



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria Gestionale

Tesi di Laurea

**“CELLE A COMBUSTIBILE ALCALINE,
TECNOLOGIA E APPLICAZIONE”**

Relatori: Ch.mo Prof. Mirto Mozzon

Ch.mo Rino A. Michelin

Laureando: Andrea Biani

Anno Accademico 2011 - 2012

INDICE

CAPITOLO 1

<i>Introduzione</i>	pag. 5
1.1.Cenni storici sulla tecnologia delle celle a combustibile	5
1.2.Celle alcaline	6

CAPITOLO 2

<i>Descrizione della tecnologia</i>	pag. 9
2.1.Principio di funzionamento	9
2.2.F.e.m. di una cella e potenziale di un elettrodo	17
2.3.Termodinamica della cella	21
2.4.Il sistema a celle a combustibile.....	24
2.4.1.Condizionamento della potenza elettrica generata ...	25
2.4.2.Gestione dell'aria	25
2.4.3.Gestione dei flussi termici	26

CAPITOLO 3

<i>Fuel cells ad elettrolita alcalino (AFC)</i>	pag. 27
---	---------

CAPITOLO 4

<i>Fenomeni elettrolitici</i>	pag. 33
4.1.Il potenziale di decomposizione	33
4.2.La sovratensione	35
4.3.Elettrolisi dell'acqua	37

CAPITOLO 5

<i>Modello per la valutazione dell'elettrolisi dell'acqua</i>	pag. 40
---	---------

CAPITOLO 6

Batterie per applicazioni in campo aerospaziale pag. 54

CAPITOLO 7

Impiego delle AFC ad elevata temperatura per sistemi rigenerativi a fuel cells in applicazioni aerospaziali pag. 57

CONCLUSIONI pag. 68

BIBLIOGRAFIA pag. 69

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1.Cenni storici sulla tecnologia delle celle a combustibile

Sir William Robert Grove (1811-1896), un avvocato inglese con la passione della scienza, è riconosciuto come l'inventore delle fuel cells: La cella di Grove usava un elettrodo di platino immerso in acido nitrico e un elettrodo di zinco in solfato di zinco per generare circa 12 A di corrente a circa 1,8 V (1838). Grove scoprì che, disponendo due elettrodi di platino con una estremità di ciascuno immersa in un contenitore di acido solforico e le altre estremità sigillate separatamente in contenitori di ossigeno e di idrogeno, fluiva una corrente costante fra gli elettrodi (figura 1).

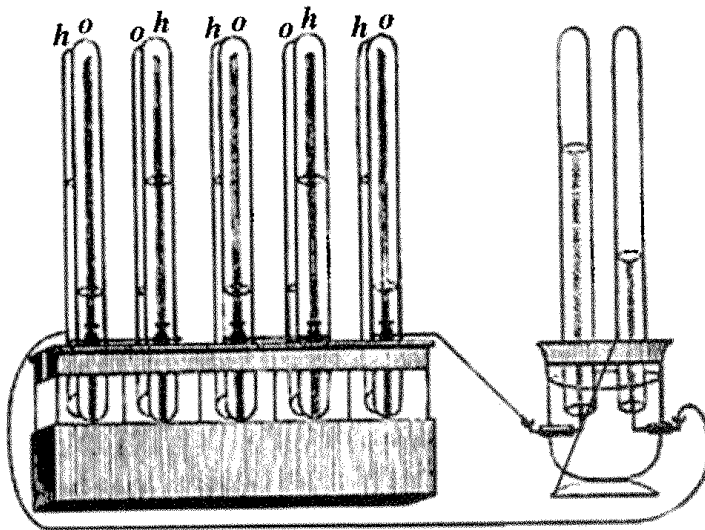


Figura 1

I contenitori sigillati contenevano l'acqua come pure i gas ed egli notò che il livello dell'acqua aumentava in entrambi i tubi mentre fluiva la corrente elettrica. Nel 1800, gli scienziati britannici William Nicholson e Anthony Carlisle avevano descritto il processo dell'elettrolisi per decomporre l'acqua in idrogeno e in ossigeno. Nel 1889 Mond e l'assistente Carl Langer hanno descritto i loro esperimenti con una cella a combustibile a idrogeno e ossigeno che ha raggiunto 6 mA/cm^2 a 73 V. Tale cella utilizzava elettrodi di platino sottile e perforato.

Friedrich Wilhelm Ostwald (1835-1932), ha sviluppato gran parte della teoria del funzionamento delle celle a combustibile. Nel 1893 egli ha determinato sperimentalmente le interconnessioni fra i vari componenti della cella: elettrodi, elettrolita, ossidanti e agenti riducenti, anioni e cationi.

Francis Thomas Bacon (1904-1992) ha cominciato la ricerca sulle celle a combustibile alcaline verso la fine degli anni '30. Nel 1939 ha sviluppato una cella che utilizzava elettrodi con una maglia di nickel e funzionavano alla pressione di 21 mPa. Durante la seconda guerra mondiale, Bacon lavorò allo sviluppo di celle per applicazioni nei sottomarini della Royal Navy britannica e nel 1958 dimostrò il funzionamento di uno stack con elettrodi del diametro di 25 cm per il Britain's National Research Development Corporation. Sebbene costosissima, la cella sviluppata da Bacon dimostrò una sensibile affidabilità, tanto che la Pratt & Whitney acquistò le licenze del lavoro di Bacon per le applicazioni delle prime missioni Apollo della NASA.

1.2.Celle alcaline

Francis Thomas Bacon ha cominciato a sperimentare gli elettroliti alcalini verso la fine degli anni '30, concentrandosi sull'idrossido di potassio invece di usare gli elettroliti acidi conosciuti fin dalle scoperte iniziali di Grove. L'idrossido di potassio (KOH) presenta performance confrontabili con quelle degli elettroliti acidi e non è altrettanto corrosivo. La cella di Bacon inoltre utilizzava elettrodi porosi che permettevano la diffusione dei gas invece di elettrodi solidi come quelli utilizzati da Grove. Tale innovazione ha consentito l'aumento dell'area in

cui avviene la reazione fra elettrodo, elettrolita e combustibile. Inoltre, Bacon ha usato i gas pressurizzati per limitare l'ostruzione dei pori negli elettrodi da parte dell'elettrolita. Durante i seguenti venti anni, Bacon ha realizzato significativi progressi fino alla realizzazione di stack e di sistemi completi per la generazione.

Una delle prime dimostrazioni risale al 1959 con la costruzione del primo trattore (della Allis-Chalmers) alimentato da uno stack da 1008 celle; con 15 kW di potenza. Verso la fine degli anni '50 e durante gli anni '60 la Union Carbide ha condotto programmi di ricerca e sviluppo sulle celle alcaline. Karl Kordesch e i suoi colleghi hanno progettato celle con elettrodi porosi al carbonio, sperimentando, fra l'altro, una radar mobile alimentato a fuel cells realizzato per l'esercito degli Stati Uniti, una motocicletta con celle a combustibile a idrazina e la prima autovettura a fuel cells alimentata a idrogeno (figura 2).

All'inizio degli anni '60, il costruttore di motori per aeroplani Pratt & Whitney ha acquistato i brevetti di Francis Bacon e vinto l'appalto con la NASA per alimentare la navetta spaziale Apollo con le proprie celle alcaline (figura 3).

Negli anni '70 ha iniziato la sua attività di sviluppo l'azienda belga Elenco, che ha sviluppato uno stack modulare con densità di corrente elevate per l'epoca (100 mA/cm^2 a $0,7 \text{ V}$ per cella). La Elenco ha chiuso i propri stabilimenti nei primi anni '90, cedendo i brevetti alla ZetekPower. Nonostante questi relativi successi, la tecnologia alcalina ha davanti a sé delle sfide importanti in quanto le celle richiedono ancora idrogeno molto puro e costosi catalizzatori al platino.

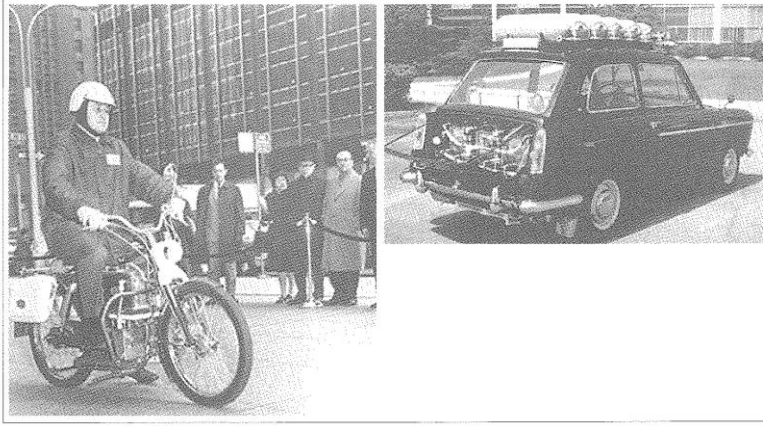


Figura 2: A sinistra il dott. Karl Kordesh in sella alla sua motocicletta con cella alcalina a idrazina e aria (1967), con la quale ha percorso oltre 500 km (velocità massima di 40 km/h con consumi di 90 km per litro di idrazina). A destra, la Austin A40 Sedan (1966), sempre del dott. Kordesh, con stack alcalino da 6 kW, sette batterie al piombo per garantire potenza durante le accelerazioni e le salite e le sei bombole di idrogeno a 150 bar sul tetto (autonomia 300 km)

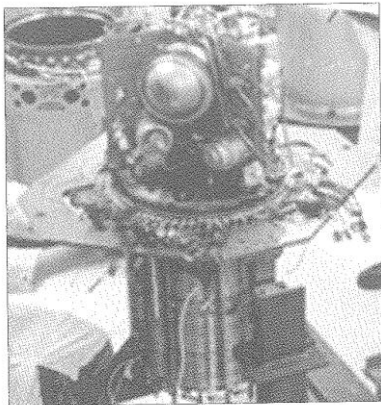


Figura 3: Stack alcalino di tecnologia Pratt & Whitney in fase di assemblaggio per le missioni Apollo, 1964

CAPITOLO 2

Descrizione della tecnologia

Le celle a combustibile sono dispositivi elettrochimici costituiti da due elettrodi porosi separati da un mezzo elettrolita che effettuano la conversione elettrochimica dell'energia contenuta nel combustibile in ingresso a uno dei due elettrodi.

Le celle a combustibile vengono solitamente classificate e seconda del tipo di elettrolita che viene usato, perché in base a questo elemento cambiano le reazioni chimiche che si sviluppano all'interno della cella. Tuttavia i principi termodinamici e meccanici della diffusione dei gas agli elettrodi sono molto simili.

2.1.Principio di funzionamento

Le celle a combustibile sono costituite da due elettrodi, anodo e catodo, in materiale conduttore a struttura porosa dove nella faccia più interna, quella a contatto con l'elettrolita, è presente uno strato sottile catalizzato ed è il punto dove avvengono le reazioni-base.

Nell'anodo avviene il processo di ossidazione dell'idrogeno che fluisce in maniera continua, mentre all'altro elettrodo, il catodo, si ha la riduzione dell'ossigeno contenuto nell'aria.

L'aumento del numero di ossidazione della specie chimica provoca una perdita di elettroni, reazione di ossidazione, mentre la diminuzione del numero di ossidazione provoca l'acquisto di elettroni, reazione di riduzione.

Nelle celle a combustibile all'anodo vengono prodotti elettroni dall'idrogeno per la presenza del catalizzatore, gli elettroni prodotti vanno poi a reagire nel catodo con l'ossigeno fornito al sistema e con gli ioni di idrogeno. Questi ultimi provengono dall'anodo attraversando il materiale elettrolita.

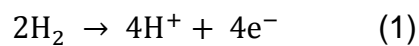
L'elettrolita deve possedere quindi la proprietà di potere essere facilmente attraversabile da ioni, tale proprietà è detta proprietà elettrolitica del materiale.

Gli atomi che hanno perduto oppure acquistato elettroni sono denominati ioni.

Gli elettroni di un atomo, possono liberarsi dal legame atomico solo nel caso in cui quest'ultimo venga spezzato fornendo energia dall'esterno.

L'elettrodo ove avvengono le reazioni di ossidazione viene inserito nel gas, nel caso delle fuel cell è l'idrogeno, che lo attraversa fluendo nelle sue porosità, fino a raggiungere la sua faccia più interna dove è presente il catalizzatore.

Qui avviene la reazione chimica appunto facilitata dal materiale catalizzatore che solitamente è il platino. La reazione ha come conseguenza la divisione della molecola di idrogeno H_2 negli ioni H^+ e nell'equivalente numero di elettroni che vengono rilasciati liberi:



Quindi nella reazione (1) all'anodo, l'energia chimica potenziale dell'idrogeno genera una corrente elettrica che può essere utilizzata direttamente. L'elemento catalizzatore (solitamente platino) è necessario per le celle a combustibile che lavorano a bassa temperatura (60-100°C), perché in tali condizioni l'energia in gioco non sarebbe sufficiente per l'attivazione della reazione.

Altri materiali catalizzatori oltre al platino possono per esempio essere il palladio e il rutenio. L'impiego dei catalizzatori è importante non solo per facilitare le reazioni chimiche a bassa temperatura, ma anche per evitare il danneggiamento degli elettrodi a causa di formazione di residui quando l'idrogeno impiegato non è perfettamente puro; sorge quindi un problema di purezza dell'idrogeno da impiegare nelle celle.

Il materiale elettrolita utilizzato influenza la temperatura operativa della cella, alcune celle funzionano in intervalli di temperatura compresi fra 100° e 300°C, e richiedono comunque sempre l'utilizzo di catalizzatori nonostante le temperature siano più elevate di celle a bassa temperatura.

Solamente celle che operano a temperature oltre i 300° e fino a 1000°C possono non essere fornite di catalizzatore, in quanto la reazione chimica è facilitata dall'alto livello energetico generato dalle alte temperature.

Affinchè la reazione (1) si mantenga viva nel tempo è necessario che gli ioni prodotti all'anodo siano liberi di attraversare l'elettrolita per andare a completare la reazione al catodo.

Le reazioni che si sviluppano durante il funzionamento della cella sono influenzate quindi principalmente dalle caratteristiche chimiche dell'elettrolita che ne influenza successivamente la temperatura operativa e dal materiale degli elettrodi. Tramite questi elementi si potranno quindi classificare i differenti tipi di celle combustibile.

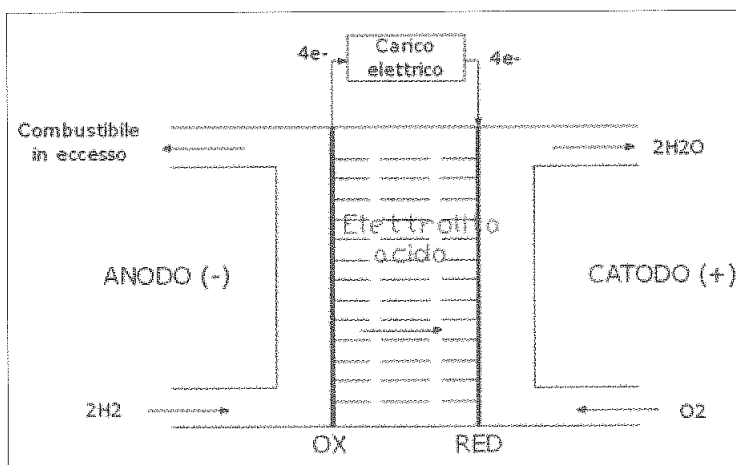


Figura 4: Rappresentazione schematica di una cella a combustibile H_2/O_2

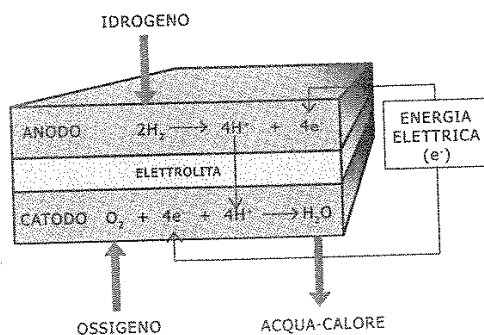


Figura 5: Reazione agli elettrodi di una cella a combustibile a idrogeno

Dal momento in cui la cella comincia ad essere investita dall'idrogeno si attiva una produzione continua di ioni ed elettroni dovuta alla reazione (1) che avviene a livello del catalizzatore, nella zona di contatto fra l'anodo e l'elettrolita. Gli elettroni prodotti possono quindi muoversi liberamente all'interno della struttura dell'elettrodo che è appunto materiale conduttore, (gli elettroni non riescono quindi ad attraversare l'elettrolita che non è materiale conduttore).

Nell'elettrolita si ha una migrazione dei soli ioni H^+ diretti al catodo dove avverrà la reazione di riduzione dell'ossigeno fornito alla cella.

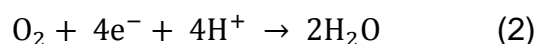
Fra i due ambienti di reazione si ha quindi un flusso di elettroni; la circolazione di elettroni prodotti dalla cella a combustibile coincide con la corrente elettrica. Un circuito elettrico provvederà a cedere la potenza prodotta dalla cella a un utilizzatore. Il circuito elettrico esterno necessario a fornire corrente all'utilizzatore è connesso con l'anodo e si chiude nel catodo.

Reazione al catodo:

Presso il catodo avviene la seconda reazione che caratterizza il funzionamento globale della cella.

Gli elettroni che hanno percorso il circuito elettrico esterno, e ceduto potenza all'utilizzatore, incontrano al catodo gli ioni di H^+ che hanno attraversato direttamente l'elettrolita, oltre ad una certa quantità di ossigeno che deve essere assicurato mediante l'alimentazione dall'esterno (figura 4, 5).

Al catodo avviene la seguente reazione chimica:



Che produce acqua (calda e distillata).

Affinchè la cella a combustibile funzioni correttamente e il suo rendimento sia il migliore possibile, gli ioni H^+ che si sono formati dovranno poter attraversare in modo più diretto possibile il materiale elettrolita posto fra i due elettrodi. A causa di questa migrazione di ioni si forma una concentrazione di elettroni nell'anodo, precisamente nella parte più interna dove è presente il materiale catalizzatore; mentre nell'elettrolita, nei pressi dell'elettrodo, si ha un' accumulazione di ioni positivi a causa della forza elettrostatica, determinando una struttura a doppio strato e

un conseguente gradiente di potenziale. Questa distribuzione di ioni ed elettroni determina il potenziale ideale reversibile del sistema. Le stesse considerazioni valgono anche al catodo dove si fa reagire l'ossigeno.

La principale funzione degli elettrodi porosi è quella di fornire una adeguata zona per lo svolgimento delle reazioni con un minimo ostacolo alla diffusione dei gas reagenti e alla rimozione dei prodotti della reazione. Risulta fondamentale garantire una adeguata superficie per le reazioni, un aumento dell'area disponibile per le reazioni fa aumentare il potenziale e quindi le prestazioni dell'elettrodo e della cella complessivamente.

La zona in cui avvengono le reazioni è detta zona trifase (in una cella a elettrolita liquido, sono presenti la fase solida del catalizzatore, la fase gassosa dei reagenti e quella liquida dell'elettrolita) (figura 6).

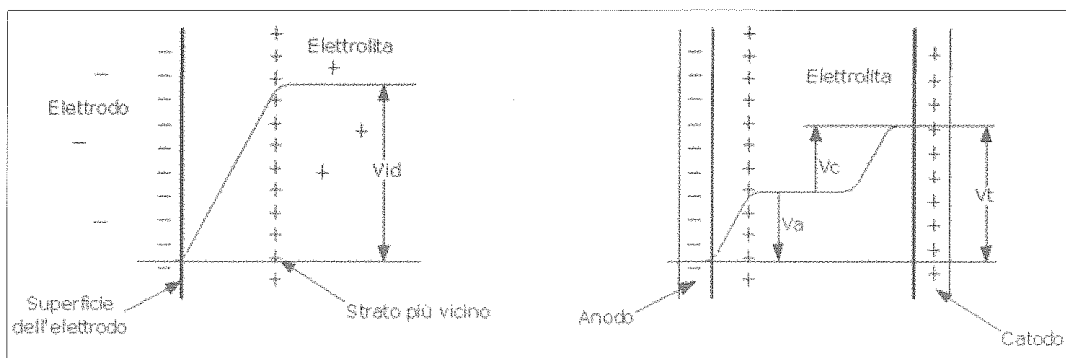


Figura 6: Rappresentazione del doppio strato e gradienti di potenziale tra gli strati di cariche e gli elettrodi

Essa può essere ottenuta tramite l'uso di polveri metalliche con aree specifiche molto elevate ($100 \text{ m}^2/\text{g}$) o con composti carbonosi ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$), consentendo agli elettrodi porosi superfici migliaia di volte più grandi rispetto alle loro superfici geometriche.

A seconda della struttura di base gli elettrodi si dividono in idrofobici (carbonio) e idrofilici (polveri metalliche).

I primi (figura 7), formati da una polvere carboniosa legata con un materiale plastico (per esempio il PTFE), sono generalmente formati da almeno due strati, uno altamente idrofobico ma poroso in PTFE, per permettere la diffusione dei

gas reagenti pur preservando i pori liberi della penetrazione dell'elettrolita, l'altro bagnabile dall'elettrolita stesso; le reazioni avvengono quindi alla loro interfaccia.

In questo tipo di elettrodi è sempre necessaria la presenza di una rete metallica conduttrice (come il nickel) che fa da collettore di corrente per la singola cella e permette il successivo collegamento fra le diverse celle.

I secondi (figura 8) formati da polveri metalliche, hanno lo strato di diffusione dei gas con pori di diametro maggiore dello strato in cui avviene la reazione.

Le forze capillari trattengono l'elettrolita, mentre i gas entrano negli elettrodi in sovrappressione rispetto all'elettrolita. Tali elettrodi sono più pesanti rispetto a quelli in base carboniosa, ma non richiedono reti metalliche in quanto possiedono già un'elevata conducibilità.

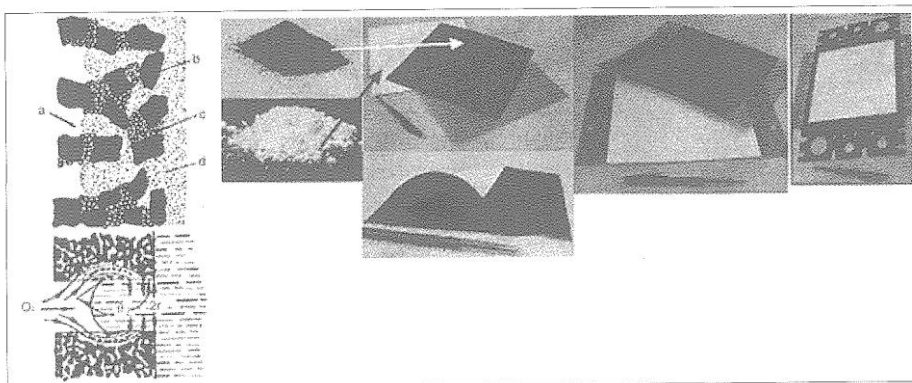


Figura 7: Rappresentazione schematica e reale della costituzione di elettrodi idrofobici per celle a combustibile

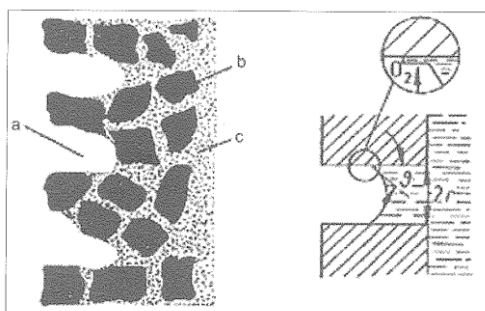


Figura 8: Rappresentazione schematica di elettrodi idrofilici per celle a combustibile

Da queste caratteristiche si possono classificare le diverse celle a combustibile in base proprio al tipo di elettrolita:

- AFC, Alkaline Fuel Cells (celle a elettrolita alcalino);
- PEM, Proton Exchange Membrane (celle a membrana a scambio protonico, chiamate anche SPFC, Solid Polymer Fuel Cells, celle a elettrolita solido polimerico);
- DMFC, Direct Methanol Fuel Cells (celle a metanolo diretto);
- PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cells (cell a elettrolita acido fosforico);
- MCFC, Molten Carbonate Fuel Cells (celle a elettrolita a carbonati fusi);
- SOFC, Solid Oxide Fuel Cells (celle a elettrolita a ossidi solidi);

Il tipo di elettrolita condiziona la temperatura di funzionamento della cella e questo determina anche il tipo di reazioni chimiche che avvengono agli elettrodi. Nelle celle a bassa temperatura sono necessari metalli catalizzatori costosi (Pt, Au, Ag), mentre in quelle che possono funzionare a temperature più elevate si possono utilizzare metalli meno nobili (per esempio Ni) o addirittura nessun catalizzatore.

In oltre nelle celle a bassa temperatura CO e CO₂ possono avvelenare i catalizzatori legandosi a essi, oppure possono bloccare il funzionamento della cella perché interagiscono con l'elettrolita. Nelle celle ad alta temperatura il problema è meno importante o addirittura non esiste.

Celle a bassa temperatura (AFC, PEM e PAFC) necessitano di idrogeno con purezza almeno del 99.99%, mentre quelle a più alta temperatura (MCFC e SOFC) possono usare il monossido di carbonio e la molecola del metano come combustibili.

Visto che l'idrogeno occorre ricavarlo dalle molecole dei tradizionali combustibili fossili e vista la presenza in questi di composti dello zolfo, altamente inquinanti per i catalizzatori delle celle, è necessario un processo di pulizia dei combustibili fossili e quindi del successivo reforming, l'insieme delle due operazioni prende il nome di fuel processing.

Principali reazioni e caratteristiche nei diversi tipi di fuel cells

Fuel cells	Reazione all'nodo	Reazione al catodo
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
PEM	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^- \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$1/2 O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^-$
SOFC	$H_2 + O^- \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^- \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^- \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^-$
DMFC(elettrolita acido)	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$3/2 O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$

Fuel cells	Vantaggi	Svantaggi
AFC	Materiali meno costosi (basso carico di platino), cinetica di reazione al catodo più veloce rispetto elettroliti acidi(PEM, PAFC), elevati rendimenti, basse pressioni di funzionamento(30mbar)	Elettrolita liquido corrosivo, intolleranza alla CO ₂ e al CO
PEM	Elevata densità di potenza, vita operative maggiormente testate (grande numero di produttori)	Elevato carico di platino (maggiori costi), intolleranza alla CO, gestione dell'acqua per evitare la disidratazione della membrana
DMFC	Ridotta complessità del sistema (reforming del combustibile, compressione e umidificazione sono eliminati)	Struttura dello stack maggiormente complicata, elevato carico di platino catalizzatore
PAFC	Disponibilità immediata sul mercato, vita utile già testata	Rendimenti e vita utile relativamente bassi, elevato carico di catalizzatore (costi elevati)
MCFC	Elevati rendimenti, reforming interno del combustibile (si può usare direttamente gas naturale, biogas, GPL), calore disponibile a elevate temperature	Instabilità dell'elettrolita a carbonati fusi nella matrice, vita utile ancora da determinare
SOFC	Elevati rendimenti, reforming interno del combustibile (si può usare direttamente gas naturale, biogas, GPL), calore disponibile a elevate temperature	Elevate deformazioni e instabilità nei materiali a causa dell'elevata temperatura, costi ancora molto elevati, potenza specifica ancora non elevata

2.2.F.e.m. di una cella e potenziale di un elettrodo

Nel caso di una cella; quando il circuito è chiuso si stabilisce una d.d.p. tra i due elettrodi che può essere misurata sperimentalmente. La misura sperimentale di tale d.d.p. può essere fatta mediante un potenziometro oppure un voltmetro. Tale d.d.p. dipende dalla resistenza del circuito esterno percorso dalla corrente (resistenza esterna) ed anche da quello elettrolitico interno (resistenza interna). Si definisce f.e.m. (e viene indicata con il simbolo E) di una cella la differenza di potenziale della cella stessa misurata agli elettrodi quando non vi è circolazione di corrente, cioè:

$$E = \Delta V_{(I \rightarrow 0)} \quad (3)$$

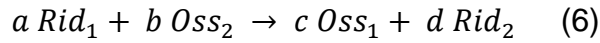
dove ΔV rappresenta la differenza di potenziale ed I l'intensità di corrente; si osserva che $\Delta V \leq E$. Infatti, se la cella è collegata ad un utilizzatore di resistenza elettrica R , e dove R_i è la resistenza interna della cella, si ricava che :

$$\Delta V = E \frac{R}{R + R_i} \quad (4)$$

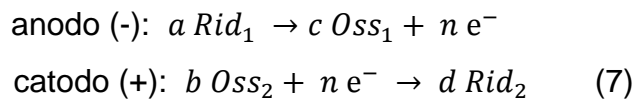
La f.e.m. di una cella è per definizione una grandezza positiva ed è correlata al potenziale dei due elettrodi dalla relazione:

$$E = E_C - E_A \quad (5)$$

dove E_C ed E_A corrispondono, rispettivamente, ai potenziali del catodo e dell'anodo essendo $E_C > E_A$, dato che il catodo (dove avviene la semireazione di riduzione) si trova ad un potenziale maggiore dell'anodo. La f.e.m. E e i potenziali E_C e E_A di una cella possono essere calcolati mediante l'equazione di Nernst, che esprime la relazione esistente tra f.e.m della cella stessa (o tra il potenziale di un semielemento della cella) e la concentrazione delle specie che entrano a fare parte del sistema ossidoriduttivo che li caratterizzano. Prendendo per esempio una generica reazione di ossidoriduzione del tipo:



Dove Rid_1 ; Oss_1 ; Rid_2 , Oss_2 rappresentano i membri delle due coppie coniugate che caratterizzano i due semielementi. La reazione di ossidoriduzione che avviene nella cella è data dalla somma delle seguenti due semireazioni di ossidazione e di riduzione, che si svolgono nei due semielementi quando la cella è in funzione:



Dove n rappresenta il numero di elettroni trasferiti lungo il circuito esterno della cella, dalla specie che si ossida (Rid_1) a quella che si riduce (Oss_2).

In base a considerazioni termodinamiche, si trova che la f.e.m. E della cella dipende dalla composizione del sistema elettrolitico tramite la seguente espressione, che è nota come equazione di Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Oss}_1}^c \cdot C_{\text{Rid}_2}^d}{C_{\text{Rid}_1}^a \cdot C_{\text{Oss}_2}^b} \quad (8)$$

dove E^0 è la f.e.m. standard della cella, n il numero di moli di elettroni trasferiti, lungo il circuito esterno della cella, dall'anodo al catodo, F è la costante di Faraday, pari a

96485 *coulomb* e corrispondente alla carica elettrica di una mole di elettroni, C è la concentrazione molare delle varie specie che entrano a far parte del sistema di ossidoriduzione della cella. A 25°C (298,15 K), essendo $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $\ln_e X = 2,303 \log_{10} X$ (X numero qualunque); l'equazione diventa quindi:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{C_{\text{Oss}_1}^c \cdot C_{\text{Rid}_2}^d}{C_{\text{Rid}_1}^a \cdot C_{\text{Oss}_2}^b} \quad (9)$$

La f.e.m. standard E^0 della cella corrisponde al valore che assume la f.e.m. della cella quando ciascun componente della cella è nel suo stato standard.

Analogamente alla f.e.m. E , anche E^0 è una grandezza positiva ed è definita come:

$$E^0 = E_C^0 - E_A^0 \quad (10)$$

Dove E_C^0 ; E_A^0 rappresentano rispettivamente, il potenziale standard catodico ed anodico della cella.

Essendo il catodo della cella considerata costituito dalla coppia O_{SS_2}/Rid_2 e l'anodo dalla coppia O_{SS_1}/Rid_1 , le equazioni (5) e (10) possono essere scritte rispettivamente anche come:

$$E = E_C - E_A = E_{O_{SS_2}/Rid_2} - E_{O_{SS_1}/Rid_1} \quad (11)$$

$$E^0 = E_C^0 - E_A^0 = E_{O_{SS_2}/Rid_2}^0 - E_{O_{SS_1}/Rid_1}^0 \quad (12)$$

In base alle equazioni (8), (11) e (12) posso ricavare le seguenti equazioni di E_C ed E_A :

$$E_C = E_{O_{SS_2}/Rid_2} = E_{O_{SS_2}/Rid_2}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Rid_2}^a}{C_{O_{SS_2}}^c} \quad (13)$$

$$E_A = E_{O_{SS_1}/Rid_1} = E_{O_{SS_1}/Rid_1}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Rid_1}^a}{C_{O_{SS_1}}^c} \quad (14)$$

che rappresentano le espressioni dell'equazione di Nernst applicata ai singoli elettrodi.

Alla temperatura di 25°C le equazioni (13) e (14) possono essere scritte nel seguente modo:

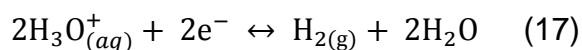
$$E_C = E_{O_{SS_2}/Rid_2} = E_{O_{SS_2}/Rid_2}^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{C_{Rid_2}^a}{C_{O_{SS_2}}^c} \quad (15)$$

$$E_A = E_{O_{SS_1}/Rid_1} = E_{O_{SS_1}/Rid_1}^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{C_{Rid_1}^a}{C_{O_{SS_1}}^c} \quad (16)$$

Il valore assoluto del potenziale di un semielemento, che è espresso dall'equazione di Nernst, non può essere determinato sperimentalmente, dal momento che una tale misura richiede sempre un secondo elettrodo, per cui alla fine si misura sempre la f.e.m. di una cella. In definitiva, per potere ottenere i valori dei potenziali dei vari elettrodi, è necessario scegliere un elettrodo di riferimento al quale venga assegnato arbitrariamente un valore al potenziale standard. Per questo scopo è stato scelto l'elettrodo standard (o normale) a idrogeno: questo semielemento (figura 9) è costituito da un elettrodo di platino platinato immerso in una soluzione acquosa acida nella quale viene fatto gorgogliare idrogeno gassoso puro, mantenuto alla pressione di 1 atm.

Un elemento di platino platinato consiste in una lamina o un filo di platino liscio (superficie < 1 cm²) in cui è stato depositato per via elettrolitica uno strato aderente di polvere di platino (nero di platino) che fa sì che la superficie reale dell'elettrodo sia molto maggiore di quella geometrica della lamina o del filo. La funzione del nero di platino è anche quella di catalizzare la reazione di ossidazione dell'idrogeno gassoso a ioni ossonio, molto più lenta della reazione inversa, principalmente a causa dell'elevata energia di legame H-H, diminuendo l'energia di attivazione e aumentandone quindi la costante cinetica.

L'equilibrio elettrochimico che si stabilisce all'interfase elettrodo-soluzione è il seguente:



Per convenzione a tale elettrodo viene assegnato un valore del potenziale standard uguale a zero a tutte le temperature:

$$E_{H_3O^+/H_2}^0 = 0 \quad (18)$$

Con questa assunzione fatta per l'elettrodo normale a idrogeno si può determinare il potenziale standard di un qualsiasi semielemento costituito da

una coppia di ossidoriduzione *Oss/Rid*. A questo scopo si accoppia l'elettrodo normale a idrogeno con il semielemento, in condizioni standard, di cui si vuole determinare il potenziale standard di riduzione, e si misura la f.e.m. della pila così ottenuta.

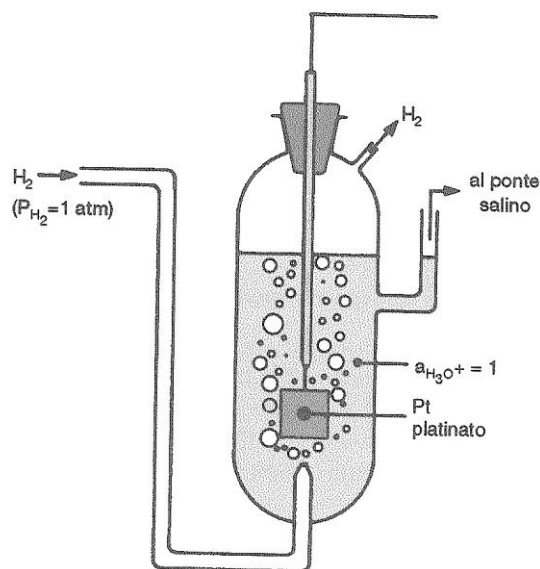
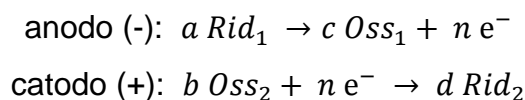


Figura 9: Rappresentazione schematica di un elettrodo normale a idrogeno

2.3. Termodinamica della cella

Il trasporto di elettroni nel circuito esterno collegato opportunamente ad una cella corrisponde al fatto che la cella esegue un lavoro elettrico (L_{el}), che costituisce il lavoro utile (L') compiuto dal sistema e, in condizioni di reversibilità, esso eguaglia la variazione di energia libera (ΔG) della reazione di ossidoriduzione. Da tale reazione si può determinare la forza elettromotrice reversibile della cella (cioè quando la cella stessa non eroga corrente) in funzione della composizione della coppia di elettrodi di cui è formata.

Si consideri la reazione di ossidoriduzione $a Rid_1 + b Oss_2 \rightarrow c Oss_1 + d Rid_2$ e le relative semireazioni di ossidazione e di riduzione che hanno luogo nella cella:



Il lavoro elettrico (δL_{el}) che la cella compie sull'esterno quando la reazione progredisce di un infinitesimo è dato da:

$$\delta L_{el} = -E dq \quad (19)$$

dove E è la f.e.m. reversibile della cella, dq la carica elettronica circolata dall'uno all'altro elettrodo ed il segno negativo è dovuto al fatto che, secondo la convenzione adottata, è lavoro compiuto dal sistema.

In questo caso, f.e.m. reversibile significa che si considera la cella inserita in un circuito potenziometrico, nel quale la d.d.p. della cella è uguagliata esattamente dalla d.d.p. esterna. In tali condizioni non si ha passaggio di corrente e la cella si trova in condizioni di equilibrio termodinamico.

Dal momento che in questo caso è:

$$\delta L' = \delta L_{el} \quad (20)$$

quando la cella opera reversibilmente, dalle equazioni (19) e (20) si ottiene:

$$-(dG)_{T,P} = E dq \quad (21)$$

La variazione di energia libera che accompagna una variazione infinitesima del grado di avanzamento della reazione di ossidoriduzione della cella è data da:

$$(dG)_{T,P} = (\Delta G)_{T,P} d\xi \quad (22)$$

Dove ΔG si riferisce ad un incremento unitario del grado di avanzamento e quindi, nel caso specifico, alla trasformazione di a moli di Rid_1 in c moli di Oss_1 e di b moli di Oss_2 in d moli di Rid_2 , che è accompagnata dal trasferimento di n moli di elettroni. Dato che la carica elettrica corrispondente ad una mole di

elettroni è il Faraday (F), si ha che un incremento $d\xi$ del grado di avanzamento della reazione considerata è accompagnato dal trasporto di una quantità di carica pari a:

$$dq = n F d\xi \quad (23)$$

dove $F d\xi$ rappresenta il numero di moli di elettroni scambiati.

Dalle equazioni (21) (22) si ricava:

$$-(dG)_{T,P} = -(\Delta G)_{T,P} d\xi = E n F d\xi \quad (24)$$

da cui:

$$E = - \frac{(\Delta G)_{T,P}}{n F} \quad (25)$$

ricordando l'equazione

$$(\Delta G)_{T,P} = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{a_L^l a_M^m \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right)$$

(dove con ΔG_T^0 si indica l'energia libera standard di reazione alla temperatura T) applicata alla reazione (6) di ossidoriduzione:

$$(\Delta G)_{T,P} = (\Delta G^\circ)_T + RT \ln \frac{a_{Oss1}^c \cdot a_{Rid2}^d}{a_{Rid1}^a \cdot a_{Oss2}^b} \quad (26)$$

Combinando la (25) e la (26) si ottiene:

$$E = - \frac{\Delta G^\circ}{n F} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Oss1}^c \cdot a_{Rid2}^d}{a_{Rid1}^a \cdot a_{Oss2}^b} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Oss1}^c \cdot a_{Rid2}^d}{a_{Rid1}^a \cdot a_{Oss2}^b} \quad (27)$$

avendo posto:

$$E^0 = - \frac{(\Delta G^\circ)_T}{n F} \quad (28)$$

L'equazione (27) è l'equazione di Nernst e definisce la f.e.m. reversibile della cella in funzione della composizione dei componenti del sistema elettrochimico. La f.e.m. di una cella è legata alla variazione di energia libera attraverso l'equazione (25); dato che la variazione di ΔG con la temperatura è data da $(\partial G/\partial T)_p = -\Delta S$, ne consegue che la variazione della f.e.m. della cella con la temperatura è: $(\partial E/\partial T)_p = \Delta S/nF$ dove ΔS rappresenta la variazione di entropia della reazione di ossidoriduzione che caratterizza la cella.

La (28) rappresenta invece la f.e.m. standard, cioè il valore che assume la f.e.m. della pila quando ciascun componente della cella è nel suo stato standard e quindi ad attività unitaria. Si deve poi notare che in condizioni di equilibrio risulta $\Delta G = 0$ e quindi in base a equazione (25), si ha di conseguenza $E = 0$, cioè la cella è scarica.

2.4. Il sistema a celle a combustibile

La singola cella da sola genererebbe poca potenza, circa 15-20 W, per cui è necessario effettuare dei collegamenti in serie/parallelo di più celle per formare lo stack, il modulo di potenza vero e proprio.

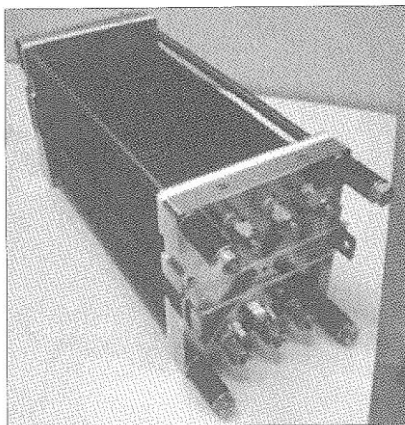


Figura 10: Immagine di uno stack (in questo caso PEM). Le 55 celle sono collegate in questo caso tutte in serie per dare una potenza elettrica di 3 kW

Lo stack poi deve essere integrato in un sistema che comprenda, oltre naturalmente a tutte le apparecchiature di adduzione e ritiro dei gas e dei liquidi (tubi, valvole, pompe, dispositivi di sicurezza, controllo e comando), anche un inverter per la conversione DC/AC dell'energia generata ed, eventualmente, un sistema di generazione in loco dell'idrogeno necessario ad alimentare il generatore.

2.4.1. Condizionamento della potenza elettrica generata

Tale sistema ha il compito di trasformare le caratteristiche elettriche dell'energia generata dalla cella per soddisfare l'utenza, oltre che alimentare gli ausiliari del sistema e interfacciarsi con il sistema di controllo. In generale, il sistema di condizionamento della potenza:

- regola la tensione di uscita del generatore a fuel cells;
- trasforma la potenza da continua ad alternata;
- fornisce la potenza reattiva necessaria a mantenere elevato il fattore di potenza dell'applicazione;
- fornisce energia agli ausiliari del sistema (pompe, compressori, soffianti, ecc.);
- si interfaccia con il generatore e il sistema di controllo;

2.4.2. Gestione dell'aria

L'aria necessaria alla reazione all'interno delle celle deve essere fornita a determinate pressioni, portate e umidità, in funzione alla tecnologia di fuel cells adottata. Per le celle a bassa temperatura sono sufficienti poche decine o centinaia di mbar sopra la pressione atmosferica, raggiungibili da normali soffianti o compressori di piccola taglia, dal consumo elettrico relativamente limitato (poche decine o centinaia di W_{el}). Tuttavia, poiché queste tecnologie sono applicate a generatori di piccola taglia (ordine di pochi kW_{el}) l'aumento di efficienza che si ottiene all'aumentare della pressione dell'aria in ingresso deve essere confrontato con l'aumento di consumi del compressore per evitare un decadimento troppo marcato del rendimento. La scelta del valore più opportuno

di pressione deve tenere conto anche delle perdite di carico del circuito in cui è inserito lo stack.

Anche i valori di portata di aria influiscono sulle prestazioni del generatore a fuel cells: tipicamente si usano eccessi d'aria del 100-200% (indice d'aria pari a 2-3) per fornire una adeguata concentrazione di O_2 ai catodi delle celle. In particolare è importante il comportamento del compressore dell'aria nel funzionamento a carico parziale del generatore: nei sistemi di maggiore potenza, in cui l'ottimizzazione del rendimento ha un senso economico, bisogna ricorrere alla regolazione di velocità del compressore per diminuire i consumi e quindi l'incidenza sulla potenza erogata.

2.4.3. Gestione dei flussi termici

Ogni tecnologia a fuel cells richiede una propria configurazione per quel che riguarda il sistema di gestione del calore (scambiatori, ventilatori, pompe, compressori necessari per riscaldare e raffreddare i diversi flussi in ingresso e in uscita dalla fuel cell); tuttavia, tutti i sistemi debbono prevedere un raffreddamento dello stack. Nella tecnologia alcalina il raffreddamento dello stack avviene direttamente tramite la circolazione dell'elettrolita liquido.

CAPITOLO 3

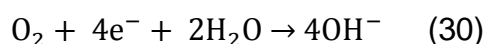
Fuel cells ad elettrolita alcalino (AFC)

Le fuel cells alcaline operano a temperature fra 60 e 120°C. Si tratta della stessa famiglia di quelle impiegate nei programmi spaziali della NASA. L'elettrolita è dunque idrossido di potassio (KOH) in soluzione nell'acqua. La concentrazione dell'idrossido nella soluzione varia dal 33% per le fuel cells alcaline operanti a 80/90°C fino all'85% per alcune operanti a 250°C in pressione. L'elettrolita è una soluzione liquida quindi deve essere trattenuto fra i due elettrodi da una matrice leggera (solitamente l'amianto). Nel caso delle celle alcaline, lo ione mobile non è H⁺, ma uno ione di idrossido a carica negativa OH⁻.

Gli ioni OH⁻ reagiscono all'anodo con l'idrogeno proveniente dall'alimentazione rilasciando elettroni e producendo acqua. La reazione è la seguente ed avviene grazie alla presenza all'anodo di un materiale catalizzatore che solitamente è il platino:



Gli elettroni così prodotti all'anodo si dirigono al catodo percorrendo la circuiteria elettrica esterna e qui si combinano con ossigeno e con l'acqua presente nell'elettrolita alcalino (in quanto è una soluzione acquosa). L'ossigeno invece viene assicurato da una alimentazione esterna. La reazione forma altri ioni OH⁻ come segue:



La reazione si mantiene fino a che continua a essere fornito l'idrogeno necessario per alimentare la cella.

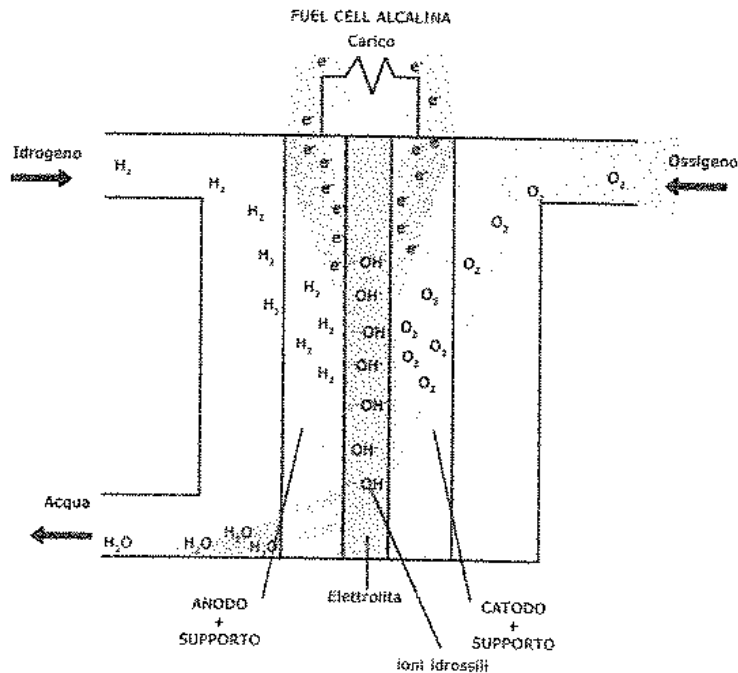


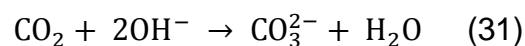
Figura 11: Schema di fuel cells ad elettrolita alcalino

Nello schema di figura 11 si osservano gli ioni OH^- che passano attraverso l'elettrolita mentre gli elettroni e^- percorrono il circuito elettrico previsto fra anodo e catodo e alimentano il sistema utilizzatore che sfrutta la potenza elettrica erogata.

L'anodo e il catodo sono elettrodi porosi a base di nichel o di grafite. I materiali catalizzatori possono essere Ag (argento), Pt (platino), Au (oro), Pd (palladio).

La zona dove avvengono le reazioni è quella dove coesistono elettrodo – elettrolita - gas che costituiscono tre diverse fasi (solida; liquida; gassosa).

La presenza del materiale catalizzatore deve essere assicurata proprio in quella zona ed esso viene interposto fra l'elettrolita e l'elettrodo. Il limite delle fuel cells alcaline è rappresentato dalla necessità assoluta di utilizzare come combustibile idrogeno puro e come comburente ossigeno puro (oppure aria che però deve essere depurata dalla CO_2). Se infatti la CO_2 fosse presente, essa reagirebbe con gli ioni OH^- secondo la seguente reazione:



In tal caso scomparirebbero gli ioni OH^- , si formerebbero ioni di carbonato e la cella si bloccherebbe.

Le celle alcaline hanno buone prestazioni, anche nel caso in cui la quantità di catalizzatore non sia troppo elevata. Però se l'idrogeno e l'ossigeno non sono perfettamente puri si ha la degenerazione rapida dell'elettrolita.

Queste celle sono state impiegate nel programma Apollo e vengono tutt'ora usate sullo Shuttle. La Nasa ha infatti ampia disponibilità di idrogeno ed ossigeno al grado di purezza necessaria per le reazioni.

Attualmente la configurazione maggiormente diffusa delle AFC è quella introdotta dalla *Elenco* nei primi anni '80: gli elettrodi sono in genere costituiti da un supporto poroso di carbonio su un mesh di nickel, contengono un basso carico di metallo catalizzatore: platino in quantità di circa 0.3 mg/cm^2 , e sono esternamente rivestiti da uno strato idrofobico di PTFE proprio per impedire la diffusione dei gas verso l'elettrolita.

La bassa quantità di platino presente negli elettrodi è dovuta alla intrinseca maggiore cinetica di riduzione dell'ossigeno in un elettrolita alcalino rispetto a un mezzo acido (per esempio quello della membrana polimerica). La minore quantità di platino di cui necessitano le celle AFC rispetto alle PEM ha il vantaggio di diminuire sensibilmente il costo di produzione della cella; (in oltre il platino è un metallo di limitata diffusione in natura).

Sono stati sviluppati elettrodi contenenti argento e nickel che hanno rivelato una notevole resistenza alla degradazione anche con reagenti contaminati con CO_2 . Le densità di corrente che si possono raggiungere vanno da 120 mA/cm^2 a 70°C fino a 200 mA/cm^2 ; raggiunte da elettrodi che usano argento con piccole quantità di platino come catalizzatore.

La cella può fornire energia elettrica già a temperatura ambiente ma viene progettata e costruita per dare il massimo output intorno ai 70°C (temperature inferiori non massimizzerebbero la conducibilità ionica dell'elettrolita, mentre temperature maggiori fanno aumentare la corrosione).

La configurazione prevista dalla tecnologia Zetek si fonda sulla costituzione modulate degli stack di potenza; ogni modulo consiste di 24 celle collegate nel modo illustrato in figura 12, 6 serie di 4 celle collegate in parallelo, dalla potenza nominale di 400 W.

Sono stati costituiti stack da 2, 4, 6 o 8 moduli; in figura 13 ne è riportato un esempio.

L'elettrolita è liquido e circolante attraverso un apposito circuito, come visibile anche nello schema di figura 14.

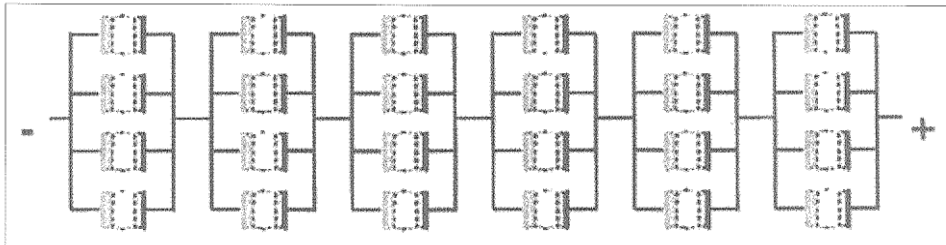


Figura 12: Collegamento delle celle nel modulo standard Zetek W (4 V, 100 A)

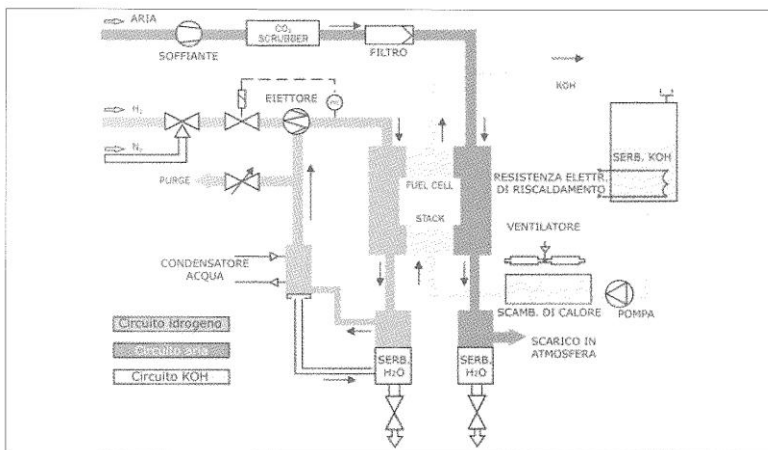
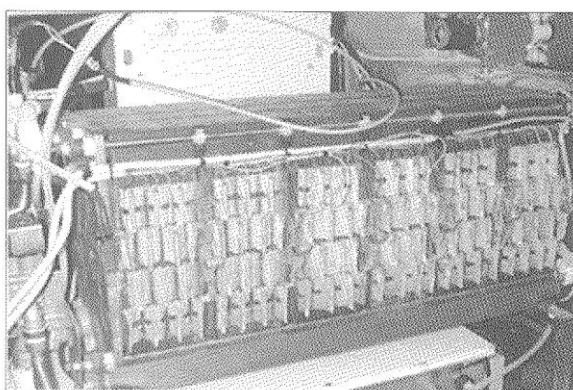


Figura 14: Flusso dei fluidi in un sistema a cella alcalina



Caratteristiche stack Mk2-6	
Tensione nominale	24 Vdc $\pm 5\%$
Corrente nominale	100 A $\pm 5\%$
Pot. elettrica nom.	2400 W $\pm 5\%$
Consumo idrogeno	1.61 Nm ³ /h
Consumo aria	14.8 Nm ³ /h
Portata elettrolita	3000 l/h @ $\Delta t = 2.5^\circ\text{C}$
Volume	54 l
Peso (con elettrol.)	36 kg
Peso (senza elettrol.)	29 kg

Figura 13: Stack da 2400 W della Zetek. Si notano i collegamenti esterni in maglia di nickel delle varie celle e i cavi di collegamento per il rilevamento delle singole tensioni di cella

I vantaggi di questa soluzione sono molteplici:

- si elimina la matrice solida in amianto, materiale assai pericoloso per la salute umana e largamente utilizzato nelle celle alcaline delle applicazioni spaziali per eliminare ogni parte in movimento (quale la pompa di circolazione del KOH);
- la circolazione permette di asportare agevolmente il calore generato dalle reazioni esotermiche che avvengono agli elettrodi;
- aumenta sensibilmente la vita utile della cella se si svuota la stessa dall'elettrolita durante i periodi di inattività. Questo perché gli elettrodi e i metalli catalizzatori che li compongono subiscono la degradazione dovuta alla carbonatazione dell'elettrolita se questo viene a contatto con gli ossidi di carbonio (formazione di depositi solidi di carbonato di potassio che ostruiscono i pori degli elettrodi). Lo svuotamento della cella dal KOH impedisce perciò tale fenomeno; inoltre la circolazione durante il normale regime permette il funzionamento con aria con una certa presenza di CO_2 (è comunque necessario uno scrubber per ridurre il contenuto dalle 350 ppm nell'aria atmosferica alle 10/20 ppm ottimali); si veda a questo proposito anche la figura 15 sugli effetti della CO_2 sulle prestazioni della cella. In questo senso vengono progettati anche stack per il funzionamento con ossigeno puro;
- infine, in caso di diffusione dei gas attraverso gli elettrodi, la circolazione dell'elettrolita permette di evacuarli immediatamente all'esterno della cella.

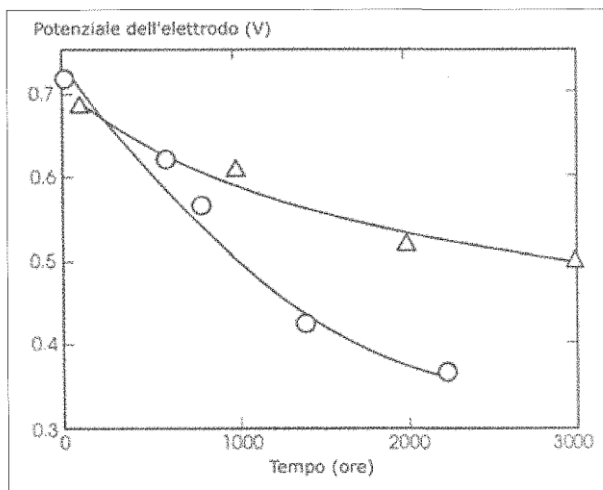


Figura 15: Variazione del potenziale dell'elettrodo in funzione del tempo a

100 mA/cm²:

o: aria contenente CO_2

Δ : aria priva di CO_2

Le prestazioni di una cella dipendono da numerosi parametri, fra cui sicuramente la pressione dei gas: in passato, soprattutto per gli stack usati nelle missioni spaziali, si usavano pressioni di 3 o 4 bar, che permettevano migliori rendimenti e minori ingombri.

La tendenza attuale è quella di progettare gli stack per pressioni di qualche decina di mbar, sia dal lato aria che dal lato idrogeno; questo sia perché si ottiene un risparmio notevole sull'energia necessaria per comprimere i gas, sia perché risulta comunque più agevole garantire la necessaria sovrappressione (di 40 mbar circa) che i passaggi interni dello stack dell'elettrolita devono avere rispetto a quelli dei gas. Infatti, nel caso questa condizione non fosse rispettata, i gas stessi potrebbero invadere i canali dell'elettrolita a creare pericolose miscele esplosive nel circuito dello stesso.

La tecnologia presenta tuttavia alcune limitazioni che ne hanno condizionato lo sviluppo negli ultimi anni:

- la sensibilità della cella alla presenza di ossidi del carbonio nei gas in ingresso obbliga all'uso di sistemi di purificazione dell'aria ossidante e all'uso di idrogeno puro (99,99% e oltre), ciò provoca l'aumento della complessità e dei costi dei sistemi a cella alcalina;
- l'elettrolita alcalino è una soluzione corrosiva che implica l'uso di materiali particolarmente resistenti (acciai inox o materiali polimerici come il PFA o il PVDF, che però aumentano i costi complessivi del sistema);
- l'avvio e lo spegnimento del generatore devono seguire rigide sequenze, pena l'ostruzione dei passaggi dei gas fra gli elettrodi delle celle o la disuniformità nelle pressioni, ciò comporta comunque un peggioramento nelle prestazioni.

CAPITOLO 4

Fenomeni elettrolitici

4.1. Il potenziale di decomposizione

Prende il nome di elettrolisi l'insieme dei processi che avvengono in una soluzione elettrolitica o in un elettrolita fuso per il passaggio di corrente elettrica continua e che realizzano la trasformazione di energia elettrica in energia chimica. Il dispositivo mediante il quale viene realizzato il processo di elettrolisi prende il nome di cella elettrolitica. Questa è formata da un recipiente contenente un elettrolita nel quale sono immersi due elettrodi di prima specie collegati ad un generatore esterno di corrente continua. Il passaggio di elettricità in un conduttore elettrolitico è quindi dovuto ad un duplice flusso in direzioni opposte: di ioni positivi verso il catodo e di ioni negativi verso l'anodo; esso è pertanto accompagnato da trasporto di materia. Uno schema tipico di cella elettrolitica è illustrato nella figura 16 nel caso di una soluzione acquosa di HCl.

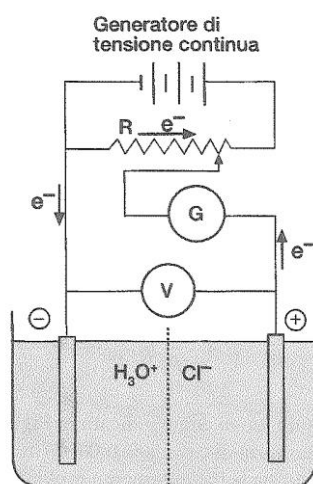


Figura 16: Schema di una cella elettrolitica, G è un galvanometro, V un voltmetro, mentre il reostato R consente di fornire agli elettrodi della cella una d.d.p. variabile

I conduttori elettrici possono essere convenientemente suddivisi in due classi: conduttori di prima specie (o conduttori elettronici) quali i metalli, le leghe metalliche e la grafite, nei quali la corrente elettrica è costituita da un flusso ordinato di elettroni che si muovono quando viene applicata una d.d.p. e i conduttori di seconda specie (conduttori ionici) nei quali la corrente elettrica è costituita da un duplice flusso di ioni positivi e negativi e avviene quindi con trasporto di materia. I due tipi di conduttori si differenziano per il fatto che, al passaggio di corrente elettrica continua, solo per i primi la legge di ohm è valida per qualunque valore di d.d.p. applicata.

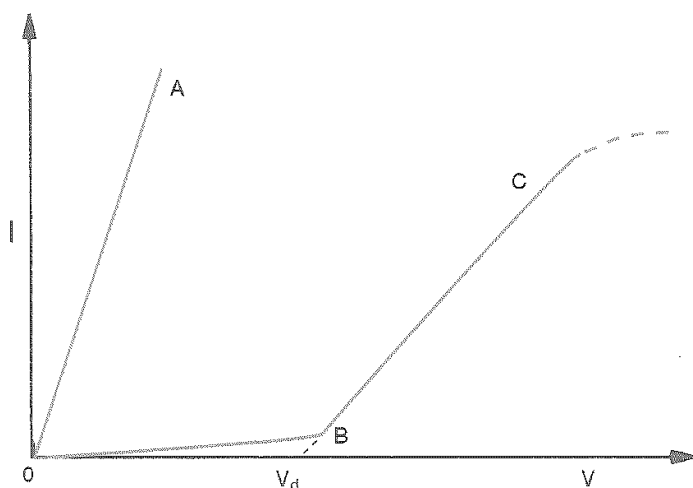


Figura 17: Intensità di corrente in funzione della differenza di potenziale per un conduttore di prima specie (retta OA) e di seconda specie (curva OBC)

Ciò può essere visualizzato nel diagramma di figura 17, nel quale sono riportati gli andamenti dell'intensità di corrente I in funzione della d.d.p. applicata (V) per un conduttore di prima specie (retta OA) e uno di seconda specie (curva OBC). Mentre per il primo vi è sempre proporzionalità tra intensità di corrente e d.d.p. applicata, per il secondo l'intensità di corrente che attraversa la cella è significativa solo se la d.d.p. applicata è superiore ad un determinato valore di soglia, chiamato potenziale di decomposizione (V_d), oltre il quale si osserva proporzionalità tra I e V (tratto BC) fino ad un certo valore di quest'ultima (stato di saturazione, tratto tratteggiato della curva). Il valore del potenziale di

decomposizione V_d è caratteristico del tipo di elettrolita: allorché tale valore viene raggiunto e superato cominciano a manifestarsi all'interfase elettrodo-soluzione dei processi ossidoriduttivi che costituiscono i processi di scarica agli elettrodi propri dell'elettrolisi.

E' utile a questo punto esaminare l'origine del potenziale di decomposizione e determinarne il valore teorico (assumendo come assenti i fenomeni di sovratensione). Se si applica inizialmente una d.d.p. sufficientemente piccola, minore di V_d , non si osserva alcuna reazione agli elettrodi; tuttavia il campo elettrico applicato fa sì che si crei un movimento di ioni. Il catodo cede elettroni a specie chimiche (ioniche o neutre) presenti nella soluzione, che quindi si riducono, mentre l'anodo riceve un pari numero di elettroni da altre specie chimiche (ioniche o neutre) presenti nella soluzione, che quindi si ossidano.

4.2.La sovratensione

Nella maggioranza dei casi si osserva che il potenziale effettivo di decomposizione è maggiore di quello termodinamico, cioè risulta $V_d > E_d$ e la differenza fra i due potenziali è chiamata sovratensione (η):

$$V_d - E_d = \eta \quad (32)$$

A differenza di E_d , l'origine della sovratensione non è termodinamica bensì cinetica, dal momento che la velocità di qualsiasi reazione chimica, e quindi anche quella di un processo elettrodo, è controllata da una definita energia di attivazione: si parla così di sovratensione di attivazione. Infatti il processo elettrochimico di trasferimento di elettroni tra elettrodo e specie chimica, sia esso una riduzione od una ossidazione, è notevolmente lento e affinché possa aver luogo richiede un eccesso di energia che si traduce, in un processo elettrochimico, in un aumento della tensione applicata. La sovratensione di attivazione dipende da vari fattori tra cui, principalmente, la natura delle sostanze che si scaricano agli elettrodi, in particolare se queste sono gassose, dalla natura della superficie dell'elettrodo, dalla densità di corrente (essendo questa definita come l'intensità di corrente divisa per la superficie dell'elettrodo) e dalla temperatura. In tabella 1 sono riportati alcuni valori di sovratensione per

l'idrogeno e l'ossigeno su elettrodi costituiti da materiali diversi. Da questa tabella si può osservare che la sovratensione di attivazione è piccola per l'idrogeno solo su platino platinato, mentre per entrambi i gas è considerevole su tutti gli altri tipi di elettrodi.

H ₂		O ₂	
<i>Elettrodo</i>	<i>Sovratensione* ; η</i>	<i>Elettrodo</i>	<i>Sovratensione* ; η</i>
Platino platinato	0,05	Platino platinato	0,77
Platino liscio	0,67	Platino liscio	1,49
Oro	0,80	Oro	1,63
Argento	1,09	Argento	1,13
Rame	1,25	Rame	0,79
Mercurio	1,11	Nichel liscio	0,85
Grafite	1,22	Grafite	1,24

* valori in volt, per densità di corrente di 1

Tabella 1: Valori della sovratensione di attivazione di idrogeno ed ossigeno su alcuni tipi di elettrodi

Oltre alla sovratensione di attivazione descritta sopra vi è un altro tipo di sovratensione, chiamata anche sovratensione di concentrazione, derivante dal fatto che, in seguito al processo elettrolitico di scarica degli ioni sugli elettrodi, si verificano variazioni significative di concentrazione di questi in prossimità degli elettrodi stessi.

In definitiva la d.d.p. applicata agli elettrodi della cella è legata all'intensità di corrente I dalla seguente relazione:

$$V = E_d + \eta R_i I \quad (33)$$

dove R_i è la resistenza elettrica interna della cella, che varia con la resistenza specifica dell'elettrolita e la distanza dagli elettrodi, e η rappresenta la sovratensione complessiva di elettrolisi.

La sovratensione totale può essere considerata costituita da un contributo anodico (η_A) e da uno catodico (η_C): il primo è positivo o nullo e deve essere

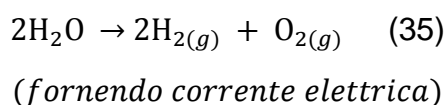
sommato al potenziale anodico termodinamico (E_A), mentre il secondo è negativo o nullo e deve essere sommato algebricamente al potenziale termodinamico catodico (E_C). L'espressione può quindi essere scritta nel seguente modo:

$$V = (E_A + \eta_A) - (E_C + \eta_C) + R_i I \quad (34)$$

La presenza della sovratensione implica un aumento della tensione che deve essere applicata agli elettrodi: ciò comporta di conseguenza un lavoro maggiore che deve essere fatto sul sistema ed in definitiva un costo maggiore di esercizio. La sovratensione di attivazione può essere ridotta applicando opportuni catalizzatori sulla superficie elettrodica, mentre quella di concentrazione viene ridotta mantenendo agitata la soluzione elettrolitica ed avvicinando il più possibile gli elettrodi.

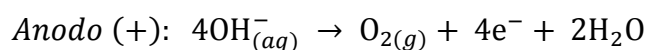
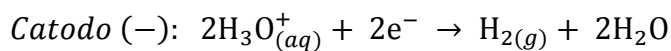
4.3.Elettrolisi dell'acqua

L'acqua costituisce il solvente più usato per molti processi elettrolitici ed è pertanto utile conoscere il comportamento al passaggio corrente elettrica, con particolare riferimento alle condizioni che realizzano la sua decomposizione negli elementi costitutivi, cioè l'idrogeno ed ossigeno, come schematizzato dal seguente processo generale:



Si può quindi determinare inizialmente il potenziale termodinamico di decomposizione (E_d) al quale avviene il processo e a questo proposito si può fare riferimento ad una cella elettrolitica costituita da due elettrodi inerti (per esempio platino platinato) contenente inizialmente H_2O pura. Benchè questa sia poco dissociata, a $25^\circ C$ essa pur tuttavia contiene ioni H_3O^+ ed OH^- in concentrazione pari ciascuna a $10^{-7} mol/litro$: si può quindi assumere che al passaggio di corrente elettrica attraverso la soluzione si abbia migrazione di ioni

H_3O^+ verso il catodo, dove si riducono formando idrogeno gassoso, e di ioni OH^- verso l'anodo, dove si ossidano formando ossigeno gassoso, secondo i seguenti processi:

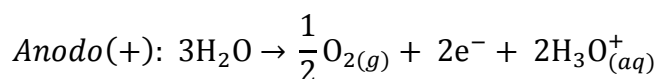
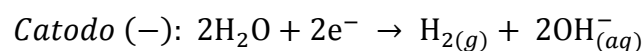


Il valore del potenziale termodinamico di decomposizione E_d dell'acqua, supponendo di operare a 25°C e alla pressione di 1 atm, può essere così determinato:

$$\begin{aligned} E_d = E_A - E_C &= [E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 - 0.0591 \cdot \log C_{\text{OH}^-}] - [E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^0 + 0.0591 \cdot \log C_{\text{H}_3\text{O}^+}] \\ &= 0,401 + 0,0591 (\text{pH} + \text{pOH}) = 0,401 + 0,0591 \cdot 14 = 1,23 \text{ V} \end{aligned}$$

avendo assunto $P_{\text{H}_{2(g)}} = P_{\text{O}_{2(g)}} = 1 \text{ atm}$ perché nel loro stato standard.

Per valori di d.d.p. applicata appena superiori a 1.23 V dovrebbe quindi realizzarsi il processo di decomposizione dell'acqua; tuttavia, a causa della sovratensione di H_2 e O_2 su quasi tutti i materiali usati come elettrodi, sono necessarie d.d.p. superiori a questo valore. Si deve infine sottolineare che, data la bassa concentrazione degli ioni H_3O^+ ed OH^- in acqua, i processi catodico ed anodico sono descritti più correttamente come riduzione ed ossidazione diretta delle molecole d'acqua:



Tuttavia queste reazioni appena descritte non modificano il potenziale termodinamico di decomposizione appena calcolato.

Data la scarsa conducibilità specifica dell'acqua pura, l'elettrolisi deve essere effettuata in presenza di opportuni elettroliti in essa disciolti al fine di aumentare la conducibilità della soluzione. Questi possono essere un acido, una base o un sale ma, affinché si possa realizzare la reazione di elettrolisi, devono essere

scelti in modo da non interferire con i processi di scarica agli elettrodi. In queste condizioni l'elettrolisi dell'acqua avviene con notevole sviluppo di idrogeno ed ossigeno già operando ad una d.d.p. di circa 1.7 V, mentre tale valore è insufficiente a produrre effetti sensibili nel caso di acqua pura.

CAPITOLO 5

Modello per la valutazione dell'elettrolisi dell'acqua

Per valutare la produzione di idrogeno nel processo di elettrolisi dell'acqua è possibile affidarsi ad un modello per analizzare la corrente e il voltaggio caratteristici di una cella elettrolitica. Il modello descrive la capacità di elettrolisi dell'acqua incorporando gli effetti termodinamici, cinetici e gli effetti della resistenza elettrica di cella. Questi tre effetti sono quantitativamente espressi con tre parametri principali; il parametro termodinamico che si riferisce al potenziale di dissociazione dell'acqua, il parametro cinetico il quale riflette tutti gli effetti cinetici elettrochimici di entrambi gli elettrodi nella cella elettrolizzatrice, e i parametri di resistenza ohmica i quali riflettono la resistenza totale della cella. Usando il modello, differenti celle elettrolizzatrici con diverse condizioni operative possono essere convenientemente comparate.

In generale, tutti i lavori di ricerca provano a migliorare le performance dell'elettrolisi attraverso due aspetti; incrementando l'attività elettrochimica degli elettrodi e riducendo la resistenza totale della cella elettrolizzatrice.

La performance del processo di elettrolisi dell'acqua è normalmente valutata con la corrente/voltaggio caratteristici di una cella elettrolitica; come mostrato nella figura 18.

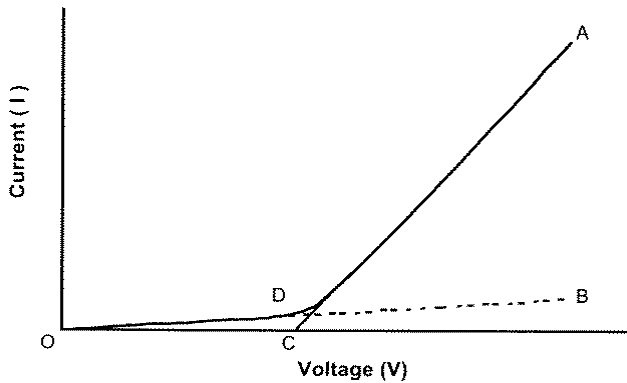


Figura 18: Relazione fra corrente e potenziale nell'elettrolisi dell'acqua

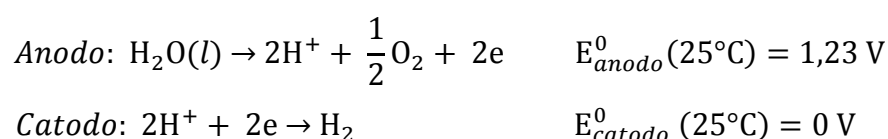
Alcuni modelli sono stati sviluppati per effettuare simulazioni di corrente e di voltaggio caratteristici per elettrolizzatori PEM per la produzione di idrogeno.

Con i presenti modelli, il voltaggio della cella è fondamentalmente descritto come la somma del voltaggio di Nernst, caduta di tensione resistiva, e tensione fra anodo e catodo. La tensione fra anodo e catodo è ottenuta solitamente attraverso l'equazione cinetica di Butler-Volmer. Per risolvere questa equazione sono richiesti i due parametri di scambio di densità di corrente per anodo e catodo per descrivere l'attività degli elettrodi. In aggiunta, i fattori di simmetria delle equazioni hanno anche bisogno di essere assunti come un numero specifico.

La densità di corrente di scambio dipende dalla temperatura e dalla ruvidità della superficie dell'elettrodo. Nella maggior parte dei casi, i valori della densità di corrente di scambio per anodo e catodo sono diversi fra loro. Tutto questo rende difficile prevedere la performance del processo di elettrolisi direttamente.

L'elettrolisi dell'acqua è il processo che separa le molecole dell'acqua in idrogeno e ossigeno usando potenza elettrica.

Le reazioni elettrochimiche che avvengono all'anodo e al catodo sono quelle descritte precedentemente; con:



La reazione netta nella cella elettrolitica risulta:



Il potenziale reversibile riflette gli effetti termodinamici della reazione elettrochimica. L'equazione di Nernst dell'elettrolisi dell'acqua è riportata qui di seguito:

$$E_{cella}^0 = 1,23 - 0,9 \cdot 10^{-3}(T - 298) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

dove p_{H_2} , p_{O_2} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, sono le pressioni parziali rispettivamente di idrogeno, ossigeno e vapore d'acqua. Sebbene il potenziale reversibile dell'elettrolisi dell'acqua a 25°C è $1,23 \text{ V}$, il potenziale di dissociazione dell'acqua è influenzato dall'attività dei catalizzatori degli elettrodi. Quando è usato platino come catalizzatore per anodo e catodo allora il potenziale di dissociazione è $1,68 \text{ V}$. Il potenziale di dissociazione può essere ridotto a $1,4 \text{ V}$ quando sono utilizzati platino e iridio come catalizzatori. Le proprietà elettrochimiche degli elettrodi non influenzano solo gli effetti cinetici dell'elettrolisi dell'acqua, ma influenzano anche il meccanismo della reazione elettrochimica che decide il valore del potenziale di dissociazione dell'acqua. Gli effetti cinetici dell'elettrolisi dell'acqua sono convenzionalmente espressi con l'equazione di Butler-Volmer attraverso la sovratensione di attivazione di entrambi gli elettrodi che può essere espresso come questa equazione:

$$\eta_{act,i} = \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{J}{2J_{0,i}} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{J}{2J_{0,i}} + \sqrt{\left(\frac{J}{2J_{0,i}} \right)^2 + 1} \right] \quad (36)$$

Con:

$$i = a, c$$

dove $\eta_{act,i}$ è la sovratensione di attivazione, a, c rappresentano rispettivamente l'anodo e il catodo; J è la densità di corrente operativa; $J_{0,i}$ è la densità di corrente scambiata. La densità di corrente scambiata può essere espressa come la seguente equazione:

$$J_{0,i} = J_i^{ref} \exp\left(\frac{E_{act,i}}{RT}\right) \quad (37)$$

Con:

$$i = a, c$$

Nel processo di elettrolisi dell'acqua, la sovratensione di attivazione dell'anodo e del catodo sono normalmente differenti fra loro; questo fatto è dovuto alle loro differenti attività di catalizzatori. Tuttavia il rapporto della velocità della reazione elettrochimica dal catodo all'anodo non è decisa dalle loro attività catalizzatrici, ma dipende solo del rapporto stechiometrico, perché il passaggio di corrente elettrica attraverso il catodo è sempre uguale al passaggio di corrente attraverso l'anodo nel processo di elettrolisi.

La velocità di produzione di idrogeno e ossigeno sono date dalle equazioni:

$$N_{H_2} = \frac{JA}{2F} \quad (38)$$

$$N_{O_2} = \frac{JA}{4F} \quad (39)$$

Modello di espressione:

Assumiamo che la potenza consumata nel processo di elettrolisi sia proporzionale al quadrato della differenza fra potenziale della cella e il potenziale di dissociazione dell'acqua.

$$P \propto (V - E_0)^2$$

Dove P è la potenza consumata dal processo di elettrolisi, V è il potenziale della cella e E_0 è il potenziale di dissociazione dell'acqua. Nel processo di elettrolisi dell'acqua, la resistenza della cella influenza la performance della cella attraverso una riduzione di efficienza e un aumento di consumo energetico. La resistenza della cella include la resistenza degli elettrodi, la resistenza dell'elettrolita e la resistenza all'interfaccia. Se la somma di queste resistenze di una cella elettrolitica è r , la caduta di potenziale sulla resistenza totale è $I \cdot r$; dove la corrente I passa attraverso la cella elettrolitica. In questo caso, il potenziale pratico sugli elettrodi è uguale al potenziale di cella ridotto della caduta di potenziale sulla resistenza della cella.

Quindi la precedente equazione è modificata secondo:

$$P \propto (V - I r - E_0)^2$$

$$P = K(V - I r - E_0)^2$$

Dove K è un coefficiente di proporzionalità della potenza convertita, che riflette la capacità di una cella elettrolitica di convertire energia elettrica in energia chimica. Differenti tipi di celle elettrolitiche con varie condizioni operative, come pressione/temperatura/catalizzatori hanno differenti valori di K . Dall'analisi dimensionale si ricava che l'unità di misura di K è Ω^{-1} .

Considerando il consumo di potenza della resistenza di cella, la potenza applicata nella cella elettrolitica segue la seguente equazione:

$$I \cdot V - I^2 r = K(V - I r - E_0)^2$$

da cui ricaviamo:

$$I = \frac{V + 2Kr(V - E_0) - \sqrt{V^2 + 4KrE_0(V - E_0)}}{2r(1 + Kr)} \quad (40)$$

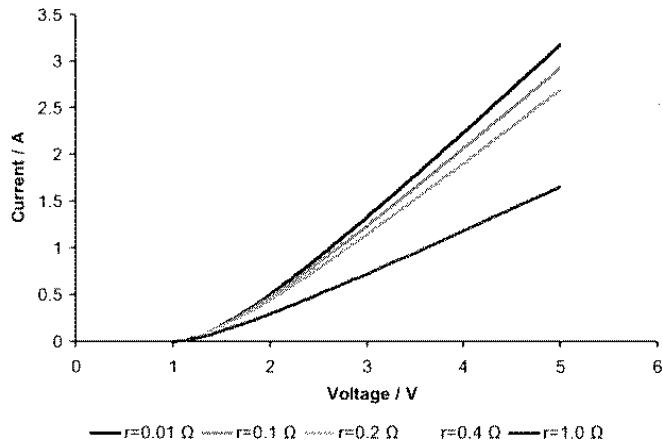


Figura 19: Curve di elettrolisi rappresentate mediante l'equazione (40) con differenti valori di resistenza e $K=1,0 \Omega^{-1}$

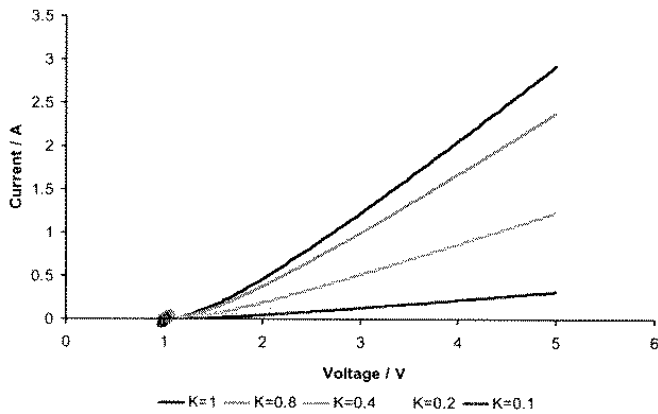


Figura 20: Curve di elettrolisi rappresentate mediante l'equazione (40) con differenti valori di K e $r = 1,0 \Omega$

L'equazione (40) esprime la performance di una cella elettrolitica. I tre parametri E_0 , K , r , influenzano la performance della cella. Quando E_0 è uguale a $1,0 \text{ V}$; la figura 20 mostra le relazione fra corrente e potenziale dell'equazione (40) con differenti resistenze se il coefficiente di conversione di potenza $K = 1,0 \Omega^{-1}$.

Figura 19 mostra la relazione fra corrente e potenziale dell'equazione (40) con differenti valori di K se la resistenza è costante e uguale a $r = 1,0 \Omega$.

Le figure 19 e 20 mostrano le caratteristiche fondamentali della funzione matematica espressa dell'equazione (40), con i parametri di E_0 , K e r . Il valore di E_0 decide il punto di partenza della curva di elettrolisi; ed esso rappresenta il potenziale di dissociazione dell'acqua. Il valore della resistenza r è rilevante per

la posizione delle curve di elettrolisi. Il valore di K influenza sia posizione che curva della funzione. I valori di K che possiamo considerare sono $0 \leq K < +\infty$. Considerando l'estrema condizione; quando il valore di $K = 0$, l'equazione (40) andrà a cambiare in $I = 0$, questo significa che la corrente di cella non può passare attraverso essa e non potrà avvenire una reazione elettrochimica se gli elettrodi non hanno attività cinetiche. Quando il valore di $K \rightarrow +\infty$, l'equazione (40) tende al seguente valore:

$$I = \frac{(V - E_0)}{r} \quad (41)$$

La funzione matematica dell'equazione (41) rappresenta una curva che passa attraverso il punto $(E_0, 0)$ con un andamento di $1/r$. Questo significa che la performance della cella avrà un andamento come una pura resistenza (andamento puramente resistivo) se le totali attività cinetiche degli elettrodi tendono all'infinito.

Per confermare le ipotesi e il modello, sono stati fatti esperimenti per descrivere il processo di elettrolisi con differenti elettrodi e resistenze di cella. L'esperimento è stato fatto utilizzando due celle interconnesse con un tubo per variare la lunghezza, riempito di liquido elettrolitico. 1 M di acido solforico è stato usato come soluzione elettrolitica.

Gli elettrodi sono stati fatti con maglia di platino; taglia 50x50 mm. Un elettrodo in graffite, taglia 70x7x2 mm è stato usato come catodo nell'esperimento per confronto. Il volume di ogni cella elettrolitica è 250 ml. Un tubo con diametro interno di 7,5 mm è stato usato per connettere entrambe le celle elettrolitiche. La lunghezza del tubo è variabile fra 70 e 130 mm, per ottenere differenti resistenze di cella.

Risultati e discussione:

La figura 18 mostra una tipica curva di elettrolisi dell'acqua. La corrente della cella aumenta con il potenziale della cella seguendo la curva ODA. Nel segmento della curva OD, la corrente cresce molto lentamente all'aumentare del potenziale della cella. In questo stato il processo di elettrolisi non sta

avvenendo. Quando il potenziale della cella aumenta sopra al potenziale del punto D. Il valore del potenziale nel punto D è definito come il potenziale di dissociazione dell'acqua E_0 . La corrente di cella al punto D è definita come la corrente di background. In teoria quando il potenziale della cella $V < E_0$ la corrente di cella è 0. La corrente di start del modello di calcolo in figura 19 e 20 è zero. Tuttavia in situazioni particolari, una piccola corrente esiste sempre in una cella elettrolitica quando il voltaggio operativo è più piccolo del suo potenziale di dissociazione. La corrente di background è circa 0,5 mA.

Simulazione dell'elettrolisi dell'acqua con differenti resistenze:

La figura 21 mostra il modello relativo alla relazione fra corrente e potenziale nell'elettrolisi dell'acqua con due differenti resistenze. Quando la lunghezza del tubo è 70 mm, l'elettrolisi parte al potenziale 1,70 V con corrente di background di 0,59 mA. Il valore del potenziale di dissociazione E_0 è 1,70 V.

Dal voltaggio sperimentale e dai dati di corrente, e usando il metodo della regressione lineare dei minimi quadrati, il coefficiente di conversione di potenza (power conversino coefficient) e il valore della resistenza di cella sono: $K = 0,127 \Omega^{-1}$; $r = 40,7 \Omega$. Sostituendo i parametri di elettrolisi $E_0 = 1,70 \text{ V}$; $K = 0,127 \Omega^{-1}$ e $r = 40,7 \Omega$ nell'equazione (40); la relazione corrente/potenziale può essere espressa dall'equazione (42):

$$I = \frac{V + 10,34 (V - 1,7) - \sqrt{V^2 + 35,15(V - 1,7)}}{502,15} \quad (42)$$

Considerando una corrente di background di 0,59 mA, l'equazione dell'elettrolisi è espressa dall'equazione (43) con le unità di corrente in mA. I risultati della simulazione usano l'equazione (43) sono mostrati come " $r = 40,7 \Omega$ ", e i dati dell'esperimento sono " $L = 70 \text{ mm}$ " in figura 21.

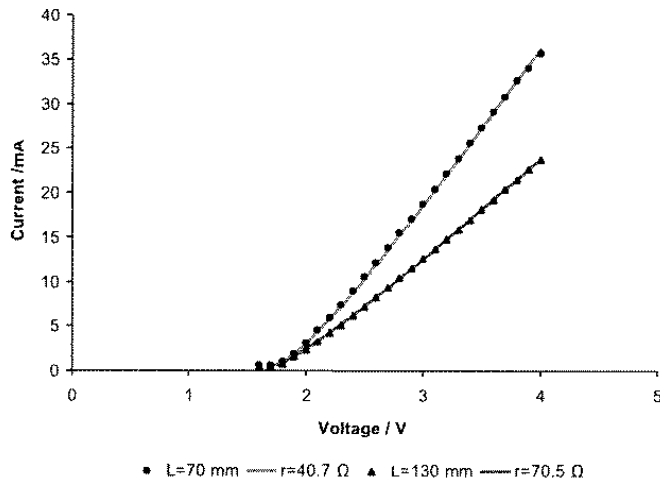


Figura 21: Dati sperimentali dell'elettrolisi con diversi valori di resistenza rappresentati tramite l'equazione (40)

$$I = 0,59 + \frac{V + 10,34 (V - 1,7) - \sqrt{V^2 + 35,15(V - 1,7)}}{502,15} \cdot 1000 \quad (43)$$

Con gli stessi elettrodi e le stesse condizioni operative, dove però il tubo della cella è esteso a $L = 130$ mm, viene mostrato che l'elettrolisi dell'acqua parte al potenziale $1,70$ V con una corrente di background di $0,5$ mA. I parametri dell'elettrolisi dell'acqua sono ottenuti dai dati sperimentali con: $E_0 = 1,70$ V; $K = 0,127 \Omega^{-1}$ e $r = 70,5 \Omega$.

Il modello dell'equazione può pertanto essere realizzato applicando i parametri di elettrolisi dell'acqua dell'equazione (40). In figura 21 i risultati della simulazione sono mostrati come " $r = 70,5 \Omega$ " e i dati sperimentali sono " $L = 130$ mm".

Comparando i dati sperimentali e i risultati del modello con differenti resistenze di cella, la resistenza di cella r cambia da $40,7 \Omega$ a $70,5 \Omega$, ha quindi un incremento di $29,8 \Omega$. Se la conduttività di 1M di acido solforico è 440 mS/cm, la resistenza della parte di prolungamento dell'acido solforico nel tubo con diametro $7,5$ mm e lunghezza 60 mm può essere calcolata come $30,9 \Omega$. L'errore in questo modello risulta approssimativamente $3,6\%$ che è accettabile nella simulazione.

Simulazione dell'elettrolisi dell'acqua con differenti elettrodi:

Per capire il contributo degli elettrodi nel processo di elettrolisi, sono usati due differenti elettrodi come catodo nell'esperimento dove la lunghezza del tubo della cella elettrolitica è 70 mm. Per ridurre l'area attiva dell'elettrodo, una parte di maglia di platino è usata come catodo (approssimativamente 10 x 50 mm di maglia di platino) nell'esperimento. L'elettrolisi dell'acqua parte al potenziale 1,70 V con corrente di background di 0,55 mA. I parametri di elettrolisi dell'acqua sono ottenuti dai dati sperimentali con: $E_0 = 1,70 \text{ V}$; $K = 0,0775 \Omega^{-1}$ e $r = 40,7 \Omega$. In figura 22 i risultati sono mostrati come "Pt mesh" e il risultato della simulazione è mostrato come "Pt mesh modeling". Usando elettrodi in grafite come catodo e una maglia di platino come anodo, il processo di elettrolisi parte al potenziale 2,10 V con corrente di background di 0,5 mA. I parametri di elettrolisi dell'acqua sono ottenuti da dati sperimentali con : $E_0 = 2,1 \text{ V}$; $K = 0,0381 \Omega^{-1}$ e $r = 40,7 \Omega$.

In figura 22 i risultati sono mostrati come "Graphite" e il risultato della simulazione con i parametri sopra descritti è mostrato come "Graphite modeling".

I risultati sperimentali e simulati mostrano che una più piccola area attiva dell'elettrodo riduce gli effetti cinetici della reazione elettrochimica che si riflette in un più piccolo valore di K. I materiali degli elettrodi non influenzano solo gli effetti cinetici della reazione elettrochimica, ma anche il potenziale di dissociazione dell'acqua, che è riflesso nel valore del parametro termodinamico E_0 .

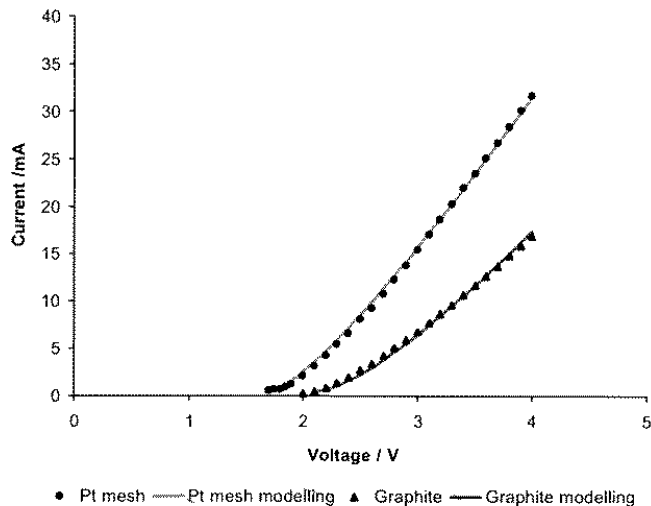


Figura 22: : Dati dell'elettrolisi rappresentati tramite l'equazione (40) con diversi elettrodi

L'ipotesi alla base di questo modello è espressa dall'equazione $P \propto (V - I r - E_0)^2$.

La figura 23 conferma l'ipotesi attraverso l'andamento della relazione fra la potenza elettrica consumata nel processo di elettrolisi e il quadrato della differenza di potenziale applicato agli elettrodi. La potenza consumata nel processo di elettrolisi è espressa come $(IV - I^2 r)$. Il quadrato della differenza di potenziale applicato agli elettrodi è

$(V - I r - E_0)^2$. In figura 23 i dati per l'elettrolisi dell'acqua con maglia di Pt come elettrodi sono mostrati come " R = 40,7 Ω " e " R = 70,5 Ω " dove le loro resistenze di cella sono rispettivamente 40,7 e 70,5 Ω . I dati per l'elettrolisi con una parte ridotta di Pt mesh al catodo sono mostrati come "part of Pt mesh". I dati con elettrodo in grafite come catodo sono mostrati come "Graphite electrode". I dati di corrente elettrica applicati in figura 23 sono modificati togliendo la corrente di background dai calcoli.

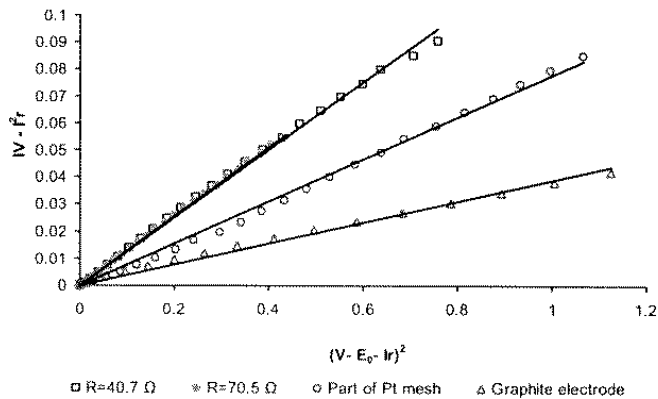


Figura 23: Relazione lineare fra la potenza elettrica consumata nel processo di elettrolisi e il quadrato della differenza di potenziale applicata agli elettrodi

Simulazione dell'elettrolisi dell'acqua:

Nell'esperimento è utilizzata una cella a tubo regolabile per studiare gli effetti della resistenza della cella nel modello. I valori di resistenza di cella negli esperimenti sono $40,7 \Omega$ e $70,5 \Omega$ che causano una grande caduta di potenziale e un largo consumo di potenza elettrica se la corrente operativa è alta. In particolari applicazioni di produzione di idrogeno, è richiesta una piccola resistenza di cella per incrementare l'efficienza. La figura 24 mostra la performance di elettrolisi dell'acqua per differenti elettrodi catalizzatori nelle stesse condizioni operative che possono influenzare la resistenza di cella. La performance dei processi di elettrolisi in figura 24 sono descritti come relazione tra densità di corrente e voltaggio della cella. L'unità di misura di densità di corrente nella figura 24 è mA/cm^2 che è differente dalla precedente espressione in figura 21 e 22 dove la corrente di cella (mA) è usata per convalidare le ipotesi. La temperatura della cella PEM è 90°C . Dove Pt è usato per entrambi gli elettrodi, il potenziale di dissociazione dell'acqua è $1,68 \text{ V}$; la performance è rappresentata da " Pt/Pt " in figura (24).

Quando Pt è usato come catodo e iridio metallico come anodo, il potenziale di dissociazione è $1,4 \text{ V}$ rappresentato da " Pt/Ir " in figura (24). Quando è usato acido tungstico di silicio ($\alpha - \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) come elettrocatalizzatore al catodo e iridio metallico come anodo, il potenziale di dissociazione dell'acqua è $1,4 \text{ V}$; le performance sono mostrate nel grafico come " $\alpha - \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} / \text{Ir}$ ".

Con i dati delle performance, i risultati mostrano resistenze di cella molto piccole che sono nel range da 0,134 a 0,127 $\Omega \text{ cm}^2$.

Attualmente è difficile individuare queste piccole differenze di resistenza di cella attraverso sperimentazioni. Per simulare queste performance di elettrolisi è usato un valore medio di resistenza pari a 0,15 $\Omega \text{ cm}^2$. La tabella mostra i parametri di elettrolisi per questi tre gruppi di elettrodi.

	E_0 (V)	K ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	r ($\Omega \text{ cm}^2$)
Pt/Pt	1.68	9,95	0,15
$\alpha - \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} / \text{Ir}$	1,4	6,69	0,15
Pt/Ir	1,4	27,8	0,15

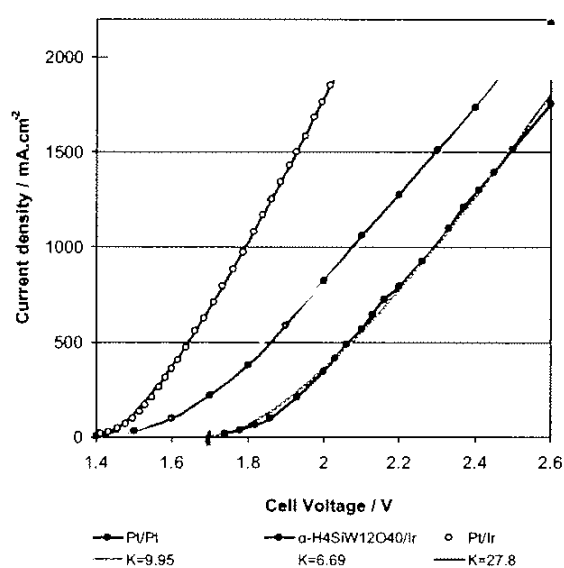


Figura 24: Dati dell'elettrolisi dell'acqua ricavati tramite l'equazione (40)

La figura 25 mostra la relazione lineare fra la potenza elettrica consumata in un processo elettrolitico e il quadrato della differenza di potenziale applicato agli elettrodi per diversi elettrodi catalizzatori. La relazione lineare conferma ancora il modello assunto nelle celle a bassa resistenza e alta densità di corrente operativa.

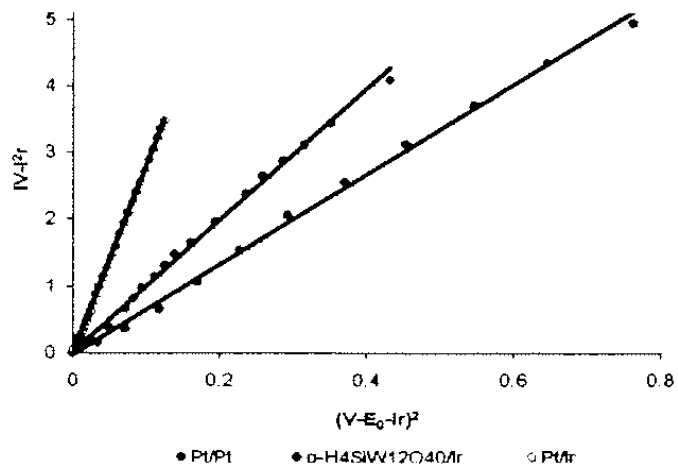


Figura 25: Relazione lineare fra potenza elettrica consumata nel processo di elettrolisi e il quadrato della differenza di potenziale applicata agli elettrodi

CAPITOLO 6

Batterie per applicazioni in campo aerospaziale

Quando un satellite o una sonda vengono lanciati nello spazio, portano con sé una riserva di energia elettrica, necessaria per tenere in vita la strumentazione e per mantenere operativa la missione. Molti satelliti una volta immessi in orbita, si affidano ai pannelli solari per soddisfare il fabbisogno energetico, tuttavia, hanno bisogno di batterie elettriche, in primo luogo per potere per esempio distendere i pannelli solari e iniziare le comunicazioni con il controllo missione.

Una volta che i pannelli solari iniziano a produrre energia elettrica, la batteria del satellite viene caricata per potere intervenire quando il satellite richiede più energia del previsto, transita in ombra, esegue una manovra orbitale o ha un'emergenza. Le batterie sono una delle parti più importanti in un veicolo spaziale.

Per alcune missioni utilizzare i pannelli fotovoltaici sarebbe impossibile, allora le "batterie primarie" sono le sole fonti di energia. La sonda Huygens, ad esempio, utilizzava batterie non ricaricabili Li-SO₂ (lithium sulphur dioxide), scelte perché potevano rimanere inattive durante il lungo viaggio (sette anni) fino a Saturno ed avere ancora la capacità di fare atterrare la sonda su Titanio.

Anche l'Ariane V porta con sé batterie per eseguire operazioni autonome; durante ogni viaggio verso un'orbita, ad esempio, vi è la necessità di garantire la navigazione inerziale, l'orientamento, l'accensione dei motori e la separazione dai booster.

Il nuovo vettore Vega sarà equipaggiato con batterie Li-ion (ioni di litio) ad alta capacità per alimentare il sistema di controllo della spinta.

Mars Reconnaissance Orbiter (MRO) utilizza due batterie ricaricabili ibride al nickel. Queste sono utilizzate per l'alimentazione primaria, quando i pannelli solari non sono disposti verso il Sole e quando l'orbita di Marte oscura il Sole.

Sulla ISS sono presenti 24 batterie. Ogni batteria è composta da due sezioni, ciascuna delle quali contiene 38 celle Nichel-Idrogeno (NiH_2). L'energia è trasferita alla stazione attraverso il Battery charge/Discharge Unit e il Direct Current Switching Unit. Le batterie della Stazione Spaziale sono progettate per avere una vita operativa media di 6/7 anni, e possono supportare circa 38000 cicli di carica/scarica. Ogni batteria misura 101x91x45 cm e pesa circa 180 Kg. La sezione ES (Energy Storage) dell'ESA si trova all'ESTEC, questa, lavora in cooperazione con alcune industrie Europee per produrre una ampia gamma di batterie adatte al volo nello spazio. La ricerca in questo campo punta a minimizzare la massa e il volume delle batterie, al contempo aumentandone l'affidabilità, l'efficienza e la vita operativa.

Applicazione dei pannelli solari in campo spaziale:

I pannelli solari, durante i periodi di esposizione alla luce, convertono direttamente l'energia solare in energia elettrica; su sonde e satelliti si impiegano solitamente due o quattro pannelli, orientati individualmente rispetto al Sole da un sottosistema di controllo.

Attualmente vengono impiegate celle fotovoltaiche all'arseniuro di Gallio (Ga As) che, rispetto alle tradizionali celle al silicio, consentono di ridurre la superficie delle celle stesse del 20% e i costi del 40% a parità di prestazioni.

Su un veicolo spaziale, i pannelli solari sono affiancati da un sistema di batterie, in grado di erogare energia durante i periodi di eclisse. Esistono numerosi tipi di batterie, ma solo alcuni sono adatti all'impiego in ambito spaziale.

Batterie ricaricabili:

I satelliti spaziali che orbitano attorno alla terra sarebbero sottoposti a circa 5800 eclissi l'anno, e comunque da 90 a 5800 a seconda della quota dell'orbita. Durante i periodi di eclisse, l'energia elettrica deve essere erogata dalle batterie, ricaricabili dai pannelli solari quando il satellite torna ad essere esposto alla luce solare; inoltre, vi sono situazioni nelle quali le batterie possono essere utilizzate per assicurare dei picchi di potenza, anche nei periodi di luce.

Batterie Nickel idrogeno:

I cicli di vita dei satelliti possono variare da uno a due anni fino a raggiungere durate pari ad almeno 4-6 anni per alcuni tipi di missione particolarmente complesse e importanti. Per questo motivo le batterie a bordo devono sopportare da 1000 a 33000 cicli di carica/scarica senza guasti e senza la necessità di alcun tipo di manutenzione. Queste esigenze, notevolmente superiori a quelle richieste dalla maggior parte delle applicazioni terrestri, hanno indotto ad utilizzare in ambito spaziale batterie con tecnologie al Nickel Cadmio (Ni Cd) e al Nickel Idrogeno (NiH₂). Lo svantaggio principale delle batterie è dato dalla loro massa; nel caso di un generico veicolo spaziale, esse costituiscono il 15% della massa totale a secco.

Sicuramente, un risparmio di massa può essere utile a possibili incrementi di autonomia e per esempio potrebbe contribuire anche a ridurre i costi da sostenere per il lancio in orbita. Le batterie al Nickel Idrogeno, utilizzate anche sulla stazione spaziale ISS, hanno soppiantato nel tempo le batterie al Nickel Cadmio proprio per la loro minore massa, nonostante i costi maggiori e un maggiore volume occupato.

Batterie al Litio:

La tecnologia degli accumulatori al Litio, attualmente in forte sviluppo, sembra destinata a rivoluzionare il campo delle batterie per lo spazio. I suoi sviluppi interessano gli accumulatori al Litio Carbonio e al Litio Polimeri.

Le batterie al Litio vengono impiegate prevalentemente su satelliti per telecomunicazioni o veicoli spaziali di piccole dimensioni, come la AERCam Sprint e la Nanorover, a causa della scarsa durata di una carica e al breve ciclo vitale di queste batterie.

Soluzioni alternative:

La NASA sta perfezionando soluzioni innovative per la produzione di energia elettrica su veicoli spaziali: si tratta delle fuel cells e delle flywheels (letteralmente : “volanti”).

CAPITOLO 7

Impiego delle AFC ad elevata temperatura per sistemi rigenerativi a fuel cells in applicazioni aerospaziali

La fornitura di energia è uno dei più importanti sottosistemi nei veicoli spaziali; la disposizioni e dimensionamento di questi sottosistemi dipende principalmente dal profilo della missione e contribuiscono fortemente al peso del veicolo aerospaziale. Oggi le batterie secondarie sono comunque utilizzate per l'accumulo di energia in alcune missioni spaziali. Per certe applicazioni le celle a combustibile rigenerative RFCS (regenerative fuel cell systems) offrono un risparmio in peso a causa della loro elevata densità di energia che riescono a fornire.

Il sistema RFCS è composto da un elettrolizzatore e da una fuel cell. In un primo momento l'acqua subisce il processo di elettrolisi tramite la fornitura di energia elettrica e l'idrogeno e l'ossigeno prodotti sono stoccati in serbatoi e successivamente sono forniti alla fuel cell dove reagiscono e producono corrente elettrica. L'efficienza totale del processo del sistema RFCS è fortemente influenzato dall'efficienza della sola cella a combustibile. L'efficienza di quest'ultima può essere aumentata aumentando la temperatura operativa della cella stessa. Questo porta a una maggiore densità di energia e a una riduzione delle dimensioni del radiatore; il quale è necessario nelle applicazioni spaziali per allontanare il calore residuo.

Come è stato specificato esistono differenti tipi di celle a combustibile; in particolare possiamo distinguerle in celle a bassa temperatura e celle a elevata temperatura, oppure in base al tipo di elettrolita usato. Le AFC usano il KOH e operano a bassa temperatura, solitamente al di sotto dei 100°C. Sono inoltre caratterizzate da una veloce reazione cinetica e basso voltaggio. Sono queste le

caratteristiche che consentono di ottenere alti valori di efficienza e l'utilizzo di catalizzatori poco costosi.

Elettrolizzatore alcalino:

Invertendo il principio di funzionamento di una cella a combustibile alcalina è possibile ottenere un elettrolizzatore alcalino; FAE (fixed alkaline electrolyser).

Quindi all'elettrolizzatore viene fornita energia elettrica e acqua.

L'acqua fornita alla cella elettrolitica viene separata nei suoi due elementi costitutivi: idrogeno ed ossigeno.

RFCS:

Dalla combinazione di un sistema a celle a combustibile e di un sistema di elettrolisi dell'acqua si ottiene un sistema rigenerativo a fuel cell (RFCS). Se è disponibile un surplus di energia l'elettrolizzatore è usato per produrre H_2 e O_2 dall'acqua immagazzinata e i gas sono poi stoccati in serbatoi (questo processo rappresenta la modalità di carica del sistema). Nel caso in cui invece sia necessario fornire energia alle utenze allora il sistema RFCS è commutato in modalità di scarica (quindi si attiva la cella alcalina per produrre energia elettrica dall'idrogeno precedentemente stoccato).

I gas sono forniti alla fuel cell e il processo chimico ha come risultato acqua che è a sua volta stoccata in serbatoi. In un sistema RFCS non ho flussi di massa al di fuori dei confini del sistema stesso; è solo l'energia elettrica che entra e lascia il sistema.

Uno schema di funzionamento del sistema RFCS è illustrato in figura 26.

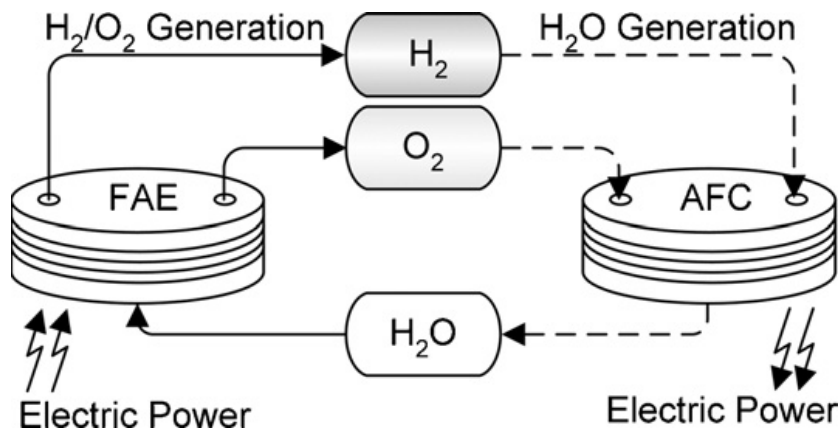


Figura 26: Schema di funzionamento di un sistema RFCS

I sistemi RFCS hanno diversi vantaggi rispetto alle batterie tradizionali, specialmente nel caso di applicazioni con alta domanda di potenza e lunghi cicli di scarica offrono un sistema di massa più piccolo. L'alimentatore non è influenzato dalla quota di energia immagazzinata, in quanto se deve essere immagazzinata più energia per una certa applicazione, la massa del convertitore di energia rimane la stessa e aumenta solo la massa del sistema di stoccaggio dell'energia. Le dimensioni e l'ottimizzazione dei singoli elementi base di un sistema RFCS dipendono dalla missione da svolgere. Alcune delle applicazioni analizzate sono riportate in figura 27. Sotto la linea continua nel grafico sono mostrate le applicazioni dove le batterie sono preferibili, sopra la linea sono indicate le missioni dove le RFCS offrono beneficio. Le applicazioni più promettenti sono nei satelliti geostazionari, nelle missioni di esplorazione e negli aeromobili HALE (high altitude long endurance).

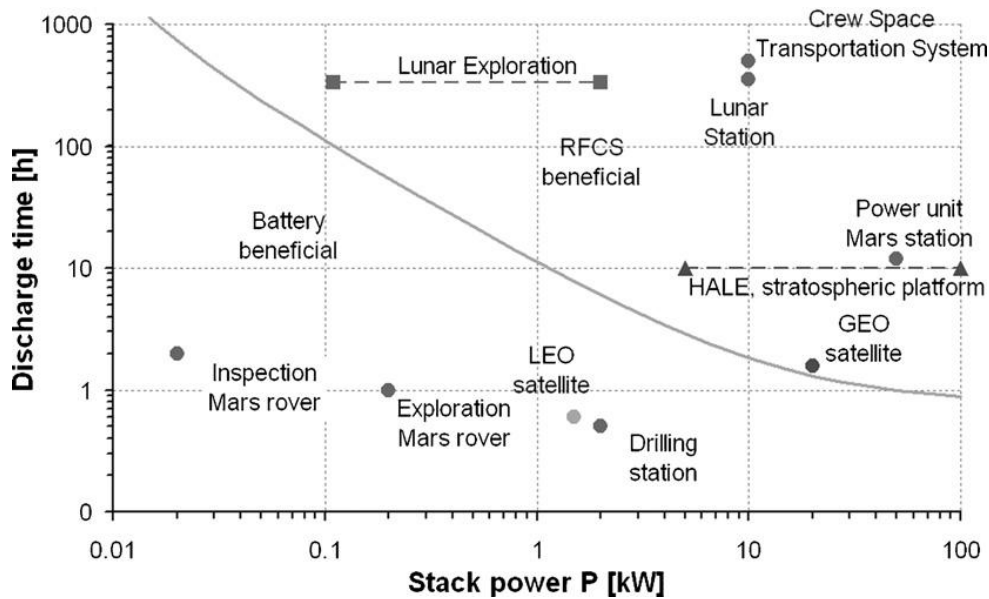


Figura 27: Calcolo dei benefici di un sistema RFCS

Per esempio, le future comunicazioni satellitari nell'orbita geostazionaria (GEO) richiedono potenze elettriche nell'ordine di 20kW. A causa dell'alta densità di energia stimata nelle RFCS comparabile a quella delle batterie agli ioni di litio, può essere effettuato un notevole risparmio di massa.

Un ulteriore vantaggio delle RFCS è la possibile sinergia con gli altri sottosistemi dei veicoli spaziali (figura 28). Le RFCS è considerata una parte dell' EPS (electrical power system). Il gas elettrolita può essere usato anche come combustibile per il sistema di propulsione PS (propulsion system) o per il sistema di controllo AOCS (attitude and orbit control system). La produzione d'acqua da parte della fuel cell può essere indirizzata al ECLSS (environment control and life support system). Trattata l'acqua di scarto dall' ECLSS può essere usata come risorsa dall'elettrolizzatore per produrre ossigeno per l'equipaggio. Il calore di scarto può essere usato per il TCS (thermal control system).

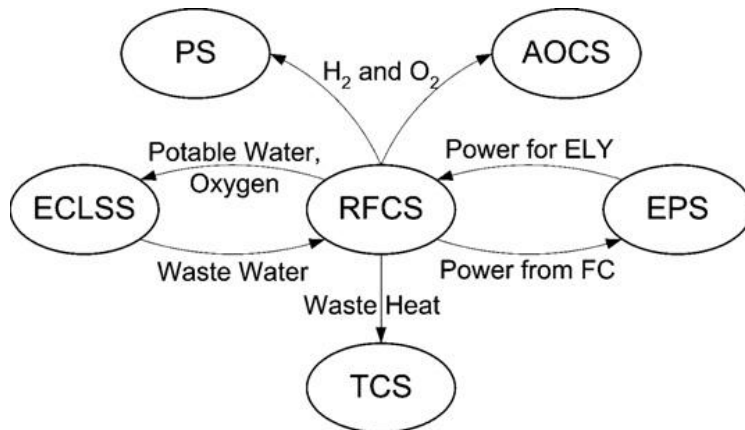


Figura 28: Sinergia di un sistema RFCS con gli altri sottosistemi di un veicolo spaziale

La tecnologia RFCS ha anche alcuni inconvenienti come, la crescente complessità e il ridotto livello di prontezza tecnologica se comparato con le batterie tradizionali. I profili di missioni con durate di scarica molto corte e/o basse richieste di potenza come i satelliti LEO (bassa orbita terrestre), possono usare le batterie tradizionali (in quanto non è possibile una riduzione efficace della massa a causa dell'alto sproporzionamento dei sistemi ausiliari). L'efficienza di "carica + scarica" di una RFCS è più piccola rispetto a un sistema a batterie in quanto alla stessa potenza elettrica viene prodotto molto più calore di scarto. Questo va considerato nel dimensionamento di un veicolo spaziale per raggiungere un minimo eccesso di peso.

I seguenti calcoli si focalizzano sull' influenza della temperatura operativa di una cella alcalina nella massa del sistema RFCS (non viene considerato l'elettrolizzatore in quanto non incide per quanto riguarda gli aspetti della riduzione della massa).

Temperatura AFC vs. dimensioni del radiatore:

In figura 29 viene mostrata l'influenza della potenza elettrica in un satellite geostazionario in base all'energia specifica. L'energia specifica delle batterie rimane circa costante, in quanto la loro massa cresce proporzionalmente con la potenza che riescono a fornire. Per RFCS l'energia specifica cresce con l'aumento di potenza richiesto. Il limite superiore delle rispettive aree nel grafico

per batterie e RFCS caratterizza il possibile valore senza dispositivi di gestione del calore; ma per considerare la reale energia specifica è necessario l'uso di questi dispositivi, che devono essere il più piccoli possibile per ottenere la massima energia specifica. Quindi una architettura integrata meccanica/termica (che include il radiatore) è necessaria per ospitare gli stack RFCS e i sistemi di stoccaggio e ausiliari. L'assenza di atmosfera in un'orbita satellitare o nella superficie lunare limita lo smaltimento del calore tramite radiazione termica. La taglia teorica del radiatore può essere calcolata tramite la legge di Stefan-Boltzman:

$$P = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (44)$$

Dove:

- P , il calore di scarto che deve essere smaltito;
- ε , emissività;
- σ , costante di Stefan-Boltzman ($5,67051 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$);
- A , taglia del radiatore (area);
- T , la temperatura sulla superficie del radiatore;

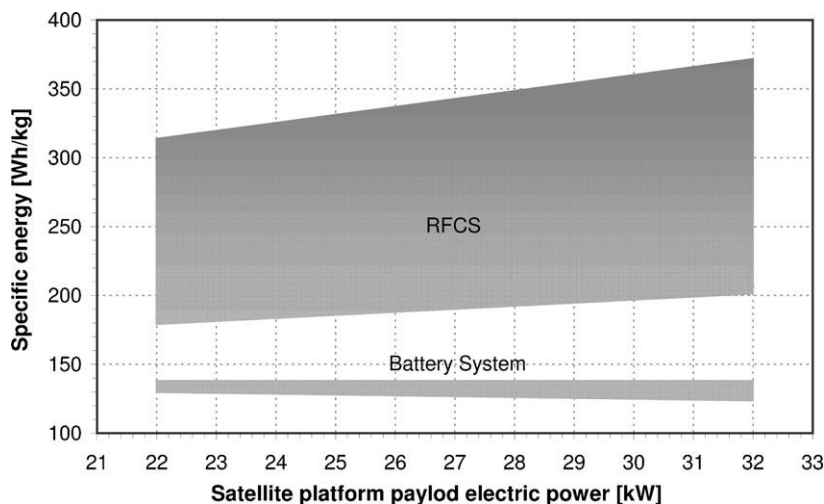


Figura 29: Confronto fra energia specifica di un sistema a batterie e sistema RFCS in funzione della potenza richiesta

Il fattore che comunque influenza maggiormente la capacità della radiazione è la temperatura. Aumentando la temperatura di lavoro della cella AFC, l'area del radiatore decrescerà drasticamente. Un esempio per le comunicazioni satellitari

geostazionarie, con l'utilizzo di RFCS come conservatori di energia è dato qui di seguito:

Durante un'eclissi una potenza elettrica di 20 kW può essere fornita attraverso una cella alcalina. A 80°C si calcola una efficienza di scarica del 60,9% e a 130°C di 74,6%. Da questi valori il calore di scarto può essere calcolato in 12,8 kW (80°C) e 6,8 kW (130°C).

Assumendo un'emissività di 0,8 e usando la legge di Stefan-Boltzman; l'area del radiatore a 80°C può essere calcolata in 18,2 m². Se la temperatura sale a 130°C l'area decresce a 5,7 m²; ottenendo quindi una riduzione del 68%.

Una comparazione dell'area del radiatore fra un sistema a batterie e una AFC all'interno del sistema RFCS a differenti temperature è dato in tabella 2. La massa del radiatore per applicazioni AFC a bassa temperatura è molto maggiore rispetto a un sistema a batterie.

A 130°C la massa teorica del radiatore in una applicazione AFC è solo leggermente maggiore del sistema a batterie.

Il sistema elettrico di potenza contribuisce fortemente alla massa dei veicoli spaziali (tipicamente il 25% - 30% della massa a secco).

	Batteria	AFC		
	20°C	80°C	130°C	
Potenza elettrica		20		kW
Efficienza di scarica	90,0	60,9	74,6	%
Potenza termica	2,22	12,84	6,81	kW
Area del radiatore	6,63	18,20	5,68	m ²
Peso sup. radiatore	3,3	3,5	4,0	kg m ⁻²
Massa dal radiatore	21,9	63,7	22,7	kg

Tabella 2: Confronto fra le aree del radiatore necessarie nel caso di sistemi a batterie o RFCS

Efficienza AFC vs. sistema di massa:

Un aumento di temperatura operativa della celle AFC influenza in via secondaria la massa del sistema. Incrementando la temperatura la reazione cinetica accelera, e come conseguenza la tensione di esercizio aumenta e quindi aumenta anche l'efficienza. Il voltaggio ideale E_{id} della cella AFC può essere calcolato con la seguente formula:

$$E_{id} = \frac{\Delta H_R}{z \cdot F} \quad (45)$$

Dove:

- ΔH_R , entalpia di reazione;
- z , numero di elettroni scambiati nella reazione
- F , costante di Faraday (96,485 C mol⁻¹)

Questa formula ci da il massimo voltaggio realizzabile senza considerare nessuna perdita, ovvero con efficienza del 100%. Il voltaggio operativo reale (E_{op}) della fuel cell è differente dal voltaggio ideale; in quanto è influenzato da parametri quali elettrodi, catalizzatori, densità di corrente. Esso è diminuito dalle perdite entalpiche, dal limite di velocità del processo di diffusione, perdite ohmiche all'interno della cella, e da altri fattori. L'efficienza di una fuel cell è quindi definita come:

$$\eta = \frac{E_{op}}{E_{id}} \quad (46)$$

Se la fuel cell è parte del sistema RFCS l'efficienza è uguale al processo di scarica della RFCS.

Un più alto voltaggio operativo porta a un ulteriore diminuzione di massa come mostrato nel seguente esempio.

$$P = n \cdot E_{op} \cdot I \quad (47)$$

Dove:

- P , potenza elettrica;

- n , numero di celle nello stack;
- I , corrente di cella.

Il numero di celle AFC richiesto per una determinata potenza elettrica necessaria per un satellite può essere calcolato. La tabella 3 presenta le condizioni operative e il numero delle celle necessarie per un satellite GEO con 20 kW di potenza elettrica. Si vede che il numero delle celle e quindi la massa dello stack decresce del 17%, e questo porta a un corrispondente aumento della densità di energia.

	80°C	130°C	
Potenza elettrica		20	kW
Corrente		30	A
E_{id}	1,24	1,23	V
E_{op}	0,755	0,918	V
Efficienza di scarica	60,9	74,6	%
Numero di celle	883	727	–

Tabella 3: Calcolo del numero di celle AFC necessarie per diverse temperature

Esperimento di installazione:

E' stato assemblato un banco prova per recuperare informazioni sull'influenza della temperatura in una cella AFC per un sistema RFCS con applicazione in veicoli spaziali.

Il test dell'AFC comprende sensori e attuatori per la gestione del gas e dell'acqua, inclusi riscaldatori, pompe e tubazioni. Parametri come temperatura, pressione e portate sono monitorati in diversi punti durante il test e analizzati. I dati sono mandati a un calcolatore per il controllo dei parametri operativi. La valutazione del comportamento dell' AFC è fatto da un'unità di controllo attraverso i dati acquisiti. Per realizzare temperature fino a 150°C viene usato un termostato addizionale che usa olio come fluido termovettore. La pressione all'interno del gas è mantenuta a 1–3 bar. Idrogeno e ossigeno sono forniti

tramite una bombola esterna. L'acqua prodotta è trasportata dalla cella tramite un flusso di gas in eccesso. L'eccesso di ossigeno è ventilato nell'ambiente circostante. L'idrogeno può essere ventilato o anche riciclato. L'operazione di riciclaggio rappresenta una parte importante per la chiusura del ciclo RFCS. La tabella 4 riassume i parametri operativi della cella AFC usata nel test.

	Nominali	Range	
Numero celle	4	1 / 4	-
Temperatura	80 / 130	20 / 150	°C
Pressione	1,2 / 2,5	1 / 3	bar
moli di elettrolita	6	6 / 14	mol l ⁻¹
Voltaggio(4 celle)	≈ 3,2	0 / 4,8	V
Corrente	30	0 / 60	A
Densità di corrente	≈ 170	0 / 350	mA cm ⁻²

Tabella 4: Parametri operativi delle celle AFC usati nel test

Risultati:

Il principale obiettivo del test descritto era quello di verificare l'influenza positiva dell'aumento di temperatura sull'efficienza; e dimostrare la fattibilità delle operazioni a temperature comprese fra 60 e 140°C. La figura rappresenta il risultato di un test eseguito a densità di corrente costante di 170 mA cm⁻²; in un range di temperatura compreso fra 60 e 110°C. Si nota un significativo aumento del voltaggio della cella operando a più alta temperatura (figura 30). L'efficienza relativa ad un voltaggio ideale di 1,23 V è incrementata da 39% a 57%.

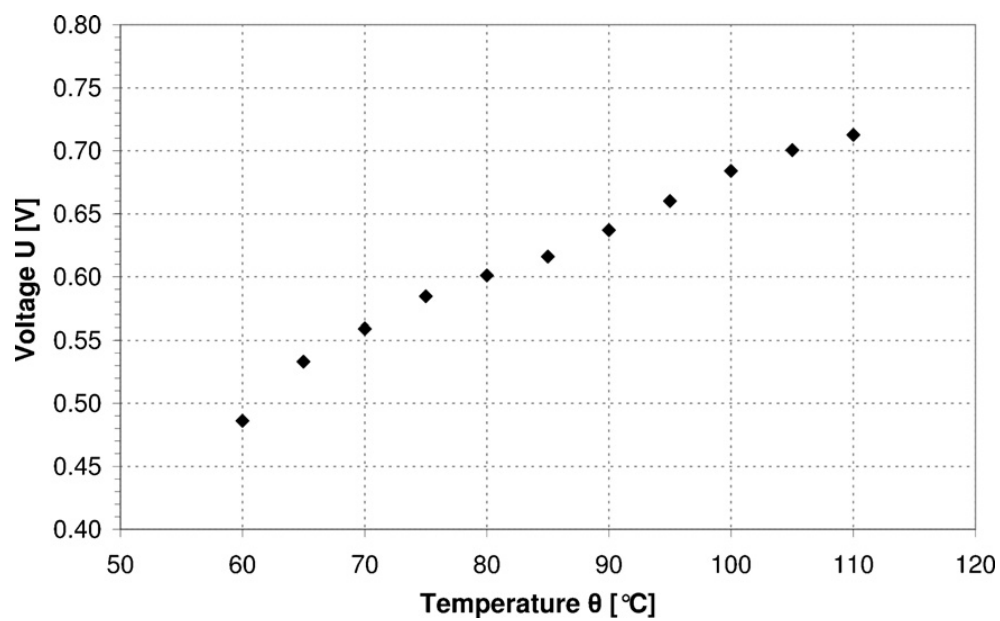


Figura 30: Voltaggio di cella fra 60 e 110 °C

CONCLUSIONI

In questa tesi viene descritto il principio di funzionamento di un sistema rigenerativo a fuel cells per applicazioni aerospaziali. Essendo il sistema composto da una cella alcalina e da un elettrolizzatore, questi due componenti sono stati a sua volta descritti separatamente. In particolare viene proposto un modello per descrivere le performance dell'elettrolisi dell'acqua incorporando effetti termodinamici, cinetici e di resistenza elettrica. Rispetto all'equazione cinetica di Butler-Volmer, questo modello ha meno parametri e più espressioni "convenienti" che possono essere facilmente applicate in simulazioni di differenti celle elettrolitiche con diverse condizioni operative. In confronto all'equazione di Tafel, il modello evita l'uso di funzioni logaritmiche, fornendo un vantaggio nella descrizione delle performance nell'elettrolisi dell'acqua in caso di alta o bassa corrente operativa applicata. Con questo modello, le caratteristiche di una cella elettrolitica come resistenza ed effetti cinetici possono essere ottenuti direttamente dalla curva di performance della cella.

Inoltre per presentare il modello di sistema RFCS sono stati presi in considerazione i due effetti principali dell'aumento della temperatura operativa in una cella AFC inserita all'interno del sistema RFCS.

- l'aumento di temperatura porta a un miglioramento delle caratteristiche del radiatore in termini di peso;
- l'aumento della temperatura porta a un miglioramento dell'efficienza del sistema, e questo si traduce in un risparmio della massa dovuto al decrescente numero di celle necessarie che vanno a costituire lo stack di potenza;

Nel futuro saranno possibili ulteriori miglioramenti se la temperatura operativa delle celle potrà essere aumentata ulteriormente.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Rino A. Michelin, Andrea Munari, “*Fondamenti di chimica*”, CEDAM, Padova, 2008
- [2] M. Noro, “*Celle a combustibile, tecnologia e possibilità applicative*”, collana AiCARR, D. Flaccovio Editore, Palermo, 2010.
- [3] Bent Sørensen, “*Hydrogen and fuel cells, Emerging technologies and applications*”, Elsevier Academic Press, London UK, 2005.
- [4] S. Markgraf, M. Hörenz, T. Schmiel, W. Jehle, J. Lucas, N. Henn, “*Alkaline fuel cells running at elevated temperature for regenerative fuel cell system applications in a spacecrafts*”, Journal of Power Sources 201 (2012) 236-242.
- [5] Muzhong Shen, Nick Bennett, Yulong Ding, Keith Scott, “*A concise model for evaluating water electrolysis*”, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 14335-14341.
- [6] Enzo Rossi, “*Andare ad Idrogeno, i motivi, la tecnologia e i prototipi delle auto che guideremo*”, MEDIA 3000, Modena 2006.
- [7] Alimentazione elettrica del robot FRIEND
(<http://digilander.libero.it/gruppo3friend/lombardi/auto2.htm>)
22 Maggio 2012.
- [8] A. Dicks, J. Larminie, “*Fuel cells systems explained*”, Wiley UK, 2000.
- [9] Ø. Ulleberg, “*Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach*” Int J Hydrogen Energy (2003), 28-21.

