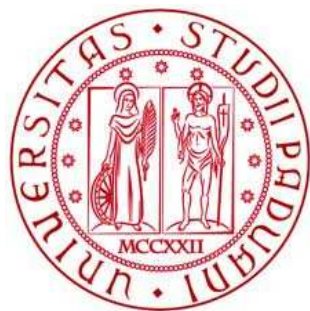




UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica

**UPGRADE E COMMISSIONING DI UN SISTEMA DI TEST
AD ALTE PRESTAZIONI PER CELLE A COMBUSTIBILE
DI TIPO PEM**

Relatore: Prof. Ing. Massimo Guarnieri

Laureando: Stefano Ferrarese

ANNO ACCADEMICO 2012-2013

ABSTRACT

In questo lavoro di tesi, si è effettuato l'upgrade e il commissioning di stack di celle a combustibile di tipo PEM. Sullo stack Ballard si sono compiute una serie di misure applicando le tecniche di caratterizzazione di celle a combustibile, in particolare misurazioni della caratteristica esterna e spettroscopie ad impedenza elettrochimica. Sullo stack UBzM sono stati compiuti degli interventi per recuperare le celle inquinate in precedenti sperimentazioni: sono stati lavati i componenti dello stack, sono state cambiate le piastre originale in alluminio con piastre in acciaio progettate in laboratorio, si è sostituito il sistema di distribuzione dei gas all'interno della camera termostatica a batterie alettate con un sistema di distribuzione a tubi lisci, progettato e realizzato in laboratorio. Nelle prossime esperienze di laboratorio, si dovrà testare lo stack, studiandone il comportamento tramite le tecniche di caratterizzazione.

INTRODUZIONE	1
1. LE CELLE A COMBUSTIBILE	3
1.1 Introduzione	3
1.2 Termodinamica di una cella a combustibile ideale	4
1.3 Cinetica chimica ed elettrochimica	6
1.4 Trasporto di carica	8
1.5 Trasporto di massa	9
1.6 Trasporto termico	12
1.7 Curva caratteristica	13
1.8 Elementi costruttivi	14
1.9 Tipologie di celle a combustibile	16
1.9.1 AFC - Alkaline Fuel Cell	16
1.9.2 PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell	17
1.9.3 MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell	18
1.9.4 SOFC - Solid Oxide Fuel Cell	19
2. LE CELLE A MEMBRANA POLIMERICA	21
2.1 Introduzione	22
2.2 Lo strato di catalisi	22
2.2.1 Proprietà dello strato di catalisi	23
2.2.2 Tipologie di strati di catalisi	24
2.3 La membrana a scambio protonico	24
2.3.1 Proprietà della membrana	24
2.3.2 Materiali per le PEM	25
2.4 Lo strato di diffusione del gas	26
2.4.1 Proprietà dello strato	26
2.4.2 Materiali per lo strato di diffusione del gas	26
2.5 I piatti bipolari	28
2.5.1 Proprietà dei piatti bipolari	28
2.5.2 Materiali per i piatti	28
2.6 Applicazioni delle PEM	29
2.6.1 Applicazioni stazionarie e generazione portatile	29
2.6.2 Applicazioni per trazione	30

3. L'IDROGENO	31
3.1 Proprietà chimiche e fisiche dell'idrogeno	31
3.2 Produzione	31
3.2.1 Produzione da fonti fossili	32
3.2.2 Elettrolisi dell'acqua	32
3.2.3 Idrogeno come sottoprodotto	33
3.3 Stoccaggio	34
3.3.1 Idrogeno gassoso compresso	34
3.3.2 Idrogeno liquido	34
3.3.3 Idruri metallici	36
 4. LA STRUMENTAZIONE DEL LABORATORIO "FUEL CELL"	 39
4.1 Elettrolizzatori CINEL AD1020	39
4.2 Canister Ovonic 85G250B	40
4.3 Nexa-Training System	43
4.3.1 Nexa Power Module	46
4.4 Stack PEM-FC UBzM 100_13	48
4.5 Carico elettronico - Terminale di controllo ed acquisizione dati	49
4.6 Modulo di gestione dei gas	50
4.7 Camera termostatica	52
4.8 Sistema di riscaldamento elettrico	52
4.9 Circolatore termostatico	53
4.10 Altri strumenti	53
 5. CARATTERIZZAZIONE DELLE CELLE	 55
5.1 Tecniche di caratterizzazione in situ	55
5.1.1 Misurazione corrente-tensione	56
5.1.2 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica	56
5.1.3 Misure con interruzione di corrente	60
5.1.4 Voltammetria ciclica	60
5.2 Tecniche di caratterizzazione ex situ	60
 6. TEST SU BALLARD	 61
6.1 Prove con Nexa-Training System	61
6.1.1 Curve di polarizzazione e di consumo dell'idrogeno	64
6.1.2 Prove con variazione della resistenza del carico	65
6.1.3 Prove sui transistori	66
6.1.4 Prove sull'efficienza	68
6.2 Prove con il carico elettronico di MMates	70
6.2.1 Curve di carico	70
6.2.2 Spettroscopie ad impedenza elettrochimica	72

7. LO STACK UBzM	81
7.1 Smontaggio dello stack	81
7.2 Lavaggio dei componenti	83
7.3 Progettazione delle serpentine	84
7.3.1 Modello per la progettazione	84
7.3.2 Realizzazione pratica	87
7.4 Progettazione delle nuove piastre	88
7.4.1 La funzione degli end plates	88
7.4.2 La progettazione delle piastre	90
7.5 Prima prova sullo stack	93
8. CONCLUSIONI	95
9. BIBLIOGRAFIA	97

*Alla famiglia
e agli amici*

INTRODUZIONE

L'obiettivo di questa tesi è l'upgrade e il commissioning di un sistema di test ad alte prestazioni per celle a combustibile di tipo PEM. Le celle a combustibile stanno assumendo sempre più importanza nel sistema energetico mondiale. I problemi legati ai combustibili fossili sono un'inevitabile riduzione delle risorse fossili e l'inquinamento ambientale. L'idrogeno utilizzato come combustibile potrebbe risolvere questi problemi; l'uso più diretto dell'idrogeno è, appunto, nelle celle a combustibile, sia per applicazioni di potenza che di trasporto. In questa tesi vengono espone le sperimentazioni fatte su stack di celle a combustibile, dove si è analizzato da un lato le prestazioni e l'efficienza di stack commerciali (l'aumento dell'efficienza è uno dei più importanti obiettivi per il miglioramento delle prestazioni dei sistemi energetici) e, dall'altro, le problematiche legate all'inquinamento dei componenti delle celle (le celle richiedono un'elevata purezza dei reagenti). Nel primo capitolo vengono discusse la termodinamica, la cinetica chimica ed elettrochimica e i fenomeni di trasporto (trasporto di carica, massa e calore) che sono alla base di una cella a combustibile; vengono descritte la caratteristica di una cella a combustibile e gli elementi che la costituiscono. Infine si riporta una breve panoramica delle tipologie di celle. Nel secondo capitolo si tratta, nello specifico, la cella a membrana polimerica e i suoi componenti: proprietà e materiali dello strato di catalisi, dello strato di diffusione e della membrana polimerica; nell'ultimo paragrafo vengono brevemente discusse le applicazioni delle PEMFC. Il terzo capitolo è riservato all'idrogeno, uno dei combustibili utilizzati nelle fuel cells (altri combustibili possono essere il metano o il metanolo); vengono descritte le proprietà dell'idrogeno, i metodi di produzione e di stoccaggio. Nel quarto capitolo si parla della strumentazione del laboratorio "Fuel Cell", dagli elettrolizzatori ai canisters, dal sistema Heliocentris in cui è inserito lo stack Ballard allo stack UBzM, e altri strumenti collegati agli stack; si riportano anche i datasheet delle varie apparecchiature sopra citate. Il quinto capitolo è dedicato alle tecniche di caratterizzazione delle celle a combustibile, che vengono utilizzate nelle misurazioni sugli stack; vengono trattate in particolare le tecniche in-situ (misurazione tensione-corrente, spettroscopia ad impedenza elettrochimica, misure con interruzione di corrente e voltammetria ciclica). Il sesto capitolo è dedicato allo stack Ballard, descrivendo il software utilizzato per le misurazioni e riportando le varie prove realizzate sullo stack con due diversi carichi elettronici; vengono applicate alcune delle tecniche di caratterizzazione e riportati i risultati di varie prove. Nel settimo capitolo vengono descritti gli interventi effettuati sullo stack UBzM: il lavaggio dei componenti dello stack, la sostituzione delle piastre e delle batterie alettate con nuovi elementi che sono stati progettati in laboratorio. Nell'ultimo capitolo vengono riportate le conclusioni. L'esperienza di laboratorio è stata accompagnata dalla ricerca bibliografica sulle PEM e su vari problemi riscontrati negli argomenti trattati nel capitolo sesto e settimo; gli articoli, i libri e i manuali utilizzati durante il lavoro di tesi sono riportati nella bibliografia.

CAPITOLO 1:

LE CELLE A COMBUSTIBILE

1.1 INTRODUZIONE

La cella a combustibile (fuel cell, FC) è un dispositivo con cui è possibile realizzare, per via elettrochimica, la reazione di ossidazione (ossia sottrazione di elettroni) di un combustibile con un comburente, che quindi si riduce (ossia acquisisce elettroni), con diretta produzione di energia elettrica; in alcune tipologie, la cella lavora ad alte temperature rendendo disponibile all'utilizzazione anche energia termica, operando quindi in cogenerazione di energia elettrica e termica.

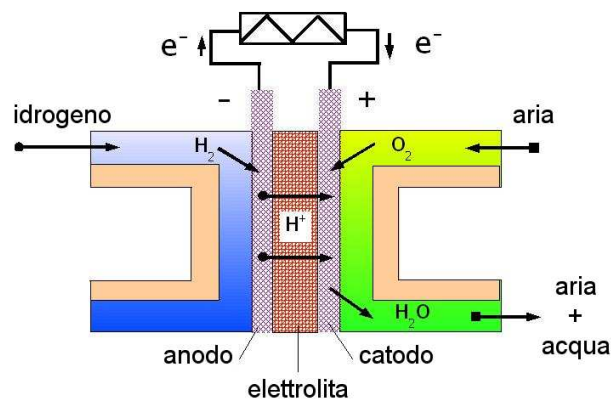


Fig. 1.1 – Schema di principio di una FC.

Il combustibile più utilizzato è l'idrogeno e il comburente è l'ossigeno (nella pratica si usa aria); la reazione chimica completa è la seguente:



quindi il prodotto di reazione è una mole d'acqua per ogni mole di idrogeno ossidato. La sottoreazione di ossidazione dell'idrogeno avviene all'anodo:



mentre al catodo avviene la sottoreazione di riduzione dell'ossigeno:



Le due sottoreazioni sono tenute separate dall'elettrolita che permette la conduzione di soli ioni, costringendo gli elettroni a percorrere un circuito esterno e completando la seconda sottoreazione. I reagenti possono essere alimentati con continuità nella cella, da cui si possono scaricare con continuità i prodotti della reazione; il funzionamento, dal punto di vista termodinamico, è quindi con deflusso a regime permanente.

1.2 TERMODINAMICA DI UNA CELLA A COMBUSTIBILE IDEALE

Da un punto di vista termodinamico, il massimo lavoro elettrico ottenuto da (1.1) corrisponde alla variazione dell'energia libera di Gibbs ΔG ; la reazione è spontanea ed è termodinamicamente favorita perché l'energia libera dei prodotti è minore di quella dei reagenti. Definendo n il numero di elettroni coinvolti nella reazione, E [V] la tensione reversibile (o forza elettromotrice), F [C/mol] la costante di Faraday (modulo della carica elettrica di una mole di elettroni: $F = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \approx 96485$ C/mol), la variazione dell'energia libera di Gibbs è esprimibile come:

$$\Delta G = -nFE \quad (1.4)$$

In condizioni standard di temperatura e di pressione STP, cioè $T_0 = 298,15$ K e $p_0 = 1$ atm:

$$\Delta G^0 = -nFE^0. \quad (1.5)$$

In un processo isoterma ed isobaro, l'opposto della variazione dell'energia libera di Gibbs esprime il massimo lavoro elettrico erogabile $(W_{el})^{max}$:

$$(W_{el})^{max} = -\Delta G. \quad (1.6)$$

La variazione di entalpia ΔH di una reazione in una cella a combustibile rappresenta l'intero calore rilasciato dalla reazione a pressione costante; definendo S l'entropia, Q il calore e T la temperatura in Kelvin:

$$\Delta H = \Delta Q = T\Delta S. \quad (1.7)$$

In un processo esotermico, il calore prodotto, o calore di reazione, può essere definito come entalpia di reazione ΔH_{rxn} ; questa grandezza può essere calcolata come differenza fra le entalpie di formazione ΔH_f delle specie che costituiscono i prodotti di reazione e dei reagenti:

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H_f(prod) - \Delta H_f(reag). \quad (1.8)$$

Il rendimento di un processo di generazione è il rapporto tra energia (o potenza) utile ed energia (o potenza) totale sviluppata per produrre l'energia utile; nel caso delle celle a combustibile, l'energia utile è espressa dall'energia libera di Gibbs, mentre l'energia totale sviluppata in un processo reversibile è data dall'entalpia di reazione:

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H_{rxn}} \quad (1.9a)$$

oppure esprimendo le due grandezze in rapporto in termini molari:

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta g}{\Delta h} \quad (1.9b)$$

Il rendimento effettivo deve tenere conto delle perdite elettriche interne al carico e delle perdite di combustibile; le prime sono dovute ai fenomeni dissipativi interni associati alla circolazione di corrente e si ha quindi un rendimento elettrico η_{el} pari al rapporto tra tensione a carico v e a vuoto E , le seconde dipendono dal fatto che per alimentare completamente la reazione elettrochimica è necessario fornire più reagente di quanto ne sia richiesto dalla stechiometria e si ha quindi un rendimento di utilizzo del combustibile η_{comb} pari all'inverso del fattore di sovra-alimentazione o fattore stechiometrico λ . Perciò il rendimento effettivo è:

$$\eta_{eff} = \eta_{rev} \eta_{el} \eta_{comb} = \frac{\Delta G}{\Delta H_{rxn}} * \frac{v(i)}{E} * \frac{1}{\lambda} \quad (1.10)$$

La tensione E varia con la temperatura, la pressione e con la concentrazione; infatti:

- dipendenza dalla temperatura: $dE = \frac{\Delta s}{n * F} * dT$, dove Δs è l'entropia di reazione, e integrando su variazioni finite di temperatura, si ottiene:

$$E_T = E^0 + \frac{\Delta s}{n * F} (T - T_0);$$

- dipendenza dalla pressione: $dE = - \frac{\Delta \tau}{n * F} * dp$, dove $\Delta \tau$ è il volume;
- dipendenza dalla concentrazione: per una reazione $aA + bB \rightarrow mM + nN$

$$E(\alpha_i) = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha(M)^m * \alpha(N)^n}{\alpha(A)^a * \alpha(B)^b}$$

dove α_i è l'attività del reagente o del prodotto i-esimo; è un valore dimensionale che vale:

- per una soluzione ideale, $\alpha_i = \frac{c_i^*}{c^{std}}$, ossia il rapporto fra la concentrazione molare della specie reagente/prodotta e la concentrazione in condizioni STP (1 mol/l);
- per un gas ideale, $\alpha_i = \frac{p_i^*}{p^{std}}$, ossia il rapporto fra la pressione della specie reagente/prodotta e la pressione in condizioni STP (1 atm).

Tenendo conto di tutte e tre le variabili:

$$E(T, \alpha_i) = E_T - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha(M)^m * \alpha(N)^n}{\alpha(A)^a * \alpha(B)^b} \quad (1.11)$$

1.3 CINETICA CHIMICA ED ELETTROCHIMICA

La cinetica chimica studia la “velocità” dei processi chimici, cioè la variazione nel tempo della quantità e qualità delle specie chimiche che vi partecipano e le relazioni che la legano alla composizione del sistema, alla temperatura e alla pressione ed agli altri fattori chimico-fisici; questo studio permette di conoscere e/o prevedere i tempi di reazione, cioè il tempo necessario per ottenere una determinata conversione da reagenti a prodotti, e permette di conoscere il meccanismo della reazione, ossia l’insieme dei passaggi e delle specie chimiche intermedie che costituiscono la reazione in questione. Nei processi elettrochimici, definiti come l’insieme di una successione di diversi stadi di cui almeno uno di trasferimento di carica attraverso l’interfaccia (cioè il trasferimento elettrico), la cinetica elettrochimica si occupa di stabilire la natura e la velocità dei vari stadi. Le reazioni elettrochimiche sono sempre di interfaccia: avvengono su superfici di discontinuità tra un mezzo ove esiste una specie chimica ionizzata (la faccia elettrolitica) e non esistono elettroni ed un altro mezzo dove esistono elettroni (la faccia elettrodica) ma non esiste la specie chimica ionizzata; la superficie di interfaccia tra i due mezzi è il dominio di attività elettrochimica. La carica elettrica (elettronica e ionica) prodotta è:

$$Q = nFN \quad (1.12)$$

dove N è il numero di moli della specie chimica reagente [mol]; derivando nel tempo:

$$i = \frac{dQ}{dt} = nF \frac{dN}{dt} \quad (1.13)$$

dove i [A] è la velocità di separazione della carica elettrica e dN/dt è la velocità molare della reazione.

Come detto sopra, le reazioni elettrochimiche sono di interfaccia, quindi l’equazione (1.13) viene riscritta come:

$$j = \frac{di}{dA} = nF \frac{d}{dt} \left(\frac{dN}{dA} \right) = nFv \quad (1.14)$$

dove j [A/m²] è la densità di corrente corrispondente alla carica elettrica separata dalla reazione e v [mol/m²s] è il tasso molare specifico di reazione sulla superficie di interfaccia. In realtà, non tutte le specie reagiscono istantaneamente; ci riescono solo quelle che hanno un’energia sufficiente a superare la barriera di attivazione (livello di Fermi), prendendo quindi in considerazione la probabilità $p_{att} = e^{\frac{-\Delta G_1}{RT}}$ che una specie reagente si trovi nello stato di attivazione. Si ha un’energia della barriera di attivazione ΔG_1 lato reagente e un tasso molare specifico (che esprime la velocità di reazione che è un processo statistico) della specie reagente che reagisce trasformandosi in prodotto:

$$v_l = c_R^* f_l p_{att} = c_R^* f_l e^{\frac{-\Delta G_1}{RT}}$$

dove c_R^* è la concentrazione delle specie reagenti alla superficie di interfaccia e f_l è il suo tasso di reazione (la velocità con cui le specie reagenti hanno la probabilità di reagire trasformandosi in specie prodotte); ma c’è la possibilità che le specie prodotte tornino specie

reagenti e quindi si ha un'energia della barriera di attivazione ΔG_2 lato prodotto e un tasso molare specifico v_2 . Il tasso molare specifico netto è $v = v_1 - v_2$. La differenza ΔG_{rxn} fra le barriere di attivazione fa prevalere la reazione diretta su quella inversa, creando una separazione di carica netta sulla faccia elettrodica e su quella elettrolitica producendo un campo elettrico coulombiano ed una differenza di potenziale coulombiano $\Delta\phi$ a cui corrisponde una variazione di energia elettrica che all'equilibrio bilancia l'energia libera di reazione ΔG_{rxn} . I due tassi molari specifici danno origine, secondo (1.14), a due tassi di generazione di cariche elettriche j_1 e j_2 ; all'equilibrio $j = j_1 - j_2 = 0$. Riducendo $\Delta\phi$ di un certo sovrapotenziale di attivazione η , si favorisce la reazione diretta producendo una corrente netta diretta. L'equazione di Butler – Volmer evidenzia che la densità di corrente generata j dipende dal sovrapotenziale di attivazione, dalla temperatura e dalla concentrazione delle specie:

$$j(\eta, T, c_i) = j_1 - j_2 = j_0 \left(\frac{c_R^*}{c_R^{*0}} * e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - \frac{c_P^*}{c_P^{*0}} e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right) \quad (1.15)$$

dove j_0 è la densità di corrente di scambio, c_R^{*0} è la concentrazione in condizioni di equilibrio, α è il coefficiente di attivazione che calibra le alterazioni delle due barriere di attivazione (di solito è compreso tra 0.3 e 0.7), c_P^* è la concentrazione delle specie prodotte alla superficie di interfaccia e c_P^{*0} è la concentrazione in condizioni di equilibrio. Per elevati sovrapotenziali si ha :

$$j \cong j_0 \left(\frac{c_R^*}{c_R^{*0}} * e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \right) \quad (1.16)$$

da cui si ricava η in funzione di T e j :

$$\eta(j, T) = -\frac{RT}{nF\alpha} \ln j_0 + \frac{RT}{nF\alpha} \ln j \quad (1.17)$$

ossia, sintetizzando, $\eta = a + b \ln j$ (quest'ultima nota come equazione di Tafel).

In figura 1.2 è rappresentata la tensione all'interfaccia elettrodica al variare della densità di corrente; a parità di j , il sovrapotenziale η aumenta al calare di j_0 quindi conviene operare con j_0 elevate.

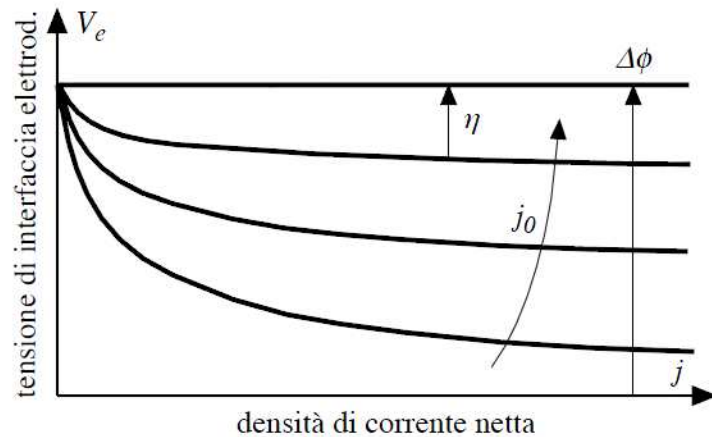


Figura 1.2

1.4 TRASPORTO DI CARICA

Negli elettrodi avviene il trasporto degli elettroni, secondo meccanismi di conduzione elettrica, prodotta dal campo elettrico che agisce direttamente sulle cariche elettriche. Nell'elettrolita avviene il trasporto di ioni secondo conduzione elettrica, diffusione, convezione dei portatori di carica, ma il meccanismo dominante è la conduzione. La densità di corrente elettrica j è pari a:

$$j = zFJ$$

dove z è il numero di cariche associato al portatore, F è la costante di Faraday, il prodotto zF è la carica elettrica di una mole di portatore di carica della specie chimica e permette la trasformazione da grandezze chimiche a grandezze elettriche, J è il flusso molare specifico [$\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$]. La misura di quanto bene il mezzo permetta il trasporto di carica viene definita dal parametro conducibilità $\sigma = I_z/Fc\mu$, dove c [mol/cm^3] è la concentrazione molare dei portatori di carica presenti nel mezzo e μ [m^2/Vs] esprime la loro mobilità nel mezzo. Nelle celle a combustibile PEM si usano gli elettroliti polimerici, dove il moto degli ioni negli elettrodi polimerici è simile a quello nelle soluzioni acquose; il polimero più usato è il politetrafluoroetilene persolfonato, detto anche Nafion, che è simile al Teflon ma, rispetto a questo, comprende anche gruppi di acido solfonico (SO_3H^+). La conducibilità protonica del Nafion è strettamente legata al suo stato di idratazione: maggiore è l'idratazione, maggiore è la conducibilità (figura 1.3); infatti quando il Nafion è ben idratato, i gruppi di acido solfonico facilitano lo scivolamento dei cationi H^+ . L'idratazione è quindi importante ed è ottenuta umidificando il combustibile e l'ossidante.

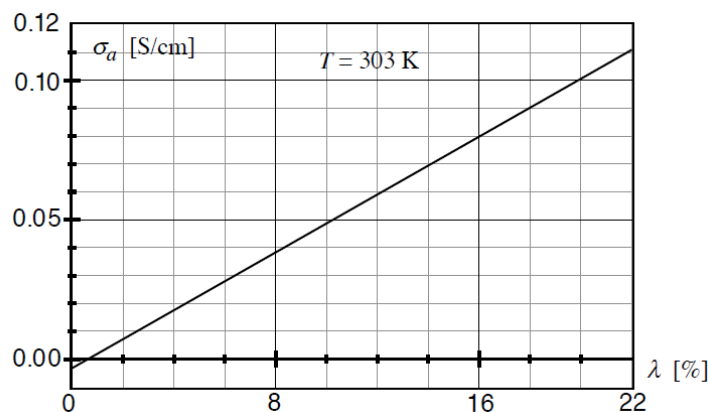


Figura 1.3 - Andamento della conducibilità in funzione dell'idratazione a 303 K.

L'idratazione λ è definita come rapporto tra il numero di molecole d'acqua n_w e il numero di molecole di acido solfonico n_{as} . L'idratazione è funzione dell'umidità relativa dell'acqua, definita come rapporto tra la massa m_v di vapor d'acqua presente in un certo volume di aria umida e la massa m_s di vapore contenibile in condizioni di saturazione alla stessa temperatura nello stesso volume di aria umida; per una miscela ideale l'umidità relativa è definibile come rapporto tra la pressione parziale del vapor d'acqua e la pressione di saturazione del vapor d'acqua (è in funzione della temperatura).

La resistenza elettrica dell'elettrolita per unità di area [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] è:

$$r_{ion} = R_{ion} A ; \quad (1.18)$$

se σ è uniforme nello spessore d dell'elettrolita, $r_{ion} = d/\sigma$, ma, nel caso del Nafion $r_{ion} = \int_0^d \frac{1}{\sigma(x)} dx$.

I requisiti che un buon elettrolita deve avere sono: per il materiale, alta conducibilità ionica, bassa conducibilità elettronica, alta stabilità all'ossidazione anodica ed alla riduzione catodica, basso crossover, robustezza meccanica, facile lavorabilità, basso costo; per lo spessore, bassa resistenza elettrica, basso crossover, integrità meccanica, uniformità, alta tensione di scarica.

1.5 TRASPORTO DI MASSA

I meccanismi di trasporto di massa sono sia di tipo convettivo che diffusivo, quindi le forze in gioco sono, rispettivamente, gradienti di pressione e concentrazione. Il trasporto di massa avviene negli elettrodi, dove domina la diffusione, e nei convogliatori, dove domina la convezione, che distribuiscono i reagenti verso gli elettrodi e raccolgono i prodotti dagli elettrodi; a tal fine, i convogliatori sono dotati di schiere di canali detti canali di flusso. I gradienti di concentrazione sono all'origine del trasporto diffusivo, regolato dalla prima legge di Fick:

$$J = -D\nabla c$$

dove J [$\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$] è il flusso specifico molare, D [m^2/s] la concentrazione molare, ∇ è l'operatore nabra, che applicato a c ne fornisce il gradiente; tenendo conto delle dinamiche temporali dei fenomeni diffusivi, si ottiene la seconda legge di Fick:

$$\partial_t c - D\Delta c = 0.$$

Le variazioni di concentrazione sulla superficie di attività chimica influenzano sia la tensione reversibile, in accordo con l'equazione di Nerst (perdite di Nerst), sia i sovrapotenziali di attivazione, in accordo con l'equazione di Butler – Volmer (perdite di reazione). I due effetti insieme costituiscono le perdite per concentrazione. In condizioni stazionarie, si definisce densità di corrente limite il valore massimo della densità di corrente, che non può essere superato:

$$j_L(c_i) = nF \frac{D_{ij}^{eff}}{\delta} c_R^0 \quad (1.19)$$

dove D_{ij}^{eff} è la diffusività efficace di una struttura porosa dove un gas i diffonde in un gas j , δ è lo spessore dello strato di diffusione, c_R^0 è la concentrazione a monte dello strato di diffusione. L'elettrodo con un valore di densità limite minore è quello catodico, poiché c'è

una minore diffusività efficace dell'ossigeno atmosferico. A questo punto, si può esprimere la perdita di concentrazione in funzione di j , T e c_i :

$$\eta_{conc}(T, c_i, j) = \kappa \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{j_L}{j_L - j} \right); \quad (1.20)$$

se $j \ll j_L$, $\eta_{conc} \cong 0$; η_{conc} cresce rapidamente quando $j \rightarrow j_L$.

In figura 1.4 si riporta l'andamento di $v = E - \eta_{conc}$, nel caso si abbia $E = 1.2$ V e $C = 0.0388$.

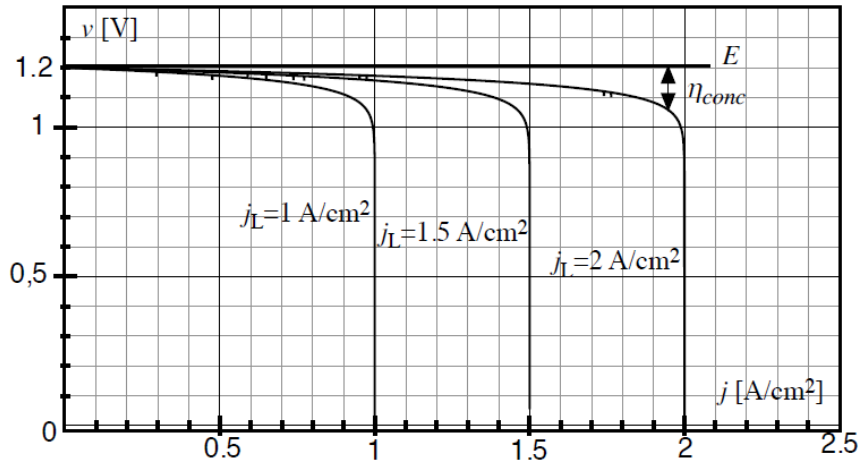


Figura 1.4 - Andamento di v in funzione di j .

Per quanto riguarda il trasporto convettivo nei convogliatori, esso è modellato dalla fluidodinamica; i canali di flusso delle celle a combustibile sono di piccole dimensioni ($d = 10^{-3} \div 10^{-2}$ m) e il moto è di tipo laminare. Le celle sono impilate in stack (figura 1.5).

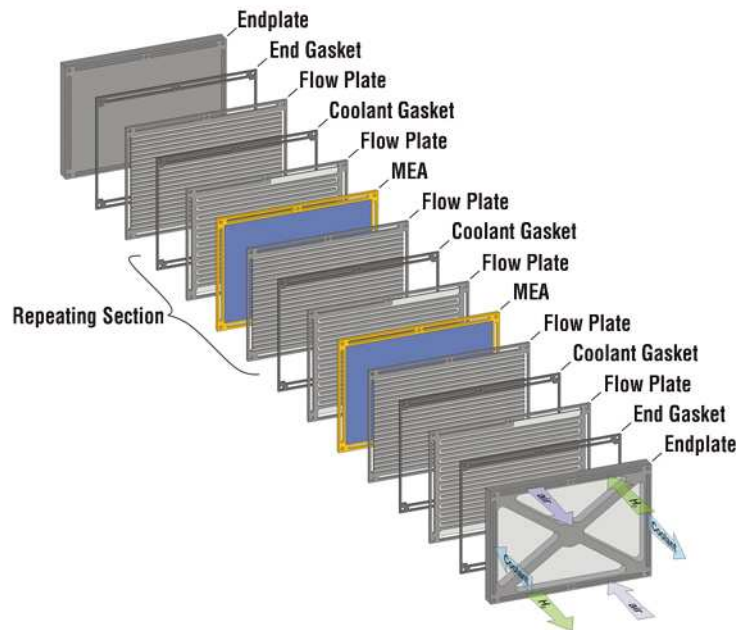


Figura 1.5 - Stack di celle a combustibile.

I convogliatori quindi svolgono la funzione di collettori di corrente tra una cella e la successiva ed hanno entrambe le facce provviste di canali di flusso: una convoglia reagenti e prodotti anodici di una cella e l'altra quelli catodici della successiva; per questo i convogliatori sono chiamati bipolar plates. I requisiti principali per i materiali sono: elevata resistenza all'aggressione chimica, elevata compatibilità chimica, elevata conducibilità elettrica e termica, elevata resistenza meccanica, facile lavorabilità, basso costo. Il materiale più usato è la grafite per FC a bassa temperatura. Esistono tre configurazioni dei canali di flusso: collegamenti in serie, in parallelo o collegamenti misti; si cerca di avere elevata omogeneità di convogliamento di reagenti e prodotti, bassa pressione in ingresso, elevato flusso, assenza di zone di ristagno e accumulo. Nelle successive figure si riportano alcune configurazioni dei canali di flusso nei bipolar plates.

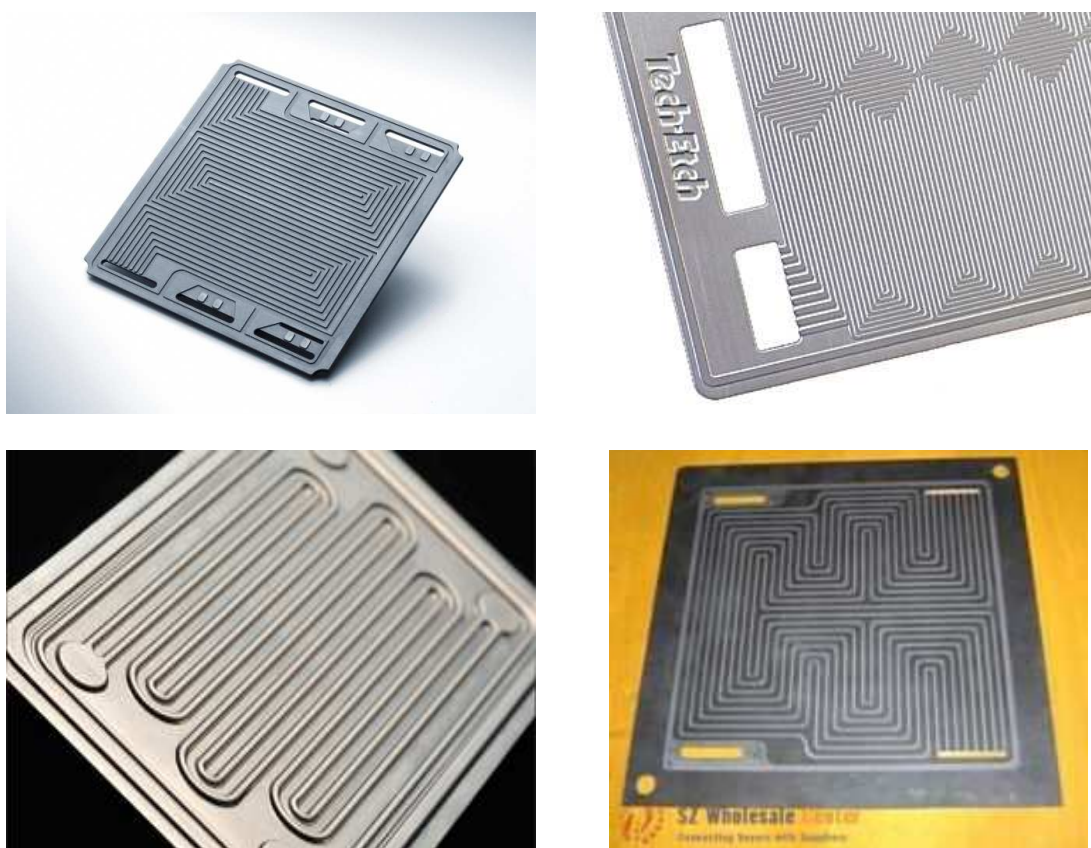


Figura 1.6

1.6 TRASPORTO TERMICO

La temperatura è un parametro che influenza le grandezze citate nei precedenti paragrafi; ma si deve tener conto anche della distribuzione di temperatura dato che si possono avere dei scostamenti locali dalle condizioni ottimali che conducono ad un calo delle prestazioni globali, oppure si possono avere dei punti caldi con il rischio di deteriorare i materiali e la stessa cella. Le sorgenti termiche dovute a fenomeni dissipativi si presentano nello strato di catalisi, dove la densità superficiale di dissipazione P_E associata alla forza elettromotrice ideale in base a (1.9b) è definita come:

$$P_E = Ej \left(\frac{1}{\eta_{rev}} - 1 \right) = Ej \frac{\Delta h - \Delta g}{\Delta g}$$

mentre la densità superficiale di dissipazione P_{att} associata ai sovrapotenziali di attivazione è definita, considerando (1.17), come:

$$P_{att} = \eta j = \frac{RT}{\alpha n F} \frac{c_R^{*0}}{c_R^*} (j \ln j - j \ln j_0);$$

le dissipazioni di presentano inoltre nell'elettrolita, dove la densità superficiale di dissipazione P_{ion} associata alla resistenza dell'elettrolita è esprimibile come:

$$P_{ion} = r_{ion} j^2$$

(tutte queste densità superficiali di dissipazione sono espresse in W/m²). Per descrivere la diffusione del campo scalare termico in una o più dimensioni negli strati di catalisi e nell'elettrolita, si considera la legge di diffusione termica:

$$\partial_t T - D_t \Delta T = \frac{1}{c\rho} P_{diss} \quad (1.21)$$

dove D_t è la diffusività termica [m²/s], c il calore specifico [J/kgK], ρ la densità [kg/m³] e P_{diss} è la potenza dissipata, somma dei fenomeni descritti sopra. Il trasporto di calore è anche dovuto al trasporto di massa che si manifesta, nelle celle a combustibile, negli strati di diffusione per la diffusione di gas e liquidi, e nell'elettrolita per il moto dell'acqua prodotta negli strati di catalisi nella membrana polimerica per diffusione e per effetto elettrosmotico. Nel momento in cui una massa di fluido $dm = \rho_f d\tau$ (ρ_f è la densità del fluido e $d\tau$ il volume) passa attraverso un'area orientata $\mathbf{n}dS$, si ha anche un passaggio di calore pari a:

$$dQ = c_p (T_f - T) dm$$

dove c_p è il calore specifico a pressione costante, T_f è la temperatura del fluido. Se $\mathbf{v}$ è la velocità con cui si muove dm in un volume $d\tau = dS \mathbf{n}^* d\mathbf{x} = dS \mathbf{n}^* \mathbf{v} dt$, la potenza termica che passa in dS è:

$$\frac{dQ}{dt} = c_p (T_f - T) \rho_f dS \mathbf{n}^* \mathbf{v}$$

a cui corrisponde un aumento dell'energia interna che può essere scritta come:

$$\partial_t u = - c_p \rho_f (T_f - T) \nabla \mathbf{v} \quad (1.22)$$

Inserendo questa equazione nella (1.21) si ha:

$$\partial_t T - D_t \Delta T + \frac{c_p \rho_f}{c \rho} (T_f - T) \nabla v = \frac{1}{c \rho} P_{diss}. \quad (1.23)$$

Un ultimo aspetto del trasporto termico riguarda lo scambio convettivo con l'ambiente, che tiene conto della convezione naturale trasversale e della convezione longitudinale forzata nei canali di flusso. Il primo, che avviene attraverso la superficie laterale della cella, è limitato dal piccolo spessore longitudinale della cella e dallo spessore di bordo in direzione trasversale, in cui si ha lo scambio termico lungo la parete laterale; il secondo è dovuto ai prodotti di reazione trasportati per diffusione nell'elettrodo e per convezione nei canali di flusso dei convogliatori.

1.7 CURVA CARATTERISTICA

La curva caratteristica rappresenta l'andamento della tensione in funzione della densità di corrente (figura 1.7).

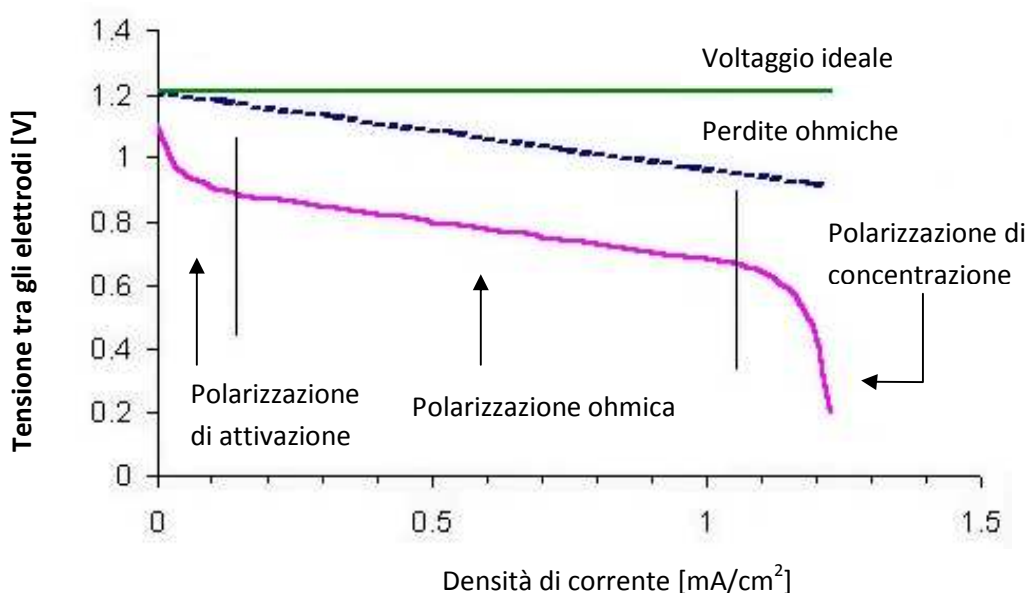


Figura 1.7 - Curva caratteristica; la curva viola rappresenta l'andamento della tensione reale.

I fenomeni irreversibili che nel funzionamento sottraggono potenziale rispetto al valore ideale, vengono chiamati polarizzazioni. A basse correnti, la curva caratteristica è prevalentemente influenzata dalla polarizzazione di attivazione (vedi equazione di Tafel (1.17) per elevati sovrapotenziali); nella zona di valori intermedi della densità di corrente, si ha un andamento abbastanza lineare dove si può notare l'influenza della polarizzazione ohmica e la caduta è stimabile con la legge di Ohm ($\eta_{ohm} = RI$ con R resistenza totale di cella); infine, per elevate densità di corrente, i reagenti vengono consumati ad una velocità

tale per cui il flusso attraverso gli elettrodi non è più sufficiente a mantenerne una concentrazione adeguata sullo strato di catalisi (vedi equazione 1.20). La curva caratteristica viene chiamata anche curva di polarizzazione.

1.8 ELEMENTI COSTRUTTIVI

Osservando la figura 1.8, una cella a combustibile (in questo caso una PEM) è composta, partendo dal centro e spostandosi verso le estremità, da:

- la MEA (Membrane-Electrode Assembly) che è formata dalla membrana polimerica e da due elettrodi lato anodo e lato catodo;
- lo strato di diffusione del gas (gas diffusion layer);
- le guarnizioni: il loro scopo è quello di tenuta dei reagenti e di realizzare delle camere elettrodiche;
- i piatti bipolari (bipolar plates);
- i collettori di corrente;
- i piatti terminali (end plates).

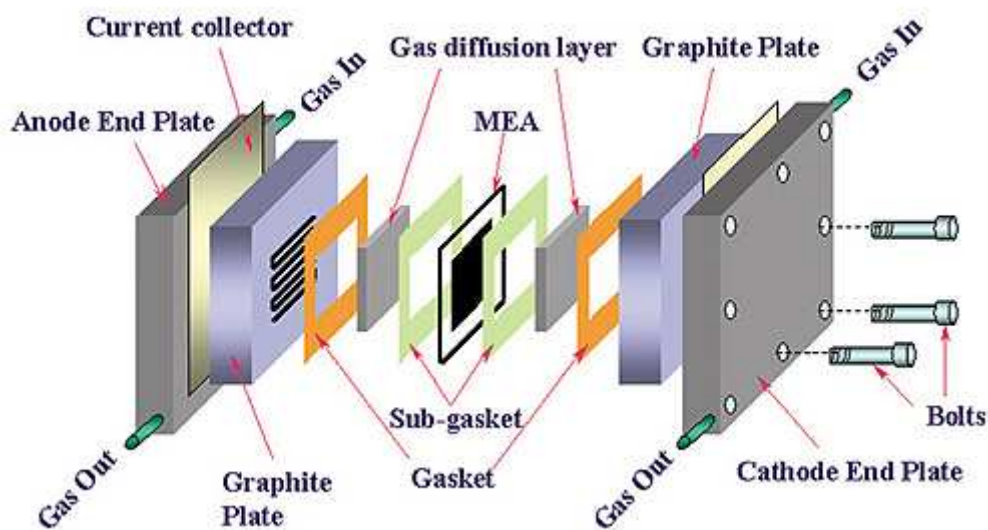


Figura 1.8 - Elementi costruttivi di una cella a combustibile.

Una singola cella produce normalmente una tensione di circa 0,6 – 0,7 V e correnti comprese tra 300 e 800 mA/cm²; per produrre potenze e voltaggi maggiori, più celle saranno poste in serie, ponendo in mezzo i bipolar plates e formando il cosiddetto “stack” (figura 1.9). A loro volta, gli stacks sono assemblati in moduli, per ottenere impianti della potenza richiesta.



Figura 1.9 - Stack di PEMFC (Ballard).

In un impianto a celle a combustibile, sono presenti vari sistemi (fig. 1.10):

- sistema di trattamento del combustibile: effettua la produzione di idrogeno che può alimentare la cella oppure può essere stoccato;
- sistema di trattamento del calore: il sistema può smaltire il calore prodotto o con convezione forzata acqua/aria (per impianti di grossa taglia) o con ventilazione naturale (per impianti di piccola taglia), oppure negli impianti FC combinati, il calore rimosso è riutilizzato per preriscaldare i reagenti;
- sistema di condizionamento della potenza elettrica: stabilizza la tensione in uscita al livello richiesto dal carico, converte la corrente continua in corrente alternata, adeguare la dinamica della cella alla richiesta di potenza del carico (power management).
- sistema di controllo: assicura il coordinamento delle diverse sezioni dell'impianto, controllando le grandezze elettriche, fluidodinamiche, chimiche e termiche.

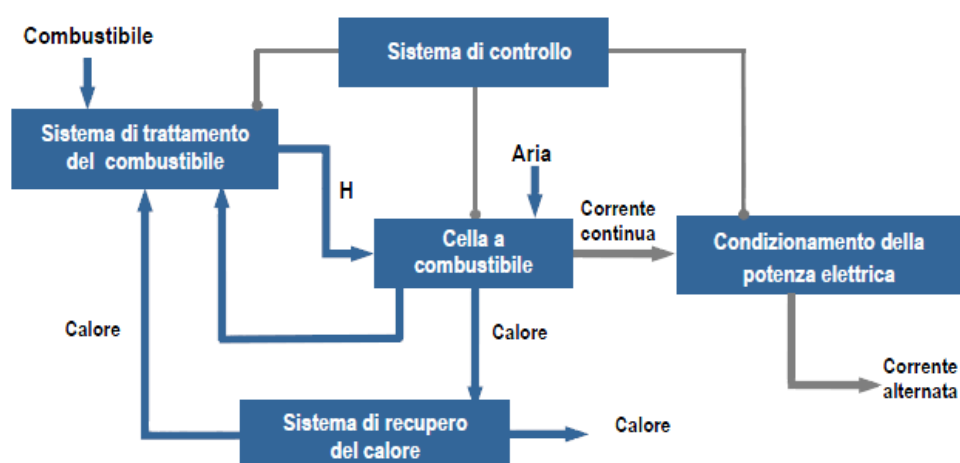


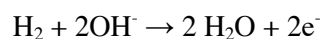
Figura 1.10 - Schematizzazione di un impianto a celle a combustibile.

1.9 TIPOLOGIE DI CELLE A COMBUSTIBILE

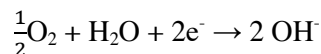
Vengono ora descritti brevemente 4 tipi di celle (le PEM sono descritte nel capitolo successivo).

1.9.1 AFC – ALKALINE FUEL CELL

Le celle alcaline (figura 1.11) possono operare a basse temperature (fra 70 e 120 °C) oppure ad alte temperature (220°C); il combustibile è idrogeno, l'elettrolita è una soluzione acquosa di idrossido di potassio KOH. La reazione che avviene all'anodo è:



mentre al catodo:



quindi lo ione trasportatore di carica è OH^- ; l'acqua si forma all'anodo, dove viene espulsa insieme all'idrogeno residuo.

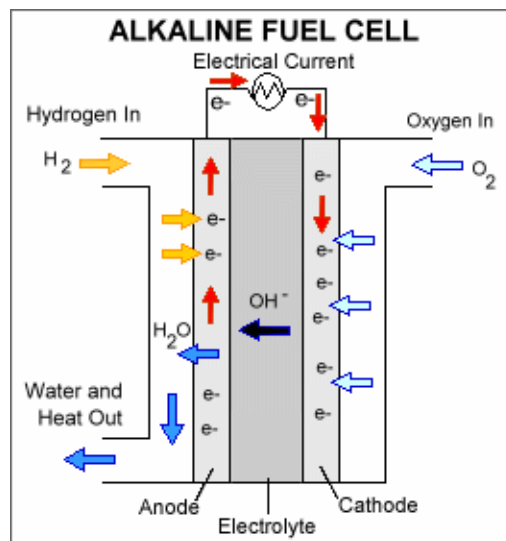


Figura 1.11 - Principio di funzionamento di una AFC.

Il rendimento è di circa 60 – 70% (un buon rendimento rispetto alle altre celle che lavorano a bassa temperatura) e la densità di potenza di 0.15 – 0.4 W/cm²; hanno inoltre tempi di vita lunghi (dimostate 10.000 – 15.000 ore). Un grosso problema delle AFC è la bassa tolleranza alle impurezze presenti nei gas reagenti: gli ioni OH^- reagiscono con i composti del carbonio, rendendo difficoltoso l'utilizzo di gas di sintesi, prodotti con processi di reforming, e di aria che presenta un contenuto di CO_2 superiore a 300 ppm. Le applicazioni possono essere applicazioni spaziali, trasporto (figura 1.12) e generazione portatile (figura 1.13).



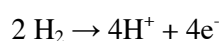
Figura 1.11 - Golf cart Freedom II da 1,8 kW (Astris Energi).



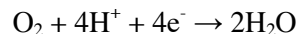
Figura 1.12 – Generatore portatile modello E8 da 2,4 kW (Astris Energi).

1.9.2 PAFC – PHOSPHORIC ACID FUEL CELL

Le celle ad acido fosforico (figura 1.13) operano a temperature di 180 – 200 °C; il combustibile è idrogeno e l'elettrolita è costituito da una soluzione concentrata di acido fosforico H_3PO_4 . La reazione che avviene all'anodo è:



mentre al catodo:



quindi lo ione trasportatore di carica è H^+ ; l'acqua si forma al catodo, dove viene espulsa assieme all'aria nel gas di scarico del comparto catodico.

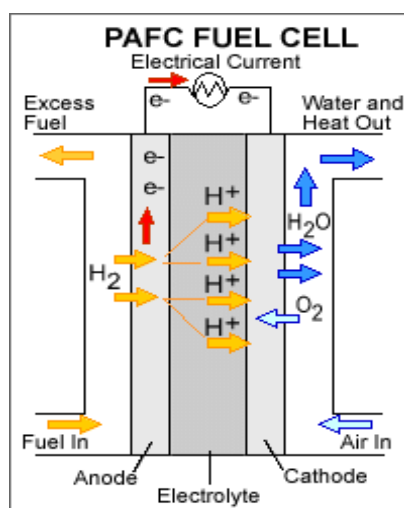


Figura 1.13 - Principio di funzionamento di una PAFC.

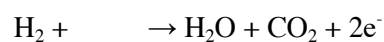
Il rendimento è prossimo al 40 – 45 % ma grazie alla produzione di calore ad elevata temperatura, lavorando con cicli termici in cogenerazione, si possono raggiungere rendimenti complessivi prossimi al 70%; la densità di potenza è di 0.15 – 0.3 W/cm². Le applicazioni più sviluppate sono impianti di cogenerazione (figura 1.14).



Figura 1.14 – Impianto da 200kW a South Widsor, Connecticut (UTC Power).

1.9.3 MCFC – MOLTEN CARBONATE FUEL CELL

Le celle a carbonati fusi (figura 1.15) lavorano a temperature di 650 °C; il combustibile può essere idrogeno, ma hanno anche il vantaggio di poter usare metano; l'elettrolita è formato da una soluzione di carbonati alcalini, liquidi alla temperatura di funzionamento (650 °C), contenuti in una matrice ceramica porosa. La reazione che avviene all'anodo è:



mentre al catodo:



quindi lo ione trasportatore di carica è CO_3^{2-} ; l'acqua viene prodotta all'anodo.

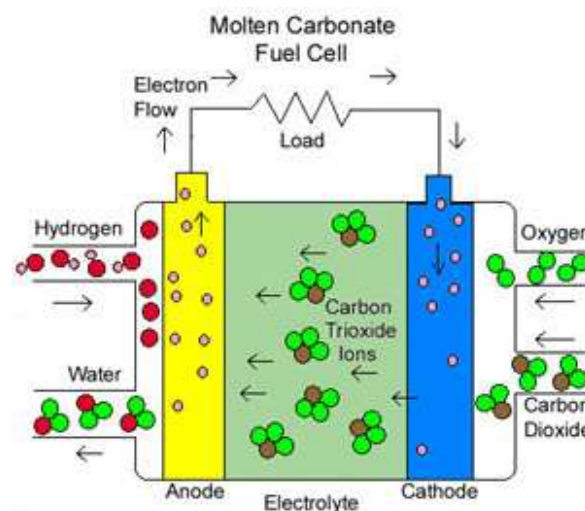


Figura 1.15 - Principio di funzionamento di una MCFC.

Il rendimento è del 45 – 50 % ma operando in cicli combinati si può arrivare al 60 – 70%; la densità di potenza è $0.1 - 0.3 \text{ W /cm}^2$. L'applicazione più comune è la cogenerazione ad alta temperatura (figura 1.16).



Figura 1.16 – Impianto da 1 MW a Renton, King County, Washington (FuelCell Energy).

1.9.4 SOFC – SOLID OXIDE FUEL CELL

Le celle ad ossidi solidi (figura 1.17) operano a temperature di $600 \div 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$; il combustibile può essere idrogeno, ma grazie alle elevate temperature, non necessitano di un catalizzatore costoso come le PEM e quindi non c'è il problema dell'avvelenamento dei catalizzatori da parte del monossido di carbonio perciò si possono utilizzare metano o altri idrocarburi leggeri.

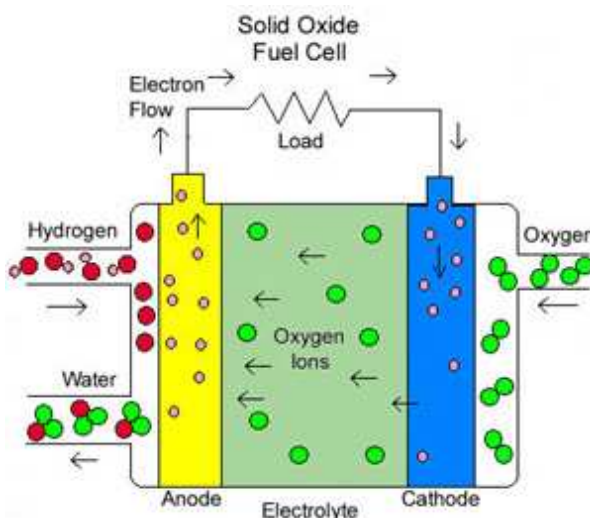
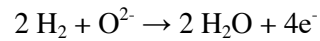
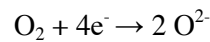


Figura 1.17 - Principio di funzionamento di una SOFC.

L'elettrolita è un materiale ceramico, l'ossido di zirconio ZrO_2 stabilizzato con ossido di ittrio Y_2O_3 . Avendo a che fare con componenti allo stato solido, non si hanno problemi di resistenza alla corrosione e di evaporazione tipici delle celle con elettrolita liquido. La reazione che avviene all'anodo è:



mentre al catodo:



quindi lo ione trasportatore di carica è O^{2-} ; l'acqua si forma all'anodo. Grazie alle alte temperature, il rendimento è prossimo al 60% e, se le celle sono utilizzate nell'ambito dei cicli combinati (figura 1.18), si possono raggiungere rendimenti del 70%. La densità di potenza è circa pari a 0.25 – 0.35 %.



Figura 1.18a - Impianto CHP100 da 104 kW_{el} e 65 kW_t a Torino (TurboCare).



Figura 1.18b – Impianto per uso residenziale da 1 kW_{el} e 1 kW_t a Wellington (Ceramic FC).

CAPITOLO 2:

LE CELLE A MEMBRANA POLIMERICA

2.1 INTRODUZIONE

Le celle a membrana polimerica (figura 2.1) operano a temperature comprese fra 30 e 120 °C; il combustibile può essere idrogeno o metanolo (CH₃OH) che viene utilizzato direttamente senza processo di reforming. La reazione che avviene all'anodo è:



mentre al catodo:



quindi lo ione trasportatore di carica è H⁺; l'acqua prodotta viene espulsa al catodo, con l'eccesso d'aria.

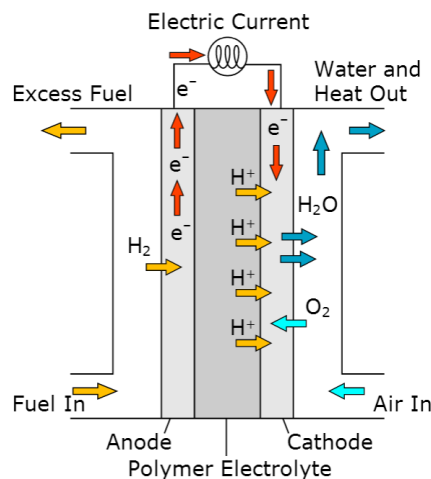


Figura 2.1 - Principio di funzionamento di una PEMFC.

Il rendimento elettrico è del 40 ÷ 50 %.

Queste celle presentano alcuni vantaggi:

- elevata densità di potenza : 0.3 ÷ 1 W/cm² (la più elevata tra le celle a combustibile);
- assenza di problemi di corrosione tipici di altri tipi di celle con elettrolita liquido;
- relativa semplicità costruttiva;
- rapidità di partenza a freddo, dell'ordine del minuto.

Le celle, però, lavorano a bassa temperatura e questo comporta lo svantaggio di avere una scarsa tolleranza alla presenza di CO nel combustibile che danneggerebbe i catalizzatori. Per risolvere questo problema si cerca di sviluppare membrane che riescano a lavorare a temperature più elevate (fino a 150°C).

2.2 LO STRATO DI CATALISI

La figura 2.2 mostra in dettaglio gli elementi costitutivi di una PEM [11] .

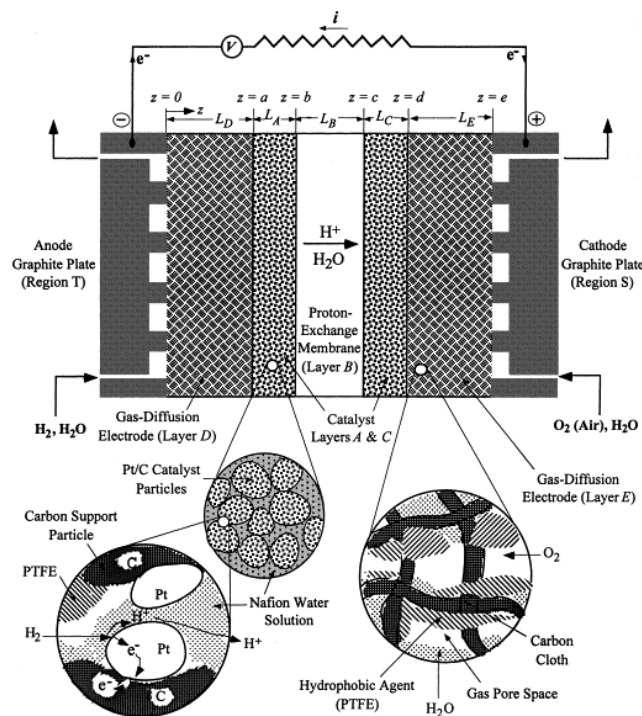


Figura 2.2 - Struttura schematica di una PEM.

Lo strato di catalisi (catalyst layer, CL) si trova tra la PEM e lo strato di diffusione del gas (gas diffusion layer, GDL); i protoni H^+ si muovono fra lo strato di catalisi e la PEM, e gli elettroni e^- si muovono tra lo strato di catalisi e il GDL. Sul CL avvengono le reazioni elettrochimiche per la generazione di potenza elettrica; le reazioni che si hanno sono (2.1) sullo strato di catalisi lato anodo e (2.2) sullo strato di catalisi lato catodo e per entrambe sono richiesti siti attivi o three-phase boundary dove i gas reagenti, i protoni e gli elettroni reagiscono sulla superficie di catalisi. Per quanto riguarda la reazione al catodo, un fattore che influenza le prestazioni del catalizzatore è la rimozione di acqua di reazione in fase liquida. Da una parte, un eccesso di acqua ostacola il trasporto dell'ossigeno che non riesce a raggiungere il catodo e di conseguenza, non completandosi la reazione (1.1), calano le prestazioni della cella; dall'altra parte, una carenza di acqua provoca un calo della conduttività protonica della PEM e del Nafion nello strato di catalisi, portando anche in questo caso ad un peggioramento delle prestazioni della cella (vedi paragrafo 1.4 sull'importanza dell'idratazione).

I requisiti base di un CL sono:

- un elevato numero di siti attivi;
- un efficiente trasporto di protoni dallo strato di catalisi dell'anodo a quello del catodo;
- un facile trasporto dei gas reagenti;
- un'elevata conducibilità elettrica tra i siti delle reazioni e il collettore di corrente;
- un'elevata resistenza meccanica;
- resistenza alla corrosione.

2.2.1 Proprietà dello strato di catalisi

L'attuale tecnologia del catalizzatore prevede di usare nanoparticelle di platino Pt (tipicamente 2-3 nm), supportate da una superficie di carbone. Sono allo studio usi di altri metalli con caratteristiche simili al platino (iridio, rutenio, oro, rodio, palladio) oppure delle loro leghe; tutti questi materiali sono in grado di resistere alla forte acidità e quindi alla notevole azione corrosiva del Nafion. In generale, maggiore è il contenuto di platino, maggiori sono le prestazioni, ma si hanno anche maggiori costi, i quali sono un fattore ostacolante la commercializzazione delle PEM. Per questo motivo si cerca di ridurre il contenuto di platino senza compromettere le prestazioni e la durabilità. In termini di performance, si è arrivati, nei laboratori, a quantità di platino di $0.01 - 0.02 \text{ mg/cm}^2$, ma con così bassi valori diventa problematica la durabilità; attualmente un valore di ottimo di carico di platino, sia dal punto di vista delle prestazioni che della durabilità, si attesta attorno a 0.3 mg/cm^2 . Il contenuto di Nafion nel catalizzatore incide sulle performance della MEA, dal momento che influenza la permeabilità ai gas e la resistenza ionica. Il Nafion è un solfonato tetrafluoroetilene ed è costituito (figura 2.3) da una sequenza principale di molecole di $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ collegate tra loro e da una catena di $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ che collega la regione precedente a un gruppo di ioni SO_3^-H^+ .

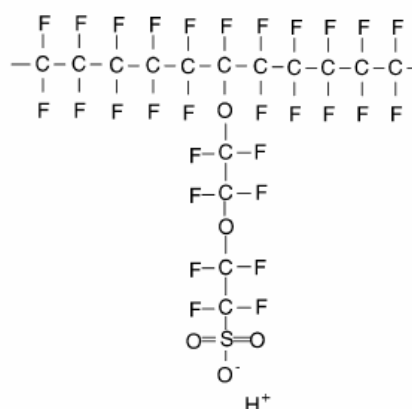


Figura 2.3 – Struttura chimica del Nafion.

Un'altra caratteristica dello strato di catalisi è la porosità, necessaria per il trasporto di gas ai siti attivi; sfortunatamente, le prestazioni della cella non sono proporzionali alla porosità: se questa è elevata, aumenta il flusso di massa ma cala quello protonico e degli elettroni. Per

quanto riguarda la conduttività ionica ed elettronica, tramite misurazioni con spettroscopia d'impedenza in corrente alternata, si è visto che la conduttività elettronica è maggiore di quella ionica.

2.2.2 Tipologie di strati di catalisi

Ci sono due tipi principali di strati di catalisi a film sottile: quello in cui lo strato è depositato sullo strato di diffusione del gas (catalyst-coated gas diffusion electrode CCGDL) e quello in cui lo strato è depositato sulla membrana a scambio protonico (catalyst-coated membrane, CCM); in quest'ultima configurazione, si perfeziona il contatto tra strato di catalisi e membrana, migliorando la connessione ionica. Per il CCGDL si può avere:

- una distribuzione del Nafion e del catalizzatore uniforme attraverso lo strato di catalisi; sebbene dimostri prestazioni decenti, non è ottimizzato per la distribuzione dei gas reagenti e per la gestione del gradiente acquoso nello strato di catalisi;
- una non uniforme distribuzione del catalizzatore o del Nafion o di entrambi. Nel primo caso, si può avere un gradiente di platino o lungo la sezione trasversale dello strato (cioè dall'interfaccia PEM/CL all'interfaccia CL/GDL) oppure lungo la sezione longitudinale dello strato (cioè lungo il percorso dei gas reagenti dall'ingresso all'uscita); nel secondo caso, si utilizza solo una direzione, lungo la sezione trasversale.

Per il CCM si ha:

- CCM convenzionale: attualmente si usa una miscela platino – Nafion applicata alla membrana;
- elettrodo a film sottile nanostrutturato; sui film sottili si deposita il platino e poi si posano sulla superficie della membrana.

2.3 LA MEMBRANA A SCAMBIO PROTONICO

2.3.1 Proprietà della membrana

Per operare in maniera efficiente, una membrana dovrebbe avere i seguenti requisiti:

- possedere un'elevata conduttività protonica;
- essere impermeabile ai gas (specialmente ossigeno) e/o al combustibile (ad esempio, metanolo);
- bilanciare il trasporto d'acqua;
- possedere un'elevata stabilità termomeccanica e chimica;
- essere un isolante elettrico.

La conduttività ionica è collegata alla quantità di acido e di acqua della membrana ed è influenzata dalla forza dell'acido, dalla struttura chimica e morfologica della membrana e dalla temperatura. Vari fattori condizionano il trasporto di massa dell'ossigeno: se aumenta la pressione, aumenta la solubilità dell'ossigeno; se aumenta la temperatura, aumenta il coefficiente di diffusione dell'ossigeno ma cala la solubilità; se cala il contenuto di acqua, il

coefficiente di diffusione cala ma aumenta la solubilità. Il flusso di acqua attraverso la membrana (figura 2.4, [10]) è dato da una combinazione di drenaggio elettro-osmotico (electro-osmotic drag) e di retrodiffusione (water back diffusion): il primo è dovuto al fatto che ciascun protone H^+ nel moto di migrazione dall'anodo al catodo porta con sé alcune molecole d'acqua; il secondo meccanismo avviene perché al catodo si accumulano molte più molecole di acqua che all'anodo, dovuto al fatto che si ha il drenaggio elettro-osmotico e che l'acqua viene prodotta al catodo perciò questa diversa concentrazione provoca la retrodiffusione dal catodo all'anodo. All'aumentare della densità di corrente durante il funzionamento della cella, cresce il drenaggio elettro-osmotico; di conseguenza, il livello di disidratazione all'anodo cresce a tal punto che viene meno la capacità della membrana di sfruttare la retrodiffusione per bilanciare il contenuto di acqua sulle due facce della membrana. Inoltre, l'accumulo di acqua al catodo comporta un aumento delle perdite di concentrazione poiché l'ossigeno trova maggiore difficoltà a raggiungere il catodo.

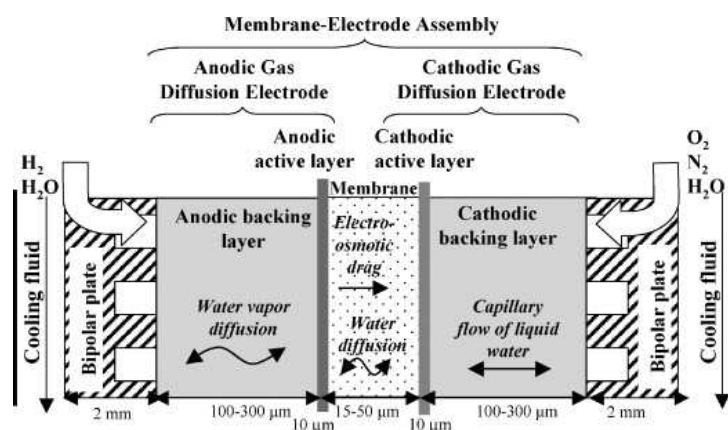


Figura 2.4 – Meccanismi di trasporto dell'acqua in una PEM.

Le membrane sottili hanno una bassa resistenza meccanica e perciò tendono a rovinarsi in breve tempo; alcuni dei fattori che inducono un calo delle prestazioni meccaniche sono l'idrolisi, attacco ossidativo, depolimerizzazione. I gruppi contenenti idrogeno hanno un'influenza sulla stabilità termica e chimica dei perfluoropolimeri; ad esempio, il perossido di idrogeno (H_2O_2), la cui formazione può essere dovuta al cross-over di ossigeno o ad una incompleta riduzione dell'ossigeno sulla superficie del catalizzatore, reagendo con dei contaminanti metallici (dovuti alla presenza di bipolar plates metallici) come Fe^{2+} o Cu^{2+} , forma dei radicali che attaccano la PEM.

2.3.2 Materiali per le PEM

In generale, i materiali utilizzati per le sintesi di PEM sono [19]:

- ionomeri perfluorurati: possiedono un'elevata conduttività protonica e un'elevata stabilità chimica e termica. I più importanti sono Nafion, Flemion e Aciplex-S;
- idrocarburi non-fluorurati: possono essere polimeri alifatici o aromatici. Sono meno costosi dei perfluorurati e sono termicamente stabili;
- complessi acido-base: possiedono un'elevata conducibilità ad elevate temperature e non soffrono di problemi di disidratazione tipici del Nafion.

2.4 LO STRATO DI DIFFUSIONE DEL GAS

2.4.1 Proprietà dello strato

Lo strato di diffusione (gas diffusion layer, GDL) è un componente di fondamentale importanza nella cella perché offre le seguenti funzioni e proprietà:

- aiuta a distribuire i gas reagenti o liquidi dai canali di flusso dei piatti bipolari allo strato di catalisi; perciò il GDL deve essere abbastanza poroso da far fluire i gas senza troppi problemi;
- aiuta a rimuovere l'acqua prodotta e accumulata nello strato di catalisi verso i canali di flusso; quindi deve avere pori abbastanza larghi in modo che l'acqua si sposti senza bloccare i pori;
- fornisce un supporto meccanico allo strato di catalisi e alla membrana in modo che questi resistano alla pressione esercitata dai bipolar plates; quindi il GDL deve essere costruito con un materiale che non si deformi;
- permette la conduzione di elettroni dallo strato di catalisi ai piatti bipolari e viceversa con una bassa resistenza elettronica; quindi il materiale deve avere una buona conduzione elettronica;
- aiuta a trasferire il calore prodotto dallo strato di catalisi ai piatti in modo da mantenere la cella ad una temperatura desiderata; quindi il materiale deve avere un'alta conduttività termica.

2.4.1 Materiali per lo strato di diffusione del gas

Lo strato è usualmente composto di fogli di carbone, ossia fibre di carbonio pressate (figura 2.5, [13]) o in tessuto di carbone, cioè fibre carboniose intrecciate in un materiale simile ad un tessuto (figura 2.6). Quest'ultimo presenta una velocità di permeazione al gas superiore rispetto ai fogli di carbone: al catodo, può aumentare la densità di potenza oltre il 20 %. I supporti in foglio di carbonio comunque forniscono una maggiore rigidità e stabilità all'elettrodo. Dopo che questi materiali sono stati fabbricati, sono necessari alcuni trattamenti. Si usa un agente idrofobico come il PTFE o politetrafluoroetilene (figura 2.7, [12]); questo aumenta appunto l'idrofobicità del materiale, dal momento che i fogli o i tessuti di carbone non lo sono abbastanza una volta fabbricati.

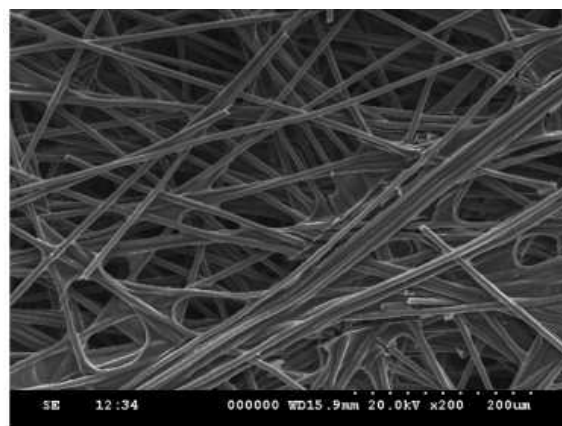


Figura 2.5 - GDL composto da fogli di carbone (Toray).



Figura 2.6 – GDL composto da tessuto di carbone.

Quest'ultimo presenta una velocità di permeazione al gas superiore rispetto ai fogli di carbone: al catodo, può aumentare la densità di potenza oltre il 20 %. I supporti in foglio di carbonio comunque forniscono una maggiore rigidità e stabilità all'elettrodo. Dopo che questi materiali sono stati fabbricati, sono necessari alcuni trattamenti. Si usa un agente idrofobico come il PTFE o politetrafluoroetilene (figura 2.7, [12]); questo aumenta appunto l'idrofobicità del materiale, dal momento che i fogli o i tessuti di carbone non lo sono abbastanza una volta fabbricati. Questo trattamento è importante soprattutto al lato catodo perché la maggior parte dell'acqua prodotta o accumulata nella cella si trova proprio nel lato catodo; invece il lato anodo non è critico, ma è importante specie quando si ha a che fare con la retrodiffusione dell'acqua ed inoltre fornisce una certa robustezza allo strato di diffusione. Un altro trattamento consiste nel depositare sulla superficie dello strato di diffusione uno strato di carbone e PTFE, formando quindi un doppio strato di diffusione; questo strato presenta micropori che sono più piccoli dello strato di diffusione principale (20-200 nm contro μm 0.05-100) ed aumenta il meccanismo idrofobico, in particolare quando le celle operano con elevati livelli di umidità.

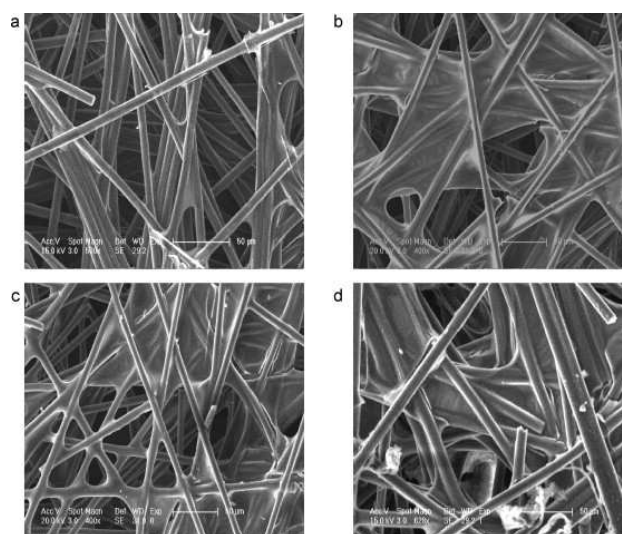


Figura 2.7 – Fogli di carbone con: 0% PTFE (a); 20% PTFE (b); 30% PTFE (c); 40% PTFE (d).

2.5 I PIATTI BIPOLARI

2.5.1 Proprietà dei piatti bipolari

Le specifiche funzioni dei piatti sono:

- permettere un flusso di reagenti (combustibile e ossidante) uniforme e stabile;
- garantire il collegamento elettrico tra celle vicine e output elettrico a un'altra fila di celle;
- distribuire il fluido refrigerante, asportare il calore generato;
- asportare l'acqua prodotta nel catodo, fornire e mantenere l'umidità richiesta per la membrana e, sul lato secco dell'anodo, assicurare una buona gestione sia dell'umidità che del calore;
- supportare strutturalmente e separare ogni cella, inclusa la separazione dell'idrogeno e dell'ossigeno;
- è dotato di guarnizioni in modo da evitare fughe.

2.5.2 Materiali per i piatti

Il materiale da usare per i piatti deve assecondare le seguenti condizioni:

- alta conduttività termica (maggiore di 20 W/ mK): importante per la gestione del calore;
- elevata purezza o basso contenuto di componenti volatili ed estraibili;
- compatibilità meccanica e chimica: sia questo punto che quello precedente, sono da tenere in grossa considerazione, data l'estrema sensibilità della membrana e del catalizzatore alle impurezze;
- devono presentare scarso invecchiamento;
- superficie altamente levigata;
- essere di facile costruzione: questi ultimi due punti sono legati ai costi e alla qualità del piatto.

Inizialmente, il materiale usato era la grafite, in particolare la grafite ad alta densità che includeva grafite naturale o sintetica; la grafite possiede un'eccellente resistenza alla corrosione, un'elevata stabilità chimica e la mancanza di componenti che possano avvelenare le membrane e i catalizzatori e infine una buona conduttività elettrica durante il funzionamento della cella. Purtroppo la grafite ha dei difetti nelle proprietà meccaniche e di costruzione: ha una debole forza flessionale ed è quindi soggetta alla frattura. Vengono perciò utilizzati dei piatti compositi come:

- carbone / carbone: un riempitivo in fibra di carbonio (eventualmente con grafite) in una matrice carboniosa o grafitica;
- termoindurenti a base di grafite: resine fenoliche, epossidiche ed esteri vinilici con l'aggiunta di polvere o fibre di grafite;
- termoplastici base: polipropilene, polietilene, polifluoruro di vinile possono essere usati come matrice nei piatti compositi.

In alternativa alle grafite, sono stati sviluppati anche dei piatti metallici (in alluminio, in acciaio inossidabile, in titanio, in nichel), ricoperti o con base carbonio (grafite, monopolimeri organici) o con base metallo (metalli nobili, nitruri e carburi metallici); la copertura serve per aumentare la resistenza alla corrosione che è un punto debole dei metalli.

2.6 APPLICAZIONI DELLE PEM

2.6.1 Applicazioni stazionarie e generazione portatile

I settori di mercato delle PEM sono le generazioni fisse e portatili. Le applicazioni stazionarie riguardano impianto da 2-50 kW per il settore residenziale, 250-500kW per il settore commerciale. In particolare, lavorando le PEM a basse temperature, l'energia termica può essere recuperata sotto forma di acqua calda sanitaria, quindi il settore più promettente sarebbe quello residenziale; per quanto riguarda impianti di maggiore potenza, le celle ad acido fosforico sono in competizione con le PEM.



Figura 2.8 – Impianto PB2 da 250 kW alimentato a gas naturale a Berlino (Ballard).



Figura 2.9 – Unità da 2 kW alimentata a propano in Virginia (IdaTech).



Figura 2.10 – Unità portatile AirGen da 1 kW alimentato ad H₂ compresso (Ballard).

Gli apparecchi portatili riguardano non solo generatori portatili, ma, nelle versioni di celle a bassa temperatura che sono alimentate a metanolo (DMFC), anche cellulari, palmari, laptop.

2.6.2 Applicazioni per trazione

I costruttori di autoveicoli hanno concentrato le loro attenzioni proprio sulle PEM; questo grazie alle basse temperature di lavoro e alla rapida partenza a freddo. Le automobili in figura 2.11 e 2.12 sono alimentate con idrogeno compresso a 700 bar.



Figura 2.11 – Opel Zafira Hydrogen4.



Figura 2.12 – Toyota FCV – R.



Figura 2.13 - Bus con stack Ballard.

CAPITOLO 3:

L'IDROGENO

3.1 PROPRIETÀ CHIMICHE E FISICHE DELL'IDROGENO

L'idrogeno è il primo elemento chimico della tavola periodica degli elementi e il suo simbolo è H; allo stato elementare è una molecola biatomica (H_2) con un legame covalente tra due atomi. E' scarsamente presente allo stato libero; in condizioni di temperatura e pressione ambiente si presenta come un gas inodore, incolore e infiammabile. Altre proprietà sono:

- densità: $0,0899 \text{ kg/m}^3$;
- temperatura di ebollizione normale (a pressione ambiente): $293,54 \text{ }^\circ\text{C}$;
- temperatura di solidificazione normale (a pressione ambiente): $287,1 \text{ }^\circ\text{C}$;
- temperatura critica: $306,38 \text{ }^\circ\text{C}$;
- calore specifico: $14,304 \text{ kJ/kgK}$;
- conducibilità termica: $0,1815 \text{ W/mK}$;
- potere calorifico inferiore a 25°C : 120.000 kJ/kg ;
- limiti di infiammabilità in aria: 4 - 75 vol%;
- energia minima di accensione in aria: $0,02 \text{ mJ}$;
- diffusività in aria: $0,63 \text{ cm}^2/\text{s}$;
- temperatura di autoignizione: $585 \text{ }^\circ\text{C}$;
- velocità di fiamma (in condizioni standard per fiamma in regime laminare): 265 - 325 cm/s.

Avendo un ampio intervallo di infiammabilità e una bassa energia minima di accensione, l'idrogeno presenta grossi rischi di incendio; possiede però un'elevata velocità di diffusione in aria, ossia si disperde rapidamente diminuendo la sua concentrazione al di sotto del limite inferiore di infiammabilità.

3.2 PRODUZIONE

L'idrogeno è presente in natura in forma composta nell'acqua, negli idrocarburi e nei composti organici; per ottenere idrogeno bisogna perciò rompere le molecole di queste sostanze, con un inevitabile consumo di energia. Attualmente, nel mondo, la maggior produzione avviene a partire dai combustibili fossili (in particolare il metano); un altro metodo è l'elettrolisi dell'acqua, procedimento abbastanza costoso ma che potrebbe assumere un crescente peso: innanzitutto garantisce un'elevata purezza dell'idrogeno prodotto (caratteristica fondamentale per evitare un rapido degrado delle membrane che lavorano a basse temperature) e in secondo luogo rappresenta un elemento essenziale in un

sistema energetico basato sull'idrogeno, dal momento che l'energia elettrica per l'elettrolisi può essere prodotta da fonti rinnovabili.

3.2.1 Produzione da fonti fossili

Il processo principale è lo steam reforming di idrocarburi leggeri (figura 3.1): l'idrocarburo viene convertito in idrogeno e anidride carbonica.

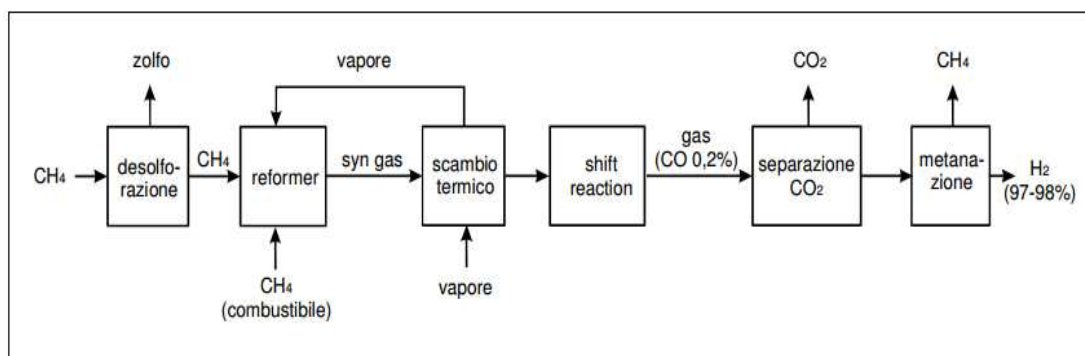


Figura 3.1 – Processo di steam reforming.

La sostanza più idonea a questo processo è il gas naturale: è facile da maneggiare, ha il rapporto atomico idrogeno/carbone più alto (4/1), contiene poco zolfo (prima della trasformazione nel reformer avviene comunque la desolforazione), è molto reattivo con l'acqua e quindi è possibile lavorare a temperature più basse.

Si possono usare anche idrocarburi pesanti (ad esempio oli residui del processo di raffinazione del petrolio grezzo), i quali vengono sottoposti a ossidazione parziale, una conversione esotermica di tali sostanze con ossigeno e vapore in idrogeno e ossidi di carbonio. Per il carbone, invece, è necessario un trattamento iniziale in cui il fossile viene ridotto in polvere e miscelato con l'acqua per creare una miscelazione solida al 50 - 70 % idonea al pompaggio; ci sono due tipologie di gassificazione del carbone: quelli che avvengono a pressione atmosferica (processo Koppers - Totzek) e a pressione più elevata (processo Texaco).

3.2.2 Elettrolisi dell'acqua

Una cella elettrolitica permette la separazione della molecola d'acqua nei suoi costituenti, idrogeno e ossigeno, per mezzo dell'elettricità. La reazione globale è:



quindi si consuma una mole di acqua per produrre una mole di idrogeno e mezza mole di ossigeno. Al catodo avviene la seguente sottoreazione:



mentre all'anodo:



Come detto sopra, è necessaria energia elettrica per far avvenire la reazione di elettrolisi; la tensione che deve essere applicata agli elettrodi deve essere maggiore della tensione reversibile E , legata all'energia libera di Gibbs di formazione di una molecola d'acqua. Il legame tra queste due grandezze è dato dalla relazione:

$$E = - \frac{\Delta G}{nF} \quad (3.4)$$

In realtà si manifestano perdite di polarizzazione all'anodo e al catodo che producono le sovratensioni η_a e η_c mentre la resistenza elettrica R dell'elettrolita della cella produce la sovratensione RI ; perciò la tensione reale V sarà:

$$V = E + \eta_a + \eta_c + RI. \quad (3.5)$$

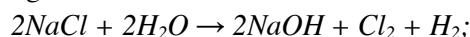
Esistono vari tipi di elettrolizzatori, che si distinguono in base all'elettrolita:

- elettrolizzatori alcalini, dove l'elettrolita è una soluzione acquosa tra il 25 e il 35% in peso di idrossido di potassio (KOH), gli elettrodi sono di nichel rivestito di platino (catodo) e di nichel (anodo);
- elettrolizzatori in cui l'elettrolita è una membrana polimerica (PEM, Polymer Electrolyte Membrane). Tra i polimeri, il più usato è il Nafion; il catodo è realizzato in carbonio poroso e l'anodo in titanio poroso ed entrambi sono ricoperti da catalizzatori. Richiedono acqua ad elevata purezza;
- elettrolizzatori che lavorano ad elevate temperature (vapore acqueo con temperatura prossima ai 1000 °C). Come elettrolita si usa un materiale solido a base di ossidi di zirconio e ittrio, mentre il catodo è fatto di nichel e l'anodo di nichel, ossidi di nichel e lantanio.

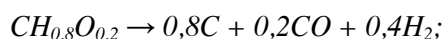
3.2.3 Idrogeno come sottoprodotto

In vari processi produttivi, si ottiene come sottoprodotto l'idrogeno:

- nel processo di produzione di cloro/soda viene generato nella reazione di elettrolisi cloro - alcalina con la seguente reazione:



- nei processi di raffinazione del petrolio grezzo;
- nella produzione di coke dal carbone viene generato nella seguente reazione (il reagente è carbone):



- nel processo di deidrogenazione nella produzione dell'etilene, l'idrogeno è estratto secondo la reazione:



3.3 STOCCAGGIO

Un problema che presenta l'idrogeno utilizzato come vettore energetico è il suo accumulo: in riferimento all'unità di massa, l'idrogeno è il combustibile con la massima densità energetica; in riferimento all'unità di volume, ha la minima densità energetica. Si ha, a parità di energia con un altro combustibile, un accumulo più voluminoso se l'idrogeno è compresso o liquido, o più pesante se si usano idruri. La scelta dipende dall'applicazione considerata, tenendo anche conto delle caratteristiche fisiche, tecnologiche, economiche e di sicurezza delle varie soluzioni di stoccaggio.

3.3.1 Idrogeno gassoso compresso

E' un sistema semplice ed economico (figura 3.2); il gas viene compresso a pressioni che variano dai 200 ai 350 bar ma in alcuni casi si arriva anche a 700 bar. All'aumentare della pressione del serbatoio d'accumulo, aumenta la densità di energia per unità di volume ma non quella per unità di massa: infatti al crescere della pressione, deve crescere la resistenza meccanica del serbatoio che richiede un ispessimento delle pareti e quindi un aumento del peso. Bisogna anche tenere conto dell'energia che viene spesa per la compressione e considerare il rischio di lavorare vicino a dispositivi con elevate pressioni.



Figura 3.2 - Serbatoio di idrogeno compresso (Lincoln Composites).

3.3.2 Idrogeno liquido

Nei processi di liquefazione si combinano compressori, scambiatori di calore, motori di espansione e valvole ottenendo idrogeno liquido a pressione ambiente ad una temperatura di -253°C (21 K); il ciclo termodinamico di riferimento è il ciclo Joule - Thomson (figura 3.3). E' un processo che richiede un grosso dispendio di energia (circa tre volte quella che serve per comprimere l'idrogeno a 700 bar); inoltre si devono ridurre al minimo le inevitabili perdite per evaporazione. Si utilizzano dei contenitori criogenici isolati (figura 3.4) per prevenire scambi di calore con l'ambiente esterno per conduzione, convezione e irraggiamento; i contenitori che riducono la superficie di scambio di calore con l'ambiente sono quelli sferici, ma quelli cilindrici sono più semplici ed economici da produrre.

Il vantaggio rispetto all'idrogeno compresso è che quello liquido ha un'alta densità energetica per unità di massa.

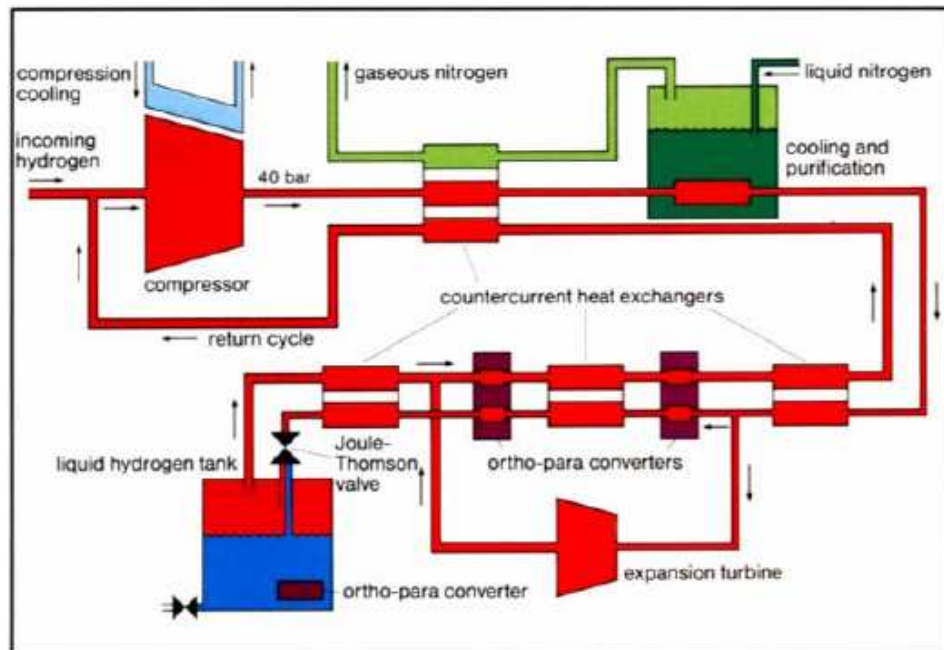


Figura 3.3 - Ciclo Joule - Thomson per la liquefazione dell'idrogeno.



Figura 3.4 - Spaccato di un serbatoio per idrogeno liquido (Linde).

3.3.3 Idruri metallici

L'idrogeno può legarsi chimicamente con diversi metalli e leghe metalliche (entrambi usati sottoforma di polvere) formando dei composti che si chiamano idruri; gli elementi che si utilizzano sono leghe di magnesio, alluminio, ferro o lantanio con all'interno dei composti di nichel, vanadio, titanio, cromo e terre rare che sono in grado di adsorbire l'idrogeno, che si dissocia in atomi, nello spazio interatomico. Le fasi di adsorbimento sono le seguenti:

1. fisisorbimento: l'idrogeno molecolare instaura un legame chimico debole con la superficie del metallo;
2. attivazione - dissociazione: la molecola di idrogeno si scinde in atomi;
3. chemisorbimento: l'idrogeno atomico si pone tra gli interstizi del reticolo cristallino metallico;
4. nucleazione: passaggio dalla soluzione solida alla fase di idruro.

I composti ottenuti sono del tipo AB_xH_n dove A è un elemento con grande affinità con l'idrogeno (tipo terre rare e terre alcaline), B è un elemento con bassa affinità (elementi di transizione) e H è l'idrogeno legato al composto (tabella 3.1).

Tabella 3.1 - Composti in grado di formare idruri.

Composto intermetallico	Prototipo
AB_5	LaNi ₅
AB_2	ZrV ₂ , ZrMn ₂ , TiMn ₂
AB_3	CeNi ₃ , YFe ₃
A_2B_7	Y ₂ Ni ₇ , Th ₂ Fe ₇
A_6B_{23}	Y ₆ Fe ₂₃
AB	FeTi, ZrNi
A_2B	Mg ₂ Ni, Ti ₂ Ni

Il caricamento di un idruro è un processo esotermico e avviene aumentando la pressione del gas, mentre il rilascio avviene con somministrazione di calore all'idruro e diminuzione della pressione. Normalmente gli idruri metallici presentano una cinetica di adsorbimento/rilascio molto rapida e tempi di rifornimento assai brevi; quelli con la cinetica più lenta sono gli idruri a base di magnesio. In realtà non si riesce a rilasciare tutto l'idrogeno è stoccato: circa il 10% rimane saldamente legato al metallo. Gli idruri si classificano in idruri ad alta temperatura se il rilascio avviene tra 150 e 300 °C, idruri a bassa temperatura se il rilascio avviene tra 20 e 90 °C; la capacità di accumulo è maggiore per i primi che adsorbono a 30 - 55 bar e rilasciano a 0,7 - 10 bar. Lo svantaggio principale è il peso elevato che il dispositivo di accumulo presenta che, a parità di energia, è superiore a quello di un sistema a idrogeno compresso; si cerca quindi di scegliere idruri di metalli leggeri, come il magnesio che forma l'idruro MgH₂ oppure alanati come NaAlH₄ o miscele del tipo MgH₂ + LiNH₂.



Figura 3.4 - Serbatoi per lo stoccaggio in idruri metallici (Ovonic).

CAPITOLO 4:

LA STRUMENTAZIONE DEL LABORATORIO “FUEL CELL”

Il laboratorio “Fuel cell” (figura 4.1) è il luogo dove si è svolta la tesi e si trova nel Dipartimento di Ingegneria Industriale; sono presenti, oltre ai sistemi presenti nell’immagine, anche delle postazioni PC dove sono stati analizzati i dati ottenuti dalle prove.



Figura 4.1 - Il laboratorio “Fuel Cell”.

4.1 ELETTROLIZZATORI CINEL AD1020

La produzione di idrogeno viene effettuata grazie a due elettrolizzatori Cinel AD-1020 (figura 4.2) che sfruttano la tecnologia PEM; l’acqua che viene utilizzata è bi-distillata, per garantire una maggiore purezza dell’idrogeno prodotto. Il funzionamento degli elettrolizzatori PEM è inverso a quello che si ha nelle celle a combustibile PEM: dall’acqua e con apporto di energia elettrica si ottiene idrogeno e ossigeno.

Nella tabella 4.1 sono riportati i dati tecnici.



Figura 4.2 - Elettrolizzatori CINET AD1020.

Tabella 4.1 – Datasheet CINET AD-1020.

DATI TECNICI

PRESSIONE	da 2 a 10.7 bar (29 psi a 157 psi)
STANDARD DI PUREZZA	99.9999%
RANGE PORTATA	1020 cc/min
SERBATOIO	10 litri
LIVELLO ACQUA	Livello elettronico mostrato a display
TENSIONE	110 V / 60 Hz - 230 V / 50 Hz
PESO	35 kg
CONSUMO ENERGETICO	380 Watt
FUSIBILI	N.2 5x20 mm, 6.3 A, type T
PRECISIONE DELLA PRESSIONE	0.1 bar ($\pm 0.5\%$)
DISPLAY GRAFICO	Display grafico, 128 x 64 px
INDICE DI PROTEZIONE	IP2x
TEMPERATURA	da +15°C a +40°C
UMIDITÀ RELATIVA	0-80%, non condensing
PORTE USCITA	1/8
DIMENSIONI	larghezza 34 cm, altezza 43 cm, profondità 50 cm

4.2 CANISTER OVONIC 85G250B

L'idrogeno viene stoccato con la tecnologia degli idruri metallici; in laboratorio sono a disposizione sei canisters della Ovonic-Hydrogen System (figura 4.3). I canisters richiedono idrogeno 5.0 (ossia purezza maggiore del 99.999% o impurezze minore di 1 ppm). Il cilindro, in alluminio, è riempito di idruri di leghe metalliche; il canister infatti contiene: idrogeno, cromo, ferro, manganese, vanadio, titanio, zirconio, alluminio e stagno. L'adsorbimento dell'idrogeno è un processo esotermico quindi c'è rilascio di calore all'ambiente mentre il desorbimento è un processo endotermico perciò il canister assorbe calore dall'ambiente. Come si può vedere in figura 4.4, la pressione dell'idrogeno nel canister aumenta all'aumentare della temperatura nel serbatoio. Durante la fase di carica dell'idrogeno, la pressione cresce dato che cresce la temperatura (l'adsorbimento è un processo esotermico) e per evitare che si raggiunga subito la pressione massima del canister non permettendo il completo riempimento, i cilindri vengono messi in una vasca di acqua a temperatura ambiente (figura 4.5); durante la fase di scarica, quando devono alimentare le



Figura 4.3 - I tre nuovi canisters utilizzati per le esperienze.

celle, il canister si raffredda e per tenere alta la pressione si usano delle termoresistenze (figura 4.6), soluzione più efficace del semplice scambio per convezione con l'aria alla temperatura ambiente suggerita nel manuale d'uso dei canister (figura 4.7).

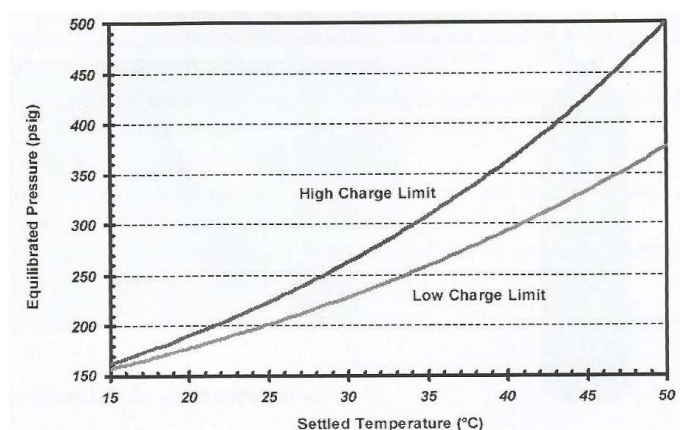


Figura 4.4 – Andamento della pressione interna al canister in funzione della temperatura del canister.



Figura 4.5 – I tre canisters, durante la fase di carica.



Figura 4.6 – Canister avvolto nella termoresistenza.

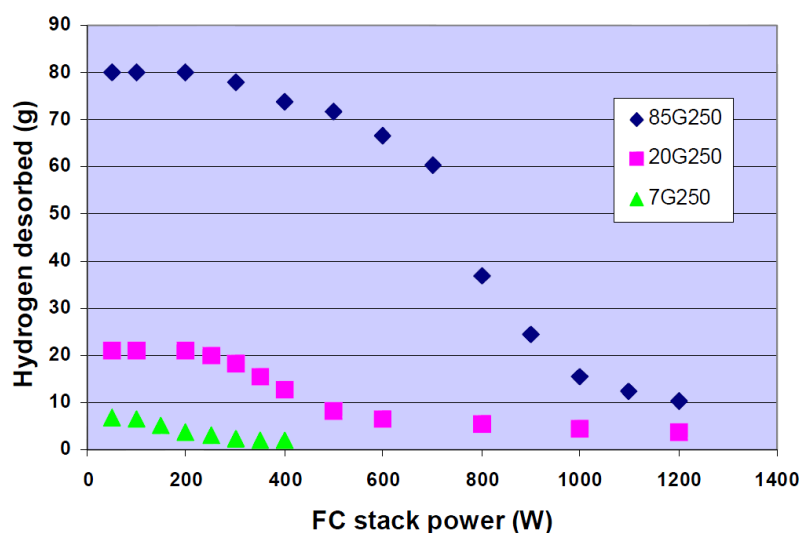


Figura 4.7 – Il grafico rappresenta le prestazioni dei tre canisters 85G250, 20G250 e 7G250 durante la fase di desorbimento utilizzando una cella a combustibile di tipo PEM con flusso d'aria alla temperatura ambiente che soffia sulla superficie del canister.

Nella tabella 4.2 sono riportate le specifiche tecniche di due tipi di canisters, compreso quello che si ha in laboratorio (85G250B-NPT); è ben visibile lo svantaggio principale della tecnologia dello stoccaggio con idruri metallici: il dispositivo, il canister 85G250B-NPT, pesa 6,5 kg e accumula appena 80 g di idrogeno.

Tabella 4.2 – Datasheet canister Ovonic.

Technical Specifications		
	Standard high-capacity model 85G250B-NPT	International "air-shippable" model 85G555B-NPT
Hydrogen storage capacity, nominal	80 grams / 900 std. liters (condition dependent)	76 grams / 850 std. liters (condition dependent)
Diameter	3.5 in. / 89 mm	
Length	15.1 in. / 384 mm (16.5 in. / 419 mm w/ coupling)	
Weight	14 lbs. / 6.5 kg	
Rated discharge	6 slpm / 600 watts	
Re-filling	Charges in approximately 8 hours at 250psig in flowing ambient air.	
Operating temperature	32-167°F / 0-75°C	
Storage temperature	-20-130°F / -29-54°C	
		*for air shipment, all hydrogen must be desorbed

Nel seguente grafico (figura 4.8) viene illustrato il confronto tra i due tipi di canisters sul tempo di desorbimento in funzione della potenza richiesta dalla cella; le prestazioni sono pressoché identiche.

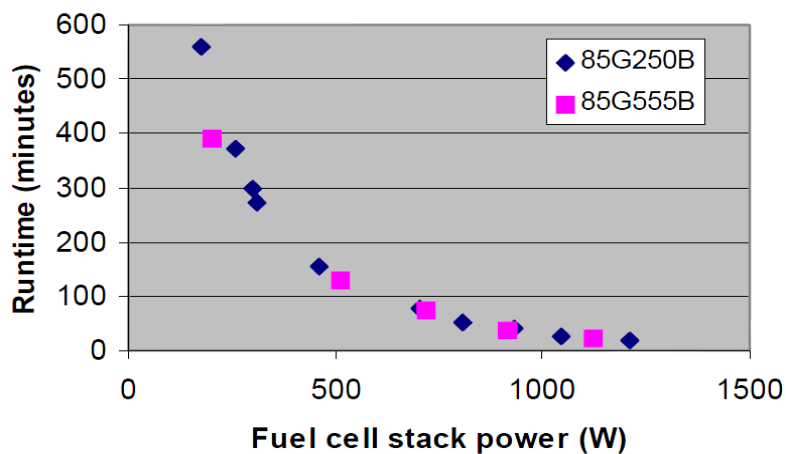


Figura 4.8 – Tipiche prestazioni di desorbimento dei due canisters 85G250B e 85G555B.

4.3 NEXA-TRAINING SYSTEM

E' un sistema che permette di eseguire test standard sulle FC e di addestrare al loro uso; il sistema (figura 4.9) è composto da cinque componenti:

- 1 – modulo dell'idrogeno di alimentazione;
- 2 - modulo con lo stack di celle;
- 3 - modulo di controllo della potenza;
- 4 - modulo col carico elettronico;
- 5 - PC e software di controllo.

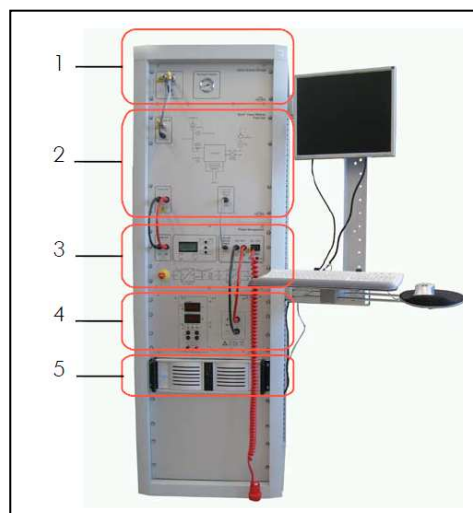


Figura 4.9

Il primo modulo (figura 4.10) è composto da:

- 1 - connettore ad innesto rapido per l'ingresso dell'idrogeno da un cilindro di idrogeno compresso (non usato in laboratorio);
- 2 - connettore ad innesto rapido ai canisters;
- 3 - manometro per la lettura della pressione nei canisters;
- 4 - tubo in Teflon di connessione tra i canisters e lo stack;

5 - controllo per la valvola solenoidale: controlla l'uscita dell'idrogeno.

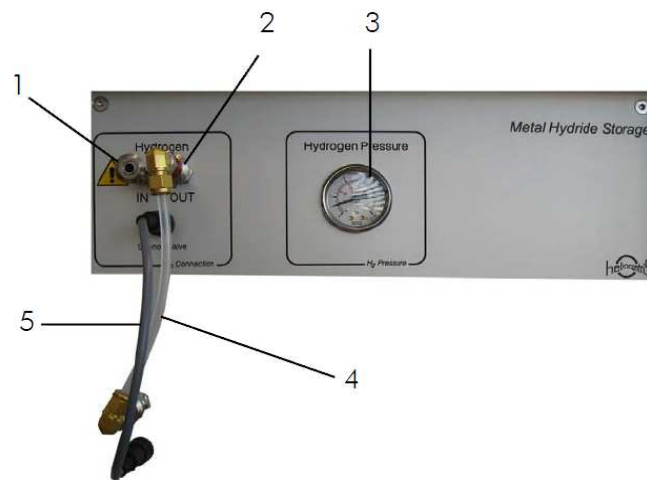


Figura 4.10 - Modulo dell'idrogeno di alimentazione.

Sul retro vengono depositati i canisters (figura 4.11).



Figura 4.11 - I tre canisters appoggiati sul retro del modulo.

Il secondo modulo (figura 4.12) è così composto:

- 1 - ingresso dell'idrogeno nello stack;
- 2 - ingresso della potenza che alimenta gli ausiliari dello stack;
- 3 - uscita della potenza (positivo);
- 4 - uscita della potenza (negativo);
- 5 - uscita del segnale di controllo per la valvola solenoidale: la valvola isola il sistema dall'alimentazione del combustibile durante le fermate dell'impianto.

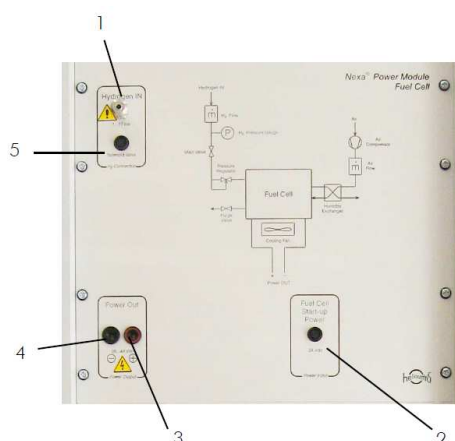


Figura 4.12 - Modulo con lo stack di celle.

Il terzo modulo (figura 4.13) esegue la conversione statica della potenza elettrica in uscita dallo stack; sono presenti i seguenti elementi:

- 1- display del pannello di controllo;
- 2- tasto per l'accensione della cella;
- 3- led per segnalare errori, avvisi e potenza;
- 4- tasto accensione del sistema;
- 5- uscita della potenza che deve alimentare gli ausiliari dello stack;
- 6- uscita DC dal sistema;
- 7- uscita AC dal sistema;
- 8- pulsante per accensione o spegnimento uscita AC;
- 9- cavo uscita AC;
- 10- segnale led uscita AC;
- 11- cavi di uscita della potenza DC;
- 12- pulsante per lo spegnimento del sistema;
- 13- pulsante per lo spegnimento dello stack;
- 14- pulsante per visualizzare sul display i dati del convertitore DC;
- 15- pulsante per visualizzare sul display i dati dello stack;
- 16- pulsante di emergenza;
- 17- ingressi di potenza dallo stack;
- 18- cavi per la potenza.

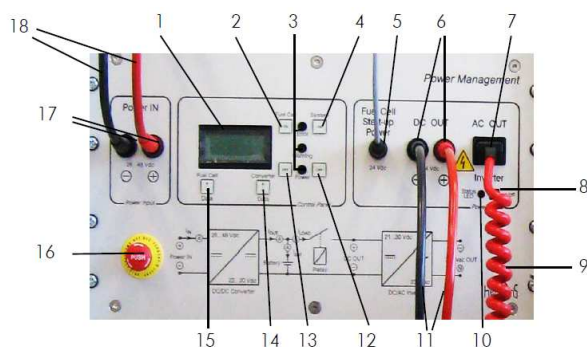


Figura 4.13 - Modulo di controllo della potenza.

Il quarto modulo riguarda il carico elettronico (figura 4.14), con cui è possibile impostare le condizioni di lavoro dello stack:

- 1- led di segnalazione dello stato del sistema o comunicazioni con il software;
- 2- scelta della frequenza delle grandezze elettriche: o 100 Hz o 1 kHz;
- 3- indicatore del voltaggio del carico;
- 4- scelta della grandezza di controllo: resistenza o corrente del carico;
- 5- ingresso potenza DC;
- 6- leva per la scelta della modalità di controllo del carico: o A (punto 9) o B (punto 8) o controllo della frequenza delle grandezze elettriche (punto 2);
- 7- ingresso di potenza DC da una sorgente esterna;
- 8- modalità B di controllo del carico: a sinistra c'è la manopola per la regolazione principale, a destra per la regolazione fine;
- 9- modalità A di controllo del carico (il funzionamento delle manopole è lo stesso della modalità B);
- 10- led di segnalazione di errori;
- 11- indicatore della corrente del carico.

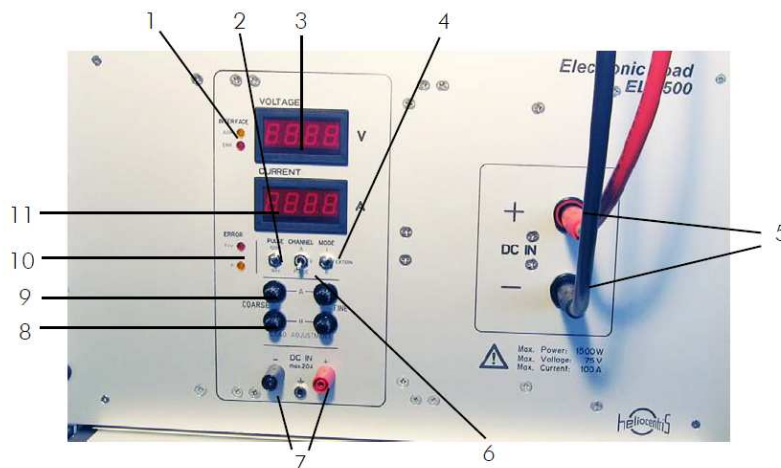


Figura 4.14 - Modulo col carico elettronico.

Nell'ultimo modulo è collocato il pc, in cui sono installati due software: NexaMon OEM Software visualizza le segnalazioni del sistema; Nexa Training System visualizza le misure delle grandezze (vedi capitolo 6). Questo software è suddiviso in tre finestre: Flow Chart Display, dove vengono visualizzati i dati del sistema (ad esempio, flussi, temperature e pressioni dei fluidi); Power Display, dove vengono visualizzati i bilanci di potenza e le efficienze; Time Chart Display dove vengono visualizzati in ordine cronologico i dati del sistema.

4.3.1 Nexa Power Module

Il modulo Nexa Power Module (figura 4.15) è inserito nel Nexa Training system; è uno stack della Ballard formato da 47 celle, con MEA di dimensioni 11*11,7 e spessore 0,5 mm. E' uno stack autocontrollato da un proprio sistema elettronico; oltre alle celle, sono presenti: una scheda di controllo elettronico, un sistema di raffreddamento ad aria forzata, un

compressore per l'alimentazione lato catodo tramite aria ambiente, delle elettrovalvole e dei regolatori di flusso sia per l'idrogeno che per l'aria, un sistema di recupero dell'umidità dall'aria di scarico all'aria di alimentazione.



Figura 4.15 - Stack Ballard inserito nel sistema Nexa; nell’immagine a destra sono visibili i connettori inseriti tra i bipolar plates per l’acquisizione delle tensioni delle celle.

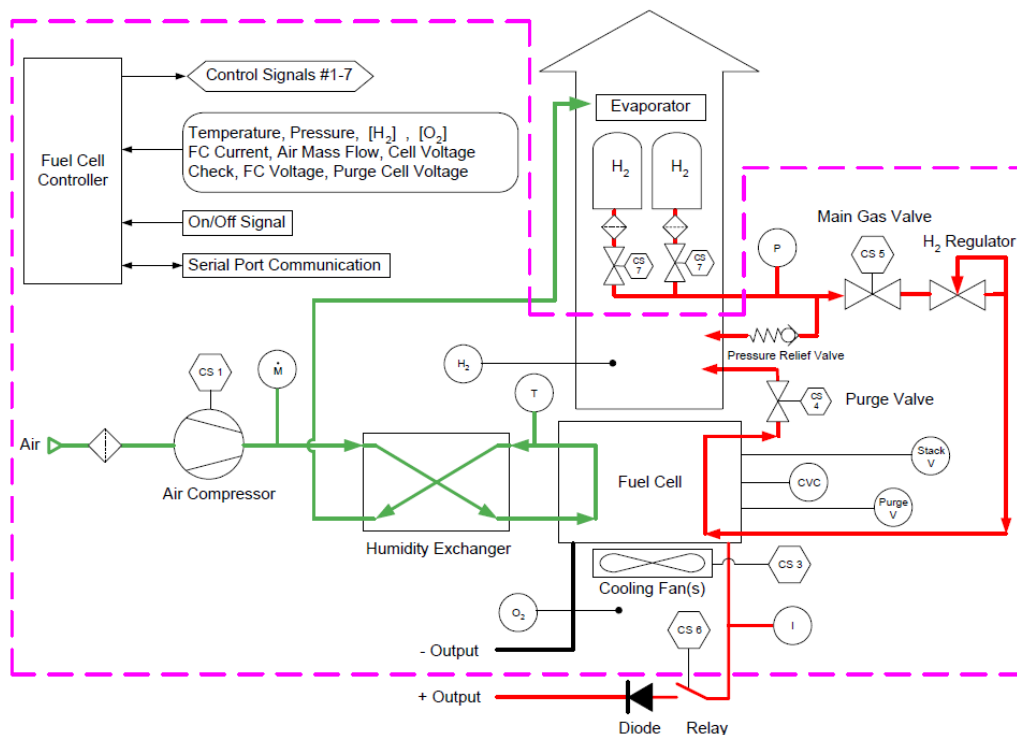


Figura 4.16 – Schema del sistema Nexa.

Tabella 4.3 – Datasheet Ballard FC 1200.

OUTPUTS	Requirement	Definition	Quantity
Power ¹	Rated Power	Capacity at Standard Conditions, BOL	1200 W
	Voltage	Operating voltage range	22 V to 50 V
		Voltage at Rated Power	26 V
	Start-up Time	Minimum time to achieve Rated Power from a Cold Start condition	2 minutes
Emissions	Noise	Maximum noise emission at 1m	72 dBA
	Water	Maximum quantity of liquid water produced at Rated Power	870 mL/hr
Physical	Dimensions	L x W x H	56 x 25 x 33cm
	Mass	Total system mass	13 kg
Lifetime	Operating Life	Minimum number of operating hours before EOL	1500 hours
	Cyclic Life	Minimum number of start-up & shut-down cycles before EOL	500
	Shelf Life	Minimum storage (non-operation) before EOL	2 years
INPUTS	Requirement	Definition	Quantity
Fuel	Purity	Lowest acceptable concentration of hydrogen	99.99% H ₂ (vol)
	Pressure	Allowable range of inlet supply pressure ²	70 – 1720 kPa(g)
	Acceptable Impurities	Maximum total inert fluids (including helium, argon, nitrogen and water vapour)	0.01% (vol)
		Maximum CO and CO ₂ combined	2 ppm (vol)
		Maximum total hydrocarbon	1 ppm (vol)
		Maximum oxygen	500 ppm (vol)
	Consumption	Maximum fuel consumption at Rated Power	<18.5 SLPM
Power Conditioning	Current Ripple	Maximum acceptable current ripple at 120 Hz, with respect to average DC net output current	24.7% RMS 35% peak-peak
DC Power Supply	Voltage	Allowable range of input voltage	18 V to 30 V
	Power	Maximum power draw during start-up	60 W
Operating Environment	Location	Acceptable locations for use	Indoors & Outdoors
	Temperature Range	Range of acceptable ambient, cooling air and oxidant air temperatures	3°C - 40°C
	Relative Humidity	Range of acceptable ambient relative humidity	0% - 95% (non-condensing)
	EMI Tolerance	Tolerant to and operates safely in the EMI environment specified by	UL 991

4.4 STACK PEM-FC UBzM 100_13

E' uno stack (figura 4.17) composto da 5 celle a membrana polimerica (figura 4.18) di 100 cm², due piastre terminali (endplate) in alluminio trattato con deposizione elettrolitica (figura 4.19), due collettori di corrente di alluminio ricoperto di argento su un telaio di polivinildenfluoruro (PVDF) (figura 4.20) e piatti bipolari in grafite (figura 4.21); sono presenti anche dei piatti (figura 4.22) per la circolazione di acqua demineralizzata che permette di termostatare la cella. E' completamente gestibile dall'esterno, quindi è possibile variare la temperatura, la pressione, il flusso e l'umidità di idrogeno e aria.

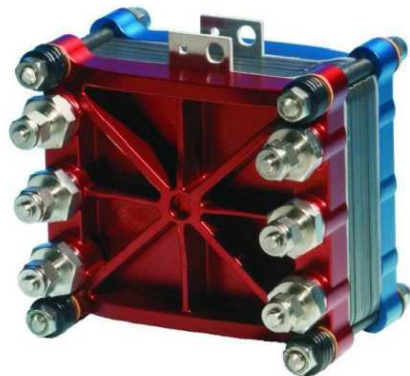
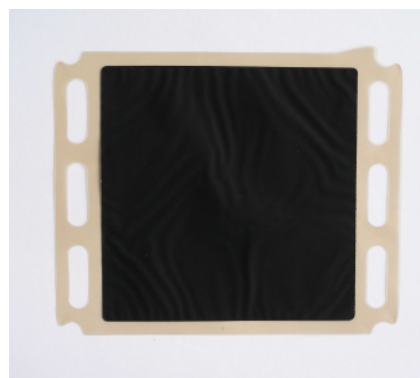
**Figura 4.17 - Stack UBzM.****Figura 4.18 - MEA presente nello stack.**



Figura 4.19 - Da sinistra a destra: endplate lato anodo; endplate lato catodo, faccia con le connessioni; endplate lato catodo, faccia con l'ingresso dei fluidi.



Figura 4.20 - Collettore di corrente catodico (a sinistra) e anodico (a destra).



Figura 4.21 - Bipolar plate: faccia catodica per il flusso dell'aria.

Figura 4.22 - Bipolar plate: circuito interno di circolazione dell'acqua.

4.5 CARICO ELETTRONICO – TERMINALE DI CONTROLLO ED ACQUISIZIONE DATI – FORNITURA MMATES

Il sistema MMATES (figura 4.23) comprende un carico elettronico e un PC; permette di acquisire la temperatura, la pressione e il flusso dei gas, la corrente di stack e la tensione sia di stack che tra gli elementi di cella. Nel PC sono presenti due programmi:

- GF-500: modulo che si interfaccia al sistema di gestione del gas. Questo programma acquisisce le temperature, le pressioni e le portate dei gas e permette di controllare le portate dei gas e le temperature dei bubblers;
- MMates SP: modulo che acquisisce la tensione, la corrente e l'impedenza dello stack e la tensione e l'impedenza di ogni cella; il programma permette di controllare la corrente del carico. Esegue alcune tecniche di caratterizzazione, ad esempio la curva $j - V$ (curva caratteristica) o la spettroscopia d'impedenza.



Figura 4.23 - Carico elettronico e sistema di acquisizione dati Mmates.

4.6 MODULO DI GESTIONE DEI GAS – FORNITURA MMATES

Il modulo (figura 4.24) è composto dalla sezione di gestione dell'idrogeno (a destra) e dalla sezione di gestione dell'aria (a sinistra).

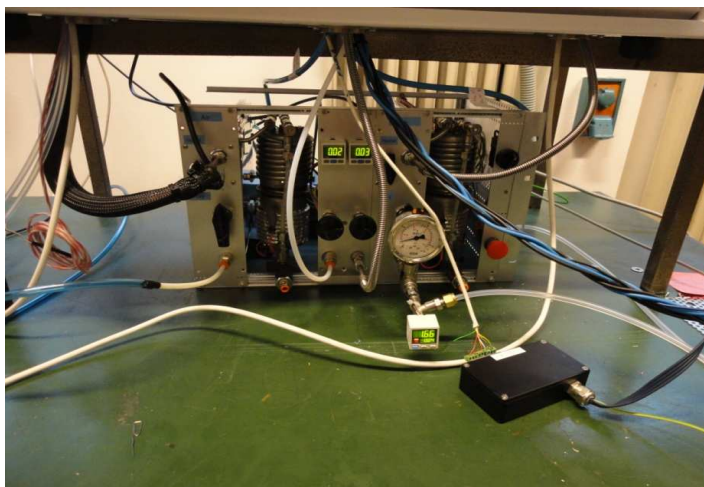


Figura 4.24 - Modulo di gestione dei gas.

In entrambe le sezioni c'è la possibilità, tramite una manopola (figura 4.25), di inviare in cella gas privi di umidità oppure gas umidificati, previo passaggio attraverso i bubbler.



Figura 4.25 - Manopola di regolazione.

Il lato idrogeno è alimentato da un canister mentre il lato aria è alimentato da un compressore a secco. Il passaggio da “humid” a “dry” deve essere eseguito seguendo una specifica procedura. In particolare bisogna porre la manopola in posizione intermedia per qualche secondo in modo che la pressione nel bubbler aumenti fino a chiudere bene la valvola di non ritorno nel ramo in cui l’aria fluisce al bubbler (si sente nel bubbler l’aria che bolle); a questo punto (cioè quando non si sente più bollire) si porta la manopola nella posizione “dry” e in cella fluirà solo aria secca (figura 4.26).

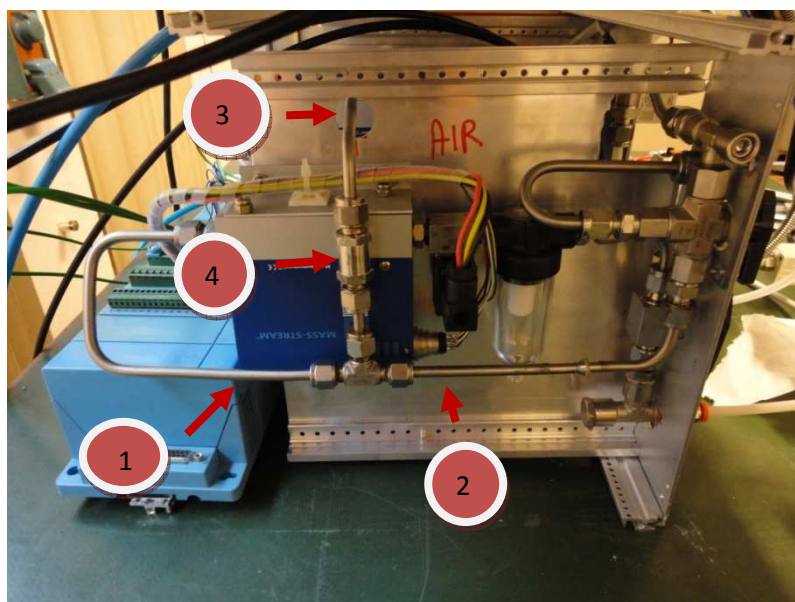


Figura 4.26 – Circuito dell’aria che alimenta lo stack; 1 indica il tubo in cui scorre l’aria immessa nel circuito dal compressore, 2 il ramo in cui fluisce l’aria nella modalità dry, 3 l’aria che passa per il bubbler, 4 valvola di non ritorno.

4.7 CAMERA TERMOSTATICA – FORNITURA MMATES

La camera termostatica è un forno elettrico (figura 4.27) che permette di scaldare i fluidi che entrano in cella e scaldare l'ambiente in cui lavora la cella stessa; sulle pareti sono posizionate le serpentine in cui scorrono i fluidi, al centro è posizionata la cella mentre sulla base vi sono tre fori dove passano i collegamenti dei fluidi dal modulo di gestione del gas alle serpentine, i tubi per le uscite dei fluidi, i tubi per lo scarico dell'acqua, i cavi per le acquisizioni dei dati e i cavi per il riscaldamento elettrico. In alto a sinistra c'è un foro che permette l'aspirazione dell'aria e di eventuali fughe di idrogeno verso l'esterno (quando lo stack lavora, l'aspirazione deve sempre essere accesa).

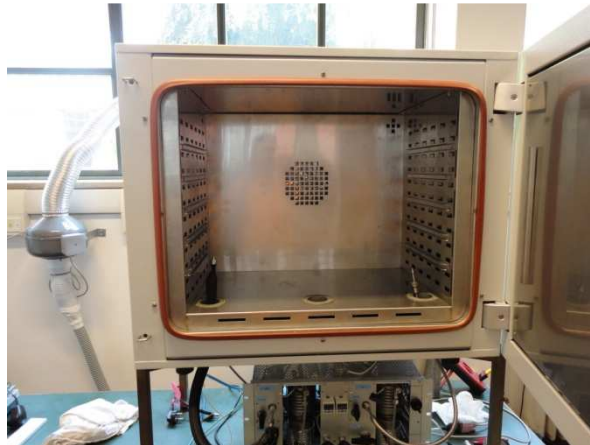


Figura 4.27 - Camera termostatica.

4.8 SISTEMA DI RISCALDAMENTO ELETTRICO

Durante le prove sullo stack UBzM si è pensato di dotare la camera di riscaldamento addizionale dei fluidi per effetto ohmico. A tal fine sono stati installati un variac e un trasformatore (figura 4.28); i cavi elettrici sono collegati sulle serpentine in modo da ottenere un collegamento in serie. Il trasformatore ha una potenza nominale di 500 VA, una tensione in uscita che può variare da 0 V a 10 V e una corrente di uscita che può variare da 0 A a 50 A.



Figura 4.28 - Sistema di riscaldamento elettrico.

4.9 CIRCOLATORE TERMOSTATICO

E' una vasca coibentata (figura 4.29) contenente acqua demineralizzata che, inviata nello stack tramite una pompa centrifuga posata sul fondo, asporta il calore prodotto durante le reazioni e termostata lo stack; può contenere al massimo 30 litri di acqua ed inoltre è dotata di una resistenza riscaldante regolabile per regolare la temperatura.



Figura 4.29 - Circolatore termostatico.

4.10 ALTRI STRUMENTI

In laboratorio è presente un compressore volumetrico a secco; con un compressore lubrificato c'è il rischio che dell'olio vada a finire nello stack.

Uno strumento importante per la sicurezza è il sensore di idrogeno (figura 4.30), utile per rilevare le fughe; deve sempre essere acceso sia quando si ricaricano i canisters, sia quando si fa funzionare lo stack.

Come spiegato nel paragrafo 4.2, vengono utilizzate delle termoresistenze da avvolgere attorno ai canisters; due di queste forniscono una potenza termica di 60 W, la terza di 400 W.



Figura 4.30 - Sensore di idrogeno.

CAPITOLO 5:

CARATTERIZZAZIONE DELLE CELLE

Le prestazioni di una cella vengono studiate grazie alle tecniche di caratterizzazione, che permettono di analizzare le prestazioni complessive della cella (curva densità di corrente-tensione o densità di potenza) oppure le proprietà (ad esempio proprietà della cinetica chimica, proprietà ohmiche, di trasporto di massa). Le tecniche di caratterizzazione si possono dividere in due categorie:

- 1- tecniche di caratterizzazione in situ, dove si considerano le variabili elettrochimiche di tensione, corrente e tempo per caratterizzare la prestazione della cella durante il suo funzionamento;
- 2- tecniche di caratterizzazione ex situ, dove si caratterizza la struttura dettagliata o le proprietà dei singoli componenti che formano la cella, ma rimossi da essa e testati finché non lavorano.

5.1 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE IN SITU

In un esperimento elettrochimico, le tre variabili fondamentali sono la tensione, la corrente e il tempo. Non è possibile variare tensione e corrente indipendentemente: se si decide di controllare la tensione, allora il sistema regola la corrente e viceversa. Esistono quindi due tecniche fondamentali:

- tecnica potenziostatica: la tensione è controllata dall'utente e si misura la risposta della corrente risultante;
- tecnica galvanostatica: la corrente è controllata dall'utente e si misura la risposta della tensione risultante.

Queste tecniche possono essere statiche (il controllo di tensione o di corrente è costante nel tempo) o dinamiche (la tensione o la corrente variano nel tempo); nel primo caso, non c'è distinzione fra misurazione potenziostatica o galvanostatica (infatti, se durante una misurazione statica di tipo galvanostatica si impone una corrente di 1 A e si ottiene una tensione di 0,5 V, una misurazione statica di tipo potenziostatica fornirà una corrente di 1 A con imposta una tensione di 0,5 V).

Le principali tecniche in situ sono: misurazioni corrente – tensione; misurazioni con interruzioni di corrente; spettroscopia ad impedenza elettrochimica; voltammetria ciclica.

5.1.1 Misurazione corrente – tensione

La curva $j - V$, creata utilizzando una delle due tecniche sopracitate, mostra la tensione in uscita per una data densità di corrente; variando gradualmente la densità fino ad un valore massimo, si ottiene l'intera curva della cella. La variazione della corrente comporta un salto della tensione che può richiedere secondi, minuti od ore prima che si stabilizzi; questo perché ci sono dei cambiamenti nella cella, come la temperatura e la concentrazione dei reagenti. Per sistemi con tante celle, le misure sono fatte con la tecnica galvanostatica: si applica una certa corrente e si monitora la tensione finché non si stabilizza; successivamente, si aumenta la corrente di un certo valore e si riporta la corrispondente tensione. Per motivi di tempo e per evitare un consumo eccessivo di idrogeno, sono sufficienti 10 – 20 punti della curva. Per sistemi con un basso numero di celle, la corrente viene fatta crescere da 0 A al valore desiderato con una lenta e graduale variazione, ottenendo una curva $j - V$ molto vicina alle condizioni stazionarie. Un esempio di curva $j - V$ (o curva caratteristica) è riportata in figura 1.6.

5.1.2 Spettroscopia di impedenza elettrochimica

L'impedenza è definita come il rapporto tra la tensione e la corrente in funzione del tempo:

$$Z = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)}. \quad (5.1)$$

Le misure di impedenza sono fatte applicando una piccola perturbazione di tensione sinusoidale $V(t)$, esprimibile usando la notazione complessa come $V(t) = V_0 e^{j\omega t}$, e monitorando la corrente risultante $i(t)$ pari a $i(t) = i_0 e^{j\omega t - j\varphi}$; V_0 e i_0 sono le ampiezze dei segnali di tensione e corrente. Le misure vengono fatte variando la frequenza, anche di 5-6 ordini di grandezza. Sostituendo $V(t)$ e $i(t)$ nella 5.1 si ottiene:

$$Z = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{i_0 e^{j\omega t - j\varphi}} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0(\cos\varphi + j\sin\varphi). \quad (5.2)$$

L'impedenza viene poi rappresentata in un grafico con la componente reale sull'asse x e immaginaria sull'asse y; questo grafico si chiama diagramma di Nyquist.

I processi che avvengono nella cella possono essere modellizzati tramite un circuito equivalente formato dai seguenti elementi [29]:

- per descrivere la conduzione ionica si utilizza un resistore di resistenza R_{ion} ; la rappresentazione nel diagramma di Nyquist è un semplice punto sull'asse reale;
- la reazione di interfaccia può essere rappresentata dal parallelo tra una resistenza R che modella la cinetica delle reazioni elettrochimiche e una capacità C_{dl} di doppio strato (double layer) che rispecchia il comportamento capacitivo dell'interfaccia. La resistenza R si ricava tramite l'equazione di Tafel (1.17), dove η rappresenta una caduta di tensione e invece di utilizzare la densità di corrente j si considera la semplice corrente i . Per piccoli segnali di perturbazioni sinusoidali, Z può essere approssimata come $Z = \frac{dV}{di}$; perciò:

$$Z_f = \frac{d\eta}{di} = \frac{RT}{nF\alpha} \frac{1}{i} \quad (5.3)$$

e sostituendo $i = i_0 e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}}$ si ottiene:

$$Z_f = \frac{RT}{nF\alpha} \frac{1}{i_0 e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}}} = R. \quad (5.4)$$

Come si può notare, l'impedenza è costituita dalla sola componente reale; la sua ampiezza dipende dalla cinetica delle reazioni elettrochimiche: un alto valore indica una reazione chimica altamente resistiva mentre alti valori di i_0 o di η faranno calare R . All'anodo si ha R_a e al catodo R_c . La capacità C_{dl} tiene conto del fatto che all'interfaccia si ha una separazione di cariche, con accumulo di elettroni nell'elettrodo e uno di ioni nell'elettrolita, quindi l'interfaccia ha un comportamento capacitivo. All'anodo si ha C_{dla} e al catodo C_{dlc} . La corrente, imponendo una perturbazione sinusoidale $V(t) = V_0 e^{j\omega t}$, è calcolata come:

$$i(t) = C_{dl} \frac{dV(t)}{dt} = C_{dl} \frac{dV_0 e^{j\omega t}}{dt} = C_{dl}(j\omega) V_0 e^{j\omega t}$$

perciò l'impedenza diventa:

$$Z_{dl} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{C_{dl}(j\omega) V_0 e^{j\omega t}} = \frac{1}{j\omega C_{dl}}. \quad (5.5)$$

L'impedenza è puramente immaginaria.

Il parallelo tra Z_f e Z_{dl} costituisce l'impedenza della reazione elettrochimica Z_{er} :

$$Z_{er} = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C_{dl}} \quad (5.6)$$

Nel diagramma di Nyquist si ottiene una semicirconferenza (figura 5.1).

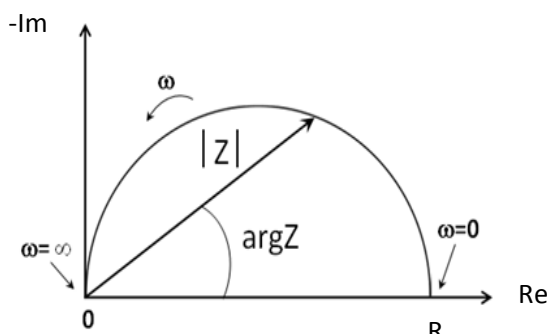


Figura 5.1 - Andamento nel diagramma di Nyquist di Z_{er} .

Alla massima frequenza, ci troviamo all'origine, mentre al valore di frequenza minima, l'impedenza è pari a R .

- il trasporto di massa viene modellato tramite l'impedenza di Warburg Z'_W ; essa è pari a:

$$Z'_W = \frac{\sigma_i}{\sqrt{\omega}} (1-j) \quad (5.7)$$

dove σ_i è il coefficiente di Warburg della specie i -esima ed è definita come:

$$\sigma_i = \frac{RT}{(n_i F)^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{c_i^0 \sqrt{D_i}} \right) \quad (5.8)$$

con A area dell'elettrodo, c_i concentrazione della specie i , D_i coefficiente di diffusione della specie i . Se la specie i è abbondante e la diffusione veloce, σ_i è piccolo e Z'_W trascurabile; se invece c'è una carenza della specie i e la diffusione è lenta, σ_i è elevata e l'impedenza dovuta al trasporto di massa diventa significativa. Per quanto riguarda la dipendenza dalla frequenza, quando questa è alta l'impedenza è bassa perché le specie sono poco mobili, quando la frequenza è bassa, Z'_W cresce perché le specie diffondono con maggiore facilità.

Si fa riferimento a quest'impedenza se lo spessore dello strato di diffusione è infinito; ma in una cella a combustibile non viene soddisfatta questa condizione. Si utilizza allora un'altra definizione dell'impedenza di Warburg:

$$Z_W = \frac{\sigma_i}{\sqrt{\omega}} (1-j) \tanh\left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}}\right) \quad (5.9)$$

dove δ è lo spessore dello strato di diffusione.

- per considerare le correnti di fuga dovute in particolare al cross-over del combustibile, si inserisce un generatore di corrente j_f ;
- per considerare la forza elettromotrice ideale fornita dall'equazione di Nerst, si utilizza un generatore di tensione ideale E .

Lo schema circuitale di una cella è rappresentato in figura 5.2.

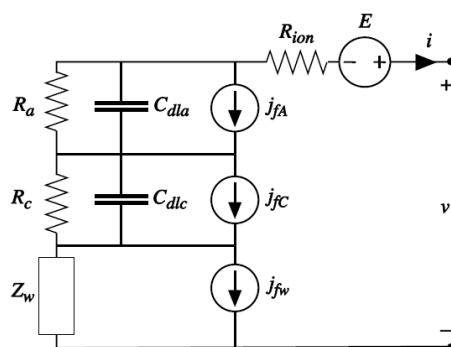


Figura 5.2 - Circuito equivalente per la cella a combustibile.

Per capire pienamente il comportamento della cella, è essenziale misurare l'impedenza in vari punti della curva i - V (figura 5.3). Come si vede in figura 5.3, l'impedenza è presente, nel grafico (Re ; $-\text{Im}$) esclusivamente nel primo quadrante (oppure nel quarto quadrante in un grafico (Re ; Im)). Per $\omega \rightarrow \infty$ le curve presentano lo stesso valore, quindi l'impedenza è costituita dalla sola resistenza ionica (infatti le impedenze RC_{dl} e Z_W tendono a zero).

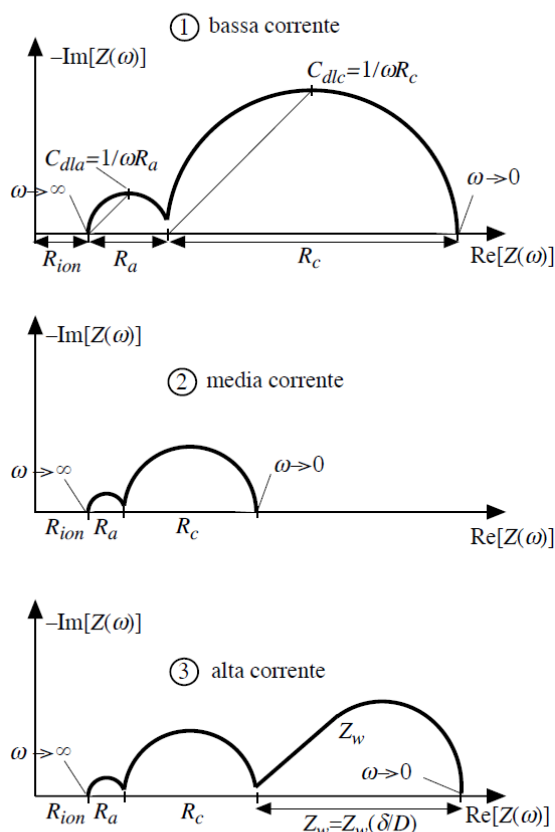


Figura 5.3 - Andamenti dell'impedenza della cella per basse, medie ed alte correnti.

Al calare della frequenza si formano due semicirconfereze (in realtà le attivazioni chimiche all'anodo e al catodo sono difficili da distinguere): la prima è associata al parallelo tra R_a e C_{dla} e dal diametro si ricava R_a mentre $C_{dla} = \frac{1}{\omega R_a}$ dove ω è la frequenza all'apice, la seconda è associata al parallelo tra R_c e C_{dlc} e dal diametro si ricava R_c mentre $C_{dlc} = \frac{1}{\omega R_c}$. Dalla figura si può vedere che le perdite di attivazione al catodo sono maggiori che all'anodo e che entrambe le semicirconfereze si riducono all'aumentare della corrente (vedi eq. (5.4)). Per elevate correnti e a basse frequenze, emerge Z_w ; da $Z_w(\omega \rightarrow 0)$ si ottengono informazioni su δ e D (vedi eq. (5.9)). Ricavati i parametri del circuito in figura 5.4, per una certa corrente si possono ricavare le cadute di tensione della curva caratteristica.

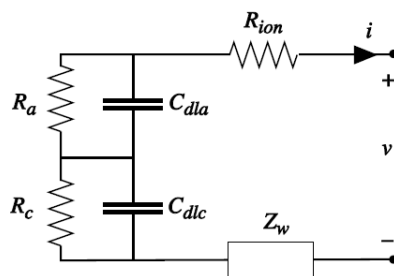


Figura 5.4 - Circuito equivalente con le sole impedenze.

5.1.3 Misure con interruzione di corrente

Questo tipo di analisi può fornire alcune informazioni sulla cella che sono già deducibili con la EIS; non è molto accurata come la EIS, ma ha i seguenti vantaggi:

- è una misura molto veloce;
- richiede un semplice sistema di misura;
- può essere usata per celle ad alta potenza (dove la EIS non viene usata);
- può essere condotta in parallelo con la misurazione corrente - tensione.

Il concetto che sta dietro a questo tipo di misura è che, una volta che si interrompa bruscamente un carico funzionante a corrente costante, si studia l'andamento della tensione nel tempo che è rappresentativo del comportamento capacitivo e resistivo dei componenti della cella. Non appena si interrompe la corrente, si ha un'istantanea crescita della tensione (e questo comportamento è associato alla resistenza ohmica della cella) e successivamente una crescita più lenta nel tempo fino al valore di tensione a vuoto (e questo è associato alle reazioni e al trasporto di massa). Viene comunque utilizzato il circuito di figura 5.2.

5.1.4 Voltammetria ciclica

E' una tecnica usata per caratterizzare con più dettaglio l'attività catalitica della cella; la tensione viene fatta variare linearmente tra due valori e viene misurata la risposta della corrente in funzione della tensione. Nelle celle a combustibile si opera in questo modo: al catodo viene inviato argon al posto dell'ossigeno, mentre all'anodo si invia idrogeno; la tensione viene fatta variare tra 0V e 1V. A causa della presenza dell'argon, i protoni non completano la reazione al catodo e si origina una corrente composta da due componenti: una corrente di carica capacitiva costante che scorre in risposta alla tensione che varia linearmente; una corrente non lineare che corrisponde all'adsorbimento di idrogeno sulla superficie di catalisi. Quando la tensione aumenta, questa corrente raggiunge un massimo per poi calare nel momento in cui la superficie di catalisi è satura di idrogeno. In un grafico corrente-tensione (meglio ancora se in ascissa c'è il tempo) si ricava la carica elettrica totale Q_h prodotta dall'adsorbimento; questa carica corrisponde all'ossigeno adsorbito che è proporzionale alla superficie di catalisi A pari a:

$$A = Q_h \frac{A_r}{Q_r} \quad (5.10)$$

dove il rapporto Q_r/A_r è la carica specifica di adsorbimento relativa ad un'area di catalisi di riferimento A_r , nota in letteratura.

5.2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE EX SITU

Queste tecniche forniscono informazioni sulla struttura chimica o fisica dei componenti della cella. Vengono determinate l'effettiva porosità, la superficie dei siti attivi, la permeabilità del gas, la struttura microscopica, la composizione chimica.

CAPITOLO 6 :

TEST SU BALLARD

6.1 PROVE CON NEXA TRAINING SYSTEM

Le prime prove sono state effettuate utilizzando il carico elettronico della Nexa. Una volta acceso il PC, si avvia il software “Nexa Training System”, suddiviso in “Flow Chart Display” (figura 6.1), “Power Display” (figura 6.2) e “Time Chart Display” (figura 6.3).

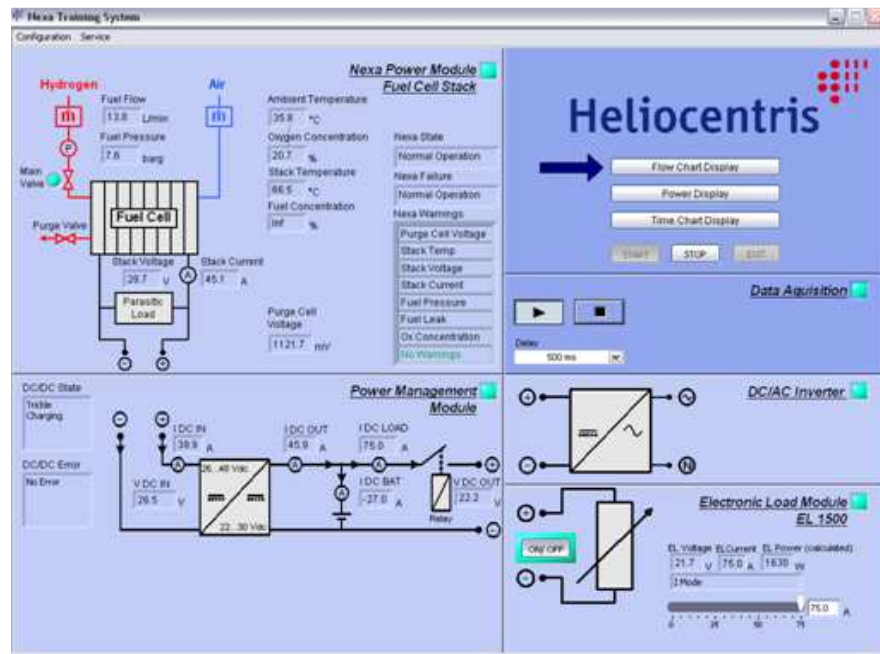


Figura 6.1 – Nexa Training System. In basso a destra si agisce sul carico elettronico; qui è possibile digitare il valore di corrente che si vuole ottenere dallo stack.

Flow Chart Display

Selezionando “Flow Chart Display”, nella finestra “Nexa Power Module Fuel Cell Stack” si leggono i valori di:

- flusso di idrogeno [l/min];
- pressione dell'idrogeno [bar g];
- temperatura ambiente [°C];
- concentrazione di ossigeno nell'aria ambiente (misurata in prossimità della scheda di controllo sullo stack) [%];
- temperatura dello stack [°C];

- concentrazione di idrogeno nell'aria ambiente (misurata in prossimità dell'alimentazione dell'idrogeno nello stack) [%];
- tensione ai morsetti dello stack [V];
- corrente erogata dallo stack (inclusa la corrente che alimenta gli ausiliari) [A];
- tensione della valvola di spurgo [mV]. L'azoto e l'acqua di reazione lentamente migrano attraverso le membrane delle celle accumulandosi all'anodo e di conseguenza le prestazioni dello stack peggiorano; perciò periodicamente si apre la valvola per spurgare acqua e azoto, con una piccolissima quantità di idrogeno (circa 1% del flusso di idrogeno).

Nella finestra “Power Management Module” si leggono i valori di:

- tensione di ingresso del convertitore DC [V];
- corrente di ingresso del convertitore DC [A];
- corrente di uscita del convertitore DC [A];
- corrente assorbita dal carico elettronico [A];
- corrente erogata/assorbita dalla batteria [A];
- tensione sul carico elettronico [V].

Per quanto riguarda l'acquisizione dei dati, si può scegliere l'intervallo di tempo di acquisizione dei dati (da 500 ms a 10 minuti) e salvare i dati o in un file excel o in un file di testo; per le prove si è scelto l'intervallo 1 s e di salvare i dati in Excel. Infine, in “Electronic Load Module”, viene visualizzata la tensione, la corrente e la potenza del carico e un cursore che permette di impostare la grandezza che si è scelto di controllare (corrente o resistenza del carico).

Power Display

Selezionando “Power Display” (figura 6.2), vengono visualizzati il flusso di potenza e il diagramma di Sankey. Nel flusso di potenza vengono visualizzati (partendo dall'alto in basso ossia dalla potenza resa disponibile dall'idrogeno alla potenza assorbita dal carico) i valori (tutti espressi in W) di:

- potenza chimica all'ingresso dello stack;
- potenza elettrica in uscita dallo stack;
- potenza elettrica all'ingresso del convertitore DC/DC;
- potenza elettrica in uscita dal convertitore DC/DC.

Il diagramma di Sankey è un diagramma di flusso in cui lo spessore delle frecce è proporzionale al flusso; nel Nexa Training System, rappresenta l'efficienza e le perdite del sistema e dei singoli moduli, in particolare (i valori sono espressi in percentuale):

- potenza in ingresso allo stack (100 %);
- potenza persa allo stack;
- efficienza dello stack;
- potenza assorbita dagli ausiliari dello stack;
- efficienza del sistema stack più ausiliari;

- potenza persa nel convertitore DC/DC;
- efficienza globale.

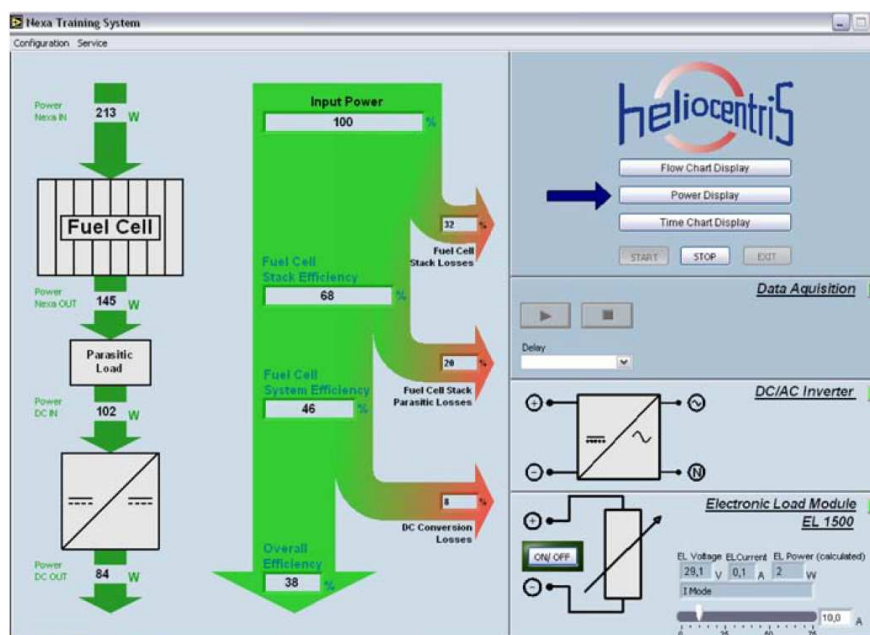


Figura 6.2 - Power Display – Flusso di potenza (a sinistra) e diagramma di Sankey (al centro).

Time Chart Display

Selezionando “Time Chart Display” (figura 6.3), si ha la rappresentazione grafica delle grandezze presenti in “Flow Chart Display” in funzione del tempo.

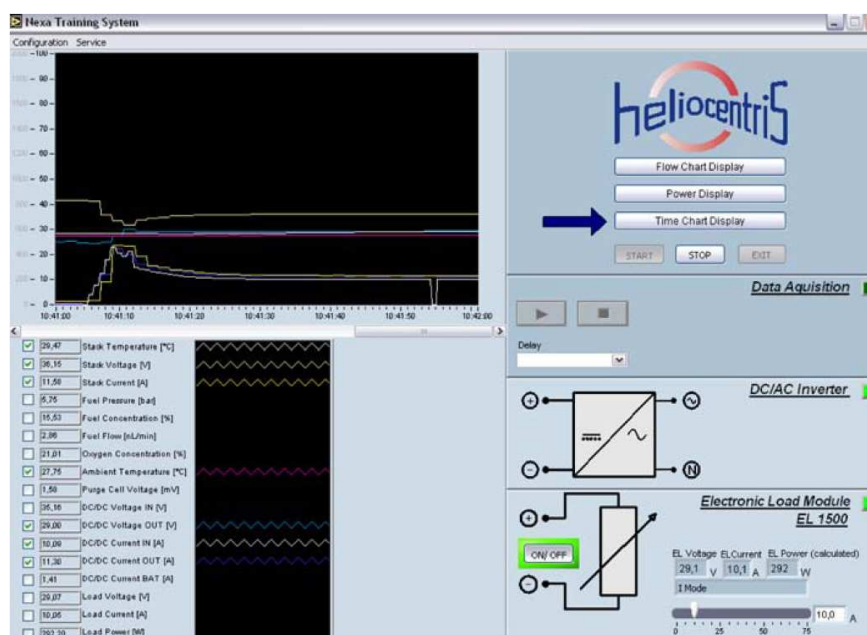


Figura 6.3 - Time Chart Display.

Durante il funzionamento, il sistema regola autonomamente, al variare delle condizioni di carico, le quantità di reagenti. Quasi tutte le prove sono state effettuate impostando in “Electronic Load Module” il controllo sulla corrente del carico; la corrente assorbita dal carico è inferiore alla corrente erogata dallo stack dato che una parte di questa deve alimentare gli ausiliari.

6.1.1 Curve di polarizzazione e di consumo dell'idrogeno

Nella prima prova fatta sulla Ballard, si è deciso di creare la curva di carico aumentando la corrente del carico di 1 A ogni 10 s (figura 6.4).

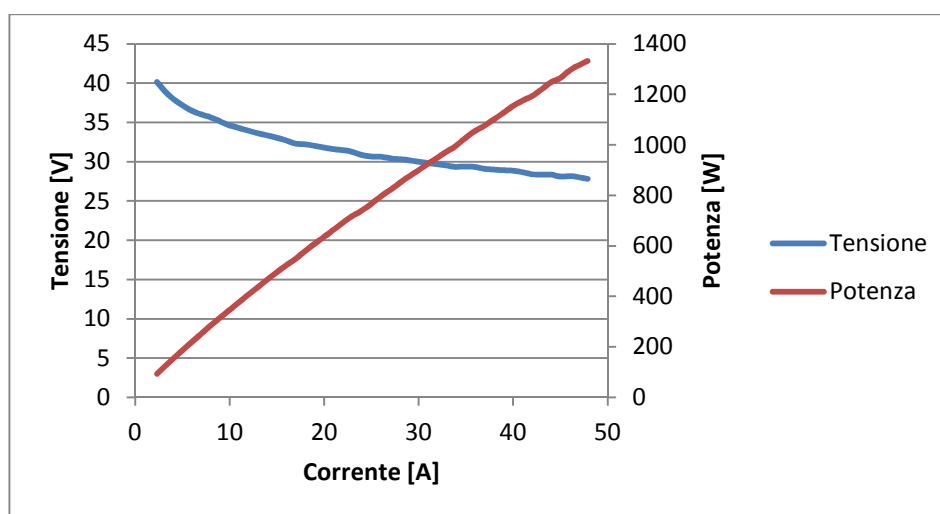


Figura 6.4 – Andamento della tensione e della potenza in funzione della corrente.

Lo stack eroga al massimo 46 A, dopo di che, per alimentare il carico, interviene una batteria. Si è costruito anche l'andamento del consumo di idrogeno in funzione della corrente (figura 6.5): naturalmente, all'aumentare di questa cresce il consumo di combustibile. Quando interviene la batteria, il consumo si attesta attorno a 14 nl/min.

Il grafico di figura 6.6 riporta l'andamento della potenza in funzione della tensione. La curva non è completa perché il range di tensione ai morsetti dello stack è 50 - 22 V; inoltre non figura la tensione a vuoto perché, impostando una corrente nulla al carico, comunque lo stack eroga una piccola corrente (circa 2 A) per alimentare gli ausiliari e l'elettronica di controllo.

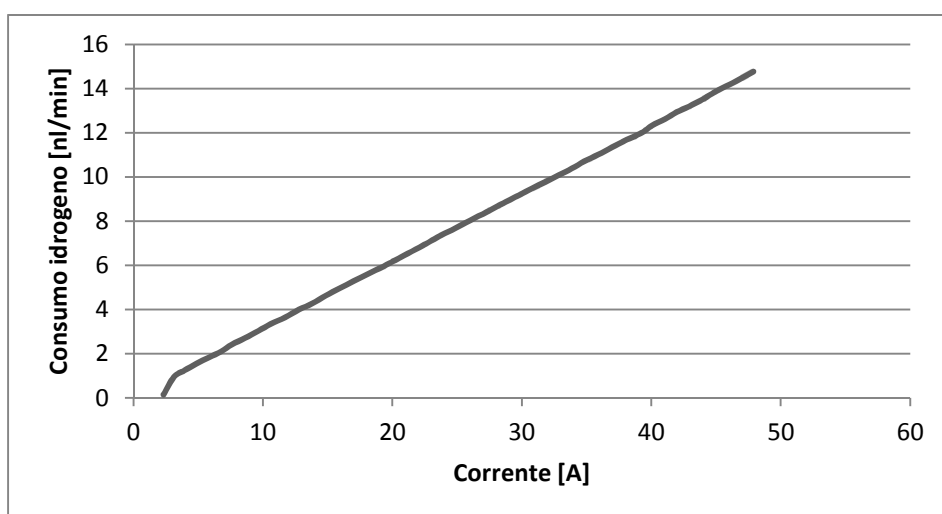


Figura 6.5 – Consumo di idrogeno in funzione della corrente.

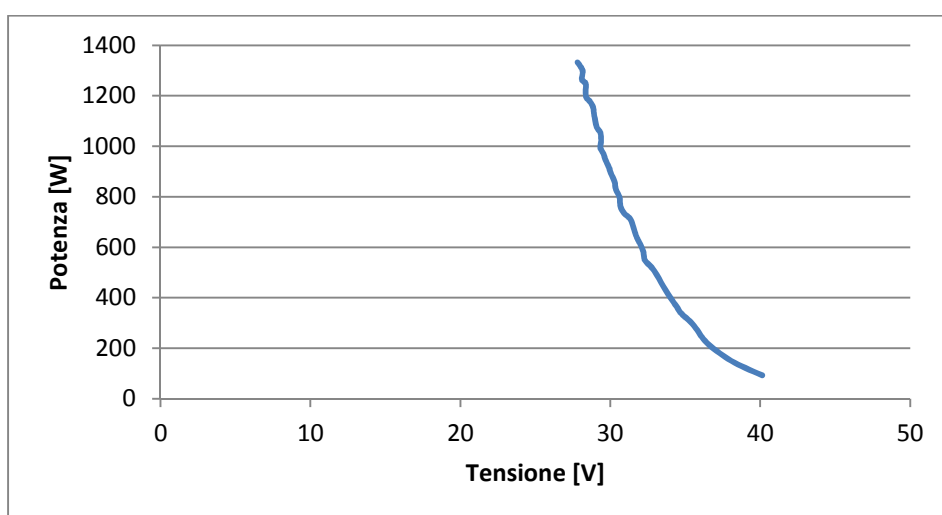


Figura 6.6

6.1.2 Prove con variazione della resistenza del carico.

In queste prove non si controlla la corrente del carico, ma la resistenza; modificando le impostazioni sulla configurazione, è possibile variare la resistenza da 20 Ω a 1 Ω oppure da 1 Ω a 0,035 Ω . La potenza varia in funzione della resistenza con andamento iperbolico; infatti si ha:

$$P \propto \frac{1}{R}$$

e si ottiene il grafico in figura 6.7.

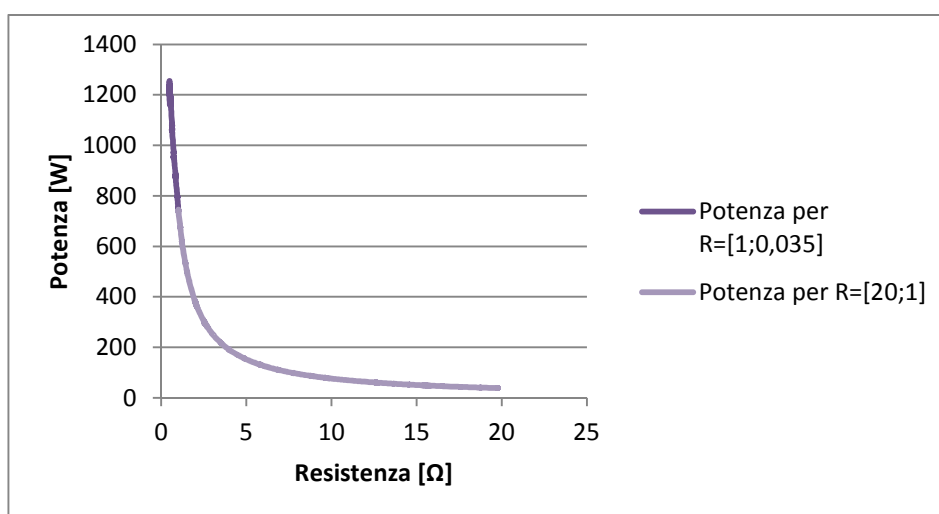


Figura 6.7 – Andamento della potenza in funzione della resistenza.

Questa prova è stata effettuata per testare una possibilità di controllo sul carico che il programma rende disponibile; in questa modalità si riesce comunque a studiare il comportamento della macchina in tutto il suo range di potenza, ma è risultato più agevole utilizzare il controllo sulla corrente anziché sulla resistenza.

6.1.3 Prove sui transistori

In queste prove si è deciso di verificare l'andamento nel tempo della tensione e della corrente di stack impostando dei gradini di 50 A sul carico elettronico; in parte, la corrente viene fornita dallo stack eroga immediatamente 30 A, in parte dalle batterie. Sono state effettuate due differenti prove; i risultati sono rappresentati in figura 6.8.

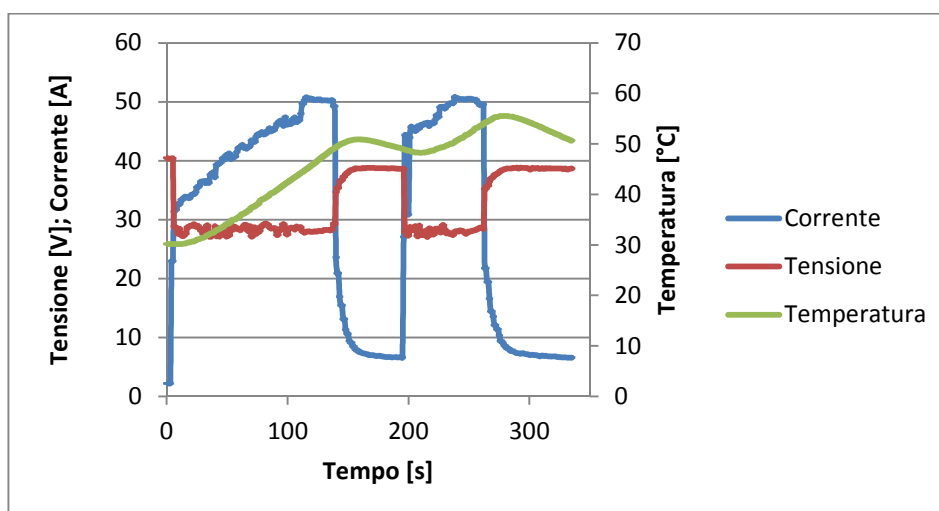


Figura 6.8 – Andamento di corrente, tensione e temperatura dello stack dopo due gradini di 50 A in successione.

Nella prima prova si è imposto un gradino di corrente di 50 A sul carico elettronico quando il sistema era appena stato avviato e la temperatura dello stack era prossima a quella ambiente

(circa 30 °C); il grafico relativo alla prima prova è riportato in figura 6.9. Lo stack eroga la corrente di 50 A dopo circa 111 s (si ha una rampa) e la temperatura dello stack è 44,79°C; la tensione si è abbassata da 40 V (tensione di partenza quando il carico non assorbe potenza) a 28 V in circa 1 s.

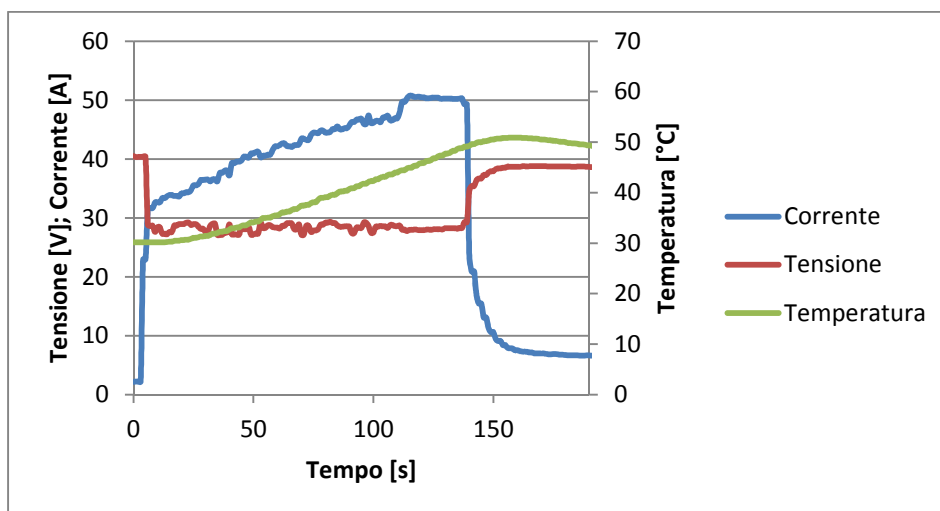


Figura 6.9 – Prima prova dei transistori con temperatura di partenza dello stack a 30 °C.

Nella seconda prova, si è impostato di nuovo un gradino di 50 A, alla temperatura dello stack di 50 °C (figura 6.10); ora che le celle sono “calde”, e quindi le reazioni chimiche hanno tempi meno lunghi, lo stack eroga 50 A dopo circa 50 s.

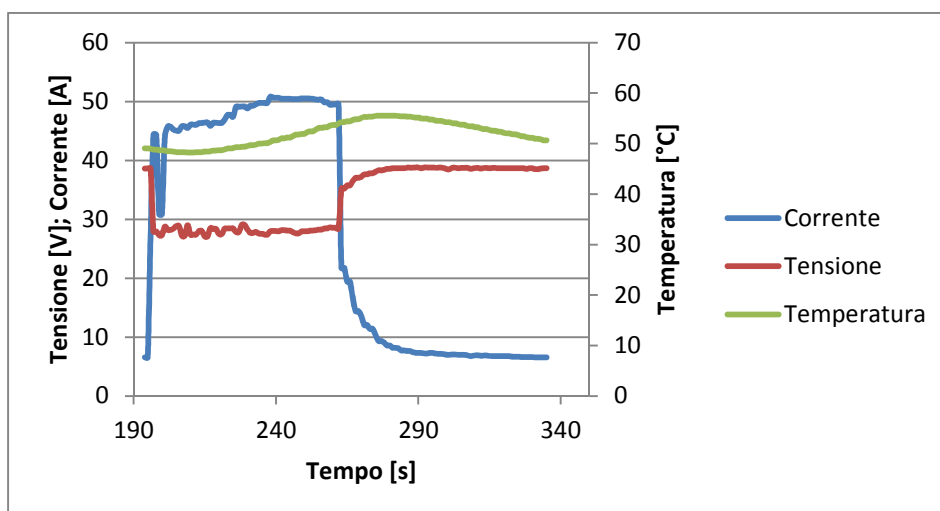


Figura 6.10 – Seconda prova dei transistori con temperatura di partenza dello stack a 50 °C.

Quindi i tempi di avviamento sono più rapidi se lo stack opera ad una temperatura elevata; questo fatto è ulteriormente evidenziato facendo un confronto tra la potenza prodotta dallo stack nelle due prove (figura 6.11).

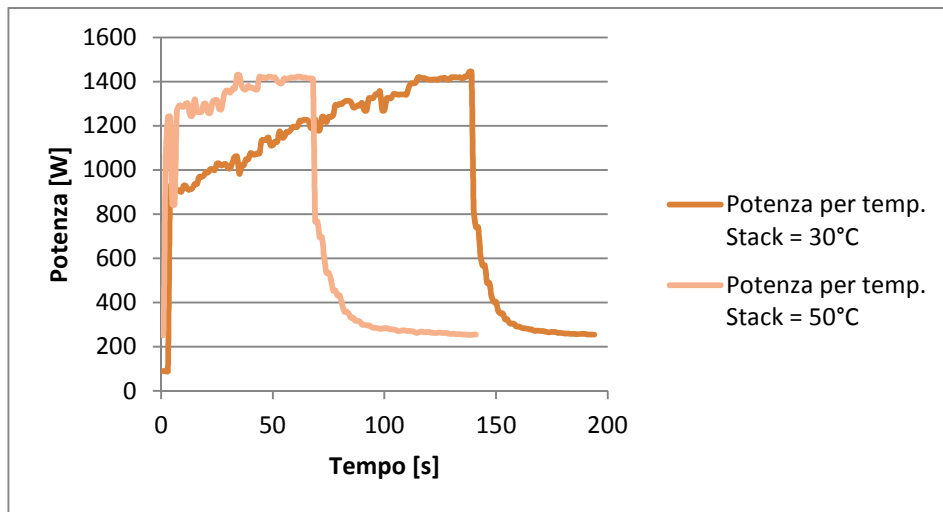


Figura 6.11 – Confronto fra le potenze prodotte dallo stack a varie temperature.

6.1.4 Prove sull'efficienza

In questa prova si è voluto calcolare l'efficienza dello stack, definita come:

$$\varepsilon_{st} = \frac{P_e}{P_{H_2}} .$$

P_e è la potenza elettrica erogata dallo stack ed è calcolata moltiplicando la tensione sullo stack V_{st} con la corrente erogata I_{st} ; P_{H_2} è la potenza liberata dall'idrogeno pari a:

$$P_{H_2} = \frac{\left(\frac{\dot{m}}{v_m}\right)}{60} * p_m * \text{LHV}$$

dove $\dot{m}$ [nl/min] è il flusso di idrogeno, LHV è il potere calorifico inferiore pari a, per l'idrogeno, 120000 J/g (a 25 °C), v_m è il volume molare (per l'idrogeno, 1 mol = 24,465 l a 25 °C e pressione di 1 bar) e p_m è il peso molecolare pari a, per l'idrogeno, 2,016 g/mol. I valori V_{st} , I_{st} e $\dot{m}$ sono acquisiti dal sistema Nexa ogni secondo. La prova è stata effettuata variando la corrente assorbita sul carico da 5 A a 45 A, con incrementi di 5 A; la corrente veniva variata una volta che la temperatura dello stack si stabilizzava (in figura 6.12 viene riportato l'andamento della temperatura nel tempo nel passaggio da 10 A a 15 A). La prova è stata ripetuta tre volte, ognuna della durata di un'ora e mezza. I risultati sono rappresentati in figura 6.13 e riportati in tabella 6.1; dal grafico si vede che il sistema opera alla massima efficienza per bassi carichi, mentre all'aumentare della potenza prodotta dallo stack, e quindi all'aumentare della richiesta di potenza da parte del carico, l'efficienza cala. Dalla tabella si nota che la temperatura dello stack, ad elevate correnti, non cresce più perché si attiva il sistema di raffreddamento a ventilazione forzata. Se invece si considera l'efficienza ε_s dell'intero sistema, definita come il rapporto tra la potenza fornita al carico elettrico e la potenza liberata dall'idrogeno, questa sarà naturalmente inferiore a ε_{st} poiché sono da considerare i consumi dovuti agli ausiliari e all'elettronica di potenza (figura 6.14).

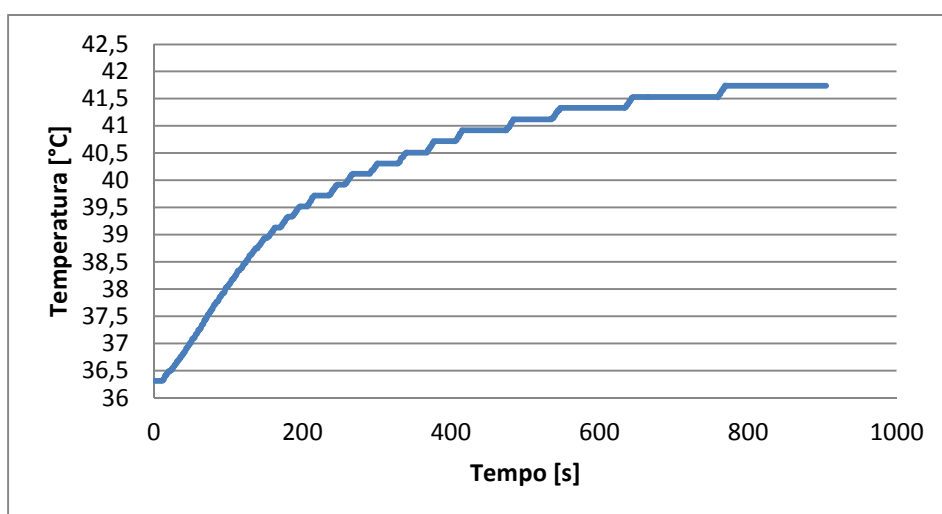


Figura 6.12 – Andamento della temperatura dello stack nel transitori da 10 A a 15 A.

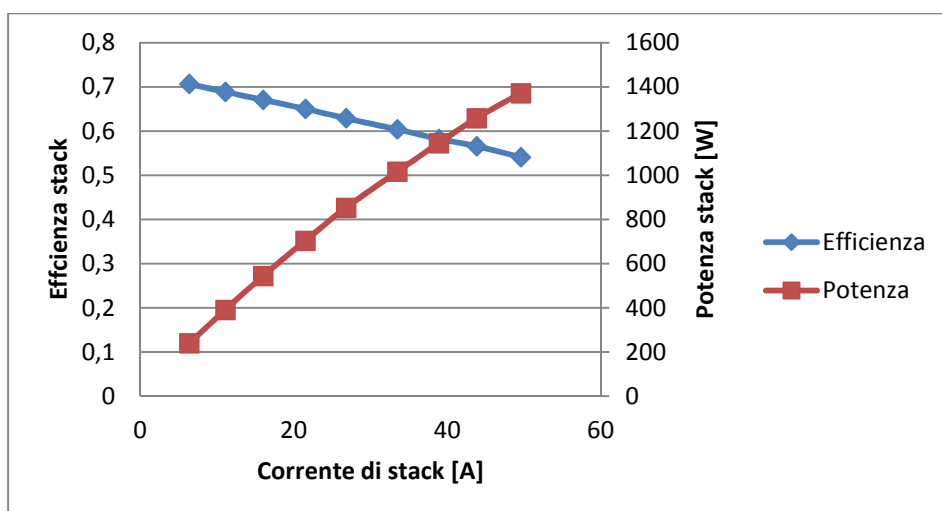


Figura 6.13 – Efficienza e potenza dello stack.

Tabella 6.1

Flusso di idrogeno	Potenza idrogeno	Temperatura stack	Tensione stack	Corrente stack	Potenza stack	Efficienza
[nl/min]	[J/s]	[°C]	[V]	[A]	[W]	
2,05	338,67	29,63	37,38	6,40	239,25	0,70
3,44	567,75	36,31	35,21	11,10	390,90	0,68
4,92	811,67	41,28	33,97	16,01	544,08	0,67
6,57	1082,78	47,42	32,69	21,52	703,90	0,65
8,23	1356,36	52,81	31,80	26,81	852,85	0,62
10,21	1682,67	58,30	30,32	33,49	1015,77	0,60
11,93	1966,96	62,81	29,44	38,89	1145,01	0,58
13,50	2225,71	66,46	28,70	43,84	1258,53	0,56
15,39	2536,37	66,79	27,66	49,58	1371,84	0,54

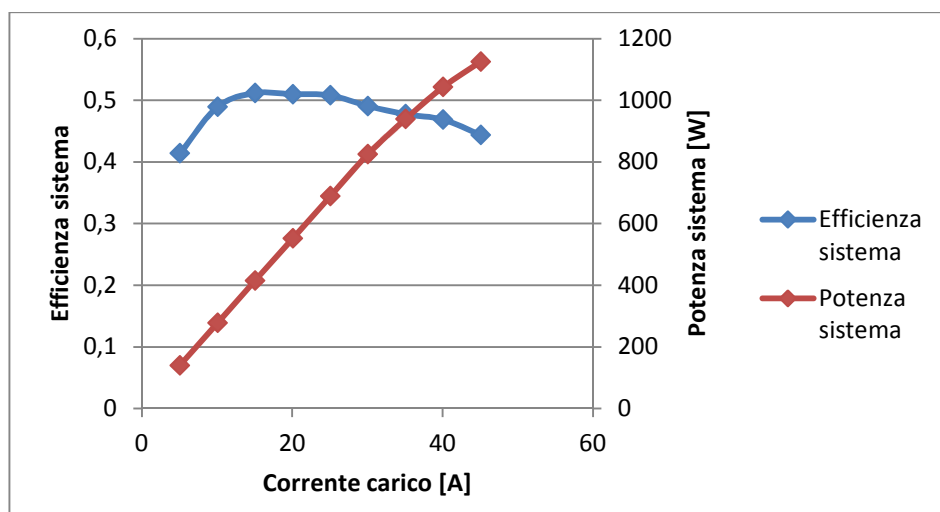


Figura 6.14 – Efficienza e potenza dell'intero sistema.

6.2 PROVE CON IL CARICO ELETTRONICO DI MMATES

L'utilizzo del carico elettronico di Nexa Training System non permette una completa analisi delle prestazioni dello stack Ballard, poiché, inserito nel sistema Heliocentris, alla potenza nominale di 1200 W lo stack eroga 46 A e quindi non si riesce a raggiungere la corrente massima di 65 A. Si è deciso, perciò, di collegare lo stack con il carico elettronico fornito da MaterialMates e controllarlo con il software MMates SP; in questo modo si è svincolato lo stack dal controllo del sistema Heliocentris (tuttavia non è possibile svincolarlo dalla scheda di controllo posta sullo stack stesso). Durante i primi test, il nuovo carico elettronico non riusciva a smaltire bene il calore prodotto (superava 80 °C), andando continuamente in protezione e quindi interrompendo le misure; si è deciso di installare un semplice sistema di raffreddamento costituito da una vasca contenente acqua che veniva inviata, tramite la pompa centrifuga e attraverso dei tubi, nelle serpentine di rame presenti sul carico. Non avendo a disposizione una vasca grande, quando si opera ad elevate correnti, l'acqua si scalda in fretta e quindi necessita di un costante ricambio con acqua fredda.

6.2.1 Curve di carico

Nella prima prova con il nuovo carico, si è voluto costruire la curva caratteristica utilizzando il programma "Load Curve": si impostano i valori della durata della prova e, operando in modalità galvanostatica, il valore iniziale e finale di corrente. Sono state fatte tre prove, impostando corrente iniziale 0 A e finale 70 A e tempo di prova 3 minuti e 30 secondi. Le tre prove si sono susseguite l'una con l'altra, con diversi valori della temperatura dello stack, per osservare come le curve di carico variano al variare della temperatura dello stack. Nella tabella 6.2 sono riportati i valori della temperatura all'inizio e alla fine di ciascuna prova e nella figura 6.15 sono riportate le curve di polarizzazione e di potenza.

Tabella 6.2

	t_{iniziale} [°C]	t_{finale} [°C]
1° prova	24,61	52,11
2° prova	37,95	56,48
3° prova	49,17	67,12

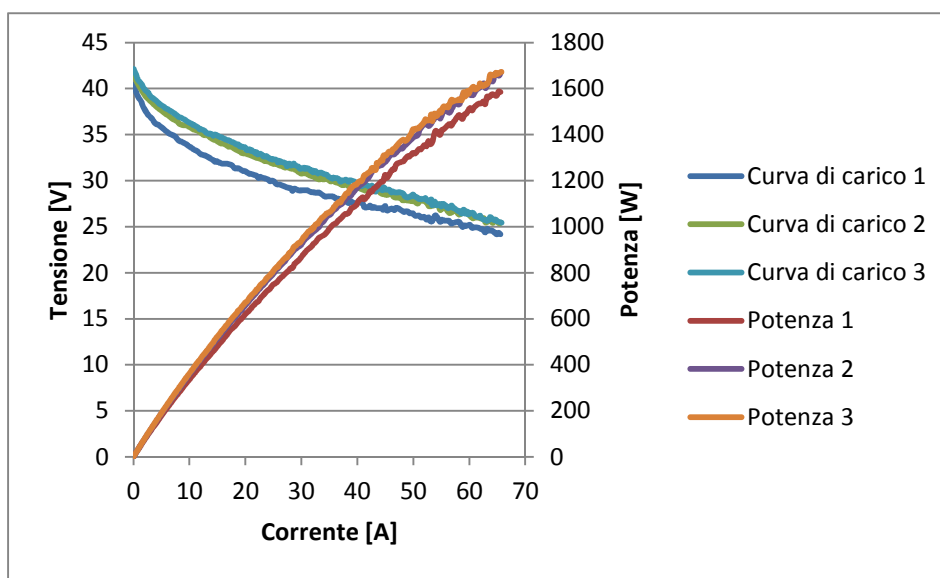


Figura 6.15 – Curve di carico e curve della potenza; “1” sta per “1°prova”, “2” per “2° prova”, “3” per “3° prova”.

Come si nota dal grafico, a parità di corrente, all’aumentare della temperatura la tensione ai morsetti dello stack è maggiore e quindi è maggiore la potenza; in tabella 6.3 si riportano le tensioni e le potenze per un valore di corrente di 50 A.

Tabella 6.3

	Tensione [V]	Potenza [W]
1° prova	26,45	1319,92
2° prova	27,77	1391,05
3° prova	28,49	1423,19

Con questi test, dal momento che lo stack non deve alimentare ausiliari o elettronica di controllo, è stato possibile realizzare anche una curva tensione - potenza (figura 6.16) più completa rispetto a quella tracciata nella precedente configurazione (figura 6.6); si è riusciti, infatti, a tracciare la curva partendo dalla tensione a vuoto, che aumenta al crescere della temperatura (tabella 6.4).

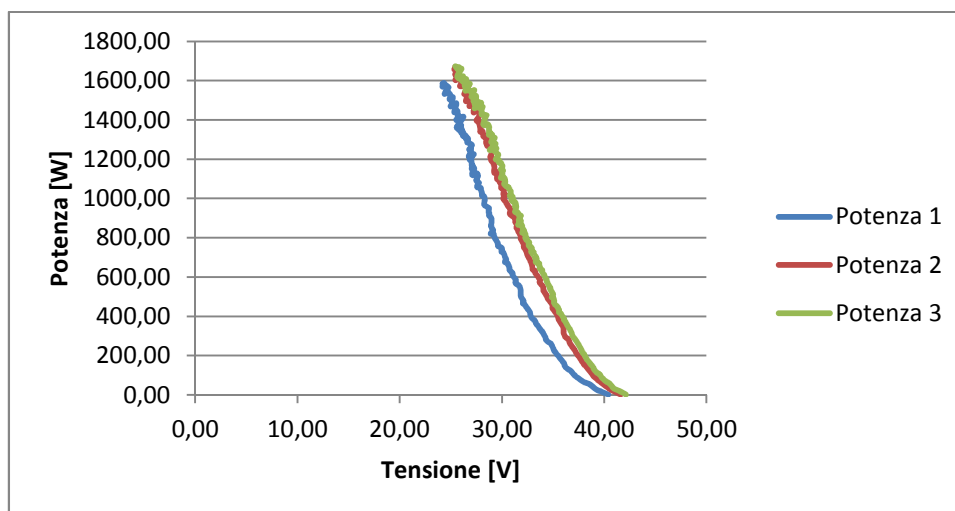


Figura 6.16 – Andamento della potenza in funzione della tensione.

Tabella 6.4

	1° prova	2° prova	3° prova
Tensione a vuoto [V]	40,40	41,59	42,12

6.2.2 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica

Il programma utilizzato si chiama FRA (Frequency Response Analyzer); per le misure sono state scelte le seguenti impostazioni:

- in “AC Value” si immette il valore dell’ampiezza del segnale di perturbazione sinusoidale. Le prove sono di tipo galvanostatico e quindi si imposta l’ampiezza della corrente: quando lo stack opera a basse correnti (5 - 10 - 15 A) si imposta 2 A di ampiezza, per medie correnti (20 - 25 - 30 A) 4 A, per elevate correnti (35 - 40 - 45) 8 A;
- in “Type of measure” si possono scegliere quattro tipi di misura, a seconda dell’accuratezza e della velocità che si desidera. Si sceglie “Low noise” che garantisce la miglior accuratezza a scapito di tempi maggiori;
- in “Sweep Frequency settings” si sceglie l’intervallo della frequenza con cui effettuare la EIS. Nella maggiore parte delle prove si sono scelti come estremi 10000 Hz e 0,1 Hz.

Il programma salva i dati in formato .csv.

In una prima serie di misure, si è effettuata la EIS su tutte le celle dello stack, posizionando i 16 connettori prima in prossimità dell'alimentazione dell'aria nello stack (posizione 1), poi spostandoli in una zona intermedia dello stack (posizione 2) e infine in prossimità dell'alimentazione dell'idrogeno nello stack (posizione 3) (figura 6.17). I connettori si inseriscono nei canali verticali tra un bipolar plate e l'altro in cui scorre l'aria di raffreddamento (la ventola è localizzata sotto lo stack). In figura 6.18 sono riportate le spettroscopie per tre valori di corrente nella zona in prossimità dell'alimentazione dell'aria nello stack (figura 6.18a), nella zona intermedia (figura 6.18b) e vicino all'alimentazione dell'idrogeno nello stack (figura 6.18c). Nelle figure 6.19a, 6.19b e 6.19c si riportano, rispettivamente, le stesse EIS per una corrente di bias di 5 A, 20 A e 40 A nelle tre posizioni.

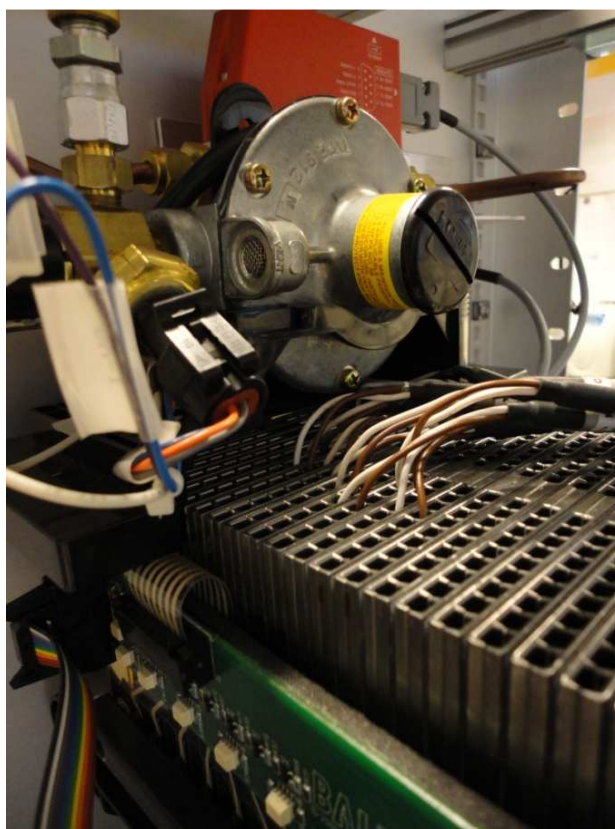


Figura 6.17 – Connettori inseriti in prossimità dell'alimentazione dell'idrogeno.

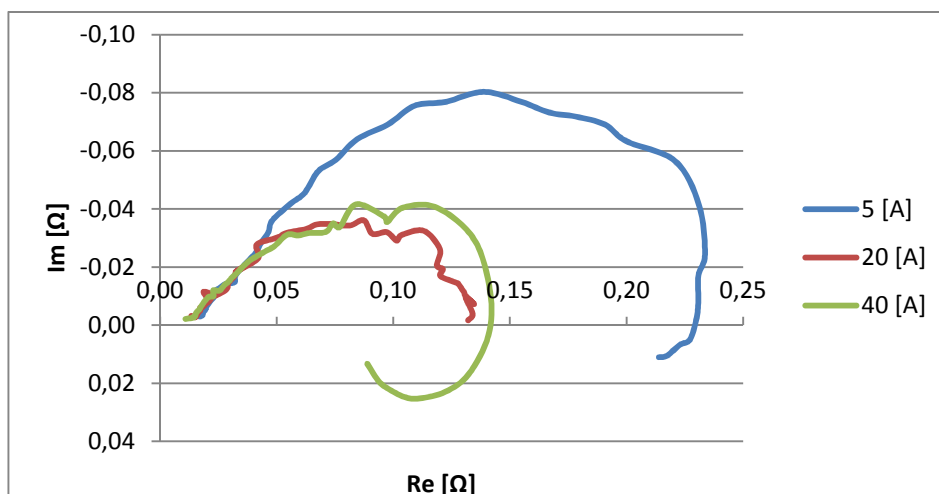


Figura 6.18a - EIS eseguita con i connettori nella posizione 1.

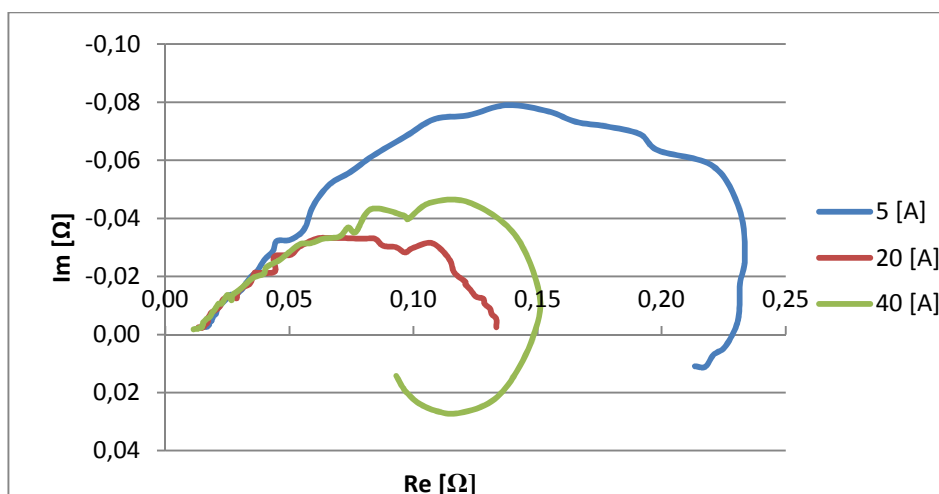


Figura 6.18b - EIS eseguita con i connettori nella posizione 2.

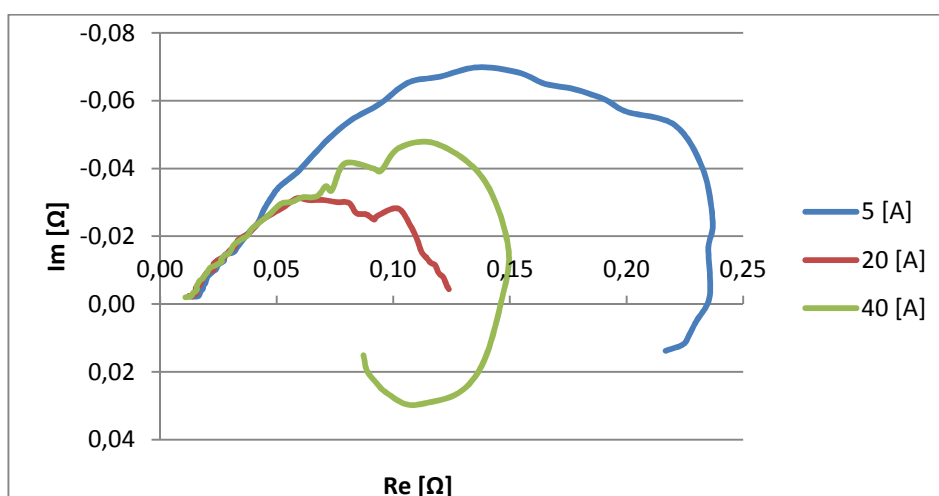


Figura 6.18c - EIS eseguita con i connettori nella posizione 3.

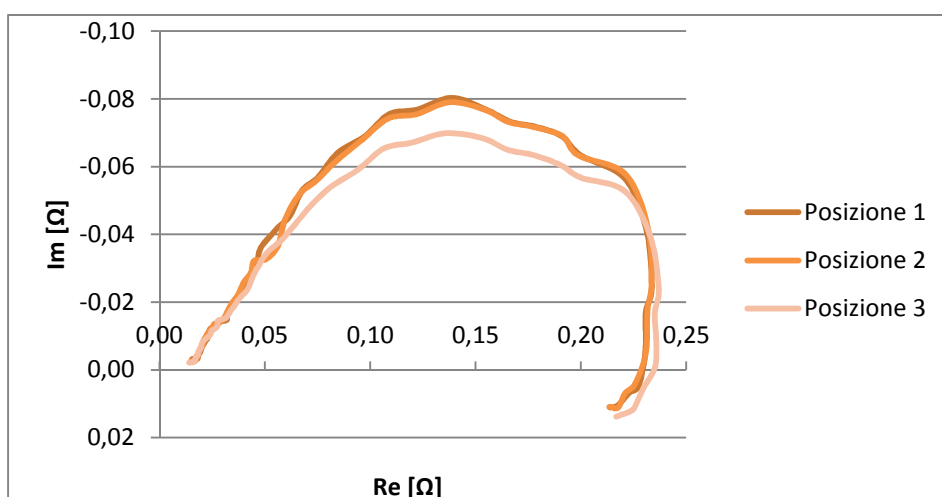


Figura 6.19a - EIS per corrente di 5 A.

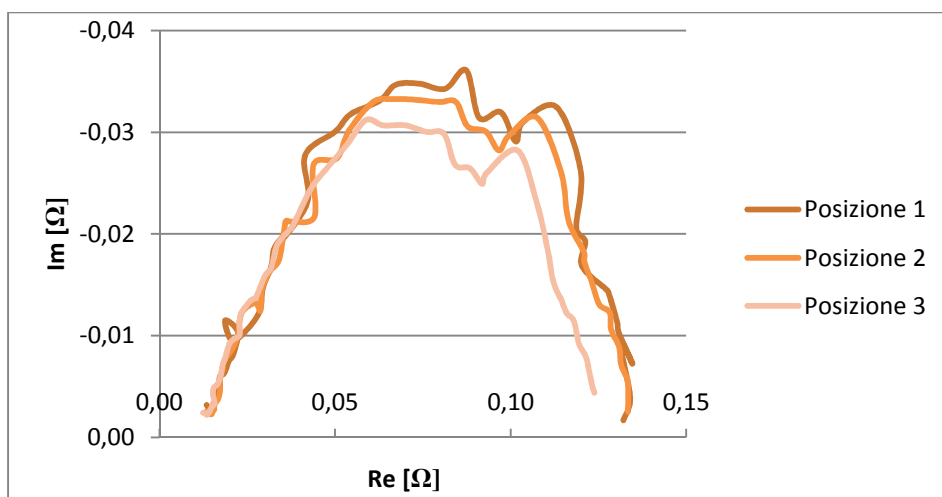


Figura 6.19b - EIS per corrente di 20 A.

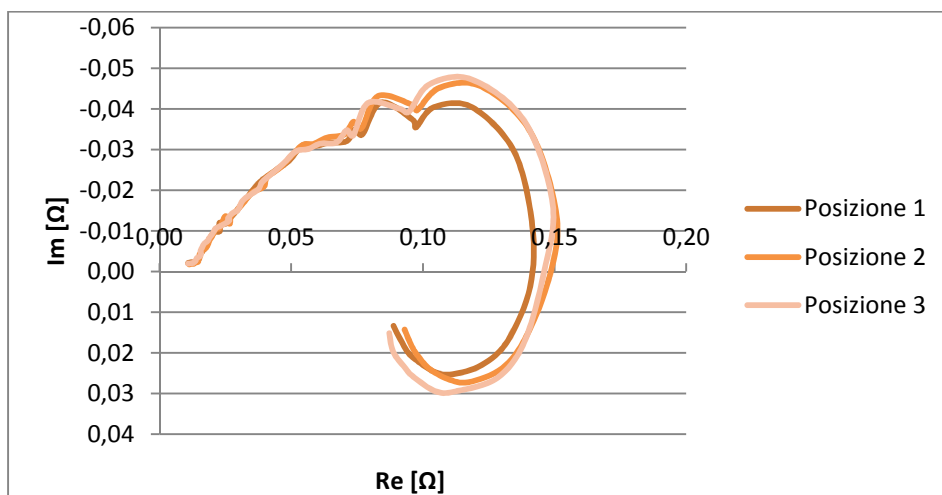


Figura 6.19c - EIS per corrente di 40 A.

Dai grafici ottenuti con EIS si possono trarre alcune considerazioni:

- confrontando le figure 6.18 con la figura 5.3, variando il punto di lavoro, le impedenze non sono uguali: infatti si ha un'impedenza maggiore a basse correnti e un'impedenza minore per correnti intermedie;
- confrontando sempre le figure 6.18 (o anche le 6.19) con la figura 5.3, si nota che, qualsiasi sia il punto di lavoro, a frequenza molto alte (nelle prove la frequenza massima è 10 kHz) le curve presentano lo stesso valore, che giace sull'asse reale;
- comparando le stesse figure, per basse e medie correnti, al calare della frequenza (nelle prove la frequenza minima è 0,01 Hz) l'impedenza tende ad un valore nullo;
- considerando la figura 6.19c con la figura 5.3 nel caso di alta corrente, si può notare, al calare della frequenza, la curva dovuta all'impedenza di Warburg;
- osservando le curve teoriche di figura 5.3, si vede che la componente immaginaria dell'impedenza assume valori esclusivamente negativi; dalla teoria, infatti, l'impedenza è di tipo ohmico – capacitiva. Nelle EIS tracciate con le prove sorge, invece, una componente immaginaria positiva, come se l'impedenza avesse una componente induttiva; questa componente (un loop) nasce a basse frequenze e diventa rilevante ad alte correnti. Alcuni autori [5] suggeriscono i seguenti modelli di impedenza per spiegare questo fenomeno:

1. il modello di impedenza in cui si ha la formazione del perossido di idrogeno (H_2O_2) al catodo, secondo la reazione:



il perossido reagisce ancora formando acqua:



Nell'equazione (5.7), al posto di $\frac{1}{R}$, si considera il termine:

$$Z_{eff} + \frac{A}{j2\Gamma F\omega - B}$$

dove

$$Z_{eff} = \frac{1}{R_{t,O_2} + Z_{D,O_2}} + \frac{1}{R_{t,H_2O_2}} ,$$

in cui R_{t,O_2} è la resistenza riferita al trasferimento di carica nella reazione (6.1), Z_{D,O_2} è l'impedenza riferita al trasferimento di massa nella reazione (6.1) e R_{t,H_2O_2} è la resistenza riferita al trasferimento di carica nella reazione (6.2), Γ è la massima area che può ricoprire il perossido sullo strato di catalisi. A e B sono pari a:

$$A = \left[\frac{1}{(R_{t,O_2} + Z_{D,O_2})(1 - \gamma_{H_2O_2})} - \frac{1}{R_{t,H_2O_2}\gamma_{H_2O_2}} \right] * \left[\frac{1}{R_{t,O_2} + Z_{D,O_2}} - \frac{1}{R_{t,H_2O_2}} \right]$$

$$B = \left[\frac{1}{(R_{t,O_2} + Z_{D,O_2})(1 - \gamma_{H_2O_2})} - \frac{1}{R_{t,H_2O_2}\gamma_{H_2O_2}} \right]$$

dove R_{t,O_2} è la resistenza riferita al trasferimento di carica nella reazione (6.1), Z_{D,O_2} è l'impedenza riferita al trasferimento di massa nella reazione (6.1) e R_{t,H_2O_2} è la resistenza riferita al trasferimento di carica nella reazione (6.2), $\gamma_{H_2O_2}$ è l'area che il perossido ricopre sulla superficie di catalisi (si considera invece Γ nel caso in cui il perossido ricopra tutta la superficie di catalisi);

2. il modello di impedenza in cui si ha, sempre al catodo, la dissoluzione del platino:



e successivamente:



Nell'equazione (5.7), al posto di $\frac{1}{R}$, si considera il termine:

$$Z_{eff} + \frac{A}{2F(j\Gamma\omega + K) + B}$$

dove

$$Z_{eff} = \frac{1}{R_{t,O_2} + Z_{D,O_2}} + \frac{1}{R_{Pt,d}} + \frac{1}{R_{Pt,i}}$$

in cui R_{t,O_2} è la resistenza riferita al trasferimento di carica nella reazione inversa (6.3), Z_{D,O_2} è l'impedenza riferita al trasferimento di massa nella reazione inversa (6.3), $R_{Pt,d}$ la resistenza riferita al trasferimento di carica nella reazione diretta (6.3) e $R_{Pt,i}$ è la resistenza riferita al trasferimento di carica nella reazione inversa (6.3) Γ è la massima area che può ricoprire l'ossido di platino sullo strato di catalisi. A e B sono pari a:

$$A = \left[\frac{(K_{PtO} - K_{Pt})}{K_{eff} - b_{O_2}} - \frac{1}{R_{Pt,d} b_{Pt,d} (1 - \gamma_{PtO})} - \frac{1}{R_{Pt,i} b_{Pt,i} \gamma_{PtO}} \right] * \left(\frac{1}{R_{Pt,d}} + \frac{1}{R_{Pt,i}} \right)$$

$$B = \frac{1}{R_{Pt,d} b_{Pt,d} (1 - \gamma_{PtO})} + \frac{1}{R_{Pt,i} b_{Pt,i} \gamma_{PtO}}$$

dove K_{PtO} è la costante cinetica della reazione a primo membro in (6.3), K_{Pt} è la costante cinetica della reazione a secondo membro in (6.3), $K_{eff} = (K_{PtO} - K_{Pt})\gamma_{PtO} + K_{Pt}$, γ_{PtO} è l'area che l'ossido di platino ricopre sulla superficie di catalisi (si considera invece Γ nel caso in cui l'ossido ricopra tutta la superficie di catalisi), $b_k = \frac{\alpha_k F}{RT}$ dove α_k è un coefficiente apparente di trasferimento nella reazione dell'elemento k, $R_{Pt,d}$ la resistenza riferita al trasferimento di carica nella reazione diretta (6.3) e $R_{Pt,i}$ è la resistenza riferita al trasferimento di carica nella reazione inversa (6.3).

L'impedenza descritta in questi modelli rispecchia l'andamento dell'impedenza misurata tramite EIS, giustificando la presenza del loop induttivo che si ha ad alte correnti;

- per un'ultima osservazione, si riportano nelle figure 6.20a - b- c- d -e i grafici di EIS per altre correnti di bias.

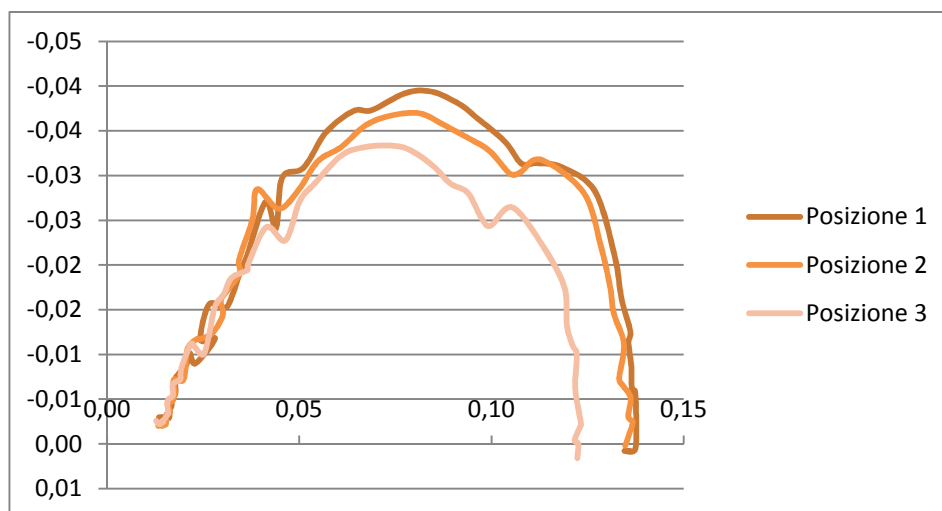


Figura 6.20 – EIS per corrente di 15 A.

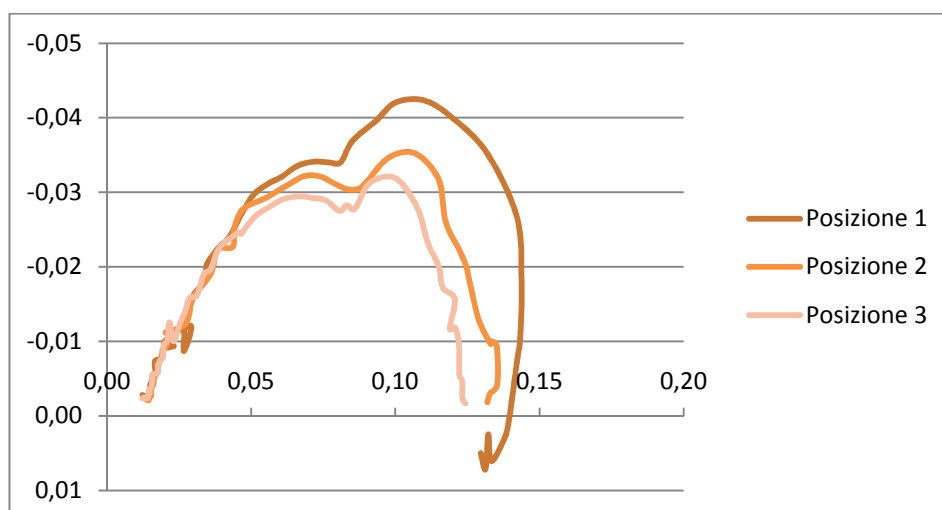


Figura 6.20b – EIS per corrente di 25 A.

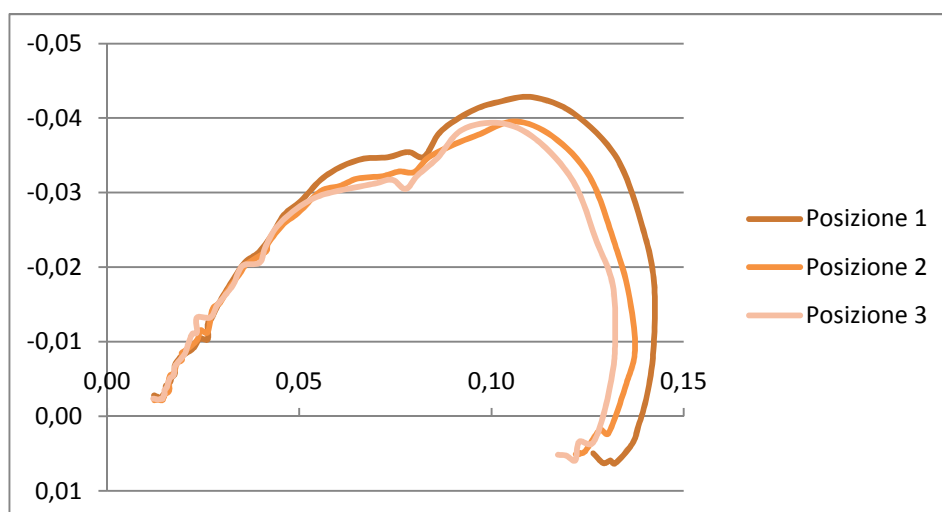


Figura 6.20c – EIS per corrente di 30 A.

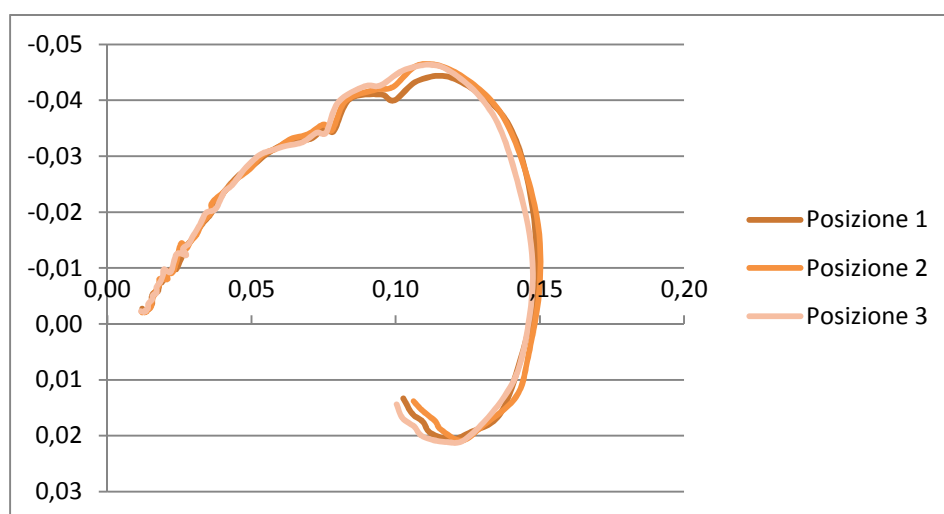


Figura 6.20d – EIS per corrente di 35 A.

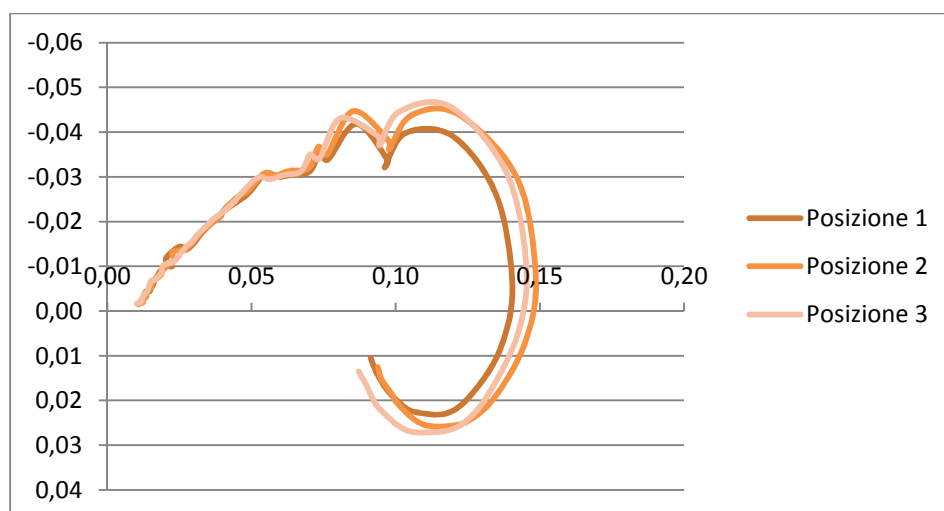


Figura 6.20e – EIS per corrente di 45 A.

Considerando anche la figura 6.19, si nota un comportamento disomogeneo dello stack: per basse e medie correnti, l'impedenza delle celle in prossimità dell'alimentazione dell'aria è maggiore di quella in prossimità dell'idrogeno, mentre ad elevate correnti (40 e 45 A) l'impedenza delle celle nella posizione 1 è minore di quella delle celle nella posizione 3.

Viene acquisita, contemporaneamente all'acquisizione dei dati da parte dei 16 connettori, tramite un ulteriore cavo, l'impedenza totale Z_{tot} dello stack; il cavo è connesso ai capi dello stack. Si riportano, come esempio, le Z_{tot} a 5 A, 20 A, 40 A.

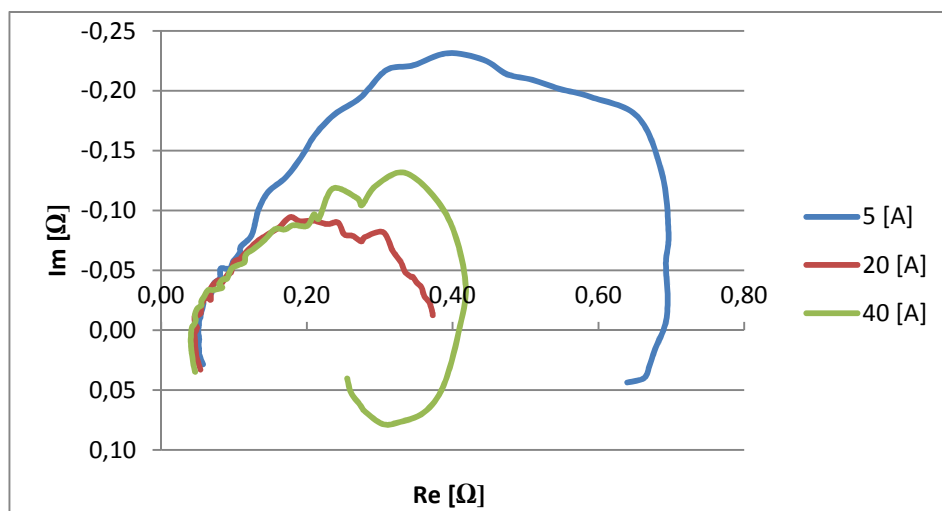


Figura 6.21 – Z_{tot} per correnti di 5, 20 e 40 A.

Confrontando con le figure 6.19, si può vedere che, per una certa corrente, Z_{tot} è pari alla somma delle impedenze ricavate nelle posizioni 1,2,3 alla stessa corrente. Si nota inoltre una componente induttiva ad alte frequenze, che, secondo alcuni autori, è dovuta al induttanze parassite nei cavi per le misurazioni.

CAPITOLO 7 :

LO STACK UBzM

In precedenti lavori di tesi ([31], [32]), le caratterizzazioni tramite EIS sullo stack UBzM (paragrafo 4.4), hanno evidenziato un'anomalia sull'ultima cella dello stack (ossia l'ultima ad essere raggiunta dai reagenti): il suo modulo dell'impedenza risultava circa il doppio di quello della prima cella. Tale anomalia è stata attribuita al fatto che, in seguito agli esperimenti effettuati, sono entrati degli elementi inquinanti all'interno dello stack, ostruendo le canalizzazioni interne di distribuzione del gas e impedendo un adeguato rifornimento dei reagenti e un adeguato smaltimento dei prodotti di reazione attorno all'ultima cella; è stato ipotizzato anche un inquinamento dei catalizzatori. Si consigliava infine di smontare lo stack per visionare lo stato interno e procedere ad un lavaggio dei componenti. In questo capitolo viene descritto lo smontaggio dello stack e il lavaggio delle celle e dei bipolar plates; inoltre, date le condizioni di sporcizia dei componenti dello stack, si è deciso di progettare un nuovo sistema di distribuzione dei gas all'interno della camera termostatica, sostituendo il sistema di batterie alettate che presentavano residui della lega saldante.

7.1 SMONTAGGIO DELLO STACK

Le operazioni di smontaggio si sono svolte all'interno del laboratorio. Innanzitutto, con una chiave dinamometrica, si è misurata la coppia di serraggio dei 4 bulloni (2 Nm): questo parametro è di grossa importanza nel funzionamento e nelle prestazioni dello stack (vedi paragrafo 7.4). Il primo elemento ad essere tolto è stata la piastra lato catodo: si è notato subito lo stato di corrosione in prossimità dell'ingresso dei fluidi nello stack (figura 7.1).

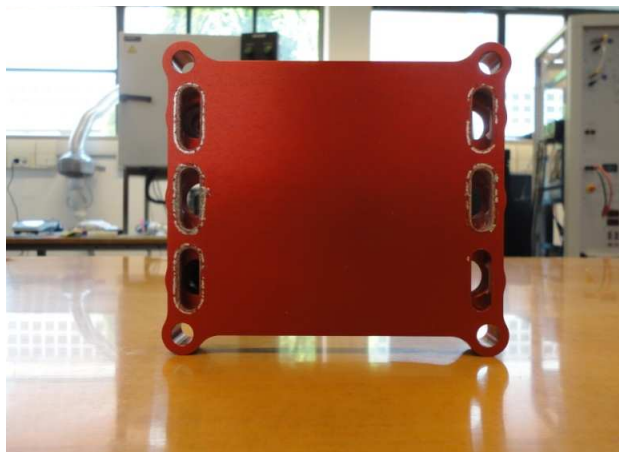


Figura 7.1 - Endplate lato catodo.

Tutti i fori erano corrosi, un po' meno il foro di ingresso dell'idrogeno. In particolare la corrosione era notevole nei fori relativi all'ingresso e all'uscita dell'acqua di raffreddamento (figura 7.2).



Figura 7.2 - Foro di ingresso dell'acqua di raffreddamento.

Sono state fatte delle ipotesi per spiegare questo fenomeno:

- un consumo, nel tempo, dello strato protettivo di elettrolaccatura sulla piastra;
- l'utilizzo di un compressore con raffreddamento ad olio, e quindi eventuali tracce di olio o di particelle inquinanti nell'aria possono aver danneggiato la piastra;
- la vasca coibentata era sporca o non conteneva acqua pulita;
- l'idrogeno utilizzato nelle prime prove veniva prodotto con elettrolizzatori alcalini, che producono idrogeno con grado di purezza inferiore a quello degli elettrolizzatori a tecnologia PEM e questo può aver compromesso i fori di ingresso e di uscita dell'idrogeno;
- per alimentare lo stack, i gas fluivano all'interno di batterie alettate poste all'interno del forno e un eventuale presenza di residui della lega saldante dei tubi delle batterie alettate può aver deteriorato i fori dell'end plate.

I bipolar plates non presentavano danni, tuttavia si notavano dei depositi in prossimità dei fori (figura 7.3); anche sulle MEA erano presenti dei depositi ben visibili (figura 7.4), con il rischio che siano stati compromessi gli elettrocatalizzatori e i micropori del diffusion layer (questo sarebbe visibile solo al microscopio). Il motivo per cui si sono trovati dei depositi su questi componenti sono gli stessi che hanno portato alla corrosione della piastra lato catodo: l'uso di fluidi inquinati e la stessa corrosione che ha staccato dei pezzetti di materiale dalla piastra. La piastra lato anodo e i collettori di corrente non presentavano danni. Come prima operazione per la revisione dello stack, si è provveduto al lavaggio dei componenti.

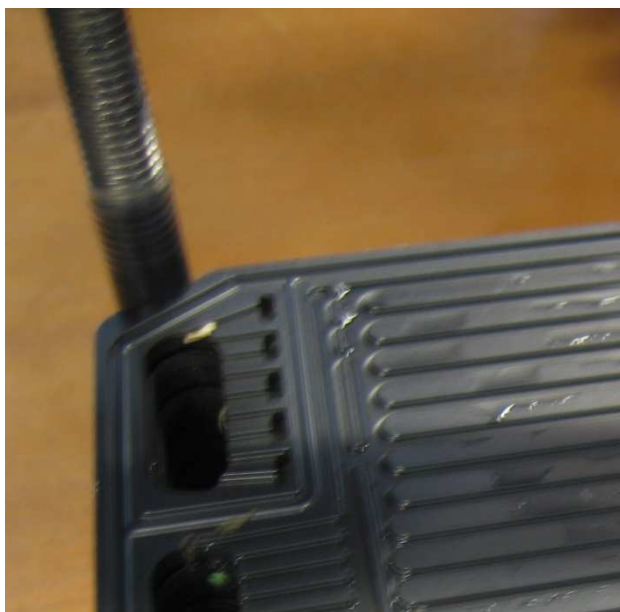


Figura 7.3 - Particolare del piatto in cui scorre l'acqua di raffreddamento; i depositi sono le sostanze gialle.

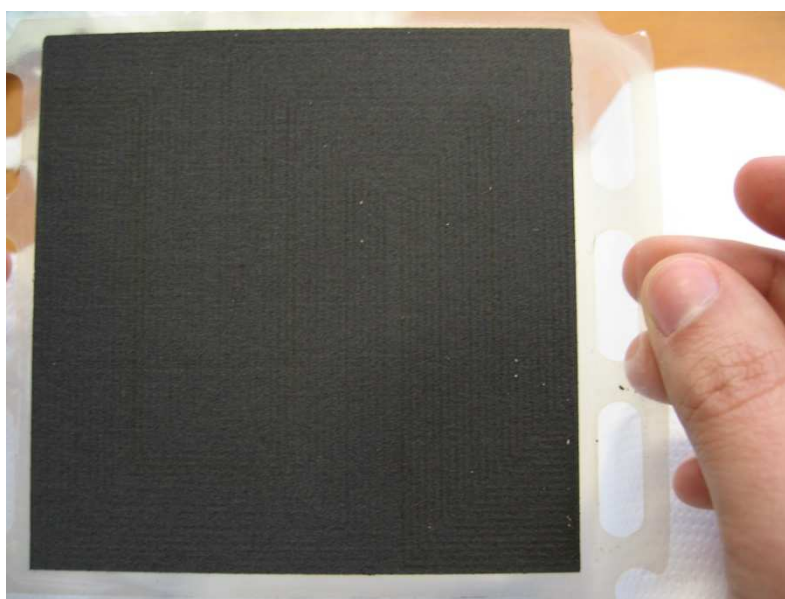


Figura 7.4 - MEA ricoperta da depositi (puntini bianchi).

7.2 LAVAGGIO DEI COMPONENTI

Le MEA sono state immerse in acqua ossigenata al 2% (cioè per ogni 100 ml di soluzione ci sono 2 g di acqua ossigenata) all'interno di contenitori di plastica; siccome hanno un comportamento idrofobico, le MEA galleggiano e quindi ogni settimana venivano rovesciate in modo da lavare entrambe le facce. I bipolar plates sono stati lavati per tamponamento con una spugna imbevuta di acqua calda e un comune detersivo per piatti; successivamente sono stati risciacquati con acqua calda. Oltre al lavaggio dei componenti dello stack, è stata lavata

la vasca termostatica, sempre con acqua calda e detersivo; sono stati sostituiti l'attacco tra la pompa centrifuga e il tubo di mandata dell'acqua di raffreddamento e il tubo medesimo con prodotti nuovi. Inoltre, il compressore raffreddato ad olio è stato sostituito con un compressore a secco, installando anche un filtro nel tubo di mandata dell'aria. Il sistema di distribuzione dei gas all'interno del forno è stato invece progettato ex novo.

7.3 PROGETTAZIONE DELLE SERPENTINE

Le batterie alettate (figura 7.5) presentavano dei residui di lavorazione all'interno dei tubi. Si è deciso quindi di progettare un nuovo sistema di distribuzione, costituito da serpentine in acciaio.



Figura 7.5 – Le batterie alettate utilizzate nelle precedenti sperimentazioni.

7.3.1 Modello per la progettazione

Le serpentine sono state dimensionate nelle condizioni di funzionamento ottimale della cella, ossia quelle per cui l'aria e l'idrogeno alimentano lo stack ad una temperatura di ingresso di 85 °C. Le ipotesi per una progettazione semplificativa sono state le seguenti:

- lo scambio termico tra i fluidi all'interno delle serpentine e l'ambiente all'interno del forno avviene per conduzione e per convezione, escludendo lo scambio per radiazione;
- all'interno delle serpentine si ha convezione forzata, mentre all'esterno convezione naturale;
- sia aria che idrogeno hanno la stessa temperatura e pressione all'ingresso delle serpentine;
- le proprietà termofisiche dei fluidi sono costanti;
- il flusso dell'aria e dell'idrogeno che scorre all'interno delle serpentine è quello massimo: rispettivamente, 17 nl/min e 5 nl/min.

Per prima cosa, si è calcolato il calore q_r [W] fornito dalla camera per scaldare i fluidi dalla temperatura $T_i = 293$ K ($t_i = 20$ °C) alla temperatura $T_u = 358$ K ($t_u = 85$ °C):

$$q_r = \dot{m} c_p (T_u - T_i) \quad (7.1)$$

dove $\dot{m}$ è il flusso del fluido [kg/s], c_p è il calore specifico del fluido [kJ/kgK]: a 20 °C e 2 bar si ha $c_{paria} = 1,012$ [kJ/kgK] e $c_{pH2} = 14,42$ [kJ/kgK]. Il calore da fornire all'aria è circa il triplo rispetto a quello per l'idrogeno. Gli scambiatori di calore vengono dimensionati con il metodo della differenza media efficace [24]. Il flusso termico scambiato tra il fluido interno al tubo e l'aria esterna può essere espresso come:

$$q = \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha_i} + \frac{r_i \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{\lambda_m} + \frac{1}{\alpha_e} \frac{r_i}{r_e} \right)} * 2\pi r_i l * \frac{(T_f - T_u) - (T_f - T_i)}{\ln\left(\frac{T_f - T_u}{T_f - T_i}\right)} \quad (7.2)$$

dove α_i [W/m²K] è il coefficiente di convezione del fluido interno al tubo, r_i [m] è il raggio interno del tubo ($r_i = 0,00387$ [m]), r_e è il raggio esterno del tubo ($r_e = 0,00476$ [m]), λ_m [W/mK] è la conduttività termica del materiale costituente il tubo (nel nostro caso acciaio, $\lambda_m = 25$ [W/mK]), α_e [W/m²K] è il coefficiente di convezione del fluido esterno al tubo, l [m] è la lunghezza del tubo, T_f [K] è la temperatura del forno tale per cui $T_u = 358$ K. A l e T_f sono stati attribuiti inizialmente valori ipotetici di dimensionamento: 2,75 m e 373 K.

Scambio termico all'interno del tubo

Il moto dei fluidi all'interno dei tubi è tale per cui si ha convezione forzata; il numero di Reynolds stabilisce se il moto è laminare o turbolento. Il numero di Reynolds è definito come:

$$Re_i = \frac{2r_i v \rho_i}{\mu_i}$$

dove r_i [m] è il raggio interno del condotto, ρ_i [kg/m³] è la densità del fluido, μ_i [kg/ms] è la viscosità dinamica del fluido e v [m/s] è la velocità del fluido esprimibile come:

$$v = \frac{\dot{m}}{A \rho_i}$$

essendo A la sezione trasversale al deflusso; sia aria che idrogeno fluiscono con moto laminare, (per l'aria $Re_i = 4280$, per l'idrogeno $Re_i = 171$). In questo regime di moto, con diametri e differenze di temperatura non troppo elevati, il numero di Nusselt è espresso secondo la formula di Sieder – Tate [24]:

$$Nu_i = 1,86 \left(Re_i Pr_i \frac{d_i}{l} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\mu}{\mu_p} \right)^{0,14} \cong 1,86 \left(Re_i Pr_i \frac{d_i}{l} \right)^{\frac{1}{3}}$$

dove d_i [m] è il diametro interno del tubo, μ è la viscosità dinamica del fluido mentre μ_p è la viscosità del fluido valutata alla temperatura della parete ma in genere $\mu \cong \mu_p$; Pr_i è il numero di Prandtl esprimibile come:

$$Pr_i = \frac{c_p \mu}{\lambda_i}$$

dove λ_i [W/mK] è la conduttività termica del fluido interno al tubo. Calcolato Nu_i (per l'aria $Nu_i = 3,08$ e per l'idrogeno $Nu_i = 1,34$) si trova α_i :

$$\alpha_i = \frac{Nu_i \lambda_i}{d_i}$$

I valori sono: per l'aria 12,56 W/m²K, per l'idrogeno 5,02 W/m²K

Scambio termico all'esterno del tubo

Il flusso termico è ceduto dall'aria del forno ai tubi delle serpentine per convezione naturale; si ipotizza che la camera sia adiabatica e che il calore sia ceduto dalle pareti verticali piane del forno. Il numero caratteristico della convezione naturale è il numero di Grashof:

$$Gr = \frac{h^3 \rho_e^2 \beta g (T_f - T_a)}{\mu_a^2}$$

dove h [m] è l'altezza della parete, ρ_e [kg/m³] è la densità dell'aria all'interno del forno, g [m/s²] è l'accelerazione di gravità, T_a [K] è la temperatura dell'aria interna al forno, μ_a [kg/ms] è la viscosità dell'aria all'interno del forno, β [1/K] è il coefficiente dell'espansione termica isobara definito come:

$$\beta = \frac{1}{\frac{T_f + T_a}{2}}$$

Si pone, per $T_f = 373$ K, $T_a = 333$ K a causa dell'aspirazione che raffredda l'aria all'interno della camera. Nella convezione naturale, il regime di deflusso (laminare o turbolento) è stabilito dal numero di Rayleigh, dato dal prodotto tra il numero di Grashof e il numero di Prandtl:

$$Ra = Gr Pr .$$

Nel nostro caso, si ottiene per entrambi i fluidi $Ra < 10^9$, quindi il numero di Nusselt per l'aria nel forno è definito dalla relazione empirica [24]:

$$Nu_e = 0,59 Ra^{0,25}$$

Si calcola ora il coefficiente di convezione per l'aria α_e (pari a 6,89 W/m²K):

$$\alpha_e = \frac{Nu_e \lambda_e}{h} .$$

Conclusione

A questo punto, si sostituiscono i valori trovati in (7.2), si inseriscono i valori di l e di T_f ipotizzati e si trova q ; siccome deve essere $q = q_r$, si sostituisce il valore del flusso termico trovato in (7.1) e da qui si ricava il valore di T_u : se T_u è pari al valore desiderato (358 K), si considera per la progettazione l ipotizzato, altrimenti si itera. Per il progetto delle serpentine si è considerata una lunghezza del tubo dell'idrogeno di 2,54 m e per l'aria 5,08 m e $T_f =$

373 K; in queste condizioni, $(T_u)_{\text{aria}} = 358 \text{ K}$ e $(T_u)_{\text{H}_2} = 364 \text{ K}$ (i calcoli sono stati fatti tramite un programma scritto in Excel).

7.3.2 Realizzazione pratica

Per semplicità, si è posto la lunghezza del tubo dell'aria pari a due volte quella del tubo dell'idrogeno (supposizione valida, dato che si discosta poco dai risultati ottenuti). Sono stati ordinati 6 tubi in acciaio AISI 316L di diametro esterno 3/8", lunghi 3 m; sono stati piegati con un piegatubi e tagliati in laboratorio. Successivamente, sono stati installati su supporti in alluminio in modo da appendere le serpentine alle pareti della camera (figura 7.6 e 7.7); all'altezza dei fermacavi, sono state infilate sui tubi delle guaine termorestringenti e inserite tra i tubi delle serpentine e gli appoggi delle resine a base di Kapton rinforzate con fibra di vetro. Alle estremità delle serpentine, sono inseriti dei blocchetti di alluminio sui quali sono imbullonati i cavi per il riscaldamento elettrico. Per il sistema di distribuzione lato aria, al termine della prima serpentina (cioè quella in cui fluisce l'aria in uscita dal sistema di gestione dei gas), è stato installato un tee: nella via d'angolo è inserito un tubo in Teflon con all'estremità un tappo, utile per scaricare l'acqua depositata lungo la serpentina, mentre nella via dritta c'è un tubo in Teflon che si collega alla seconda serpentina. Sulla terminazione della seconda serpentina dell'aria e su quella dell'idrogeno ci sono due tee consecutivi: nel primo c'è lo scarico dell'acqua come nella prima serpentina dell'aria; nel secondo, nella via d'angolo è presente il collegamento con un tubo di Teflon allo stack mentre la via dritta è chiusa con un cilindretto di Teflon in cui è inserita una termocoppia di tipo K per misurare la temperatura di uscita dei fluidi (questa temperatura praticamente coincide con la temperatura d'ingresso nello stack); le temperature vengono lette nel programma GF-500. Infine, si utilizza una terza termocoppia di tipo K appoggiata sul piano del forno per leggere la temperatura dell'aria all'altezza della cella; anche questa temperatura è letta nel programma GF-500.



Figura 7.6 - Tubing lato aria.



Figura 7.7 - Tubing lato idrogeno.

7.4 PROGETTAZIONE DELLE NUOVE PIASTRE

L'ultima fase della sistemazione dello stack ha visto, dato lo stato in cui si trovavano, la progettazione di nuove piastre; si è fatta quindi una ricerca sul tipo di materiale e sull'importanza della pressione di serraggio.

7.4.1 La funzione degli end plates

Le piastre (o end plates) permettono, con la loro azione di compressione, di unire le singole celle per formare uno stack. Hanno anche altre funzioni [14]: devono assicurare un buon contatto elettrico tra i componenti dello stack e una buona sigillatura tra le varie interfacce. Per i bipolar plates metallici, la resistenza elettrica di contatto contribuisce in maniera decisiva alle perdite totali nello stack [18]. In alcune configurazioni, le piastre devono provvedere anche al trasporto di massa: sulle facce degli end plates rivolte alla cella, sono incisi i canali di scorrimento per i reagenti o per i prodotti o per il fluido refrigerante. Problemi specifici che possono presentare gli end plates sono i seguenti [14]:

1. la deformazione degli end plates influenza le prestazioni delle celle;
2. le piastre sono di solito massicce e pesanti rispetto agli altri elementi dello stack;
3. i tiranti tendono ad allentarsi: questo può causare perdite, uno scarso contatto elettrico e un peggioramento delle prestazioni dello stack;
4. è difficile realizzare una distribuzione di pressione uniforme sulle celle.

L'assemblaggio delle piastre nello stack è un'operazione fondamentale per le prestazioni e la durata delle celle. Se la pressione di serraggio (clamping pressure) è elevata, si riduce la resistenza di contatto, però si deformano i componenti dello stack modificando la distribuzione della pressione; si può arrivare alla frattura dei bipolar plates [3] mentre per il GDL questo comporta [15] una diminuzione della porosità e dello spessore dello strato di diffusione i cui effetti sono: un aumento della resistenza al trasporto dei gas e un calo della diffusione dei gas e l'accumulo dell'acqua di reazione tra lo strato di catalisi e lo strato di diffusione dei gas. Una bassa pressione di serraggio comporta un'elevata resistenza di contatto tra il GDL e i piatti bipolari e perdite di combustibile [3]. Perciò si dovrà trovare un valore ottimo della pressione di serraggio per ottenere la massima longevità degli elementi dello stack e una contenuta resistenza elettrica di contatto in modo da massimizzare la prestazione dello stack (figura 7.8).

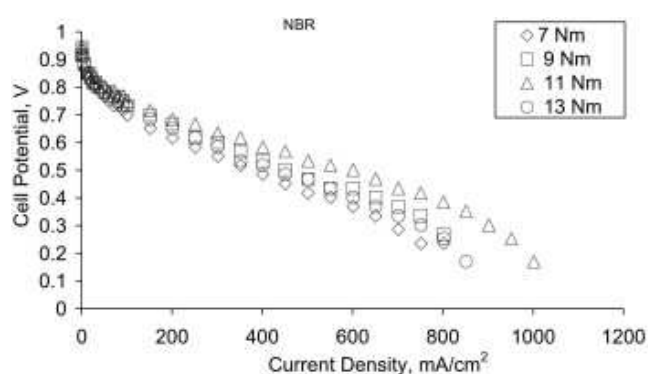


Figura 7.8 - Curve di polarizzazione al variare della coppia di serraggio [17].

Il contatto elettrico varia da punto a punto tra l'interfaccia dei componenti dello stack poiché varia la distribuzione della pressione; la distribuzione non uniforme della pressione è causata dall'irregolare forma dei bipolar plates, da errori nella produzione dei componenti dello stack e dal metodo di montaggio delle piastre. Questo problema comporta un aumento della resistenza elettrica della cella. In figura 7.9 si riporta il confronto tra la distribuzione della pressione all'interno della cella utilizzando delle comuni piastre e delle piastre (figura 7.10) su cui agisce un fluido (aria o olio) che pressa gli end plates nell'area centrale della piastra; si vede che nel secondo caso si ha una distribuzione uniforme della pressione [14].

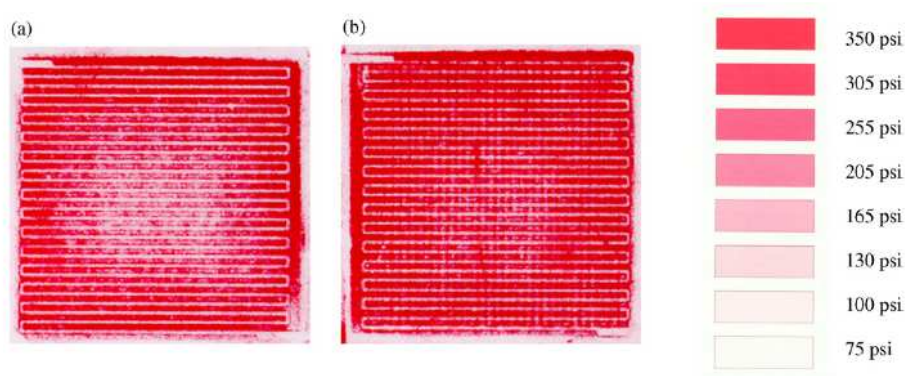


Figura 7.9 - Distribuzione della pressione sui bipolar plates [14].

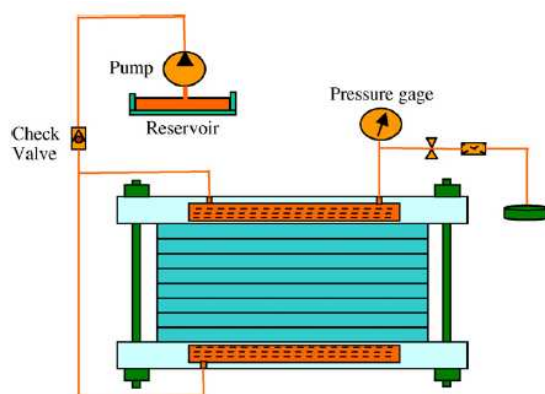


Figura 7.10 - Schema del sistema di compressione sulle piastre [14].

Con questo sistema, le piastre sono più sottili e quindi più leggere. Un ulteriore problema causato da una distribuzione non uniforme della pressione [16] è che, con il calore generato durante le reazioni, si possono creare dei punti caldi, stressando termicamente i componenti. Dovendo sostenere una certa pressione di serraggio, il materiale per la piastra dovrà essere scelto per la sua elevata resistenza e rigidità. Sulla piastra fluiscono i reagenti umidificati, quindi il materiale deve essere tollerante alla corrosione; inoltre deve essere garantito l'isolamento elettrico. In genere, i materiali per le piastre sono divisi in due categorie principali [3]: i non metalli (polisulfoni) e i metalli (acciaio, alluminio e titanio). I materiali non metallici non hanno una sufficiente stabilità termica e quindi tendono a deformarsi. I materiali metallici hanno elevate proprietà meccaniche e stabilità termica, ma hanno una bassa resistenza alla corrosione e bisogna provvedere all'isolamento elettrico; ci sono due metodi per risolvere il problema dell'isolamento: o porre uno strato isolante tra il collettore di corrente e la piastra, oppure applicare un rivestimento elettrolitico sulla superficie.

7.4.2 La progettazione delle piastre

Tenendo conto delle considerazioni sulle piastre esplicitate nel precedente paragrafo, si è scelto di sostituire le vecchie piastre con piastre in acciaio AISI 316L. L'isolamento elettrico è garantito dal polivinildenfluoruro presente attorno al collettore di corrente e rivolto verso le piastre. Sono state rispettate le dimensioni dei fori sia per l'ingresso dei fluidi sia per connessioni, ma si è semplificato molto la geometria della piastra rispetto all'originale (vedi figura 4.19). Il disegno è stato fatto con AUTOCAD (figure 7.11 e 7.12); la lavorazione è stata eseguita nell'officina meccanica del dipartimento. Nelle figure 7.13 e 7.14 sono riportate le piastre al termine della lavorazione. Nel montaggio delle piastre, la coppia di serraggio è stata di 2 Nm. Sul solco dove vengono alloggiati le guaine nei bipolar plates, è stato spalmato del Teflon liquido; sulle connessioni dei tubi dei fluidi con la piastra si è usato del nastro di Teflon, per proteggerla dalla corrosione. Per garantire una certa uniformità della pressione sullo stack da parte degli end plates, è stato inserito, nella zona centrale della faccia della piastra, uno strato di Kapton di 6,5x6,5 cm tra i collettori e le piastre. Lo stack riassembleto è riportato in figura 7.15.

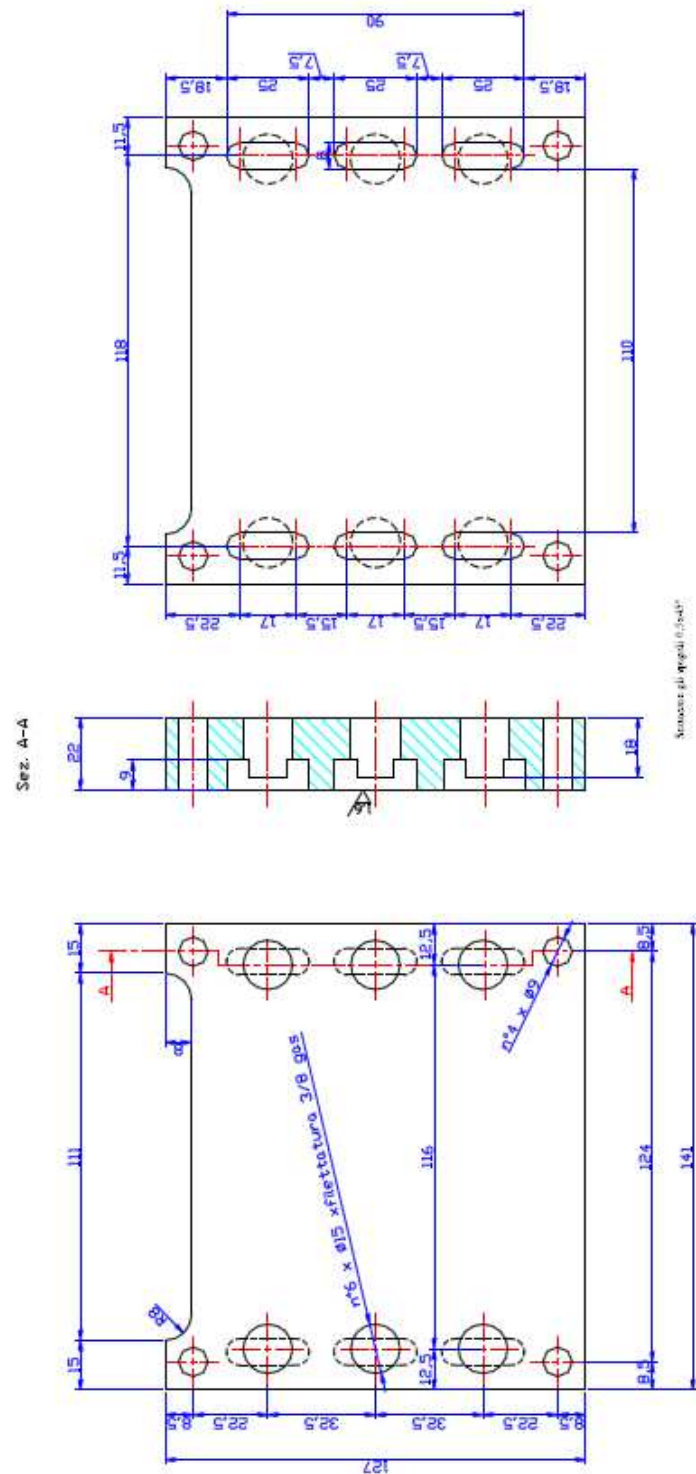


Figura 7.11 - Disegno in AUTOCAD della piastra lato catodo.

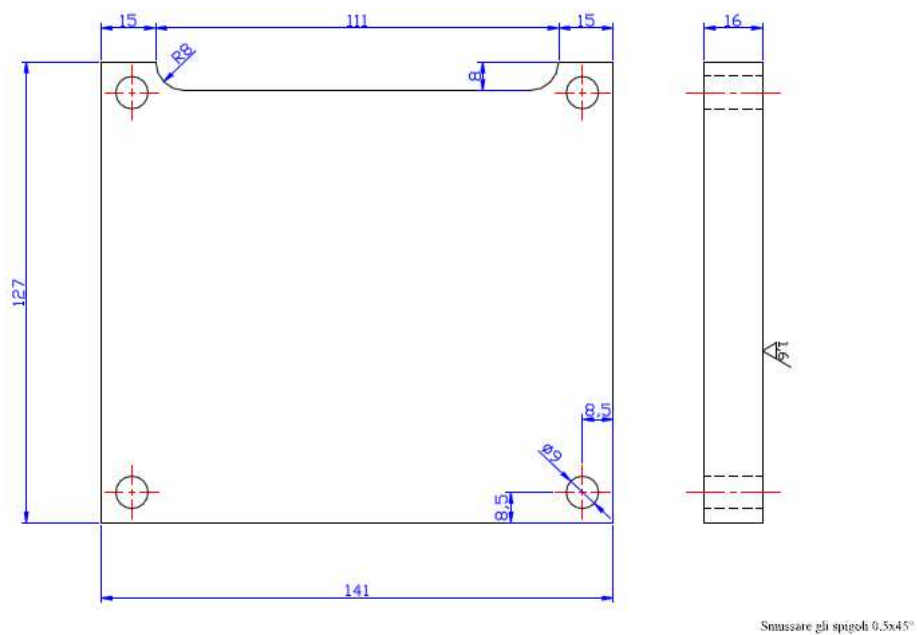


Figura 7.12 - Disegno in AUTOCAD della piastra lato anodo.

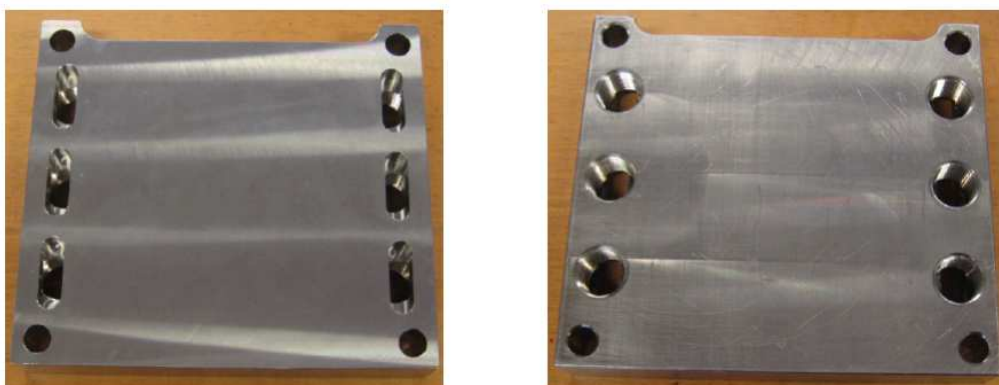


Figura 7.13 - Piastra lato catodo.



Figura 7.14 - Piastra lato anodo.



Figura 7.15 - Il nuovo stack riassembleto.

7.5 PRIMA PROVA SULLO STACK

Lo stack è stato poi riposizionato nella camera termostatica collegandolo con i tubi dei fluidi e con i collegamenti elettrici (figura 7.16). Nel primo test lo stack erogava una potenza di 44 W, mentre dopo un po' di giorni di funzionamento si arrivava a 62 W; in teoria, in condizioni nominali, dovrebbe produrre 200 W. Probabilmente ci vorranno delle settimane affinché lo stack torni ad operare in condizioni nominali, sperando che le membrane non si siano irreversibilmente danneggiate.



Figura 7.16 – Montaggio completo dello stack nella camera termostatica.

CAPITOLO 8: CONCLUSIONI

Il lavoro di tesi svolto ha avuto come obiettivo la messa in servizio di una serie di test sullo stack Ballard e la sistemazione dello stack UBZM, parallelamente ad una ricerca bibliografica sui problemi riscontrati durante le sperimentazioni. Nella parte iniziale del lavoro di tesi, sono state svolte numerose prove sullo stack Ballard. Le prime misurazioni hanno riguardato l'efficienza dello stack e i transitori di corrente, ottenendo che le prestazioni migliori si raggiungono ad elevate temperature dello stack; successivamente, lo stack è stato collegato al carico elettronico MMates. Dopo aver installato un sistema di raffreddamento del carico, si sono costruite le curve di polarizzazione; anche in questa prova si è visto che le migliori performances si ottengono quando lo stack opera ad alte temperature. Infine, è stata eseguita una notevole campagna di misure applicando la tecnica di caratterizzazione EIS (spettroscopia ad impedenza elettrochimica); la EIS è stata eseguita su ogni cella dello stack, in vari punti di lavoro della curva caratteristica, trovando, una ricerca bibliografica, la spiegazione della presenza di loop induttivi. Durante la prima parte dell'esperienza di laboratorio, quindi, si è studiato in maniera dettagliata lo stack Ballard. Nella seconda parte del lavoro di tesi, ci si è concentrati sullo stack UBZM. Questo stack, dopo essere stato testato in precedenti tesi con prestazioni non soddisfacenti, è stato smontato. È stata fatta la pulizia delle membrane, dei piatti bipolari e del sistema di circolazione dell'acqua di raffreddamento; le piastre terminali originali corrose sono state sostituite con piastre progettate in laboratorio, parallelamente ad una ricerca bibliografia sugli end plates; è stato progettato un nuovo sistema di distribuzione dei gas all'interno della camera termostatica che sostituisce quello a batterie alettate; è stato installato un sistema di riscaldamento elettrico; sono state installate nuove termocoppie per rilevare le temperature di ingresso in cella dei gas e dell'aria all'interno della camera termostatica.

Sviluppi futuri

Ora che lo stack UBZM è stato sistemato, si potranno effettuare numerose prove:

- verificare le prestazioni dello stack variando numerosi parametri come le temperature, le pressioni e il grado di umidità dei fluidi, la pressione in uscita dei fluidi e la pressione di serraggio delle piastre;
- eseguire, tenendo conto di tutte le variabili riportate sopra, una campagna di misurazione per determinare l'efficienza dello stack e l'impedenza tramite EIS, per lo studio dei transitori di corrente, per ricavare la curva di polarizzazione;
- confrontare l'efficienza del riscaldamento elettrico e del riscaldamento tramite camera termostatica;

- utilizzando le termocoppie installate e un datalogger, verificare il modello utilizzato per progettare le serpentine e per riscaldare a determinate temperature i fluidi in ingresso allo stack;
- sviluppare un modello più evoluto di quello utilizzato per la progettazione delle serpentine per studiare, in condizioni di regime variabile e in condizioni di regime permanente, i fenomeni di trasmissione del calore all'interno della camera termostatica, sia per quanto riguarda lo scambio termico tra gas e aria sia per la distribuzione della temperatura dei gas all'interno delle serpentine e dell'aria all'interno della camera.

Tutte le misure sullo stack possono essere eseguite o con le attuali membrane oppure con delle nuove, eventualmente quelle prodotte nel Dipartimento di Ingegneria Chimica.

BIBLIOGRAFIA

Articoli

- [1] R. Tian, "Chromium nitride/Cr coated 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell", *Journal of Power Sources*, 2011; 196: 1258-1263.
- [2] R.A. Antunes, M. C. L. Oliveira, G.Ett, V. Ett, "Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010; 35: 3632-3647.
- [3] S. Asghari, M. H. Shahsamandi, M.R. Ashraf Khorasani, "Design and manufacturing of end plates of a 5 kW PEM fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010; 35: 9291-9297.
- [4] M.E. Orazem, B. Tribollet, "An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 2008; 53: 7360-7366.
- [5] S.K. Roy, M.E. Orazem, B. Tribollet, "Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 2007; 154: 1378-1388.
- [6] S. K. Roy, M. E. Orazem, "Error Analysis of the Impedance Response of PEM Fuel Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 2007; 154: 883-891.
- [7] R. Makharia, M. F. Mathias, D. R. Baker, "Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Journal of the Electrochemical Society*, 2005; 152: 970-977.
- [8] A. Kumar, R.G. Reddy, "Materials and design development for bipolar/end plates in fuel cells" *Journal of Power Sources*, 2004; 129: 62-67.
- [9] M. Kumagai, S-T. Myung, T. Ichikawa, H. Yashiro, "Evaluation of polymer electrolyte membrane fuel electrochemical impedance spectroscopy under different operation conditions and corrosion", *Journal of Power Sources*, 2010; 195: 5501-5507.

- [10] T. Colinart, A. Chenu, S. Didierjean, O. Lottin, S. Besse, "Experimental study on water transport coefficient in Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, 2009; 190: 230-240.
- [11] T. Thampan, S. Malhotra, J. Zhang, R. Datta, "PEM Fuel cell as a membrane reactor", *Catalysis Today*, 2001; 67: 15-32.
- [12] J. Zhang, L. Feng, W. Cai, C. Liu, W. Xing, "The function of hydrophobic cathodic backing layers for high energy passive direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 2011; 196: 9510-9515.
- [13] V. Neburchilov, H. Wang, J. Zhang, "Low Pt content Pt-Ru-Ir-Sn quaternary catalyst for anodic methanol oxidation in DMFC", *Electrochemistry Communications*, 2007; 9: 1788-1792.
- [14] X. Wang, Y. Song, B. Zhang, "Experimental study on clamping pressure distribution in PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, 2008; 179: 305-309.
- [15] P. Zhou, C. W. Wu, G. J. Ma, "Influence of clamping force on the performance of PEMFCs", *Journal of Power Sources*, 2007; 163: 874-871.
- [16] P. Zhou, C. W. Wu, G. J. Ma, "Contact resistance prediction and structure optimization of bipolar plates", *Journal of Power Sources*, 2006; 159: 1115-1122.
- [17] I. Gatto, F. Urbani, G. Giacoppo, O. Barbera, E. Passalacqua, "Influence of the bolt torque on PEFC performance with different gasket materials", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011; 36: 13043-13050.
- [18] P. Zhou, P. Lin, C. W. Wu, Z. Li, "Effect of nonuniformity of the contact pressure distribution on the electrical contact resistance in proton exchange membrane fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011; 36: 6039-6044.
- [19] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010; 35: 9349-9384.

Libri

- [20] M. Guarnieri, “Tecnologia delle celle a combustibile: modellazione multiphysics, caratterizzazione dei materiali, integrazione di sistema”, Napoli, 2008.
- [21] S. Srinivasan, *Fuel Cells. From Fundamentals to Applications*, UK, Springer, 2006.
- [22] D. P. Wilkinson, J. Zhang, R. Hui, J. Fergus, X. Li, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Material Properties and Performance*, U.S., CRC Press, 2009.
- [23] A. Cavallini, L. Mattarolo, *Termodinamica applicata*, Padova, CLEUP, 1992.
- [24] C. Bonacina, A. Cavallini, L. Mattarolo, *Trasmissione del calore*, Padova, CLEUP, 1994.
- [25] A. Cavallini, D. Del Col, *L'idrogeno come vettore energetico*.
- [26] A. Cavallini, *Pile a combustibile*.
- [27] M. Ronchetti, *Celle a combustibile. Stato di sviluppo e prospettive della tecnologia*, Viterbo, ENEA, 2008.
- [28] A. Gennaro, *Appunti di elettrochimica*.
- [29] R. O'Hayre, S-W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz, *Fuel cell fundamentals*, U.S., Wiley, 2009.
- [30] M. Noro, *Celle a combustibile. Tecnologia e possibilità applicative*, Palermo, Dario Flaccovio Editore, 2010.
- [31] A. Dipasquale, *Avvio e collaudo di sistemi per la caratterizzazione di stack di PEMFC*, Padova, 2012.
- [32] A. Luzio, *Messa in servizio di un sistema sperimentale per il collaudo di fuel cells*, Padova, 2012.

Manuali

- [33] Nexa[®] - Training System. Instruction Manual.
- [34] Nexa[™] Power Module User's Manual.
- [35] Ovonic[™] Solid Hydrogen Storage Canisters. Operation Guide.
- [36] MMulty SP User's Manual. MaterialsMates Italia.
- [37] UBzM – Operation Manual PEM-FC-Stack BZ 100_13.

