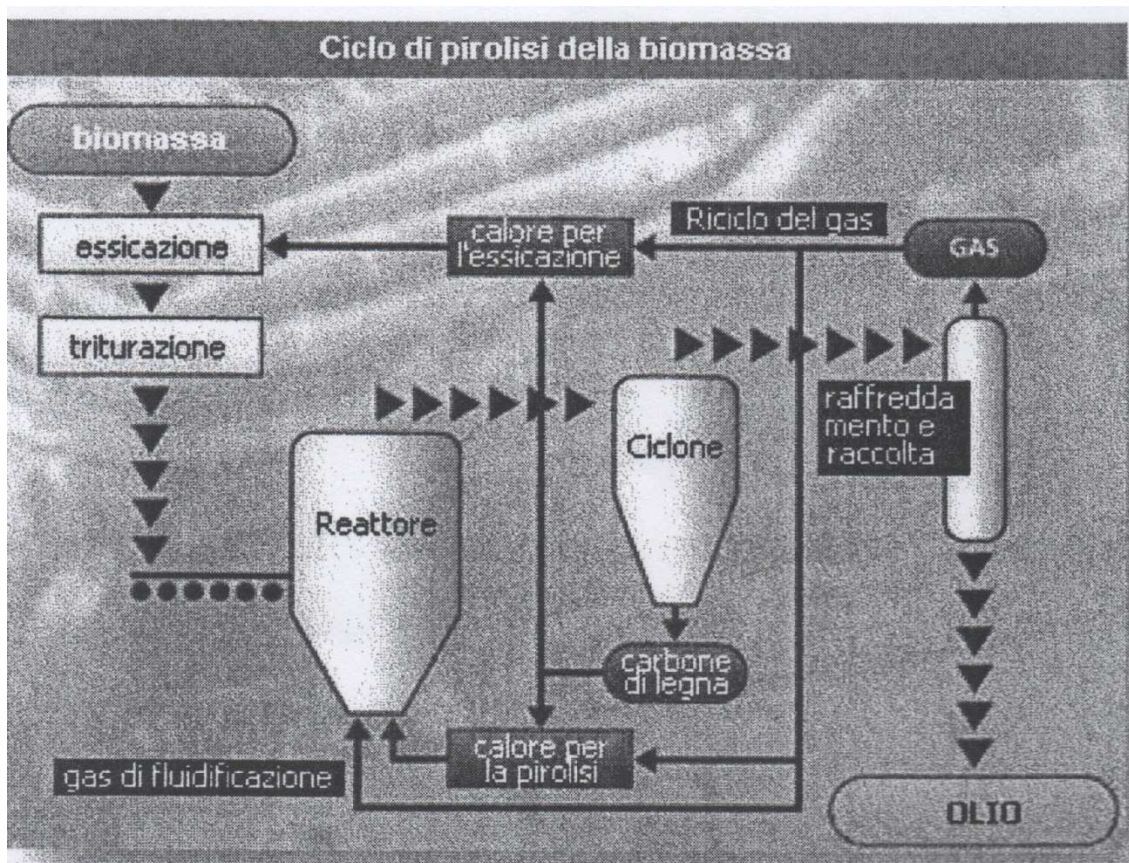


Figura 3. Ciclo di pirolisi

2.3.2. Processi biotecnologici

Sono processi altamente innovativi in fase di sperimentazione presso istituti e enti di ricerca. Questi metodi presumibilmente non incideranno sulla produzione mondiale dell'idrogeno nel prossimo futuro a causa dei costi di produzione elevati e delle problematiche tecniche, ma, in uno scenario futuro caratterizzato dalla produzione di idrogeno da fonti rinnovabili, le biomasse potrebbero giocare un ruolo fondamentale vista la loro estrema diffusione e disponibilità sul territorio. Uno dei vantaggi della produzione biologica di idrogeno è quello di utilizzare un processo esistente in natura per convertire una fonte energetica primaria nel vettore idrogeno abbassando il tasso inquinante degli scarti di questo processo. In particolare, le eventuali emissioni di anidride carbonica nei vari processi biologici che utilizzano per la produzione di idrogeno i mezzi organici non vanno ad aumentare l'impatto dell'effetto serra, in quanto non provenienti da risorse fossili.

- Fermentazione da colture dedicate. Alcune biomasse producono composti pregiati come l'alcool etilico oppure direttamente idrogeno, attraverso un processo di fermentazione in presenza di batteri. L'alcool può eventualmente essere sottoposto a reforming con vapor d'acqua per la produzione di idrogeno, con molti meno problemi di tossicità rispetto ai processi più comuni.
- Fotoproduzione (alghe e batteri). Tale processo prevede che le alghe verdi vengano esposte alternativamente alla luce solare e al buio, sviluppando l'enzima idrogenasi che catalizza la riduzione dei protoni, generando idrogeno. La ricerca genetica sta spingendo verso la separazione di ceppi di alghe con idrogenasi non condizionata dalla presenza di ossigeno (che normalmente inibisce l'enzima). Un altro processo riguarda i batteri

fotosintetici, in grado di produrre idrogeno impiegando l'energia solare. Una specie particolare effettua la reazione di shift reforming, per cui sono stati realizzati al NREL (National Renewable Energy Laboratory, USA) reattori biologici contenenti tali batteri e in grado di abbattere il contenuto di CO nel gas che li attraversa dal 20% fino a 0.1 ppm.

2.3.3. Decomposizione termochimica dell'acqua

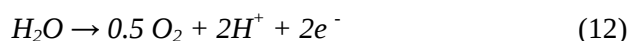
Sono stati realizzati alcuni impianti sperimentali che si basano su cicli termochimici, in cui ossigeno e idrogeno vengono prodotti dalla decomposizione dell'acqua attraverso una serie di reazioni chimiche nelle quali si formano specie chimiche intermedie, tipicamente acido solforico. Le reazioni necessitano di alta temperatura ($1270\div1570^{\circ}\text{C}$), fornita da concentratori solari divisi in più aree in grado di fornire calore ai diversi livelli di temperatura necessari alle diverse reazioni:



Mediante l'aggiunta di iodio, nella prima reazione si ottengono come prodotti di reazione i due acidi in fase liquida, facilmente separabili in quanto immiscibili. Tali acidi vengono quindi decomposti termicamente nella seconda e terza reazione per ottenere idrogeno, ossigeno e nuovamente I_2 e SO_2 da riutilizzare nella prima reazione. L'efficienza di conversione è elevata ($40\div64\%$) come pure il rendimento dell'intero ciclo è del $30\div35\%$. I limiti di tale processo sono legati alla messa a punto del ciclo chiuso e allo sviluppo di materiali in grado di sopportare elevate sollecitazioni termiche e chimiche senza degradarsi.

2.4. Produzione mediante elettrolisi dell'acqua

Pur non essendo un metodo economicamente conveniente, l'elettrolisi dell'acqua è ampiamente usata per la produzione di idrogeno di elevatissima purezza; permette inoltre un'elevata versatilità se accoppiata ad impianti di produzione dell'energia elettrica basati su fonti rinnovabili quali fotovoltaico ed eolico, caratterizzati da una forte discontinuità di erogazione. Nel caso in cui la produzione di energia elettrica risulti essere sovrabbondante, questa può essere usata nel processo di elettrolisi per produrre idrogeno che viene poi immagazzinato e utilizzato come vettore energetico. L'impianto è costituito da: un deionizzatore per l'acqua distillata, un convertitore AC-DC, moduli elettrolizzatori e due separatori, per separare l'idrogeno e l'ossigeno dall'acqua. Gli elettrolizzatori più comuni sono quelli alcalini nei quali i due elettrodi sono separati da una membrana microporosa contenente l'elettrolita. L'ossigeno viene prodotto all'anodo attraverso la reazione di ossidazione:



L'idrogeno si forma al catodo attraverso la reazione di riduzione:



L'energia elettrica prelevata dalla rete elettrica incide sul costo di produzione per circa l'80%. Nel caso invece di elettricità prodotta da fonte rinnovabile, il costo da ammortizzare è solamente quello dell'impianto.

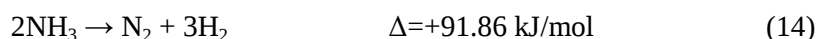
La convenienza del metodo sta nel poter produrre l'idrogeno ove sia necessario, evitando quindi l'incidenza delle spese di trasporto.

2.5. Metodi alternativi di produzione

2.5.1. Sintesi e cracking dell'ammoniaca

L'ammoniaca NH_3 riserva parecchi vantaggi rispetto l'idrogeno nel campo delle applicazioni veicolari, soprattutto in relazione alla sua maggiore densità, facilità di stoccaggio e di trasporto; infatti essa può essere trasportata come liquido a temperatura ambiente alla pressione di 9.68 atm oppure raffreddata sotto la temperatura di ebollizione a 240 K in contenitori non in pressione.

L'ammoniaca viene prodotta a partire dal metano che viene fatto reagire con aria e vapor d'acqua. Il gas ottenuto è una miscela di idrogeno e azoto puri che, liberati dall'acqua e dagli ossidi di carbonio, sono pronti per il processo di sintesi dell'ammoniaca; il gas viene quindi raffreddato per permettere la separazione dell'ammoniaca liquida. Inoltre l'ammoniaca è un efficace vettore d'idrogeno, in quanto può subire facilmente il processo di cracking:



2.5.2. PowerBall

E' un interessante e innovativo sistema di produzione dell'idrogeno specialmente se si pensa all'applicazione nel campo della trazione terrestre: si tratta di palline di polietilene con un diametro di 3.8 cm riempite di NaH polverizzato che vengono caricate all'interno di una macchina contenente acqua. In figura 5 si notano le PowerBall e in figura 6 si vede la macchina sede delle reazioni chimiche necessarie alla produzione di idrogeno. Attraverso un sistema di controllo collegato al serbatoio di accumulo dell'idrogeno compresso, quando si avverte un calo di pressione, dovuto alla richiesta di idrogeno dall'utenza, la macchina provvede a rompere le palline e a lasciar cadere il contenuto in acqua. L'idruro di sodio reagisce con l'acqua e produce idrogeno, tramite la reazione:



come schematizzato in figura 4.

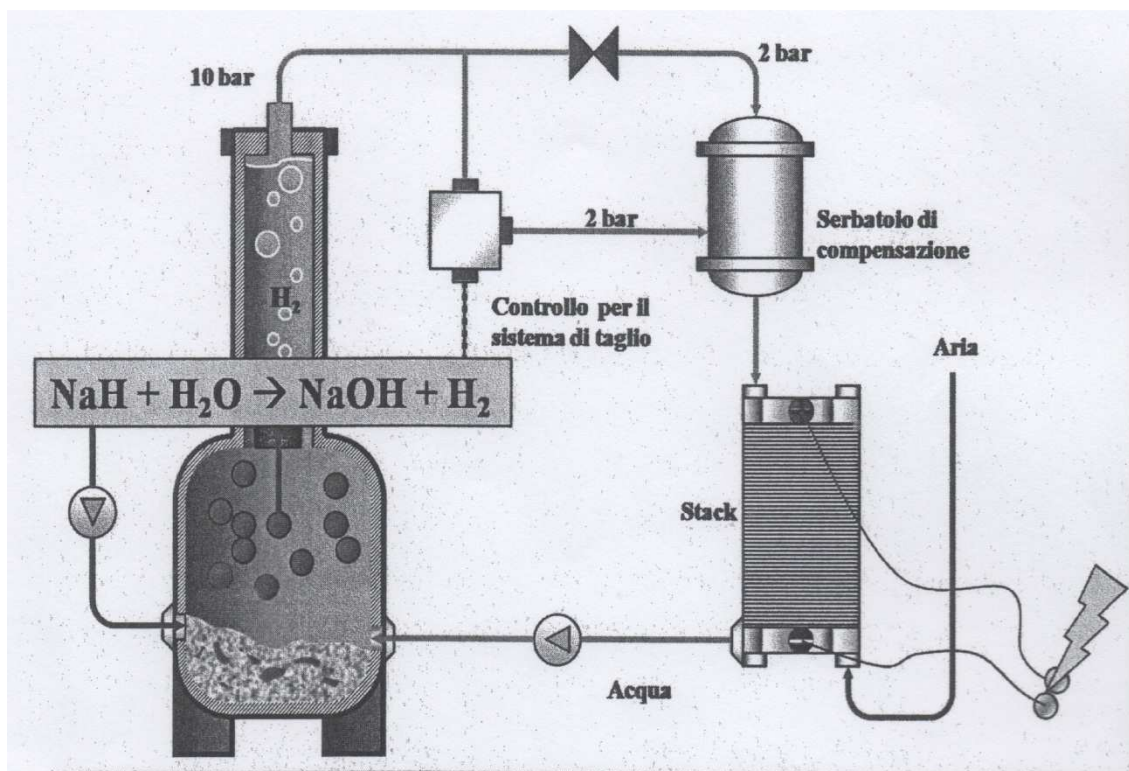
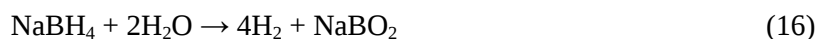


Figura 4. Produzione di idrogeno con PowerBall

L'idrogeno prodotto viene mandato allo stoccaggio mentre l'idrossido di sodio NaOH viene recuperato e riconvertito in NaH negli impianti predisposti sul territorio. Ipotizzando un' applicazione veicolare, al momento del rifornimento alle stazioni di servizio si scaricherebbero i gusci rotti e l'NaOH e si caricherebbero palline integre. Le fonti ufficiali della PowerBall indicano una produzione di idrogeno pari a 4940 litri di idrogeno per litro di PowerBall. Calcolando quindi che l'energia posseduta da una pallina, pari a $0.033 \text{ Nm}^3\text{H}_2$ / pallina e dato che una fuel cell consuma $0.7 \text{ Nm}^3\text{H}_2$ per produrre un kW elettrico, ne deriva che con una pallina di PowerBall si possono ottenere circa 0.05 kWh.

2.5.3. Sistema "Hydrogen on Demand"

E' un sistema studiato dalla società americana "Millenium Cell" e, come per la tecnologia PowerBall, può fornire idrogeno al bisogno. La reazione utilizza il composto boro idruro di sodio (NaBH_4) e acqua che vengono fatti reagire con l'uso di un opportuno catalizzatore metallico secondo la reazione:



La reazione produce idrogeno gassoso in notevoli quantità, già umidificato e di purezza industriale pronto all'uso nelle fuel cells. Come prodotto di scarto si produce il borato di sodio, un composto comune e non tossico che può essere riconvertito in NaBH_4 .

La soluzione non infiammabile può essere stoccata in un qualsiasi serbatoio e, attraverso una pompa, fatta passare su un catalizzatore che avvia e mantiene la reazione; la variazione di velocità della pompa può essere usata come regolazione della quantità di idrogeno prodotto.

Il sistema ideale per le applicazioni veicolari, perché evita la necessità di serbatoi di accumulo d' idrogeno compresso, liquido o di altri idruri metallici. L'azienda ha infatti già realizzato diversi prototipi di vetture(tra le quali la Ford e la Genesis), funzionanti sia con motore endotermico a idrogeno sia con motore elettrico e fuel cells, secondo uno schema del tipo illustrato in figura 5.

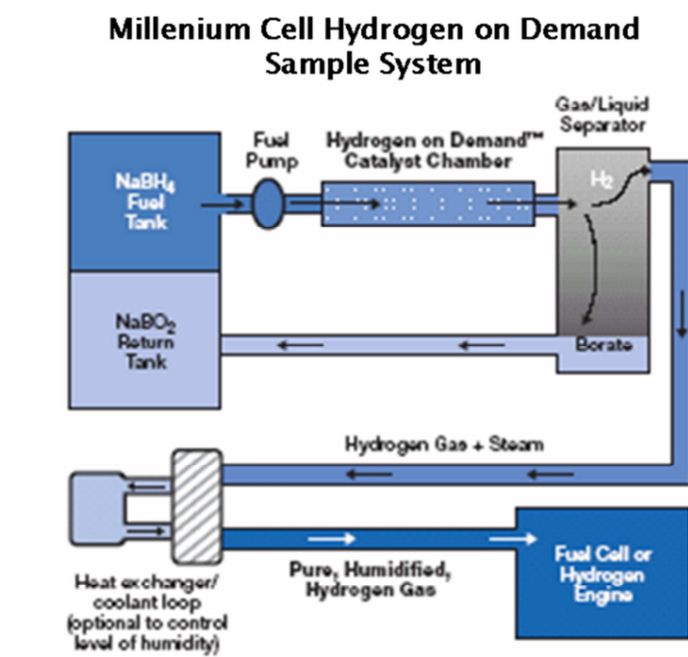


Figura 5. Impianto "Hydrogen on Demand". Fonte: "www.greencarcongress.com"

CAPITOLO 3

L'immagazzinamento e il trasporto dell'idrogeno

In vista delle future applicazioni in ampia scala nel campo dell'autotrazione, un punto saliente che determinerà lo sviluppo di tali tecnologie è l'aspetto legato allo stoccaggio e al trasporto dell'idrogeno con sistemi moderni e concorrenziali rispettando i vincoli di sicurezza all'interno del veicolo e nelle stazioni di servizio. L'idrogeno infatti contiene il più elevato rapporto energia/peso rispetto agli altri fluidi messi a confronto, ma contiene minor energia per unità di volume; ciò comporta indubbie difficoltà di stoccaggio con notevoli svantaggi nelle applicazioni veicolari, che invece richiedono volumi e pesi ridotti, con un' accettabile autonomia di guida. Gli obiettivi di ricerca in questo campo sono volti ad ottenere sistemi di immagazzinamento con densità volumetrica di $62 \text{ kg}_{\text{H}_2} / \text{m}^3$ e un peso specifico del 6.5 %.

3.1.Immagazzinamento

Le tipologie di immagazzinamento attualmente disponibili sono: stoccaggio fisico, stoccaggio chimico, nanostrutture di carbonio e l'innovativo sistema di stoccaggio criogenico.

3.1.1. Stoccaggio fisico

3.1.1.1. Compressione dell'idrogeno

E' il metodo sicuramente più diffuso, anche perché si effettua con tecnologie molto simili a quelle usate per la compressione del gas naturale in bombole.

Il lavoro teorico di compressione per un processo isotermico è $L_t = R_{H_2} T Z \ln(p_2 / p_1)$

dove R_{H_2} è la costante del gas, T temperatura assoluta, Z fattore di comprimibilità, p_2 e p_1 pressione finale e iniziale rispettivamente. La relazione logaritmica mostra come sia necessario lo stesso lavoro per portare il gas da 0.1 a 1 MPa e da 1 a 10 MPa; quindi è il livello iniziale di pressione che influisce sull'energia necessaria e quindi sui costi di compressione. Poiché il processo richiede solitamente più stadi di compressione, usando sistemi di produzione come l'elettrolisi ad alta pressione si risparmiano notevoli risorse. Per la compressione si utilizzano compressori alternativi a pistoni, rotativi e turbomacchine (centrifughe e assiali), la cui tecnologia è simile a quella impiegata per la compressione del metano, anche se con le peculiarità dell'idrogeno (necessità di pressioni maggiori di compressione a causa della minore densità energetica volumetrica dell'idrogeno). I serbatoi usati per lo stoccaggio sono normalmente in alluminio con fibra di vetro o in polimeri con fibra di carbonio e l'idrogeno è immagazzinato alla pressione di 24.8 MPa. Tale sistema è stato ad esempio adottato dalla "Man Technology" per lo stoccaggio di idrogeno nel pianale di un autobus. Vedi figura 6, esempio di stoccaggio dell'idrogeno ad elevate pressioni.

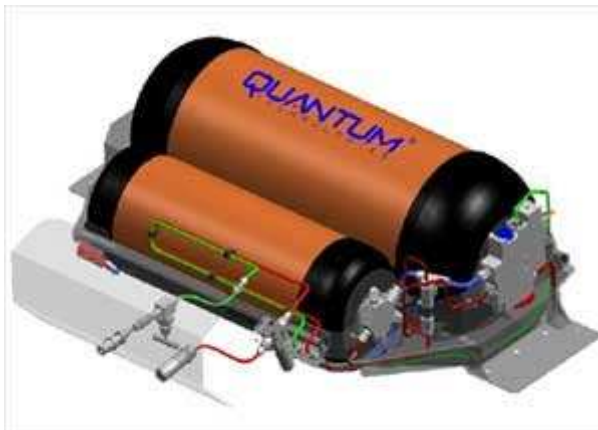


Figura 6. Bombola Quantum per lo stoccaggio dell'idrogeno fino a pressioni di 700 atm. Fonte: "www.dim.unipd.it"

3.1.1.2. Liquefazione dell'Idrogeno

Tale processo riduce il problema della bassa densità energetica dell'idrogeno compresso (circa 50 kg/m³ con un peso specifico del 20%) ma la bassissima temperatura di liquefazione (20.3K) e lo stoccaggio del liquido comportano problemi notevoli, soprattutto se si considera il problema delle perdite. Infatti in queste condizioni un minimo scambio di energia con l'esterno a tempera-

tura ambiente produrrebbe evaporazione e quindi emissione di idrogeno gassoso. Per garantire la sicurezza delle bombole, i serbatoi sono in materiale metallico composito; presentano inoltre un'intercapedine nella quale viene fatto il vuoto, per minimizzare gli scambi di calore per conduzione e convezione. L'evaporazione risulta essere un problema sia per quanto riguarda la sicurezza del veicolo che per l'accumulo e l'autonomia; la casa automobilistica BMW ad esempio ha adottato per il modello BMW Hydrogen 7 un sistema di refrigerazione continua tramite gas freddo. Altre soluzioni constano di serbatoi isolati ad alta pressione (24 MPa) in fibra di alluminio e materiali compositi. Tale tecnologia di stoccaggio è fonte però di notevole impatto ambientale, in quanto richiede un'elevata quantità di energia per la compressione, quindi emissioni nocive nell'atmosfera. Vedi figura 8, esempio di bombola dedicata allo stoccaggio di idrogeno liquido.

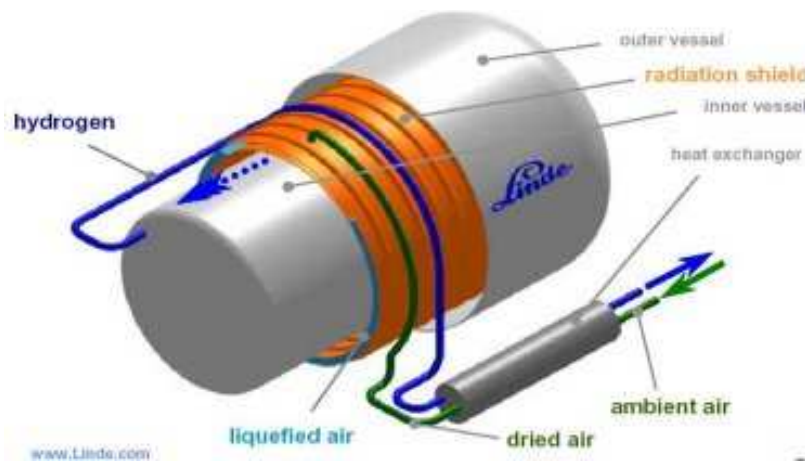


Figura 8. Serbatoio criogenico per lo stoccaggio dell'idrogeno allo stato liquido. Fonte: "www.dim.unipd.it"

3.1.1.3. Microsfere di vetro

Questa tecnologia sfrutta la permeabilità del vetro all'idrogeno in condizioni di alte temperature. Le microsfere di vetro, di diametri compresi fra 25 e 500 μm , vengono scaldate a temperature di 200÷400°C, quindi riempite di idrogeno ad elevatissima pressione, che deve comunque essere inferiore al limite di rottura delle microsfere, pari a 340 MPa circa. Per riottenere l'idrogeno si procede a un ulteriore riscaldamento del vetro o alla rottura delle microsfere (in tal caso ovviamente il sistema di accumulo può essere usato una sola volta). Tale sistema viene considerato come possibile tecnologia adatta alla costruzione di un serbatoio di idrogeno per autoveicoli, soprattutto in relazione al peso e alla intrinseca sicurezza contro eventuali perdite di combustibili.

3.1.2. Stoccaggio chimico

3.1.2.1. Idruri metallici

Alcune leghe metalliche hanno la capacità di immagazzinare gli atomi di idrogeno all'interno del loro reticolo cristallino, formando un idruro. Il sistema è vantaggioso perché consente di mantenere il gas a temperatura e pressione ambiente. Il processo di idrogenazione, ovvero il caricamento dell'idruro, è esotermico e avviene a pressioni dell'ordine dei 3÷6 MPa. Il processo

inverso richiede invece calore (a temperature che dipendono dal tipo di lega utilizzata) e avviene inizialmente ad alta pressione, che si abbassa man mano che l'idruro s'impoverisce di idrogeno. Gli idruri vengono classificati in base alla loro temperatura di deidrogenazione. Quelli a temperatura maggiore ($>300^{\circ}\text{C}$, leghe di magnesio) consentono risultati migliori in termini di stoccaggio (35 kg/m^3 con peso specifico del 7%), ma la ricerca sta spingendo verso l'individuazione di idruri a temperature più basse ($<100^{\circ}\text{C}$), in modo da poterli accoppiare alle celle a combustibile PEM nelle applicazioni veicolari. Questa tecnologia è interessante sul fronte della sicurezza, in quanto il rischio di perdite indesiderate, anche in caso di impatto dovuto a incidente, è minimo, poiché il rilascio dell'idrogeno non è un processo spontaneo. Tuttavia il peso del mezzo assorbitore e quindi del serbatoio può risultare troppo elevato rispetto al peso dell'idrogeno immagazzinato figura 9.



Figura 9. prototipo di serbatoio per idruri metallici sviluppato al dim dell'Università degli Studi di Padova. Fonte: "www.dim.unipd.it"

3.1.2.2. Idruri chimici

Si tratta di un sistema valido soprattutto per tempi di stoccaggio molto lunghi (>100 giorni), in quanto sfrutta una reazione reversibile di idrogenazione usando composti liquidi a temperatura e pressione ambiente e quindi facilmente trasportabili e immagazzinabili; tipicamente si usano metanolo, ammoniaca e metilcicloesano. I rischi connessi all'uso di questi vettori non sono diversi da quelli dei normali carburanti come la benzina o il metano.

3.1.2.3. Nanostrutture di carbonio

A partire dagli anni '90 un crescente interesse è stato rivolto allo studio e all'applicazione in vari settori di nanostrutture di carbonio, particolari forme allotropiche di tale elemento, somiglianti a fogli di grafite ripiegati su se stessi e dotati di notevoli caratteristiche meccaniche, chimiche e fisiche (figura 10).

In particolare, secondo vari gruppi di ricerca alcune nanostrutture di carbonio quali nanofibre, nanotubi e strutture poliedriche caratterizzate da un'area superficiale molto ampia, mostrano una elevata capacità di adsorbire idrogeno. Il processo di immagazzinamento in questi materiali è simile a quello degli idruri metallici. Le molecole gassose di H_2 vengono assorbite nei pori microscopici presenti sulla superficie dei grani di carbonio. L'idrogeno rimane intrappolato nelle cavità del materiale e viene rilasciato solo quando viene incrementata la temperatura. Inizialmente la ricerca si è rivolta ai fullereni, mentre oggi la maggiore attenzione è rivolta allo sviluppo dei nanotubi.

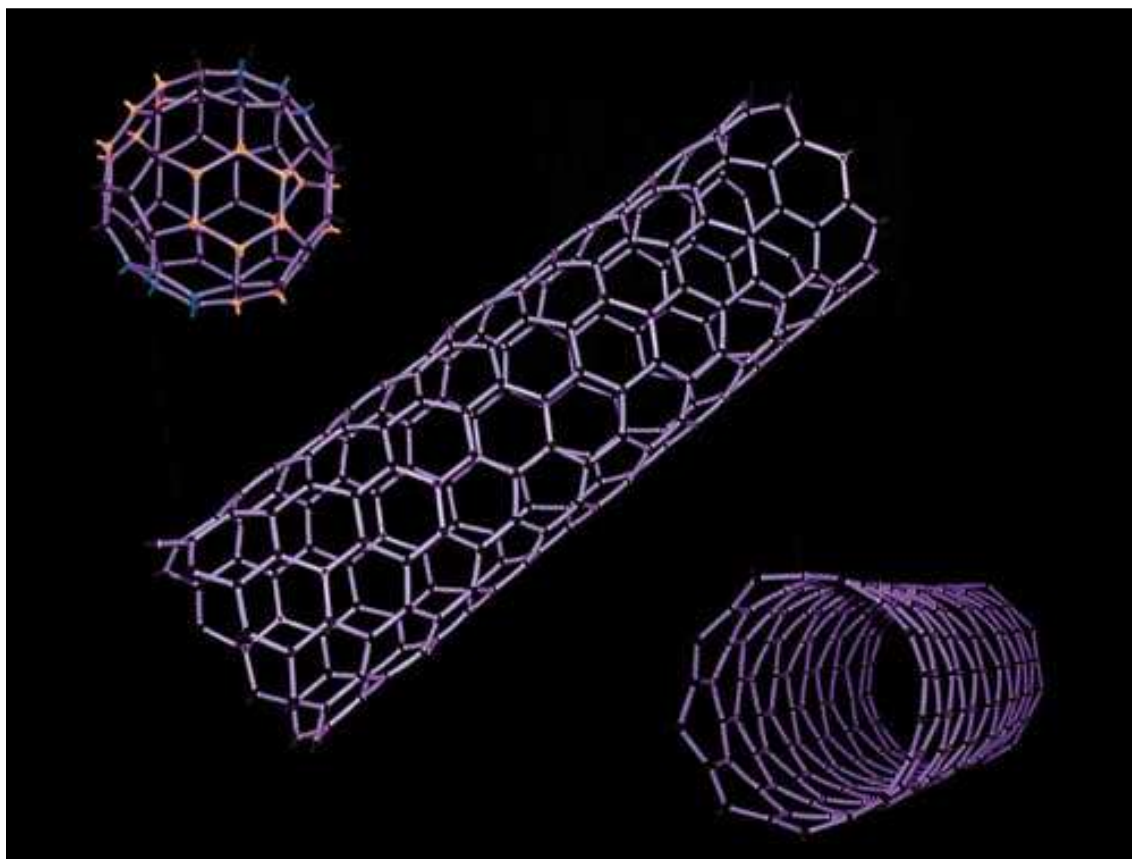


Figura 10. Nanostrutture di carbonio. Fonte: "ralph.dte.eu"

3.1.2.4. I fullereni

Sono molecole ad altissimo peso molecolare dotate di enorme simmetria e stabilità e capaci di generare cristalli molecolari nei quali, al posto di ogni atomo, c'è un'intera molecola (figura 11). Queste strutture hanno mostrato una grande capacità di catturare idrogeno a temperature elevate (200°C e 3.5 MPa) con risultati, in termini di peso specifico, notevoli (fino al 7.7%). La ricerca sta spingendo verso lo sviluppo di catalizzatori in grado di abbassare la temperatura di deidrogenazione a 100÷150°C.

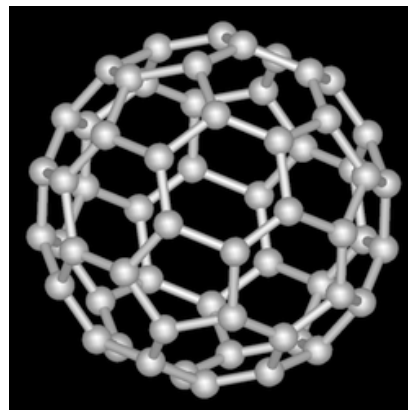


Figura 11. Fullerene. Fonte: "www.wikipedia.it"

3.1.2.5. I nanotubi

Sono minuscoli tubi di carbonio (circonferenza dell'ordine di pochi atomi, lunghezza di decine di migliaia di atomi), che si possono pensare come fogli di grafite arrotolati su se stessi e terminanti con due semisfere simili ai fullereni. Oltre a eccezionali caratteristiche di resistenza meccanica in rapporto al peso, i nanotubi hanno dimostrato eccellenti capacità di assorbimento dell'idrogeno a temperature ambiente con pressioni moderate; i risultati raggiunti ($30 \div 54 \text{ kg/m}^3$, $2 \div 5\%$ peso specifico) sono notevoli.

3.1.2.6. Le nanofibre

Sono strutture estremamente ordinate e dotate di nanopori in grado di immagazzinare notevoli quantità di idrogeno, raggiungendo pesi specifici dell'ordine del 70%. Il processo complessivo di idrogenazione è però dispendioso: le nanofibre vengono mantenute per 5 ore alla temperatura di 150°C, successivamente il sistema viene raffreddato per diverse ore a temperatura ambiente e quindi avviene il contatto con l'idrogeno ad alta pressione e temperatura ambiente.

Nonostante il notevole interesse rivolto allo studio e allo sviluppo di tali strutture di carbonio, per la loro applicazione come sistema di immagazzinamento di H_2 è necessario risolvere numerosi problemi inerenti l'abbassamento delle temperature e delle pressioni, la velocizzazione dei processi di idrogenazione e soprattutto il comportamento delle nanostrutture se sottoposte a molti cicli di accumulo.

3.2. Trasporto

Oltre ai costi di produzione e di immagazzinamento dell'idrogeno, un altro punto saliente nello sviluppo e nell'utilizzo di tali tecnologie è la mancanza di infrastrutture addette al trasporto e alla distribuzione sul territorio di tale carburante. Nei riguardi dell'autotrazione, i veicoli necessitano di rifornimenti veloci e convenienti, e al giorno d'oggi sono disponibili diverse tecnologie di trasporto che cercano di essere economicamente concorrenziali, sicure e di rapido sviluppo.

3.2.1. Trasporto su strada

Viene effettuato con autocisterne contenenti bombole di idrogeno compresso a 20 MPa oppure idrogeno liquido. La seconda soluzione più vantaggiosa dal punto di vista della capacità energetica del trasporto ma comporta spese maggiori a causa dei costi di isolamento e del sistema di

refrigerazione della cisterna, oltre a notevoli problemi di sicurezza; nel caso infatti di incidente stradale, la rottura delle bombole criogeniche causa gravissimi problemi, legati alla formazione di bleve e di firewall. Per minimizzare quindi i rischi di tale trasporto (usato preferibilmente su rotaia), è in fase di studio la possibilità di trasportare idruri metallici all'interno di autocisterne, sistema vantaggioso dal punto di vista degli ingombri e della sicurezza.

3.2.2. Pipeline

Esistono delle reti di distribuzione dell'idrogeno in tubazione sia in Europa (600km) che negli USA (1000km) e collegano per lo più direttamente il produttore al consumatore oppure sono interne allo stesso distretto industriale (figura 12).



Figura 12. Pipeline. Fonte: "www.las.provincia.venezia.it"

Se si considera l'idrogeno gassoso, la tecnologia deve tener conto di alcune diversità rispetto a quella usata per il trasporto del gas metano: l'idrogeno possiede un'energia 2.4 volte superiore a quella del metano a parità di massa e nell'unità di tempo i due gas trasportano quasi la stessa quantità di energia. Lo scorrimento dell'idrogeno, come sappiamo, nuoce alla salute della tubazione in acciaio e delle guarnizioni. Infatti si ha un aumento delle perdite lungo il condotto attraverso le tenute, le giunzioni e per assorbimento all'interno dei materiali. La tendenza all'infragilimento della tubazione viene ridotta minimizzando le tensioni residue nei materiali e usando acciai austenitici inossidabili. L'utilizzo di pipeline di idrogeno liquido aumenta notevolmente la capacità di trasporto della linea, a fronte di maggiori costi di investimento, legati alla necessità di realizzare impianti di pompaggio e raffreddamento e tubazioni termicamente isolate. Un serio problema di tale tipologia di trasporto è la sicurezza, in quanto, in caso di falle nelle tubazioni e quindi di fughe, vi sarebbe un profondo raffreddamento di tutti i materiali a contatto con l'idrogeno, con possibilità di ustioni per il personale; se inoltre l'isolamento termico non fosse perfetto in un punto, lì vi sarebbe la condensazione dell'aria circostante con un contenuto di ossigeno del 50% e dunque estremamente infiammabile.

Per cercare di accelerare i tempi di realizzazione di impianti a idrogeno e di vetture funzionanti grazie a tale combustibile, ciascuna casa automobilistica ha sviluppato le tecnologie. Ad esempio Honda energy station è un sistema di cogenerazione energetica, con una produzione di idrogeno mediante elettrolisi dell'acqua, come esemplificato in figura 13. L'energia elettrica per tale reazione viene fornita da pannelli fotovoltaici, che provvedono anche alla necessità dell'utenza casalinga, e il calore di reazione può essere utilizzato per scaldare la casa e per la produzione di acqua calda.

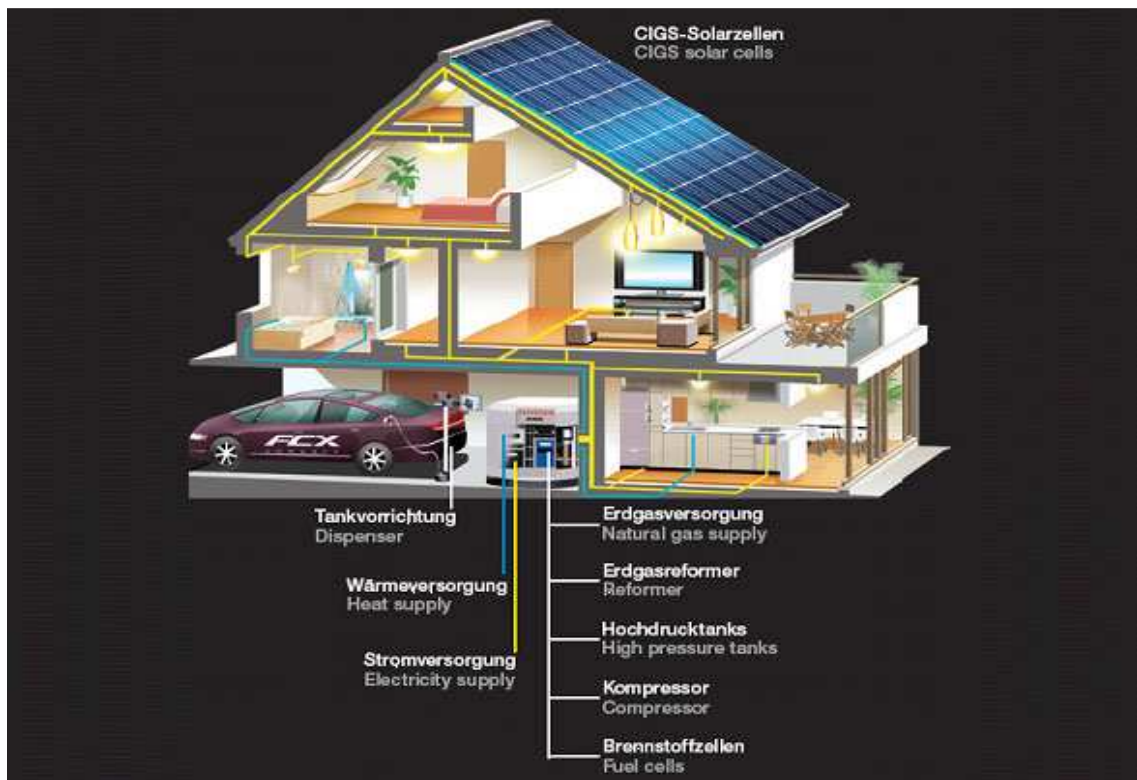


Figura 13. Honda energy station. Fonte: “www.honda.de”

CAPITOLO 4

Funzionamento delle fuel cells e tipologie disponibili

4.1.Evoluzione delle celle a combustibile

Nel 1839 venne messa a punto la prima cella a combustibile gassoso, e nel 1842 realizzò un sistema di celle a combustibile costituito da cinquanta celle, che alimentato in continuo dall'esterno convertiva energia chimica in energia elettrica. Ma data la scarsa potenza ottenuta, il progetto venne abbandonato; l'insuccesso era dovuto alla scarsa superficie di contatto fra gas-elettrolita-elettrodo. Altri scienziati ripresero in mano il progetto, ma solo nel 1932 Francis T.Bacon si hanno i primi reali successi. Egli elaborò una cella costituita da elettrodi porosi di nichel, fino ad allora non usato e poco costosi; utilizzò un elettrolita meno corrosivo dei precedenti e sostituì al carbone l'idrogeno. In tal modo portò la temperatura della cella a circa 200°C, catalizzando così la reazione. Per evitare l'ebollizione dell'elettrolita, aumentò la temperatura di 4 MPa. Quindi dimostrò come scegliendo adeguatamente i materiali e le condizioni di funzionamento si ottenevano risultati eccellenti a costi accettabili. Inoltre i suoi studi si concentrarono sulla superficie di contatto tra i reagenti e quindi sulla porosità dei elettrodi. Nel 1959 presentò la prima saldatrice a fuel cells della potenza di 5kW alimentata ad idrogeno-aria. Nello stesso anno Ihling presentò un trattore a fuel cells della potenza di 20 kW. La NASA era interessata a questa tecnologia per produrre energia elettrica a bordo delle navicelle spaziali, poiché rispetto

ad altre fonti energetiche aveva vantaggi nell'ingombro, nel peso, nella possibilità di funzionare in assenza di forza gravitazionale, è del tutto indipendente dalla pressione atmosferica, ha elevata densità energetica e produce una minima quantità di calore. Nel 1974 le stazioni del progetto Skylab erano dotate di fuel cells. Sviluppi e ricerche erano avvenute con la collaborazione di diverse università e industrie private.

Oggi, sappiamo, è possibile produrre, trasportare e immagazzinare idrogeno coi metodi visti precedentemente e rifornire impianti per usi stazionari civili e per usi veicolari. I primi prototipi automobilistici a idrogeno a celle combustibili risalgono agli anni 90 e la loro produzione è aumentata nel corso degli anni con modelli sempre più efficienti, meno ingombranti e complessi. Le auto e i bus a fuel cells negli ultimi anni presentano una buona affidabilità e autonomia di crociera sempre migliori. Le dichiarazioni pubbliche delle principali case automobilistiche stimano che nel 2020 saranno circa un milione i veicoli alimentati ad idrogeno. Al giorno d'oggi le fuel cells offrono un'ampia gamma di potenza ed hanno un'efficienza di conversione dell'energia maggiore rispetto a quella dei sistemi tradizionali.

4.2.Principio di funzionamento

4.2.1.Architettura della fuel cell

Il funzionamento di una fuel cell è piuttosto semplice, la sua architettura è quella di un "toast". In pratica vi sono due piatti porosi detti elettrodi, e nella superficie interna vi è uno strato di catalizzatore che permette di far avvenire le reazioni-base che producono elettroni dall'idrogeno. L'elettrodo che li produce è l'anodo, essi migrano attraverso il circuito utilizzatore fino a raggiungere il catodo e reagiscono con l'ossigeno e gli H^+ liberati dall'anodo. Tra i piatti porosi è inserita una lamina di materiale solido, o un certo volume liquido che funge da membrana elettrolitica e permette il passaggio solo di ioni positivi H^+ . Le fuel cells sono in grado di produrre corrente elettrica senza alcuna emissione di rumore e inquinanti. Il funzionamento, le prestazioni e i rendimenti dipendono dalla scelta dei materiali usati.

4.2.2.Energia elettrica dall'energia chimica

Il combustibile idrogeno viene fornito alla fuel cell dall'esterno, e investe l'elettrodo raggiungendo la sua superficie più interna, il quale essendo rivestito di catalizzatore, quale può essere il platino, il palladio o il rutenio, porta a far avvenire la reazione:



Quindi l'energia chimica potenziale genera una corrente elettrica che può essere usata direttamente. L'innesco e il mantenimento di tale reazione è garantito dalla presenza del catalizzatore, indispensabile nelle celle che lavorano a bassa temperatura (60-100°C), inoltre evita la formazione di residui. La presenza del catalizzatore può essere evitata per le celle che lavorano ad elevate temperature (dai 300 ai 1000°C) in quanto livello energetico è sufficiente a far avvenire la reazione elettrochimica. Sicuramente le fuel cells che lavorano ad alta temperatura sono de-

stinate alla produzione stazionaria, mentre quelle che lavorano a basse temperature sono destinate all'uso veicolare.

Al catodo avviene la seconda reazione:



Gli elettroni percorrendo il circuito, erogano potenza all'utilizzatore e il circuito si chiude al catodo, incontrando gli H^+ che hanno attraversato l'elettrolita. La differenza di potenziale sarà data dal potenziale anodico e dal potenziale catodico, che genera una tensione che è quella globale della cella. Il valore della tensione dipende non solo dai reagenti e dalla loro natura chimica, ma anche da fattori legati alla struttura fisica degli elettrodi e alle attitudini chimiche dei materiali impiegati nelle fuel cells. Le piccole dispersioni elettriche, si dissipano sotto forma di calore, che può essere eliminato o riutilizzato. Inoltre è importante per il buon funzionamento della fuel cell che l'elettrolita non faccia incontrare troppa resistenza agli ioni, esso può essere un acido oppure alcuni tipi di polimeri.

Se vi è richiesta di potenza, quindi di corrente, si mantengono attive le reazioni e i flussi ionici attraverso l'elettrolita, altrimenti se non vi è richiesta, le reazioni non avvengono e il flusso ionico s'interrompe.

4.3. Sistema tradizionale vs sistema con fuel cells

Il sistema tradizionale a combustione interna si basa sul processo di trasformazione dell'energia che è indiretto "energia chimica-calore-lavoro", con perdita nel rendimento globale; invece nel sistema con fuel cells si ha la trasformazione diretta dell'energia "energia chimica-lavoro" senza movimento di parti meccaniche, vedi figura 15. Aspetto svantaggioso per il sistema tradizionale è che i motori vanno dimensionati rispetto alla massima potenza e quindi per un loro utilizzo urbano con una velocità media di 30 km/h risultano sovradimensionati, in quanto nella norma essi sono grossi, pesanti e richiedono cambio di velocità. Inoltre una macchina alimentata ad idrogeno ferma al semaforo non consuma nulla, adotta un'architettura costruttiva molto più semplice e anche la trasmissione risulterà di dimensioni ridotte. Per quanto riguarda il rendimento del motore a combustione interna, esso è legato alla relazione :

$$\eta = T_1 - T_2 / T_1$$

dove T_1 è la temperatura di combustione e T_2 è la temperatura minima di ciclo. L'aspetto vincente nel rendimento è la temperatura di combustione, che risulta limitata dal punto di vista tecnologico dai materiali e dal tipo di combustibile. Il rendimento massimo lo si raggiunge solo con un certo numero di giri, ciò significa che nel normale uso non sfruttiamo tutta l'efficienza. Invece nelle fuel cells, ho un rendimento più elevato in quanto con un solo passaggio trasformo l'energia chimica in energia elettrica, senza generare irreversibilità dovute al movimento di parti meccaniche, poiché non vi è nulla che si muovi. Il rendimento si avvicina molto all'unità, tuttavia sono presenti perdite elettriche dovute ai materiali e alle condizioni operative.

Difatto per questo importante motivo, le emissioni zero, l'efficienza quasi doppia rispetto al sistema tradizionale aumentano l'interesse verso i veicoli ad idrogeno.

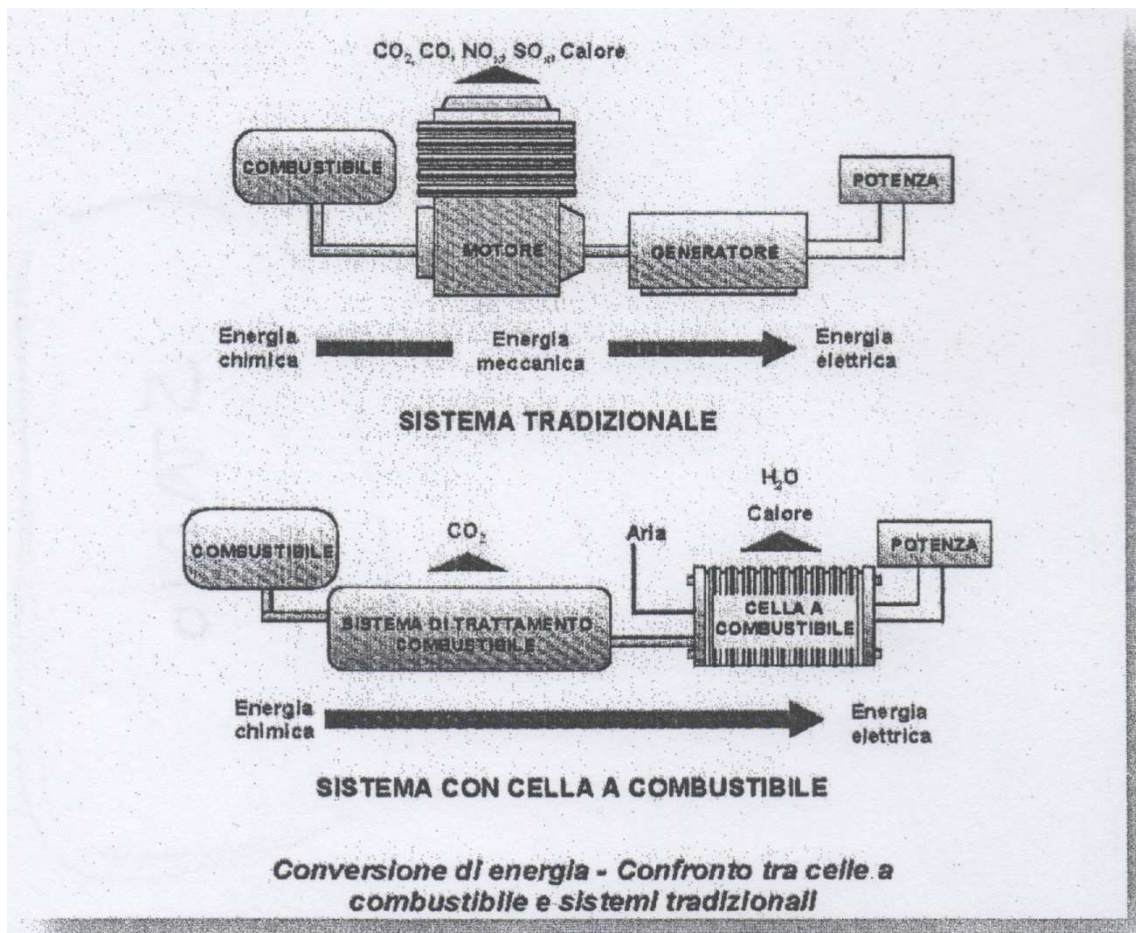


Figura 15. Conversione di energia

4.4. Tipi di celle a combustibile

La classificazione avviene, di solito, eseguita in base all'elettrolita usato nelle fuel cells. la scelta di impiegare un certo tipo di combustibile dipende dalle condizioni operative e dalle applicazioni. Abbiamo sei famiglie di fuel cells:

1. Ad elettrolita alcalino (A-FC)
2. A membrana polimerica a scambio protonico (PEM-FC)
3. Ad alimentazione diretta di metanolo (DM-FC)
4. Ad acido fosforico (PA-FC)
5. A carbonati fusi (MC-FC)
6. Ad ossidi solidi (SO-FC)

4.4.1. Fuel cells ad elettrolita alcalino (A-FC)

Esse hanno come elettrolita idrossido di potassio in soluzione acquosa, la cui concentrazione varia dal 33% per celle operanti alla temperatura di 80-90°C all'85% per le poche operanti alla temperatura di 250 °C. Lo ione che attraversa l'elettrolita è OH^- , ed esso reagisce all'anodo con l'idrogeno di alimentazione rilasciando elettroni e producendo acqua. A catalizzare la reazione vi possono essere individualmente platino, oro, argento e palladio.

All'anodo avviene la seguente reazione: $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ (19)

Al catodo avviene la seguente reazione: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ (20)

Finché viene assicurata l'alimentazione, vi è il movimento di carica dall'anodo al catodo e il passaggio di ioni OH^- attraverso l'elettrolita. In queste celle è fondamentale usare idrogeno puro e ossigeno puro, altrimenti la cella deperisce rapidamente, in seguito alla formazione carbonati formati per la presenza di CO_2 presente nell'aria.

Nonostante ultimi studi abbiano creato celle in grado di sopportare la CO_2 , in campo veicolare si preferiscono le PEM.

4.4.2. Fuel cells con elettrolita a membrana polimerica a scambio protonico (PEM)

Esse si stanno diffondendo molto velocemente per la loro semplicità e versatilità, soprattutto in campo veicolare in quanto lavorano a basse temperature. Il loro elettrolita è costituito da una membrana solida qual è in Naflon®, particolare polimero brevettato da DuPont de Nemours, che permette il passaggio degli ioni positivi garantendo l'isolamento elettrico.

All'anodo della PEM, avviene la seguente reazione:



dove gli H^+ attraversano la membrana e raggiungono il catodo investito di ossigeno. Gli elettrodi che provengono dall'utilizzatore, vanno a far svolgere la reazione al catodo che è la seguente:



producendo acqua calda e nient'altro.

Nelle PEM posso usare come comburente l'aria, data la non particolare sensibilità alla CO_2 . Questo rende molto interessante in suo utilizzo in campo veicolare. Tuttavia rimangono sensibili al CO, poiché porta al deperimento della cella. Inoltre dato il loro utilizzo sulle automobili, le PEM utilizzano come elettrolita l'acqua, che deve idratare la membrana elettrolitica e non essere presente in eccesso. Per questo motivo, la membrana viene idratata umidificando i gas d'ingresso.

I vantaggi delle PEM sono le temperature operative tra 80-100°C, che unite in stack, possono erogare una potenza variabile tra 1-250kW. Sono leggere e compatte e la loro potenza specifica è più elevata rispetto a quella delle altre fuel cells.

4.4.3. Fuel cells ad alimentazione diretta di metanolo (DM-FC)

Esse non vengono alimentate con l'idrogeno e possono essere reputate una buona alternativa, in quanto ad esempio in stati come gli U.S.A. vi è una capillare distribuzione di metanolo. Per attivare e mantenere attive le reazioni è necessaria una grande quantità di catalizzatore, di solito è una lega di Pd-Rt.

All'anodo la reazione globale è la seguente: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ (22)

Al catodo la reazione globale è la seguente: $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ (23)

Queste celle sono ancora in fase di studio e sono particolarmente interessanti per un utilizzo veicolare, in quanto operano a temperature tra 60-80°C. Tuttavia è da eliminare il problema relativo alla formazione di CO che avvelena il catalizzatore. Vi è formazione tra i prodotti anche di CO_2 che può essere ridotta con un post trattamento mediante catalizzatore che la riduce del 20%. Se si riuscisse ad eliminarla completamente, si otterrebbe un processo interessante anche dal punto di vista ambientale. Esse forniscono una tensione di 1.21 V e il loro impiego sarà nei dispositivi che richiedono bassa potenza (cellulari, portatili, scooter...).

4.4.4. Fuel cells ad acido fosforico (PA-FC)

Già presenti sul mercato, queste celle hanno un impiego prevalente negli impianti stazionari. La sua architettura prevede due elettrodi di grafite, tra i quali è interposta una matrice di carburo di silicio che trattiene l'acido fosforico (conc. 95%). Le fuel cells operano a media temperatura (200°C) e si utilizza come combustibile l'idrogeno.

All'anodo si ha la seguente reazione: $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ (24)

Al catodo si ha la seguente reazione: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (25)

Vi è il pericolo che l'elettrolita evapori, data la temperatura di funzionamento, e per questo c'è un impianto di raffreddamento all'interno delle piastre. Gli elettrodi sono costituiti da pellicole di grafite ricoperte del catalizzatore. Le fuel cells perdono d'efficienza se il Pt va a contatto con il CO o con composti dello zolfo. Quindi a monte del reformer il combustibile deve essere desolfato. Data la temperatura elevata di funzionamento è possibile realizzare un recupero energetico rigenerativo, con un'efficienza globale della fuel cells del 80-85%.

Tuttavia nonostante la temperatura di funzionamento relativamente bassa e l'affidabilità raggiunta (40000 ore di funzionamento), esse non incontrano un'adeguata commercializzazione dovuta al costo elevato.

4.4.5. Fuel cells a carbonati fusi (MC-FC)

Esse usano un'elettrolita di Sali alcalini, che alla temperatura di funzionamento (600-680°C), sono fusi e permettono il passaggio degli ioni carbonato. Per trattenere la miscela di carbonati vi è una matrice ceramica porosa (LiAlO_2). I due elettrodi sono porosi, l'anodo è di nichel al 10% di cromo e il catodo è di ossido di nichel con il 2% di litio. Non sono necessari catalizzatori nobili, in quanto è l'elevata temperatura di esercizio che sostiene le reazioni.

All'anodo si ha la seguente reazione: $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ (26)

Al catodo si ha la seguente reazione: $0.5\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ (27)

Si nota che al catodo si formano ioni carbonato che migrano attraverso l'elettrolita fino all'anodo, ma ciò avviene solo se si forma CO_2 . Ecco che la miscela comburente deve contenere CO_2 e se non fosse sufficiente si dovrebbe integrarla.

Le prestazioni di una singola cella di 1 m^2 , generano una tensione di 0.75 V e una potenza di 1 kW.

Risulta un buon sistema per produrre energia elettrica a livello stazionario, data la loro flessibilità nell'utilizzo dei combustibili. La loro elevata temperatura di funzionamento ha permesso di costruire all'interno della cella un processo di reforming per ottenere idrogeno e di fare recupero energetico, con un rendimento globale del 90%, che è il più elevato tra tutti i sistemi che producono energia elettrica.

La tendenza mondiale per i sistemi a carbonati fusi è quella di produrre energia elettrica e calore per la cogenerazione, con potenze installate comprese tra 500kW e 30MW.

4.4.6. Fuel cells a ossidi solidi (SO-FC)

Esse lavorano con un elettrolita molto resistente alle alte temperature costituito da ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio. Queste celle lavorano alla temperatura di 1000°C e non necessitano di catalizzatore. Non vi è presenza di fase liquida, ma solo di fase solida e gassosa,

quindi non ci sarà corrosione. L'anodo è costituito da un composito ceramico-metallico e il catodo è costituito da manganito di lantanio drogato di stronzio.

All'anodo si ha la seguente reazione: $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ (28)

Al catodo si ha la seguente reazione: $1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ (29)

Usano come combustibile l'idrogeno e come comburente l'ossigeno e ho come prodotto di reazione all'anodo il vapor d'acqua.

Posso abbinare a questo tipo di cella un ciclo termodinamico che sfrutta un'aliquota di calore, raggiungendo rendimenti globali del 70%, mentre con la cogenerazione i rendimenti globali sono del 92%.

Queste celle sono poco sensibili alle impurezze e possono usare combustibile il CO prodotto nel primo step del ciclo di steam reforming, e quindi conviene combinare steam reforming con le fuel cells.

La Siemens Westinghouse, azienda leader nella tecnologia delle celle a ossidi solidi, ha l'obiettivo di commercializzare una tipologia di impianti della potenza di 1-3 MW. Esse presentano alcuni problemi tecnologici che riguardano le elevate temperature di esercizio e i materiali. Il loro impiego prevalentemente stazionario, non esclude un futuro veicolare della cella.

4.5. Considerazioni sulla scelta della fuel cell

La scelta della fuel cell, viene fatta sulla base della disponibilità di idrogeno e sulla base dei costi. La scelta può cadere su celle a bassa temperatura, che usano materiali poco pregiati anche se catalizzano le reazioni con metalli nobili costosi. Inoltre con queste celle non riusciamo a sfruttare il calore di reazione e quindi i rendimenti si attestano intorno al 45-55%. Mentre le celle che funzionano ad elevata temperatura raggiungono rendimenti intorno al 50-65%, e grazie alla cogenerazione i rendimenti globali sono tra il 70-90%.

4.6. Vantaggi e limiti per le applicazioni delle fuel cells

I vantaggi sono:

1. vasta gamma di potenza in funzione della tipologia di fuel cells
2. assemblaggio di celle elementari per raggiungere la potenza elettrica desiderata
3. nulle le emissioni acustiche
4. non necessaria la manutenzione
5. rendimento elettrico più elevato rispetto agli impianti convenzionali, e il loro rendimento non dipende dalla richiesta a valle
6. sfruttamento del calore in eccesso, per produrre acqua calda o vapore
7. ridotto impatto ambientale

I limiti sono:

1. costo elevato, determinato da una commercializzazione non ancora diffusa
2. affidabilità

CAPITOLO 5

PEM NELLE APPLICAZIONI VEICOLARI

Abbiamo capito, dai capitoli precedenti, il motivo per il quale le fuel cells PEM siano così interessanti e oggetto di studio delle case automobilistiche. Le principali caratteristiche apprezzate sono le basse temperature di funzionamento, la membrana elettrolitica allo stato solido, la possibilità di unire le celle in stack, avendo una vasta gamma di potenza, leggere, compatte e con potenza specifica più elevata delle altre. Finora sembrano ad essere le migliori candidate alle applicazioni veicolari.

5.1.PEM dal punto vista elettrico

5.1.1.Lo stack

La singola cella alimentata ad idrogeno e ossigeno e che opera alla temperatura di 80°C, serve in condizioni reali di funzionamento iniziali una tensione di 0.9 V ed a regime normale di funzionamento una tensione ridotta.

La tensione segue una curva detta “curva di polarizzazione”, che è tipica di ogni cella ed è ricavata sperimentalmente. Essa mette in relazione la tensione della cella con la densità di corrente in condizioni reali di utilizzo. La curva ci permette di trovare il punto di ottimo, cioè il miglior compromesso tra tensione e corrente erogata. Le PEM in commercio hanno una tensione tra i 0.6-0.8V e una densità di corrente 0.6-0.7 A/cm², erogando una potenza per unità di superficie di 0.7 W/cm². Per dare dei numeri, supponiamo di avere una superficie di 144 cm² e al punto di funzionamento ottimale eroga una potenza di 70 W, quindi 5kW al m². Potenze non sufficienti a muovere un veicolo, tuttavia esiste la possibilità di unire le celle in pacchi detto stack.

Biciclette, scooter e city car necessitano di potenze comprese fra 1-20 kW, per le vetture si sfruttano potenze tra i 20-80 kW, mentre i bus si spostano con 80-300 kW.

La potenza dello stack è data da $P=V \times I$, dove V è la tensione totale resa disponibile dallo stack e I è l'intensità di corrente erogata dalle celle.

La tensione dello stack è data dal prodotto del numero di celle per la tensione della singola cella, mentre l'intensità di corrente è data dal prodotto della densità di corrente per la superficie utile della membrana.

Per ottenere diverse potenze, si tendeva a unire più celle insieme, ottenendo degli stack ingombranti. Ora la tendenza è quella di creare uno stack unitario, cercando di migliorare la curva di polarizzazione, usando materiali più sofisticati nella membrana e negli elettrodi. Inoltre scelto il grado di ibridizzazione del veicolo, nel suo normale utilizzo esistono dei transitori (accelerazioni, frenate,...) che portano al danneggiamento della membrana se non opportunamente prevenuti.

La prevenzione del danno si ottiene adottando un sistema di controllo che regoli l'erogazione della potenza in ogni condizione oppure integrare nel sistema di trazione alcuni moduli-batteria o supercondensatori che entrano in azione quando la richiesta di energia elettrica a valle del sistema a fuel cells tenderebbe a spostare il funzionamento dello stack dal suo punto di equilibrio.

Un'azienda leader nella produzione degli stack, oltre alla Arcotronics fuel cells, è la Nuvera Spa con sede a Milano ed è partecipata da Amerada Hess Corporation(52%), dal gruppo De Nora (38%) e dalla Renault (10%). L'entrata di Renault nel 2004 fa intuire il suo interesse per l'alimentazione ad idrogeno. La Nuvera propone stack sia per impieghi stazionari che per veicoli con potenza compresa fra i 5,5 kW e i 150 kW. Per esempio la Fiat Panda Hydrogen è equipaggiata da un 45kW Nuvera.

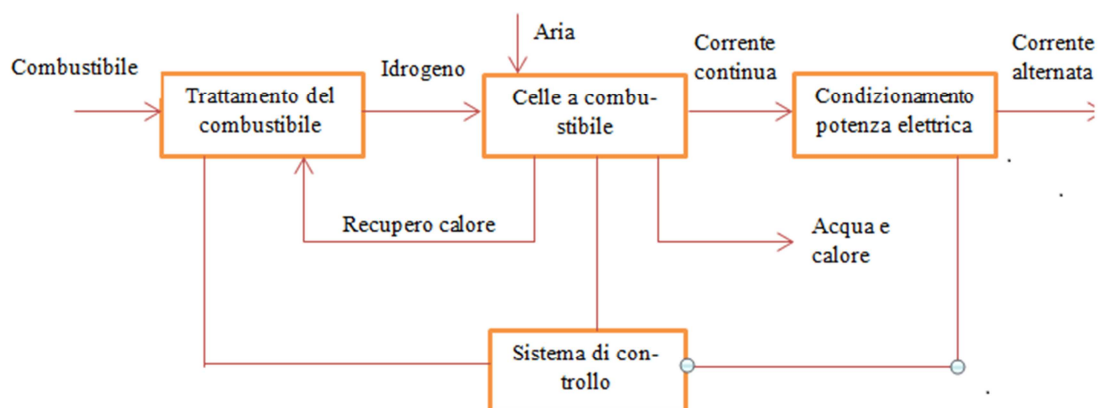
5.1.2. Perdite di impianto di un sistema di fuel cells

Le perdite d'impianto di un sistema di fuel cells sono quelle relative alla gestione del flusso dei gas, dell'acqua, il controllo della corrente elettrica prodotta e le sole perdite elettrochimiche dello stack. L'efficienza di uno stack completo dei componenti ausiliari s'aggira intorno al 45-50%, mentre quello di una singola PEM si trova sul 55-60%. Quindi ne devo tener conto in fase di progettazione.

5.1.3. Layout tipico per impieghi veicolari

Il layout dipende dalla potenza desiderata, dalle scelte costruttive (costi e ingombri) e dall'autonomia del veicolo.

Una tipica configurazione di un sistema di generazione di potenza elettrica a fuel cells PEM a idrogeno per impieghi veicolari, è quella riportata nello schema 7.1



Partendo da sinistra, lo schema prevede un trattamento del combustibile, ovvero ricavo un gas ad alta concentrazione di idrogeno da un altro combustibile (benzina, bioetanolo, biogas, metano...) mediante processo di reforming o altro. Questo in un'ottica in cui non vi sia diffusione capillare dell'idrogeno. L'idrogeno va ad alimentare all'anodo lo stack e al catodo ho l'ingresso di aria oppure di ossigeno, quindi sarà necessario un sistema che garantisca l'una o l'altro. Inoltre le fuel cells producono corrente continua in bassa tensione, per cui dovrò portare a valori più alti la tensione in uscita dallo stack e trasformare con un inverter la corrente da continua ad alternata. Una serie di sensori vanno a controllare il funzionamento dello stack per garantire sicurezza e durata nel tempo. L'acqua calda può essere eliminata oppure usata per preriscaldare il reformer o per il riscaldamento dell'abitacolo. Quindi tutti questi aspetti sono gestiti in maniera integrata da un software.

5.2. Vantaggi e svantaggi degli stack PEM

Gli stack di fuel cells PEM funzionano a 60-90°C, e permettono un avvio molto rapido del sistema, con minima complessità d'impianto.

I vantaggi sono:

1. l'elettrolita polimerico è solido, il che ostacola fortemente il trafilamento dei gas
2. non c'è corrosione, l'unico liquido è acqua.
3. la cinetica di reazione all'anodo è molto rapida. Al catodo essa è più veloce che in qualsiasi altra cella.
4. buona resistenza strutturale
5. alta densità di potenza superficiale
6. tempi ridotti per la partenza a freddo.

Gli svantaggi sono:

1. membrane sofisticate (costi elevati)
2. impossibilità di usare l'aria, altrimenti CO inquinerebbe l'anodo
3. instabilità della membrana se supera i 100°C
4. costo molto elevato di alcuni materiali, es il Pt incide per 35-45 €/kW
5. gestione dell'acqua prodotta dalla cella e la sua umidificazione che prevede il supporto di un sistema ausiliario che previene l'essiccazione della membrana

5.3. Principali voci di costo di un layout di celle completo

In un intero sistema di fuel cells accompagnato quindi da tutti gli ausiliari necessari, le principali voci costo sono date dal catalizzatore e dalla presenza o meno del reformer. Un sistema completo prevede essenzialmente: un compressore, uno scambiatore di calore, gli impianti di drenaggio dell'acqua prodotta e per l'umidificazione dell'idrogeno e dell'ossigeno, e il sistema elettronico di controllo generale del sistema. In questi ultimi anni il costo dei componenti si è ridotto notevolmente. Per dare delle cifre, la membrana oggi costa dai 4 ai 15€/kW e il costo delle celle senza ausiliari varia tra i 1000-1500€/kW.

In un sistema in cui non c'è il reformer, lo stack pesa per circa il 45% sul costo totale, valore che scende al 35% se è presente il reformer, con un costo globale che aumenta di 2000-4000€.

Con riferimento ad uno stack di 45kW di potenza, il 70% del suo costo è dato da membrana e elettrodi. Dove a sua volta la membrana pesa per circa un 30% e gli elettrodi per circa il 70%

La Fuji Keizai, centro di ricerca di mercato giapponese, stima che nel 2025 saranno circa 1 milione le auto alimentate ad idrogeno a celle combustibili. Un mercato ancora piccolo, dovuto ai costi poco competitivi attribuibili all'utilizzo del catalizzatore Pt, ai materiali e ai sistemi di controllo e di ausilio.

5.4.PEM da un punto di vista termodinamico

Quello che verrà trattato di seguito e quindi le considerazioni sull'energia estraibile dalla singola cella e sul rendimento globale di uno stack, andranno a far comprendere i vantaggi delle celle a combustibile ad idrogeno. Noi faremo riferimento alla fuel cell PEM che opera tra un'intervallo di temperatura compreso tra i 60-90°C, ciò nonostante il concetto non cambia per le altre tipologie di fuel cells, cambieranno solo i valori delle grandezze che andremo ad analizzare.

5.4.1.Energia erogata dalla fuel cell PEM

L'energia estraibile dalla cella è legata alla reazione e dalla temperatura di funzionamento della cella. La relazione che ci determina il massimo lavoro estraibile per mole (Δg_f) è la seguente:

$$\Delta g_f = \Delta h_f - T\Delta s$$

Δh_f rappresenta la massima quantità di energia estraibile, mentre $T\Delta s$ è la perdita entropica, calore che quindi non può essere utilizzato per produrre energia.

In riferimento alla solita cella PEM e alla sua reazione globale ($H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O$), come detto in precedenza, l'energia che riusciamo ad estrarre è dipendente dalla temperatura e la letteratura ci viene incontro dandoci dei valori di Δg_f per alcune temperature.

Ora con dei semplici passaggi legheremo la variazione di energia libera di Gibbs Δg_f con la flusso elettronico proveniente dalla reazione.

Dalla reazione all'anodo so che per ogni mole di H_2 ho due elettroni che si immettono nel circuito, quindi moltiplicando per 2 il numero di Avogadro, ottengo che il numero di elettroni liberati dalla reazione è pari a $2 \times N_A = 2 \times 6.022 \times 10^{23}$. Quindi la carica elettrica totale a loro associata è pari a $-2 \times N_A \times e = -2 \times 6.022 \times 10^{23} \times 1.6022 \times 10^{-19}$ dove $-e$ è il valore di carica dell'elettrone. Ci poniamo nell'ipotesi in cui non vi siano perdite di energia della cella, ovvero posso affermare che $\Delta g_f = W_{el}$, dove W_{el} è energia elettrica e che il processo sia reversibile.

W_{el} la posso intendere come prodotto fra la tensione fra i due elettrodi e $-2(N_A \times e)$ è la carica ottenuta da una mole di idrogeno, che coinciderebbe con la corrente se il circuito fosse chiuso.

Posso evidenziare la seguente relazione $E_{rev} = -W_{el} / 2F$.

Dalla precedente equazione posso affermare che a parità di pressione, alla temperatura di 25°C, ho un valore della tensione $E_{rev} = 1.22$ V mentre alla temperatura di 80°C ho una tensione di 1.18 V. Quindi a 25°C ho una tensione maggiore, e ciò sarebbe favorevole, tuttavia sappiamo che a basse temperature la reazione non ha sufficiente energia per attivarsi. Il giusto compromesso è a 80°C, la reazione viene attivata da una fonte esterna e il calore prodotto mantiene la cella alla sua temperatura ottimale.

5.4.2. Rendimento energetico di una cella

Esprime il rapporto tra la massima quantità di energia che potrebbe essere teoricamente trasformata in lavoro elettrico Δg_f e la quantità totale di energia Δh_f che il combustibile renderebbe disponibile se non ci fossero perdite entropiche $T\Delta s$

$$\eta = -\Delta g_f / \Delta h_f$$

5.4.3. Rendimento ideale e reale di una cella

Il rendimento ideale di cella esprime il rapporto tra l'energia elettrica ideale che si potrebbe potenzialmente ottenere dalla cella e tutta l'energia disponibile nell'idrogeno che arriva all'anodo, al netto delle perdite entropiche

$$\eta = 2FV_{id} / Q_{H_2} pci_{H_2}$$

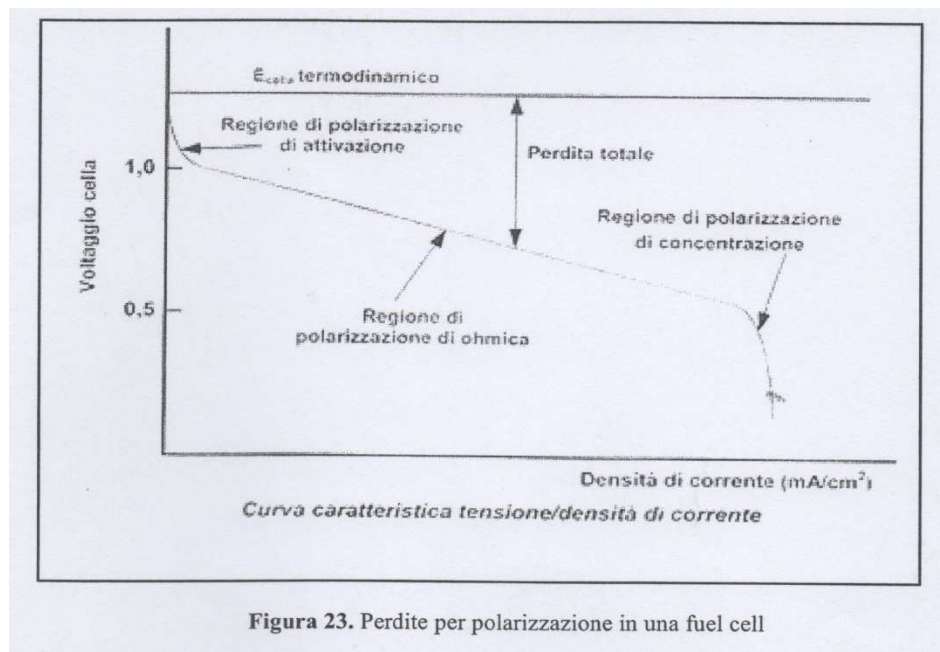
dove Q_{H_2} è la quantità di idrogeno che arriva all'anodo e pci_{H_2} è il potere calorifico dell'idrogeno.

Il valore di tensione ideale V_{id} corrisponde a 1.16 V e non a 1.18 V, poiché vi sono i seguenti fattori che provocano una caduta di potenziale:

1. Idrogeno non puro all'anodo (riduzione della superficie attiva)
2. Aria al catodo e non ossigeno puro (peggiora l'efficienza della cella)
3. Perdite dovute a sistemi di umidificazione della membrana elettrolitica

Inoltre vi è un ulteriore abbassamento della tensione quando la densità di corrente aumenta.

Spieghiamo con la curva di polarizzazione e di potenza quest'ultimo aspetto, vedi grafico 1 sottostante.



Possiamo intanto notare come il valore di partenza della tensione, quando la carica non circola, sia all'incirca pari 0.95 V e come il suo valore tenda a ridursi all'aumentare della densità di corrente.

Il punto di ottimo lo si ha in corrispondenza del punto d'intersezione tra la curva di polarizzazione e quella di potenza, nel quale ho il miglior compromesso fra tensione ottenibile dalla cella, l'intensità di corrente e la potenza elettrica erogata.

Tuttavia per avere sufficiente potenza per spostare un veicolo devo unire le celle e formare uno stack. La ricerca universitaria e quella industriale si stanno impegnando per apportare miglioramenti che dipendono dai materiali che costituiscono la cella e dal controllo delle condizioni operative.

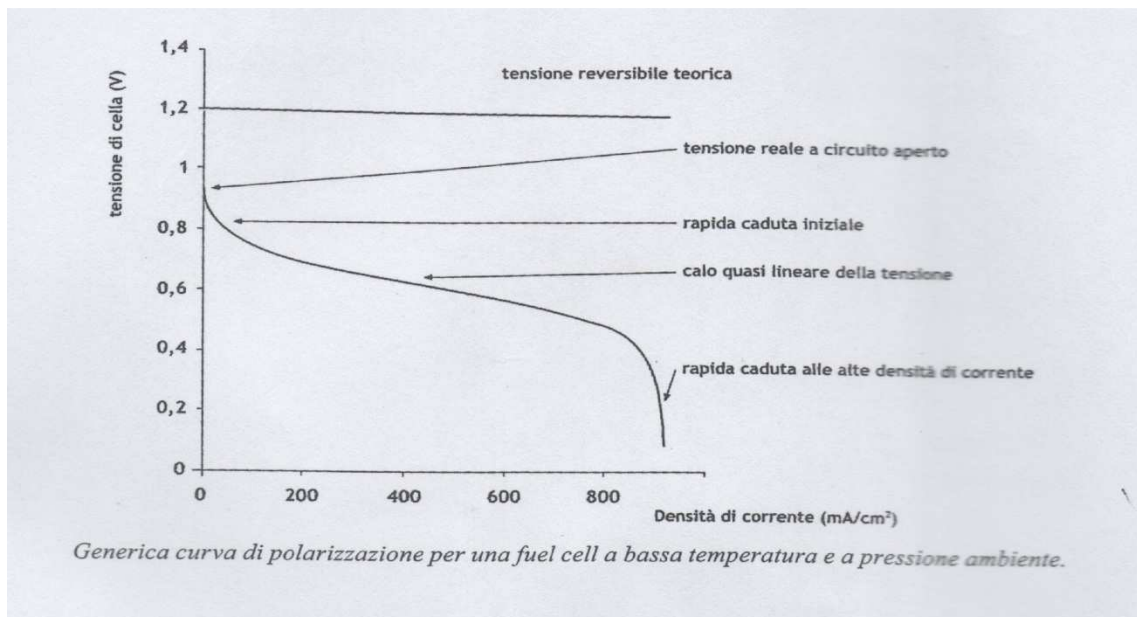
5.4.4. Difficile funzionamento all'ottimo nella realtà e cause di perdita

Operare nelle condizioni di ottimo nelle applicazioni veicolari risulta essere molto difficile, in quanto si hanno continue accelerazioni e decelerazioni, quindi la richiesta di corrente varia velocemente. Per questo motivo, esse oltre ad essere adeguatamente dimensionate, nei veicoli ad idrogeno è richiesta la scelta della migliore architettura del sistema di trazione. In particolare si possono prevedere batterie di compensazione poste fra le fuel cells e il motore elettrico oppure si adottano sistemi di gestione elettronica che permettono un dialogo continuo fra il sistema a fuel cells che eroga la potenza elettrica e l'unità motrice che la sfrutta.

Ciò che modifica l'andamento della curva di tensione e lo scostamento dei suoi valori da quelli ideali è legato dai seguenti fattori:

1. basso valore della velocità della reazione nello strato attivo degli elettrodi
2. resistenza al passaggio degli ioni e degli elettrodi opposta dai vari componenti che costituiscono la cella
3. scarsa velocità di diffusione dei gas negli elettrodi

Oltre a questi fenomeni dispersivi, sono altri limiti legati al passaggio di piccole quantità di idrogeno e di elettroni attraverso la membrana elettrolitica e all'avvelenamento del catalizzatore. Nella curva di polarizzazione sottostante, figura , sono indicati dei punti notevoli.



La retta in alto corrisponde al valore della tensione teorica che si avrebbe se la cella fosse ideale (senza perdite e completamente reversibile). L'andamento dell'altra curva è causato da:

1. L'attivazione della cella
2. Passaggio di corrente interna e diffusione dei gas nell'elettrolita
3. Resistenze di diversa natura
4. Variazione di concentrazione dei reagenti

La formula che esprime matematicamente il legame fra la tensione di cella e le dispersioni appena citate, è la seguente:

$$V = E - (i - i_n)r - A \ln [(i + i_n)/ i_0] + B \ln [(1 - (i + i_n)/ i_L)]$$

5.5.5. Rendimento di uno stack di fuel cells PEM

Il rendimento globale di uno stack di fuel cells PEM, vale:

$$\eta_{\text{stack}} = \eta_{\text{ideale}} \eta_{\text{cella}} \mu_{\text{comb}} \eta_{\text{bop}}$$

andiamo ad analizzare i termini del rendimento globale.

1. il η_{ideale} esprime il rapporto fra l'energia elettrica potenzialmente ottenibile dalla cella e l'energia ideale derivante dalla reazione elettrochimica.
2. il η_{cella} è dato dal rapporto la tensione reale della cella V_r e la tensione teorica reversibile V_{id} a circuito aperto, il quale vale 0.70 considerando una $V_r = 0.8$ V e una $V_{id} = 1.16$ V.
3. il μ_{comb} è la frazione di combustibile usato, ed è dato dal rapporto tra le moli d'idrogeno che hanno reagito con quelle che ho fornito, esso vale circa 0.95.
4. il η_{bop} è il rendimento degli ausiliari, ed esprime il rapporto fra la quantità di energia disponibile (tolta quella degli ausiliari) e l'energia totale prodotta dallo stack. La maggior parte delle perdite è dovuta al compressore e alla sua parte elettrica. In media il suo valore vale 0.80

Quindi il rendimento globale dello stack vale 0.52, alla temperatura di 80°C e un'alimentazione d'idrogeno puro.

5.6.Considerazioni

Molte aziende produttrici di membrane di fuel cells PEM stanno lavorando per massimizzare l'efficienza degli stack, come ad esempio la collaborazione tra il centro ricerche FIAT, la Nuvera e Solexis-Solvay. In generale si punta ad ottimizzare le condizioni operative (temperatura e pressione) e i materiali per ottenere rendimenti del 50-55%, doppi rispetto ai motori a combustione interna (benzina 18%, gasolio 23%). Per la produzione di energia elettrica da sistemi stazionari, i rendimenti raggiungono il 60-70% grazie alla cogenerazione. Lo sfruttamento delle fonti fossili per la produzione d'idrogeno dallo steam forming sarebbe più graduale e ipoteticamente se 700 milioni di veicoli fossero alimentati ad idrogeno il tasso annuale di consumo delle risorse fossili sarebbe dimezzato, ancora meglio se l'idrogeno non venisse estratto dal combustibile fossile.

Il carburante continua a salire di prezzo, basti pensare alle impennate degli ultimi anni e ciò influenza pesantemente lo sviluppo e innesca tensioni fra gli Stati. Con l'entrata della Cina nella scena economica internazionale, il suo sviluppo richiede energia e quindi che all'aumentare della domanda di greggio, il suo prezzo non può che aumentare. Quindi i veicoli alimentati ad idrogeno mediante fuel cells potrebbero essere una soluzione per slegarci, anche se non completamente, dal petrolio, emettendo zero anidride carbonica. Aspetto molto importante, in quanto le A.U.S.L. che monitorano il tasso di inquinanti nell'aria, mettono in luce come siano aumentate malattie respiratorie e sviluppo di tumori. Diciamo che di fronte ad una situazione così grave appare chiaro, come le fuel cells, insieme ad altre tecnologie "pulite", possano veramente fare la differenza per avere o meno città più salubri e quindi un mondo meno inquinato. Nonostante gli sforzi per migliorare la tecnologia delle fuel cells e per sviluppare la rete distributiva dell'idrogeno, l'ultima parola rimane alla politica e ai termini d'accordo presi con gli stati fornitori di greggio.

CONCLUSIONI

Grazie al sostegno economico e tecnico di alcune aziende automobilistiche, i risultati finora raggiunti dagli studiosi in termini di ottimizzazione delle celle, del processo di trasformazione, di trasporto e immagazzinamento dell'idrogeno, sono a dir poco promettenti per il futuro di que-

sta tecnologia. Tuttavia motivi legati al consumo di carbon fossili, alla non totale sicurezza nell'utilizzo dell'idrogeno, al costo di tali tecnologie e alla integrazione delle reti distributive d'idrogeno sul territorio, rendono difficile una sua diffusione immediata, ma è presente al livello internazionale l'idea che questo possa essere un modo di ottenere energia in maniera pulita. A fianco all'idrogeno vi sono anche altre possibilità "pulite" in corso di valutazione, e forse migliori in alcuni rispetto che nell'utilizzo dell'idrogeno, per esempio per motivi di sicurezza legati allo stoccaggio e alla manutenzione dell'impianto. Per quanto riguarda il mondo dell'automobile, in questi anni ci si rende conto che lo sviluppo di un'automobile completamente alimentata ad idrogeno è lontana. Le aziende preferiscono creare, per il momento, veicoli ibridizzati, ovvero veicoli la cui propulsione deriva dalla combinazione di un motore a combustione interna tradizionale e da uno stack di batterie, la cui energia elettrica deriva da una ricarica delle pile. Questa scelta è legata alle condizioni di emissioni di CO₂ imposte agli Stati dal trattato di Kyoto, e quindi indirettamente alle case automobilistiche, le quali hanno dovuto far fronte a questa esigenza sviluppando e migliorando tecnologie volte ad abbattere i consumi e le emissioni nocive.

Tuttavia in un'ottica di lungo periodo, l'unica vera fonte di energia sembra proprio essere l'idrogeno, a fronte degli attuali problemi, dato il rendimento elevato che riusciamo ad ottenere con lo stazionario, l'elevata densità di energia per unità di massa rispetto agli altri combustibili e alle emissioni zero. Il primo passo nel mondo veicolare, sarà quello di utilizzare come combustibile l'idrogeno nella combustione interna; il grosso cambiamento si avrà al momento del passaggio alle fuel cells ad idrogeno che comporterà, un cambiamento dell'architettura dell'automobile, che risulterà alleggerita, senza rinunciare ai comfort, alla sicurezza e al piacere di guida delle attuali.

BIBLIOGRAFIA

1. R. A. Michelin, A. Munari, 1998, *Fondamenti di chimica per ingegneria*, Padova, Italia: CEDAM
2. M. Noro, 2003, *Celle a combustibile, tecnologia e possibilità applicative*, Palermo, Italia: collana AiCARR, D. Flaccovio Editore
3. E. Rossi, **???**, *Andare a idrogeno*, Media 3000
4. M. Tassone, a.a. 2007-2008, *Tecnologie ad idrogeno: applicazioni in campo automobilistico*, tesi di Laurea Triennale in Ingegneria Meccanica, relatori Ch.mo Prof. M. Mozzone e Ch.mo Prof. R. A. Michelin, Università degli Studi di Padova
5. J. C. Kotz, P. Treichel Jr. 2003, *Chimica*, Napoli, Italia: EdiSES

SITOGRAFIA

1. www.fz-juelich.de
2. www.enr2g.com
3. www.greencarcongress.com
4. www.dim.unipd.it
5. ralph.dte.eu
6. www.wikipedia.it
7. www.las.provincia.venezia.it
8. www.honda.de