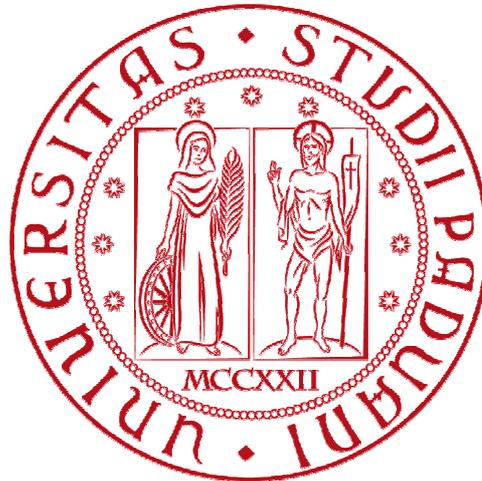


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA GESTIONALE**



TESI DI LAUREA TRIENNALE

**I VEICOLI AD IDROGENO E FUEL CELLS
PER UN MONDO LIBERO E PULITO**

**RELATORI: CH.MO PROF. MIRTO MOZZON
CH.MO PROF. RINO A. MICHELIN**

LAUREANDO: ZUIN MATTIA

ANNO ACCADEMICO 2011 - 2012

INDICE

| | |
|---|----------------|
| INTRODUZIONE..... | pag. 5 |
| CAPITOLO 1 - L'idrogeno..... | pag. 8 |
| CAPITOLO 2 - Produzione industriale dell'idrogeno..... | pag. 11 |
| 2.Produzione da fonti primarie..... | pag. 12 |
| <u>2.1.Steam reforming.....</u> | pag. 12 |
| <u>2.1.Ossidazione parziale di idrocarburi (POX).....</u> | pag. 14 |
| <u>2.1.Gassificazione del carbone.....</u> | pag. 15 |
| <u>2.1.Processo Kvaerner e Termocracking.....</u> | pag. 16 |
| 2.Produzione da composti chimici intermedi..... | pag. 16 |
| <u>2.2.Steam reformig del metanolo.....</u> | pag. 16 |
| 2.Produzione da fonti rinnovabili..... | pag. 17 |
| <u>2.3.Produzione da biomasse.....</u> | pag. 17 |
| <u>2.3.1. Termovalorizzatori.....</u> | pag. 18 |
| <u>2.3.1. Gassificazione.....</u> | pag. 18 |
| <u>2.3.1. Pirolisi.....</u> | pag. 18 |
| <u>2.3.Fotoproduzione.....</u> | pag. 18 |
| <u>2.3.Processi fotoelettrochimici.....</u> | pag. 19 |
| <u>2.3.Sistemi avanzati a membrana ceramica.....</u> | pag. 19 |
| <u>2.3.Decomposizione Termochimica dell'acqua.....</u> | pag. 20 |
| 2.Produzione mediante elettrolisi dell'acqua..... | pag. 20 |
| <u>2.4.Elettrolisi dell'acqua.....</u> | pag. 20 |
| <u>2.4.Elettrolisi ad alta temperatura.....</u> | pag. 22 |
| <u>2.4.Photoelectrochemical Water Splitting.....</u> | pag. 22 |
| CAPITOLO 3 - Immagazzinamento dell'idrogeno..... | pag. 23 |
| 3.Stoccaggio..... | pag. 23 |
| <u>3.1.Stoccaggio fisico.....</u> | pag. 23 |
| <u>3.1.1. Compressione dell'idrogeno.....</u> | pag. 23 |
| <u>3.1.1. Liquefazione dell'idrogeno.....</u> | pag. 24 |
| <u>3.1.1. Sfere speciali a reazione chimica.....</u> | pag. 25 |
| <u>3.1.1. Microsfere di cristallo.....</u> | pag. 26 |
| <u>3.1.Stoccaggio chimico.....</u> | pag. 26 |
| <u>3.1.2. Idruri metallici.....</u> | pag. 26 |

| | |
|---|----------------|
| 3.1.2. Idruri chimici..... | pag. 27 |
| 3.1. Nanostrutture di carbonio..... | pag. 27 |
| 3.1. Sicurezza..... | pag. 28 |
| 3.1. Valutazione sistemi di stoccaggio..... | pag. 29 |
| 3. Trasporto..... | pag. 29 |
| 3.2. Trasporto su strada..... | pag. 29 |
| 3.2. Gasdotti per l'idrogeno (pipeline)..... | pag. 30 |
| 3.2. Rifornimento autoveicoli..... | pag. 31 |
| 3.2. Soluzioni on-board..... | pag. 33 |
| | |
| CAPITOLO 4 - Fuel cells..... | pag. 35 |
| 4. Struttura di una fuel cell..... | pag. 37 |
| 4. Funzionamento..... | pag. 38 |
| 4. Tipologie di fuel cells..... | pag. 40 |
| 4.3. Fuel cells ad elettrolita alcalino (A-FC Alkaline Fuel Cells)..... | pag. 40 |
| 4.3. Fuel cells con elettrolita a membrana polimerica a scambio protonico (PEM-FC Proton Exchange Membrane Fuel Cells)..... | pag. 42 |
| 4.3. Fuel cells ad alimentazione diretta di metanolo (DM-FC Direct Methanol Fuel Cells)..... | pag. 44 |
| 4.3. Fuel cells ad acido fosforico (PA-FC Phosphoric Acid Fuel Cells)..... | pag. 46 |
| 4.3. Fuel cells a carbonati fusi (MC-FC Molten Carbonate Fuel Cells)..... | pag. 47 |
| 4.3. Fuel cells ad ossidi solidi (SO-FC Solid Oxide Fuel Cells)..... | pag. 49 |
| 4. Considerazioni..... | pag. 50 |
| 4.4. Celle a bassa temperatura (<100 °C)..... | pag. 50 |
| 4.4. Celle ad alta temperatura..... | pag. 51 |
| 4.4. Vantaggi dell'utilizzo delle fuel cells..... | pag. 51 |
| 4.4. Limiti che bloccano la diffusione delle fuel cells..... | pag. 51 |
| 4. Stack e sistema a Fuel Cells..... | pag. 53 |
| 4. Le fuel cells PEM nel dettaglio..... | pag. 55 |
| 4.1. La membrana polimerica..... | pag. 55 |
| 4.1.1. Comportamento della membrana di Nafion... .. | pag. 56 |
| 4.1.1. Proprietà della membrana polimerica..... | pag. 57 |

| | |
|--|----------------|
| 4.1.1. Parametri per il confronto di membrane..... | pag. 58 |
| 4.1. Il catalizzatore e gli elettrodi..... | pag. 58 |
| 4.1. Tecnologie costruttive delle PEM: MEA (Membrane Electrode Assembly)..... | pag. 59 |
| 4.1.3. Metodo ad elettrodi separati..... | pag. 59 |
| 4.1.3. Applicazione diretta..... | pag. 59 |
| 4.1.3. MEGA (Membrane Electrode Gasket Assembly)..... | pag. 60 |
| 4.1. I piani di supporto e le piastre collettrici..... | pag. 60 |
| 4.1. Stack e piatti bipolari..... | pag. 61 |
| 4.1. Balance of plant (perdite d'impianto)..... | pag. 63 |
| 4.1. Vantaggi e svantaggi degli stack di PEM..... | pag. 63 |
| 4. Energia e rendimento di una singola fuel cell..... | pag. 64 |
| 4. Confronto termodinamico fuel cells – macchine termiche... | pag. 68 |
| 4. Rendimento di uno stack di fuel cells..... | pag. 69 |
| | |
| CAPITOLO 5 - Veicoli ad idrogeno..... | pag. 71 |
| 5. Veicoli a fuel cells..... | pag. 71 |
| 5. Componenti di un'auto a fuel cells..... | pag. 72 |
| 5.2. Il motore elettrico..... | pag. 73 |
| 5.2.1. Motore DC..... | pag. 73 |
| 5.2.1. Motori AC..... | pag. 73 |
| 5.2.1. Motori elettrici "In wheel"..... | pag. 73 |
| 5.2. Sistema di controllo di un motore elettrico..... | pag. 75 |
| 5.2.2. Sistema di guida e di controllo di un motore Elettrico DC..... | pag. 75 |
| 5.2.2. Sistema di guida e di controllo di un motore Elettrico AC..... | pag. 75 |
| 5.2. Batterie..... | pag. 75 |
| 5. Motori a combustione interna di idrogeno..... | pag. 76 |
| 5. Confronto fuel cells - motori a combustione interna di idrogeno..... | pag. 77 |
| 5. Approccio "well-to-whells"..... | pag. 77 |
| 5.5. Analisi "well-to-tank"..... | pag. 77 |
| 5.5. Analisi "well-to-tank"..... | pag. 78 |
| 5.5. Analisi "well-to-whells"..... | pag. 79 |

| | |
|---|---------------------|
| CAPITOLO 6 - Veicoli ad idrogeno prodotti dalle case automobilistiche..... | pag. 81 |
| 6.BMW Hydrogen 7..... | pag. 81 |
| 6.Ford..... | pag. 82 |
| <u>6.2.Ford Focus C-Max H2-ICE.....</u> | pag. 82 |
| <u>6.2.Ford Focus FCEV Hybrid.....</u> | pag. 82 |
| 6.Mazda RX-8 Hydrogen RE..... | pag. 85 |
| 6.Honda FCX Clarity..... | pag. 86 |
| 6.Mercedes Classe B F-CELL..... | pag. 88 |
| 6.General Motors..... | pag. 89 |
| <u>6.6.Sequel.....</u> | pag. 89 |
| <u>6.6.Hydrogen 4.....</u> | pag. 90 |
| 6.Toyota FCHV-adv..... | pag. 91 |
| 6.Fiat..... | pag. 92 |
| <u>6.8.Fiat Seicento elettra H2 FC.....</u> | pag. 92 |
| <u>6.8.Fiat Seicento Hydrogen.....</u> | pag. 92 |
| <u>6.8.Fiat Panda Hydrogen.....</u> | pag. 93 |
| 6.Nissan X-TRAIL FCV..... | pag. 94 |
| 6.Suzuki Sx4 FCV..... | pag. 94 |
| 6.Hyundai Tucson IX FCEV..... | pag. 95 |
| 6.Supercar a idrogeno..... | pag. 95 |
| <u>6.12.Mercedes F 125.....</u> | pag. 95 |
| <u>6.12.Rimac Concept One.....</u> | pag. 96 |
| <u>6.12.Pininfarina Sintesi.....</u> | pag. 97 |
| CAPITOLO 7 – Conclusioni..... | pag. 99 |
| BIBLIOGRAFIA..... | pag. 101 |

INTRODUZIONE

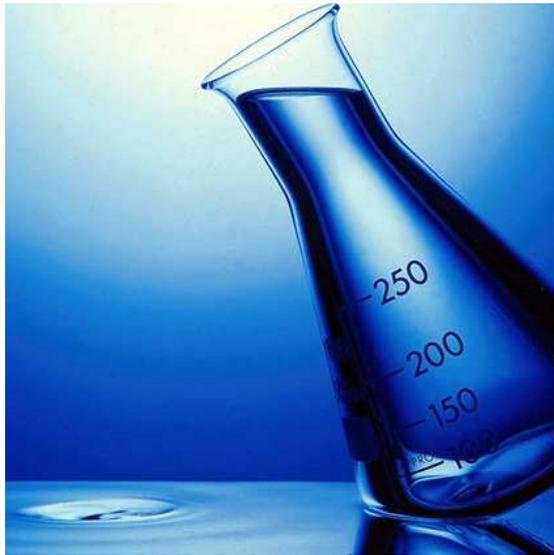


Figura 1. Idrogeno

La domanda mondiale di energia è in costante aumento. Per contro, le riserve di combustibili fossili, al momento la nostra fonte primaria di energia, stanno diminuendo. Inoltre, l'attuale tecnologia per la produzione di energia dai combustibili fossili emette anidride carbonica (CO_2), una delle cause principali del cambiamento climatico.

L'Europa ha bisogno di una fonte di energia sicura, pulita e affidabile che garantisca la realizzazione di un alto livello di qualità della vita sostenibile. Questa futura fonte di energia dovrà essere in grado di mitigare gli effetti del cambiamento climatico, senza produrre emissioni nocive, contribuendo inoltre a ridurre la dipendenza dell'Europa dalle fonti energetiche estere.

Il passaggio a questo tipo di approvvigionamento energetico dovrà altresì essere compiuto senza provocare conseguenze negative per l'economia europea. Al contrario, dovrebbe servire a promuovere la crescita e le opportunità; ecco perché la tecnologia dell'idrogeno è stata inserita nel programma Quickstart, nell'ambito dell'iniziativa europea per la crescita, un'iniziativa volta a promuovere la competitività dell'Unione Europea ed a stimolarne la crescita economica.

La combinazione di idrogeno ed elettricità è un'incoraggiante soluzione verso la realizzazione di un futuro a "zero emissioni" basato sull'energia sostenibile. Insieme, possono preparare il percorso verso una graduale transizione dall'attuale economia dei combustibili fossili ad un futuro energetico privo di carbonio e che utilizza la tecnologia emergente delle celle a combustibile per l'interconversione tra idrogeno ed elettricità. In tal modo si agevolerà l'accettazione delle fonti di energia rinnovabili, quali l'energia

eolica e l'energia solare, e di altre nuove ed efficienti tecnologie a combustibili fossili dotate di tecniche per catturare e immagazzinare CO₂.

La molecola di idrogeno (H₂) non è una fonte primaria di energia come lo sono gas naturale, petrolio e carbone, in quanto deve essere prodotto artificialmente spendendo energia a partire da fonti energetiche primarie ma è un vettore. Questo lo rende un elemento molto promettente, in quanto potrà rappresentare la migliore risposta al problema dello stoccaggio delle nuove fonti energetiche.

Le fonti rinnovabili aleatorie (radiazione solare e vento su tutte) e la stessa energia elettrica, hanno il grosso problema che non sono immagazzinabili o lo sono scarsamente (con le tecnologie attuali, ad esempio le batterie elettrochimiche). L'idrogeno può rappresentare la soluzione ideale nello stoccaggio dell'energia, soprattutto di quella ricavata a partire da fonti rinnovabili. Ad esempio, l'energia elettrica prodotta da un impianto fotovoltaico di una generica utenza, può servire (quando non direttamente consumata dall'utenza stessa) per la produzione di idrogeno dall'acqua; che verrà poi utilizzato in unità cogenerative (ad esempio fuel cells) per la produzione di energia elettrica e/o termica nei momenti in cui il sole non c'è.

I vantaggi dell'idrogeno sono numerosi: grazie ad un'elevata densità energetica in rapporto al peso e alla possibilità di ottenerlo da numerose fonti, permette di ridurre la dipendenza da petrolio e consentire la necessaria diversificazione delle fonti energetiche.

Il problema vero, sollevato da più parti, è a monte: è un elemento assai un scarso in natura, anche se si trova spesso combinato assieme ad altri elementi nella maggior parte dei molti composti sulla crosta terrestre. Allo stato attuale la sua produzione è quasi esclusivamente da fonti fossili (processo di reforming), mentre la nuova frontiera dovrebbe essere quella dell'estrazione dall'acqua in ciclo chiuso o da biomassa (mediante gassificazione), in maniera da garantire la necessaria eco-compatibilità. Se prodotto tramite elettrolisi da fonti di energia naturali (quali l'energia solare, eolica e idroelettrica), è possibile produrre idrogeno senza significative emissioni di anidride carbonica ma con costi ancora troppo elevati. Questo rappresenta il primo grande ostacolo da superare poiché tali metodologie al giorno d'oggi sono ancora poco sviluppate e non in grado di competere con le tecniche industriali più consolidate di derivazione dell'idrogeno dalle fonti esauribili fossili.

Il secondo grande ostacolo è rappresentato dalla difficoltà di immagazzinarlo e trasportarlo. Da vari decenni, viene stoccato con sicurezza in grandi contenitori industriali; può essere immagazzinato in caverne sotterranee o in recipienti ad alta pressione. La grande difficoltà sta nel garantire una sufficiente capacità di stoccaggio nelle applicazioni per autoveicoli, così da ottenere un buon equilibrio tra autonomia di

guida e spazio di stoccaggio. I procedimenti tradizionali, quali cilindri a pressione e serbatoi per gas liquidi, possono essere migliorati divenendo più resistenti, leggeri ed economici. Sono in corso di sviluppo metodi alternativi, quali l'assorbimento di idrogeno mediante idruri metallici o chimici o tramite strutture al carbonio.

Nell'auto-trazione, l'idrogeno può essere bruciato nei motori a combustione interna per produrre elettricità o forza motrice. Questa costituisce una soluzione semplice ma poco efficiente a causa del basso rendimento di conversione energetica del motore nel suo complesso e le emissioni non sono completamente assenti, poiché viene prodotta una certa quantità di composti azotati nocivi, a causa delle alte temperature alle quali il gas viene bruciato. Un'alternativa più pulita è rappresentata dalle celle a combustibile (fuel cells), che assicurano un uso più efficiente dell'idrogeno. Tali dispositivi elettrochimici sono capaci di convertire l'energia chimica di un combustibile (tipicamente idrogeno o metano) in energia elettrica, acqua e calore, senza l'ausilio di un ciclo intermedio e dei relativi sistemi meccanici di funzionamento, assicurando rendimenti di conversione energetica molto alti, oltre a garantire una notevole silenziosità dovuta essenzialmente all'assenza di organi rotanti. Tale tecnologia, però, deve essere migliorata sotto l'aspetto della durata delle celle, dello smaltimento del calore e del costo ancora troppo alto per tali dispositivi.

CAPITOLO 1

L'idrogeno

Nel 1766, Henry Cavendish fu il primo a riconoscere l'idrogeno gassoso come una sostanza discreta, identificando il gas prodotto nella reazione metallo-acido come "aria infiammabile" e scoprendo che la combustione del gas generava acqua. Nel 1873 Lavoisier assegnò il nome di idrogeno a quello più infiammabile dei due gas impiegati negli esperimenti di Cavendish.

L'idrogeno (dal greco: "Generatore d'acqua") è il primo elemento chimico della tavola periodica degli elementi, ha come simbolo H e come numero atomico $Z=1$. Il suo isotopo più comune (prozio H) è costituito da un nucleo contenente solo un protone, e da un elettrone (configurazione elettronica: $1s^1$); ha massa atomica 1,00794 uma. Esistono altri due isotopi: il deuterio con un neutrone (simbolo D), e il trizio (simbolo T) con due.

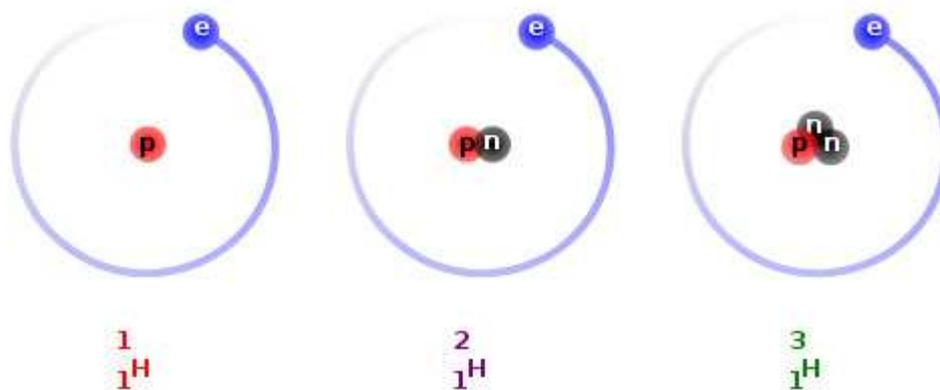


Figura 2. Isotopi dell'idrogeno: prozio, deuterio e trizio.

Allo stato elementare esiste sotto forma di molecola biatomica H_2 , che a pressione atmosferica e a temperatura ambiente (298 K) è un gas incolore, inodore, praticamente insolubile in acqua e altamente infiammabile con un punto di ebollizione di soli 20,3 K (-252. 8°C) e un punto di fusione di 14,03 K (-259. 2°C).

| Proprietà atomiche | |
|---|--|
| Peso atomico | 1,00794 amu |
| Raggio atomico (calc.) | 53 pm |
| Raggio covalente | 37 pm |
| Raggio di van der Waals | 120 pm |
| Configurazione elettronica | 1s ¹ |
| e⁻ per livello energetico | 1 |
| Stati di ossidazione | 1 (anfotero) |
| Struttura cristallina | esagonale |
| Proprietà fisiche | |
| Stato della materia | gassoso |
| Punto di fusione | 14,025 K, (-259,13 °C) |
| Punto di ebollizione | 20,268 K, (-252,88 °C) |
| Punto critico | -241,14 °C a 1293 MPa |
| Volume molare | 11,42 · 10 ⁻³ m ³ /mol |
| Entalpia di vaporizzazione | 0,44936 kJ/mol |
| Calore di fusione | 0,05868 kJ/mol |
| Tensione di vapore | 209 Pa a 23 K |
| Velocità del suono | 1270 m/s a 298,15 K |
| Altre proprietà | |
| Numero CAS | 1333-74-0 |
| Elettronegatività | 2,2 (Scala di Pauling) |
| Calore specifico | 14304 J/(kg K) |
| Conducibilità termica | 0,1815 W/(m K) |
| Energia di prima ionizzazione | 1312,06 kJ/mol |

Tabella 1. Proprietà dell'idrogeno

E' un buon conduttore del calore e dell'elettricità, e presenta la tendenza ad essere "adsorbito" da alcuni metalli ("adsorbimento" significa che un gas può diffondersi nel reticolo cristallino di alcuni metalli e reagire reversibilmente con i loro atomi formando idruri metallici). Rispetto a tutti gli altri combustibili, ha il più alto contenuto energetico in rapporto alla massa (per produrre l'energia ottenibile da un chilogrammo di idrogeno occorrono 2,8 chilogrammi di benzina oppure 2,1 chilogrammi di gas naturale), ma il più basso rispetto al volume.

| | Idrogeno | Metano | Benzina* | Gasolio | GPL | Metanolo |
|---|------------|-------------|----------|---------|-------|----------|
| Contenuto di energia per unità di massa [MJ/kg] | 119,9 | 49,89 | 44,48 | 2,6 | 46,44 | 19,85 |
| Contenuto di energia per unità di volume [MJ/l] | 8,47(liq.) | 20,88(liq.) | 31,15 | 35,7 | 25,5 | 15,88 |

Tabella 2. *Quantità di energia ricavabile da un kg e da un litro di combustibile
(* la benzina è una miscela di idrocarburi*

L'idrogeno è l'elemento più leggero e più abbondante di tutto l'universo osservabile. Questo elemento si trova principalmente nelle stelle e nei giganti gassosi dove gioca un ruolo vitale nel fornire energia all'universo, attraverso processi di fusione nucleare. Enormi quantità di energia vengono rilasciate sotto forma di radiazioni elettromagnetiche nel momento in cui avviene la combinazione di due nuclei di idrogeno (deuterio oppure prozio e trizio) in uno di elio. Sulla Terra invece solo l'1 % dei gas è idrogeno, praticamente inesistente allo stato puro a causa della sua estrema volatilità. La fonte più comune di questo elemento è l'acqua (H₂O). Altre fonti sono: la maggior parte della materia organica (che comprende tutte le forme di vita conosciute), i combustibili fossili e il gas naturale.

Si combina con la maggior parte degli elementi formando composti dove può essere la componente più non-metallica o la componente più metallica. I primi vengono chiamati idruri, nei quali l'idrogeno esiste o come ione H⁻ o insinuandosi nel reticolo cristallino dei metalli dando luogo a quelli che vengono chiamati idruri interstiziali (come nell'idruro di palladio). Nel secondo caso l'idrogeno tende ad essere covalente, in quanto lo ione H⁺ non è altro che un semplice nucleo e ha una forte tendenza ad attirare elettroni.

L'idrogeno è impiegato principalmente nelle raffinerie e nell'industria chimica (es. produzione di ammoniaca e metanolo); trova inoltre applicazione nei processi di saldatura, come combustibile per razzi, per la riduzione dei minerali metallici e nella ricerca criogenica, che comprende lo studio sulla superconduttività e nel settore alimentare. L'applicazione più interessante è, senza dubbio, quella veicolare, nella quale stanno investendo quasi tutte le case automobilistiche.

CAPITOLO 2

Produzione industriale dell'idrogeno

Oltre il 90% dell'idrogeno attualmente prodotto deriva direttamente o indirettamente da processi che prevedono l'utilizzo di idrocarburi; anche se si stanno recentemente diffondendo ovunque sistemi di produzione basati sul fonti di energia pulite e rinnovabili.

| FONTI DI PRODUZIONE DELL'IDROGENO | | | |
|-----------------------------------|----------|---------|-------------|
| Gas Naturale | Petrolio | Carbone | Elettrolisi |
| 47% | 32% | 16% | 5% |

Tabella 3. Fonti di produzione dell'idrogeno

La produzione da idrocarburi rappresenta il principale limite allo sviluppo del mercato dell'idrogeno, assieme ad altri due punti critici, il trasporto e lo stoccaggio.

Il metodo ideale di produzione sembra essere l'elettrolisi (che scompone l'acqua nei due costituenti: idrogeno e ossigeno). Tuttavia, l'energia che serve per questo processo, se ottenuta in modo tradizionale, comporta un certo costo economico e ambientale, visto che si continuano a consumare combustibili fossili. La direzione da seguire è quella delle energie pulite, ovvero utilizzare corrente elettrica ottenuta da fonti rinnovabili per produrre l'idrogeno. Oggi esiste già la possibilità di intraprendere questa strada, ma non si dispone ancora di una quantità sufficiente di energia prodotta in questo modo.

E' necessario che i sistemi di produzione di idrogeno basati sui combustibili fossili evolvano verso sistemi di produzione in grado di sfruttare le energie pulite.

L'idrogeno (H₂) può essere ottenuto principalmente a partire da quattro diverse tipologie di sorgenti:

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

2. Produzione da fonti primarie

2.1. Steam reforming

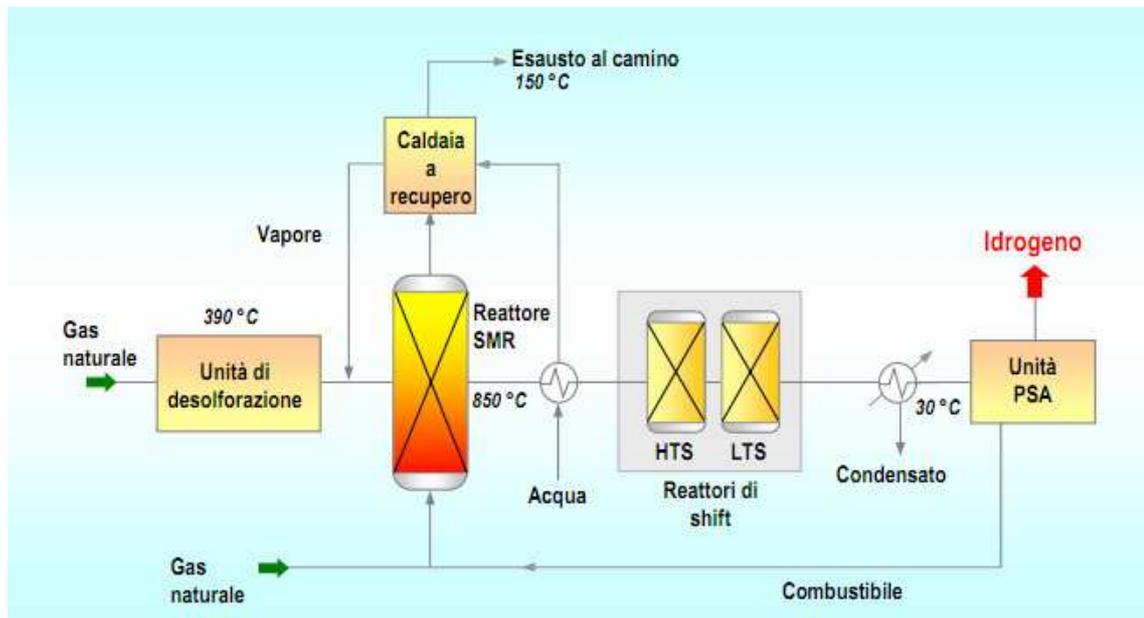


Figura 3. Schema di un impianto Steam Reforming

Tale processo contribuisce a formare circa il 50% dell'idrogeno prodotto industrialmente nel mondo. Consiste nel far reagire con vapore acqueo (H_2O) gli idrocarburi leggeri, come il metano (CH_4), ad una temperatura intorno a 700–1100 °C, per produrre syngas (un gas di sintesi costituito essenzialmente da monossido di carbonio CO e idrogeno).

Quando è necessario si effettua una desolforazione, per convertire lo zolfo presente nel combustibile di partenza in acido solfidrico (H_2S).

Il processo si compone di tre fasi:

1) Generazione del syngas.

Il gas desolfurato passa nel reformer, che consiste in un bruciatore formato da un sistema di tubi di acciaio contenenti un catalizzatore a base di nickel, nei quali si immette vapore acqueo alla temperatura di circa 850°C e ad una pressione di 30-35 bar. Per evitare una concentrazione troppo elevata nei prodotti di reazione e per garantire un basso deposito di carbone nel catalizzatore, è utile assicurare un rapporto tra vapore e carbone compreso tra 3 e 5. All'uscita del reformer si ottiene una miscela di gas chiamata syngas e costituita essenzialmente da monossido di carbonio (CO) e idrogeno (H_2), secondo la reazione:



Il calore richiesto per attivare la reazione è generalmente fornito bruciando parte del metano.

2) Reazione di shift.

Tale reazione consente la diminuzione della quantità di CO fino a valori di 0.2-0.4% in volume; essa avviene in due fasi, una ad alta temperatura (superiore ai 500°C) ed una a bassa temperatura (circa 200°C). Alla fine di tale reazione si arriva ad ottenere una miscela di idrogeno (H₂) e anidride carbonica (CO₂):



La reazione netta è perciò:



3) Purificazione del gas.

E' necessario eliminare l'anidride carbonica prodotta in quanto essa andrebbe a disperdersi nell'atmosfera aumentando, conseguentemente, l'effetto serra. Per far ciò, si procede isolandola mediante l'interramento del gas in bacini petroliferi esauriti. Questa procedura è detta "sequestro".

Il rendimento della reazione complessivo, inteso come rapporto tra l'energia in uscita (energia dell'idrogeno prodotto) e l'energia in ingresso (energia del metano + elettricità consumata + vapore a 2.6 MPa) assume valori compresi tra il 65% - 70% ma in alcuni impianti, dove viene recuperata l'energia dei gas di scarto del vapore, si arriva anche a 75% - 85%.

Una versione innovativa dello Steam Reforming è il processo denominato SER (Sorbition Enhanced Reforming). Rispetto al tradizionale SMR, tale processo implica la produzione di idrogeno a temperatura particolarmente bassa e l'abbinamento di un processo di rimozione selettiva dell'anidride carbonica rilasciata. Il vantaggio principale del SER quindi, consiste nell'ottenere direttamente dei flussi separati, estremamente puri, sia di idrogeno che di CO₂ senza ricorrere a costosi sistemi di purificazione. Questi impianti sono dotati di sottosistemi per il recupero del calore, in modo che il rendimento sia il massimo possibile.

Lo Steam Reforming è il processo più economico per ottenere l'idrogeno: richiede una spesa media di 3,3 – 3,5 kWh (12 – 15 MJ) per produrre 1 Nm³ di idrogeno. Il valore

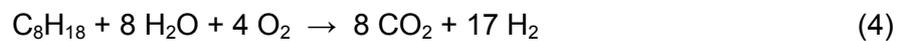
più favorevole si può ottenere in impianti di grossa taglia che possono meglio recuperare l'energia contenuta nel vapore prodotto dalla reazione.



Figura 4. Impianto di produzione di idrogeno Steam Reforming

2.1.Ossidazione parziale di idrocarburi (POX)

Questo processo permette di ricavare idrogeno da idrocarburi pesanti (nafta), dalla benzina e dal metano facendoli reagire con ossigeno o aria. Nel caso della benzina:



L'ossidazione parziale si svolge ad una temperatura molto più alta rispetto allo steam reforming (circa 1300 – 1500 °C) e il calore di reazione è prodotto direttamente dalla combustione di una parte di combustibile in ingresso con una controllata quantità d'aria. L'efficienza è più bassa, circa il 50%, con rendimenti circa del 35% se si utilizza il metano. Solo grosse compagnie petrolifere dispongono di grandi impianti per l'ossidazione parziale. Queste multinazionali stanno impiegando le loro conoscenze per realizzare impianti di dimensioni più ridotte e per migliorarne l'efficienza.

La tecnologia POX è impiegata anche nei piccoli reformer da installare a bordo di veicoli per ottenere l'idrogeno dai combustibili presenti sul mercato, da biomassa e da altri liquidi di origine vegetale.

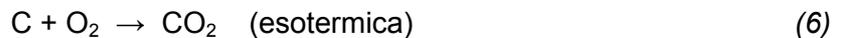
Se si combina tale processo con lo Steam Reforming è possibile ottenere l'idrogeno senza dover aggiungere combustibile. Questa tecnica prende il nome di ATR (Auto Thermal Reforming).

2.1. Gassificazione del carbone

Un'altra via industriale per produrre idrogeno è la gassificazione del carbone (composto da carbonio, idrocarburi pesanti, cenere ed altri elementi). Tale processo prevede il trattamento del carbone con vapore acqueo, in modo da produrre un gas in uscita formato da idrogeno e monossido di carbonio:



La reazione è endotermica, ossia richiede calore per compiersi; il calore viene fornito miscelando al vapore acqueo una frazione di ossigeno in modo che avvenga contestualmente anche la reazione esotermica (che genera calore):



L'ossido di carbonio prodotto nel primo stadio viene successivamente trattato con altro vapore acqueo a 400-500 °C su catalizzatore a base di ossidi di ferro e di cromo:



La miscela gassosa ottenuta viene quindi purificata per distillazione frazionata.

A seconda del reattore che viene usato la temperatura alla quale avviene la reazione varia dai 400 °C ai 1200 °C:

- I reattori a letto fisso lavorano a bassa temperatura (425 – 650 °C)
- I reattori a letto fluido lavorano a temperature più elevate (925 – 1040 °C), riuscendo a ridurre la quantità di idrocarburi pesanti e leggeri presenti nel gas di uscita
- I reattori a letto trascinato lavorano a temperature molto elevate (maggiori di 1260 °C) ottenendo quindi un gas privo di idrocarburi.

Il tempo di permanenza all'interno del reattore è un fattore fondamentale del processo. Se ai vapori delle diverse sostanze non viene dato il tempo di reagire con l'acqua, aumenta la probabilità di formazione di condensate aggressive, catrame e residui.

La produzione di idrogeno mediante gassificazione del carbone è una tecnologia che trova numerose applicazioni commerciali, ma è competitiva con la tecnologia Steam Reforming solo dove il costo del gas naturale è molto elevato e c'è una notevole disponibilità di carbone (per esempio: Repubblica Popolare di Cina e Sud Africa).

2.1.Processo Kvaerner e Termocracking

Esistono altre tecnologie per la produzione di idrogeno, ancora poco sviluppate e in via di sviluppo.

La società norvegese KVAERNER ENGINEERING S.A. sta sviluppando fin dagli anni ottanta un processo, chiamato appunto processo Kvaerner; il quale sfrutta un arco di plasma a temperature dell'ordine di 1600 °C. Tale arco è in grado di rompere i legami degli idrocarburi, separandoli in atomi di carbonio e atomi di idrogeno:



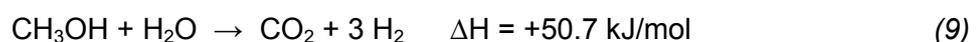
E' un processo che richiede una grande quantità di energia elettrica e un efficiente raffreddamento. Un gran vantaggio rispetto a tutti gli altri metodi di reforming conosciuti (steam reforming, ossidazione parziale, ecc.) è che al posto dell'anidride carbonica si forma carbonio puro e che, quindi, non si producono emissioni significative. Considerando tutti i prodotti potenzialmente utilizzabili, l'impianto ha un rendimento di quasi il 100%. Il 48% dell'energia trasformata è contenuto nell'idrogeno, circa il 10% nel vapore e il 40% nel carbone attivo. E' prevista la costruzione di un impianto industriale con una capacità di 100.000 Nm³/h di idrogeno.

Un processo sostanzialmente simile è il termocracking, con la differenza che la rottura dell'idrocarburo avviene per effetto dell'alta temperatura in un ambiente privo di aria o acqua. Il calore è generato dalla combustione di metano, ma potrebbe essere fornito anche dalla combustione dell'idrogeno, eliminando così le emissioni di CO₂. La difficoltà principale riguarda la scelta di catalizzatori adatti che non si avvelenino con i depositi di carbonio. L'efficienza è pari al 70% del processo di steam reforming, ma i costi di produzione non sono troppo diversi; se però si considera la possibilità di rivendere il carbonio il processo risulta la soluzione più conveniente.

2.Produzione da composti chimici intermedi

2.2.Steam reformig del metanolo

E' un processo simile allo steam reforming ma utilizza metanolo (CH₃OH) come combustibile iniziale per produrre idrogeno puro mediante liberazione di anidride carbonica, secondo la reazione:



Il metanolo con il vapore acqueo viene trasformato in idrogeno e anidride carbonica sotto l'azione di un catalizzatore eterogeneo e mediante apporto di energia termica. Le

temperature di processo sono più basse e si aggirano attorno ai 250 – 280 °C. L'idrogeno prodotto viene separato da una lega di palladio-argento (PdAg) per mezzo di una membrana permeabile allo stesso gas. La parte solida trattenuta dalla membrana, il cosiddetto retentato, contiene ancora una quota significativa (anche se chiaramente minore) di idrogeno. Per tale ragione, la miscela risultante viene spesso bruciata con l'aria in un bruciatore catalitico. L'energia termica emessa in tal modo viene utilizzata a scopo di riscaldamento. I reformer a metanolo sono presi in considerazione come componenti di un motore a idrogeno, in quanto il loro utilizzo eviterebbe di immagazzinare il combustibile a idrogeno in serbatoi di gas pressurizzato. Potrebbero così essere superati i problemi di accettazione da parte della popolazione, dal momento che l'idrogeno è spesso considerato come troppo pericoloso a causa delle alte pressioni con cui viene immagazzinato. Il vantaggio del metanolo in questo contesto è che è disponibile in forma liquida; ma, come anche la benzina, è tossico e facilmente infiammabile. Un altro problema è la lega PdAg, che ha un costo elevato e viene facilmente danneggiata dagli sbalzi di temperatura. Inoltre, il processo di reforming a metanolo genera come sottoprodotto anche anidride carbonica, che, come noto, è uno dei principali gas ad effetto serra ritenuti responsabili del riscaldamento globale.

2. Produzione da fonti rinnovabili

2.3. Produzione da biomasse

Questo tipo di produzione sfrutta l'energia ottenibile dai prodotti derivanti dal trattamento delle biomasse originate dai rifiuti urbani, industriali e dalle sostanze di scarto della produzione agricola e zootecnica. Per biomassa si intendono tutti quei materiali di origine organica (vegetale o animale) che non hanno subito un processo di fossilizzazione. Esse possono dare un contributo significativo alla diminuzione dell'emissione di anidride carbonica, in quanto la quantità di CO₂ che assorbono durante il loro ciclo di vita è circa pari a quella emessa durante la loro ossidazione, in altre parole il loro contributo è nullo. Questo ragionamento è valido per le biomasse di origine naturale (piante, mais, barbabietole, ecc..), le cosiddette biomasse vergini; ma normalmente la biomassa è composta da rifiuti urbani che contengono anche plastiche, oli e residui vari e che rischiano di introdurre nell'atmosfera sostanze nocive, quando queste vengono bruciate.

I metodi principali per ricavare energia dalle biomasse sono 3:

2.3.1. Termovalorizzatori

La biomassa viene bruciata, prestando attenzione all'ambiente e il calore che si produce viene convertito in energia elettrica tramite un gruppo turbina-vapore. L'energia elettrica verrà poi utilizzata per produrre idrogeno tramite elettrolisi.

2.3.1. Gassificazione

Il processo avviene a temperature elevate (superiori a 700-800 °C). La biomassa viene convertita in gas di sintesi (syngas) all'interno di un gassificatore attraverso la reazione parziale con ossigeno e mediante apporto di calore. Il gas viene poi raffreddato e purificato dei composti di zolfo. Il syngas (composto principalmente da H₂, CH₄, CO, CO₂ e vapor d'acqua) può essere bruciato direttamente all'interno di motori a combustione interna oppure può essere utilizzato per produrre metanolo e idrogeno attraverso la reazione di reforming e in seguito quella shift.

2.3.1. Pirolisi

(piro=fuoco, lisi=interrompere: letteralmente "divido fuoco"). Ad alta temperatura (circa 900 °C) le molecole delle sostanze organiche vengono spezzate negli elementi semplici che le costituiscono. Si ottiene la formazione di una frazione gassosa (CO, CO₂, H₂ e vapore acqueo) dalla quale si ricava l'idrogeno, una frazione liquida (composti organici a basso peso molecolare) e una frazione solida. La percentuale di idrogeno nelle biomasse è del 7%. Per eliminare le sostanze indesiderate è necessario un sistema di purificazione durante il ciclo.

2.3. Fotoproduzione

Sono processi in via di sviluppo e in fase di sperimentazione. Si sfrutta l'attitudine delle alghe verdi e di alcuni batteri a produrre idrogeno dall'acqua utilizzando un enzima (idrogenasi) con un'efficienza del 5%, assorbendo l'energia solare. La presenza di ossigeno tuttavia inibisce l'enzima. A questo scopo, sono attualmente in fase di studio alcuni organismi che riescono a sopperire a questo problema.

Nei sistemi "whole-cell" si sta sviluppando l'adozione di batteri che sembrano fornire un'efficienza del 10% a breve termine, mentre nei sistemi "cell-free" si studia l'impiego esclusivo dei soli enzimi produttivi di idrogeno, con efficienza di circa 30%.



Figura 5. Fotoproduzione

2.3.Processi fotoelettrochimici

Questa tecnologia è ancora ai primi stadi del suo sviluppo iniziato nel 1972, grazie agli esperimenti dei giapponesi Fujishima e Honda. Si utilizzano celle costituite da un sistema di semiconduttori; quando queste vengono sottoposte alla luce solare e, allo stesso tempo, bagnate con acqua, si attiva una circolazione di corrente che scinde direttamente la molecola dell'acqua in idrogeno ed ossigeno. I risultati delle sperimentazioni più recenti indicano un'efficienza di conversione dell'energia solare in idrogeno del 12%.



Figura 6. Cella fotoelettrochimica

2.3.Sistemi avanzati a membrana ceramica

Il sistema ITM (Ion Transport Membrane) può essere realizzato a costi contenuti e permette di ottenere una miscela gassosa di idrogeno e CO direttamente dal gas naturale. L'aria pre-riscaldata a più di 600 °C attraversa il reattore, dotato di una membrana ceramica speciale; questa separa l'ossigeno e lo convoglia verso un reticolo cristallino. L'ossigeno reagisce con i catalizzatori del reformer e favorisce la

produzione della miscela di gas finale contenente l'idrogeno misto a CO. Essa viene poi purificata e l'idrogeno viene isolato. E' necessario perfezionare i materiali della membrana attiva e ottimizzare il processo al fine di renderlo più efficiente.

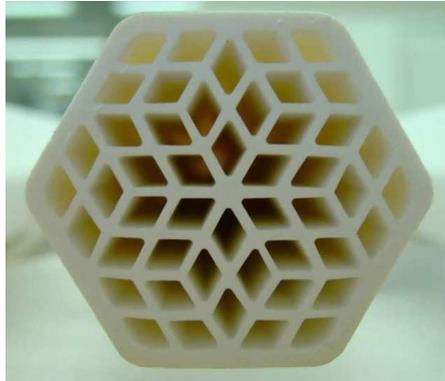


Figura 7. Membrana ceramica

2.3. Decomposizione Termochimica dell'acqua

Alcuni processi termochimici, come il ciclo del solfuro di iodio, possono produrre idrogeno e ossigeno dall'acqua e calore senza utilizzare elettricità. Tuttavia la dissociazione termica diretta della molecola dell'acqua è difficile da realizzare, sia a causa delle temperature assai elevate (1270-1570 °C) che si rendono necessarie a causa delle difficoltà di separazione dell'idrogeno dall'ossigeno. Un gran numero di processi chimici hanno infatti come prodotto finale la dissociazione della molecola dell'acqua in idrogeno ed ossigeno; alcuni di essi sono semplicemente dei processi che portano alla scissione della molecola dell'acqua nei suoi componenti utilizzando soltanto calore, mentre altri definiti cicli ibridi sfruttano l'azione combinata di calore ed elettrolisi. Dal momento che l'intera energia di attivazione per tali processi è data dal calore, possono essere più efficienti dell'elettrolisi ad alta temperatura ma i limiti legati alla messa a punto del ciclo chiuso e allo sviluppo di materiali in grado di sopportare elevate sollecitazioni termiche e chimiche senza degradarsi sono elevati.

2. Produzione mediante elettrolisi dell'acqua

2.4. Elettrolisi dell'acqua

E' il processo più "pulito" che consente di produrre idrogeno e ossigeno a partire dall'acqua, in quanto sono completamente assenti emissioni inquinanti. Il processo avviene per mezzo di una cella elettrolitica.

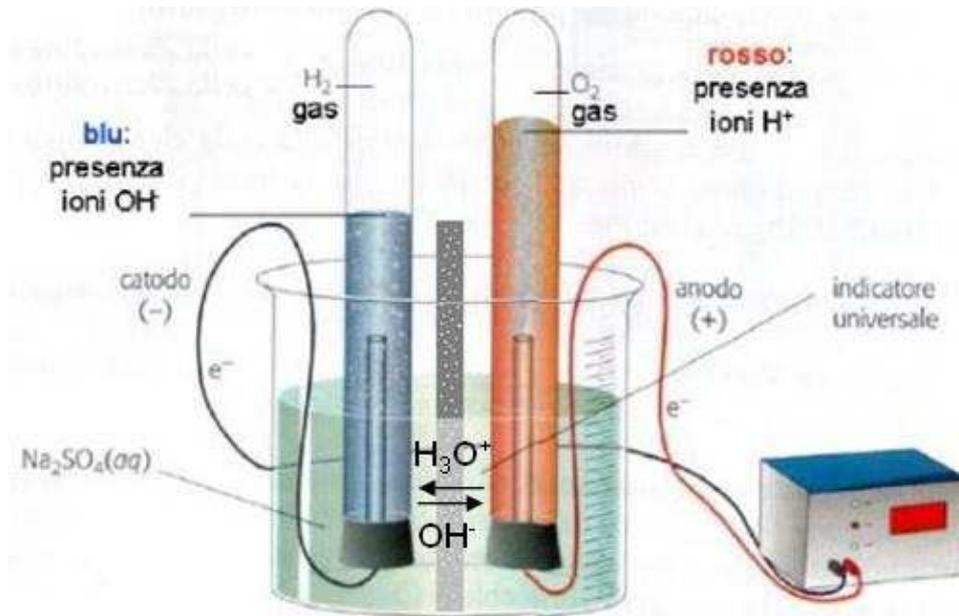


Figura 8. Cella elettrolitica

La cella elettrolitica è in genere composta da due elettrodi di un metallo inerte, (ad esempio platino) immersi in una soluzione elettrolitica (soluzione alcalina con idrossido di potassio) e connessi ad una sorgente di corrente (ad esempio una batteria). Anodo e catodo sono separati da una membrana microporosa permeabile solo agli ioni. La corrente elettrica dissocia la molecola d'acqua negli ioni OH^- e H_3O^+ (e da una bassissima percentuale di protoni liberi H^+ , i quali tendono a reagire con le molecole di acqua per dare ioni H_3O^+). Al catodo gli ioni di idrogeno (H_3O^+) acquistano elettroni in una reazione di riduzione che porta alla formazione di idrogeno gassoso:



All'anodo, gli ioni idrossido (OH^-) subiscono ossidazione, cedendo elettroni:



Dalla somma delle due semireazioni precedenti si ottiene la seguente reazione completa:



Tale processo richiede acqua costantemente reintegrata ed elettricità, fornendo in uscita ossigeno e idrogeno puro al 99,95% e ad una pressione di 6 bar. L'idrogeno, così ottenuto, non necessita di ulteriori e costosi processi di purificazione e può essere

usato subito per l'uso nelle fuel cell, soprattutto per quelle di uso automobilistico. Il rendimento del ciclo non è alto, ma uno dei vantaggi è dato dal fatto che il processo consente di produrre l'idrogeno direttamente nello stesso luogo di utilizzo oppure di generarlo in un dato luogo e trasportarlo in seguito dove serve.

Per ottenere un "impatto zero" sull'ambiente è necessario che l'energia elettrica utilizzata sia ricavata da fonti rinnovabili, attraverso impianti fotovoltaici, eolici o idroelettrici. Non è ancora un processo economicamente conveniente (attualmente solo il 5% della produzione mondiale adotta questa tecnologia) a causa del massiccio consumo di energia elettrica, che incide sui costi di produzione per l'80%, ma con la diffusione della produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili potrà essere ampiamente usato.

2.4.Elettrolisi ad alta temperatura

Per incrementare l'efficienza energetica si sta studiando una nuova tipologia di elettrolisi detta ad alta temperatura o HTE (High Temperature Electrolysis).

Contrariamente all'elettrolisi a bassa temperatura, questa modalità converte una quantità maggiore dell'energia termica iniziale in energia chimica, raddoppiando potenzialmente l'efficienza a circa il 50%. Poiché parte dell'energia nell'elettrolisi ad alta temperatura viene fornita sotto forma di calore, una porzione minore di energia deve essere convertita due volte (da calore in elettricità, e poi in energia chimica), e quindi meno energia viene dispersa. Questo metodo è stato applicato in laboratorio, ma non ancora su scala commerciale.

Inoltre, i processi di questo genere sono attualmente considerati solo in combinazione con una fonte di calore nucleare, dal momento che la forma non chimica di calore ad alta temperatura (concentrazione dei raggi solari) non è sufficientemente conveniente per abbattere i costi delle apparecchiature necessarie. La ricerca sull'elettrolisi ad alta temperatura (HTE) combinata al reattore nucleare VHTR potrebbe portare a forniture di idrogeno economicamente competitive con quelle prodotte per steam reforming del gas naturale.

2.4.Photoelectrochemical Water Splitting

L'uso di elettricità prodotta da impianti fotovoltaici offre il modo più pulito di produrre idrogeno. L'acqua è scissa in idrogeno e ossigeno per elettrolisi in un processo fotoelettrochimico. La ricerca mirata a sviluppare una tecnologia per celle multigiunzione di maggiore efficienza è portata avanti dall'industria fotovoltaica.

CAPITOLO 3

Immagazzinamento dell'idrogeno

L'immagazzinamento dell'idrogeno (o stoccaggio) rappresenta un punto fondamentale nello sviluppo di un'economia basata sull'idrogeno. La maggior parte della ricerca sull'immagazzinamento punta ad una diminuzione del volume di stoccaggio, per applicazioni mobili. Queste ricerche sono importanti anche per il ruolo che potrebbe avere l'idrogeno nel fornire un deposito per l'energia elettrica di fonti non prevedibili, come l'energia eolica e fotovoltaica. La principale difficoltà nell'utilizzo dell'idrogeno come sistema di stoccaggio è che le trasformazioni energia-idrogeno ed idrogeno-energia sono costose e tecnologicamente complesse. L'idrogeno, come già detto, possiede il rapporto energia/peso più elevato rispetto a tutti gli altri fluidi utilizzati, ma contiene la minor energia per unità di volume; questo è un grosso svantaggio soprattutto nelle applicazioni veicolari che richiedono volumi e pesi ridotti, uniti ad un'accettabile autonomia di guida.

3. Stoccaggio

3.1. Stoccaggio fisico

3.1.1. Compressione dell'idrogeno

È il metodo più diffuso e permette di comprimere e immagazzinare il gas in bombole molto resistenti di geometria cilindrica od in interrati. Il lavoro teorico di compressione per un processo isotermico può essere calcolato come:

$$L = R_{H_2} \cdot R \cdot Z \cdot \ln(p_2/p_1) \quad (13)$$

Dove:

R_{H_2} = costante del gas

T = temperatura

Z = fattore di comprimibilità

p_1 = pressione iniziale

p_2 = pressione finale

È il livello iniziale di pressione che influisce sull'energia necessaria e quindi sui costi. Infatti, la relazione (13), di tipo logaritmico, mostra come sia necessario lo stesso

lavoro per portare il gas da 0.1 MPa a 1 MPa o da 1 MPa a 10 MPa. Per la compressione si utilizzano compressori alternativi a pistoni, rotanti e turbomacchine; attraverso un processo a più stadi di compressione in serie è possibile ridurre la spesa energetica. Tuttavia le pressioni alle quali si riesce a stoccare l'idrogeno nelle bombole (dell'ordine di 20 MPa) non sono sufficienti per applicazioni automobilistiche, poiché a tale pressione l'idrogeno ha una densità ancora troppo bassa (2-2,6 MJ/l contro i 31,6 MJ/l della benzina). Al tal scopo sono stati sviluppati serbatoi in alluminio, fibra di carbonio e kevlar capaci di sopportare pressioni di 700 bar pur avendo un peso ridotto. Tuttavia essi non sono conformi alle norme di sicurezza che, in Italia, limitano l'uso a 236 bar.

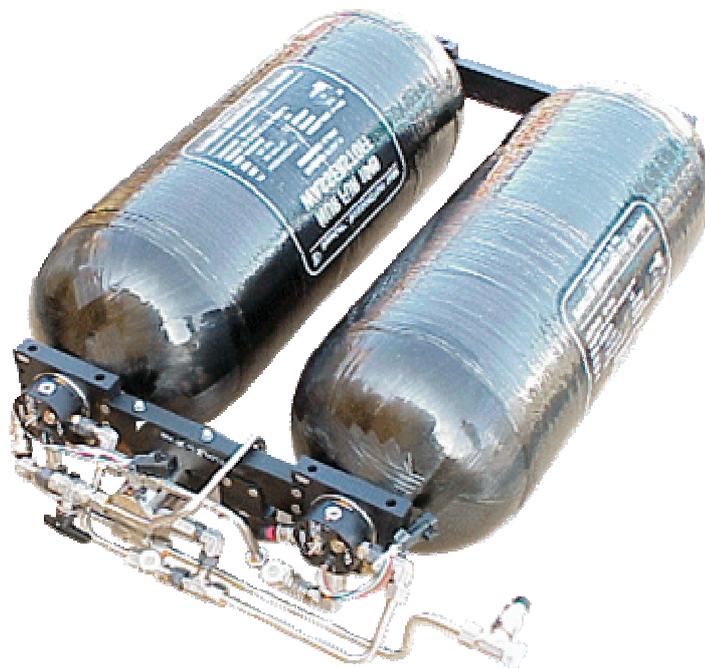


Figura 9. Bombole di idrogeno ad alta pressione

3.1.1. Liquefazione dell'idrogeno

Stoccando l'idrogeno allo stato liquido si riesce a ridurre il problema legato alla bassa densità, raggiungendo valori di 50 kg/m³. Il problema principale è dato dal fatto che l'idrogeno è stabile allo stato liquido ad una temperatura di -253 °C. A tal scopo deve essere conservato in particolari serbatoi, serbatoi criogenici che presentano una zona a doppia parete, all'interno della quale viene creato il vuoto. Mantenere una temperatura così bassa è costoso dal punto di vista energetico; circa il 30% della quantità energetica del combustibile contenuta nel serbatoio viene consumata a tale scopo, contro l'8% consumato nei contenitori di idrogeno compresso. Inoltre bisogna valutare attentamente l'infragilimento a cui possono essere soggetti i materiali a queste temperature. Ulteriori difficoltà sono legate alle perdite per evaporazione, causate da

un qualsiasi innalzamento, anche minimo. Tali fuoriuscite oltre ad essere un problema per la riduzione dell'autonomia sono anche un pericolo per la sicurezza del veicolo. La casa automobilistica tedesca BMW ha messo a punto uno speciale serbatoio in materiali compositi che dispone di un sistema di recupero dei gas dovuti al riscaldamento dell'idrogeno liquido. Questo ha permesso alla casa bavarese di ottenere un'autonomia di 200 Km sulla Hydrogen 7, che potrebbe presto aumentare a 500 Km secondo i tecnici BMW. Tuttavia se l'auto resta ferma, nel giro di 10-12 giorni tende a perdere gran parte dell'idrogeno per evaporazione.

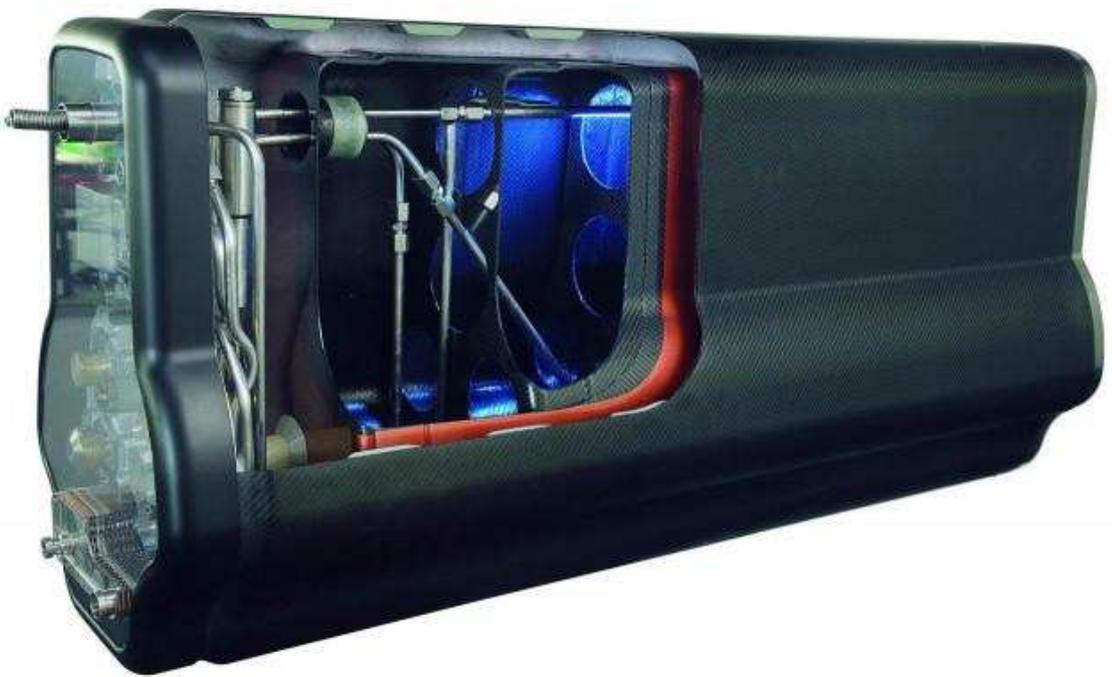


Figura 10. Nuovi serbatoi di idrogeno liquido BMW Hydrogen

3.1.1. Sfere speciali a reazione chimica

Sono metodi chimici in fase di sperimentazione, basati sulla possibilità di trattenere l'idrogeno in piccole sfere di plastica che contengono idruro di sodio (NaH) allo stato di polvere. Quando queste vengono rotte nell'acqua, la polvere di idruro di sodio reagisce con essa, rilasciando idrogeno e sodio che viene recuperato sotto forma di idrossido di sodio. Queste sfere vengono costruite dall'azienda americana Power Ball che ha ideato un sistema di stazioni in cui le palline utilizzate vengono rimpiazzate da quelle

piene e l'idrossido di sodio viene recuperato. Servono 12 kg di NaH per produrre un kg di H. La gamma proposta dall'azienda prevede dimensioni delle sfere e contenuti di gas proporzionali agli impieghi e alla richiesta. E' una tecnologia curiosa e da non sottovalutare.

3.1.1. Microsfere di cristallo

Si tratta di una proposta basata sulla permeabilità, ad alta temperatura, di una sottile parete di vetro alle molecole di idrogeno. L'idrogeno si introduce nelle sfere (diametro 25-500 μ m e spessore della crosta di 1 micron) attraverso il sottile involucro esterno di cristallo reso permeabile dalle alte temperature alle quali avviene il processo (da 200 °C a 400 °C). Tale processo si conclude quando la pressione dell'idrogeno all'interno delle sfere raggiunge la pressione dell'ambiente esterno. Raffreddando il sistema, l'energia cinetica delle molecole di idrogeno diviene minore della soglia di penetrazione e quindi, abbassando la pressione, l'idrogeno rimane intrappolato nelle microsfere di vetro. Queste possono, quindi, essere trasportate al luogo di utilizzo dove è sufficiente innalzare la temperatura per recuperare l'idrogeno intrappolato all'interno. Il rilascio dell'idrogeno può essere provocato anche con la rottura delle sfere, con lo svantaggio, però, di non poterle più riutilizzare. La fattibilità tecnologica di questo processo è ancora in fase studio.

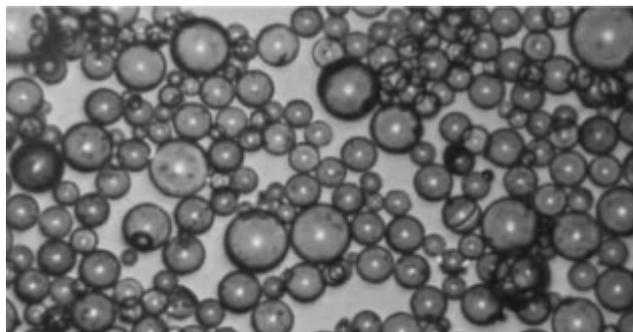


Figura 11. *Microsfere di cristallo*

3.1. Stoccaggio chimico

3.1.2. Idruri metallici

Con differenti gradi di efficienza, possono essere usati come mezzo di stoccaggio dell'idrogeno, spesso reversibilmente. Gli idruri metallici sono composti solidi che si formano grazie al diffondere dell'idrogeno nel reticolo cristallino del metallo andando ad occupare lo spazio interionico. Il processo di idrogenazione avviene a pressioni dell'ordine di 3-6MPa ed è esotermico, quindi è importante tenere controllata la

temperatura di processo con un sistema di raffreddamento. Il processo inverso invece richiede calore e avviene ad una pressione inizialmente alta, che si abbassa man mano che l'idruro si impoverisce di idrogeno. Il rilascio non mai è completo, resta in giacenza circa il 10% dell'idrogeno ottenibile.

Gli idruri vengono classificati in base alla loro temperatura di deidrogenazione. Quelli a temperatura più alta consentono risultati migliori in termini di stoccaggio, ma la ricerca si sta concentrando su quelli a bassa temperatura (minori di 100 °C), che possono essere accoppiati alle celle a combustibile PEM nelle applicazioni automobilistiche più facilmente. Questa tecnologia è particolarmente vantaggiosa sul fronte della sicurezza, in quanto anche in caso di impatto non c'è rischio di perdite indesiderate, poichè il rilascio di idrogeno non è un processo spontaneo. Di contro il peso del serbatoio può risultare eccessivo rispetto all'idrogeno accumulato.

3.1.2. Idruri chimici

Gli idruri chimici costituiscono un altro metodo per l'immagazzinamento dell'idrogeno, utilizzato principalmente per periodi d'immagazzinamento stagionali (>100 giorni). Si sfrutta una reazione reversibile di idrogenazione usando composti liquidi a temperatura e pressione ambiente. Tipicamente si usano metanolo, ammoniaca e metilcicloesano ottenuto dal toluene.

L'uso dei sistemi chimici è vantaggioso perché le infrastrutture di trasporto ed immagazzinamento sono già esistenti, la tecnologia è sfruttabile commercialmente e i liquidi ottenibili sono facilmente maneggiabili. Lo svantaggio è dato dai costi crescenti a causa delle risorse e dei macchinari necessari al trasporto di composti chimici, e dalla impossibilità di applicazioni nell'automotive a causa della deidrogenazione che non può essere eseguita on-board.

3.1. Nanostrutture di carbonio

Le nanostrutture si ottengono manipolando e posizionando direttamente i singoli atomi. Partendo dalla grafite e modificando la disposizione degli atomi di carbonio, si possono ottenere particolari strutture, somiglianti a fogli ripiegati su se stessi e dotati di notevoli caratteristiche meccaniche, chimiche e fisiche. I nanotubi ne sono un esempio così come le nanofibre. I primi sono delle microscopiche strutture cilindriche filiformi dal diametro di pochi micron (più sottile di un capello), composte da pochi atomi di carbonio disposti a reticolo, che assorbono idrogeno a temperatura ambiente con risultati notevoli (30-54 kg/m³). Le seconde sono costituite da materiali derivanti dalla decomposizione di miscele contenenti idrocarburi e caratterizzate da microstrutture estremamente ordinate e dotate di nanopori in grado di immagazzinare notevoli

quantità di idrogeno. Le percentuali di assorbimento in peso ottenute variano dall'1% al 60%. Si stima 20% come valore di riferimento. Questo permette di stivare 4 Kg di idrogeno in un serbatoio di soli 6,5 Kg e le rende interessanti per le applicazioni in campo veicolare, anche se ci sono ancora diversi problemi da risolvere, come l'abbassamento delle temperature e delle pressioni richieste, la velocizzazione dei processi di idrogenazione e il comportamento delle nanostrutture se sottoposte a molti cicli di accumulo.

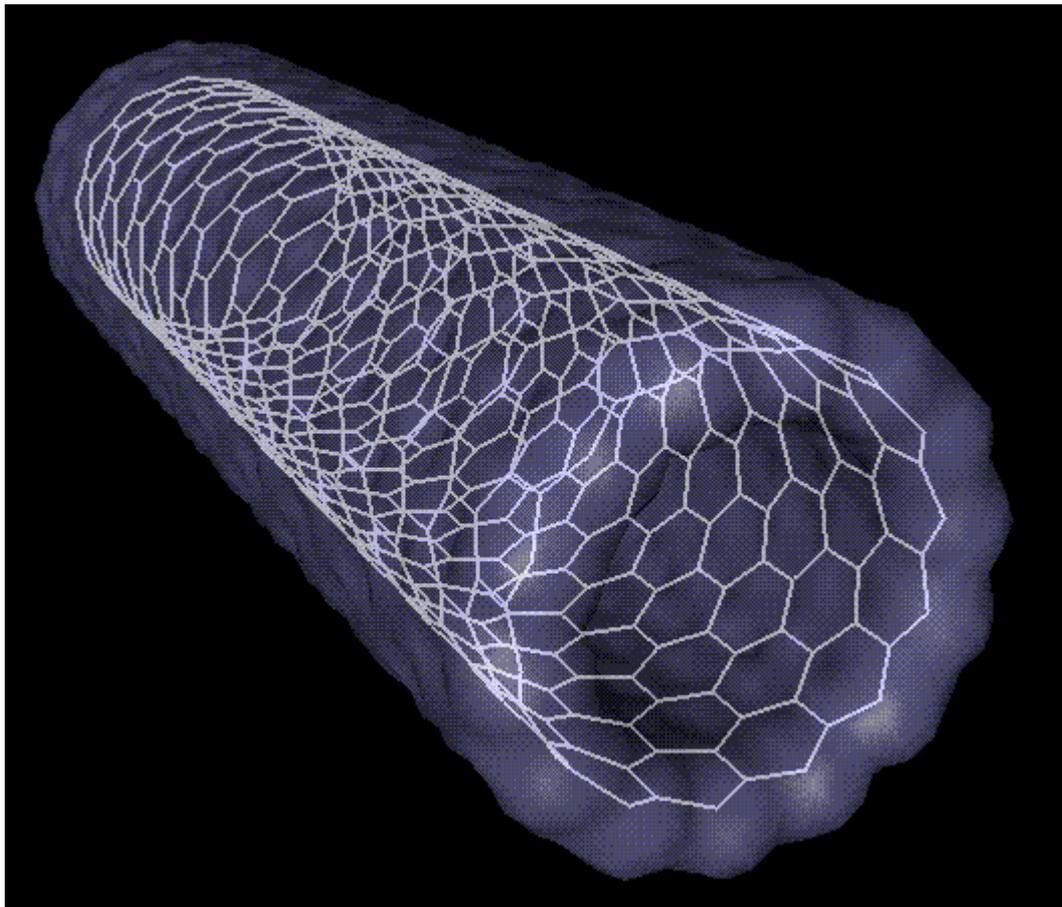


Figura 12. Nanotubo a base di Carbonio

3.1. Sicurezza

Nello stoccaggio dell'idrogeno è di fondamentale importanza il fattore sicurezza.

L'idrogeno diffonde molto in fretta (2,8 volte più velocemente del metano e 3,3 più velocemente dell'aria), e molto volatile e infiammabile. In ambienti chiusi può formare una miscela detonante con l'aria. Tuttavia non è più pericoloso della benzina. Anzi, per l'idrogeno una fuga risulta meno pericolosa rispetto alla benzina, poiché essendo più rapida la diffusione, un'eventuale vampata porterebbe ad una fiamma più localizzata, di minor durata e con sviluppo verticale.

3.1.Valutazione sistemi di stoccaggio

Sono diversi i fattori da valutare per definire qual è il miglior sistema di stoccaggio da utilizzare in una data applicazione, tuttavia la caratteristica fondamentale resta la densità di energia.

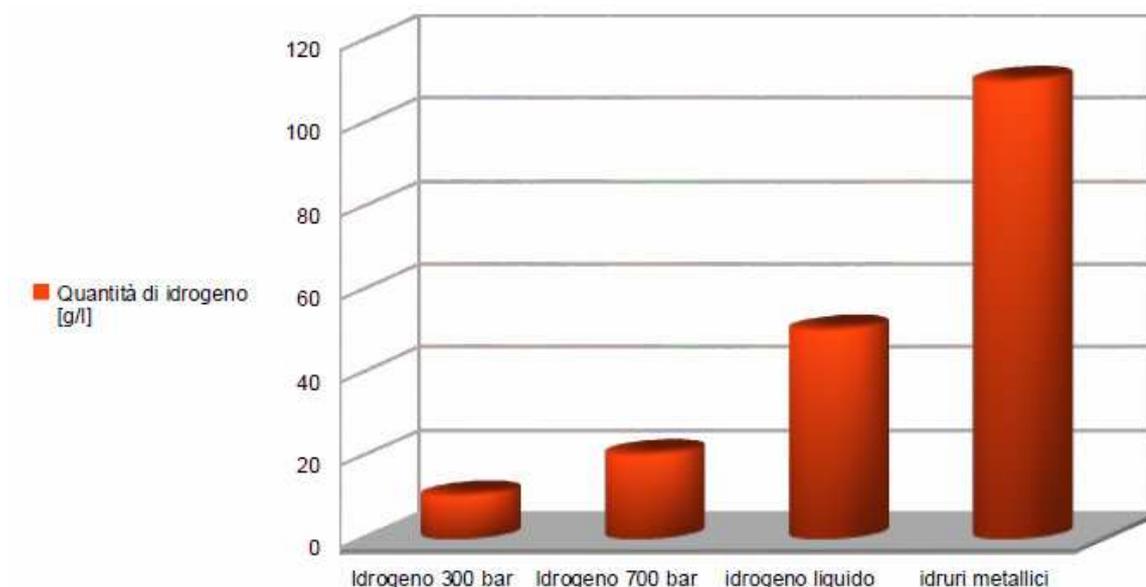


Figura 13. Confronto tra le diverse tipologie di stoccaggio

Ovviamente se si devono trasportare piccole quantità di idrogeno si ricorre a compressioni semplici, evitando costi inutili. Per tempi di fermo a magazzino lunghi si porta a liquefazione l'idrogeno. La tecnologia a idruri metallici sembra essere la più efficiente, tuttavia non è ancora pronta per usi automobilistici per problemi relativi alla gestione di calore e per un peso ancora eccessivo.

3.Trasporto

Il trasporto è un altro dei punti fondamentali nell'ottica di sviluppo e utilizzo di idrogeno. E' necessario colmare la mancanza di infrastrutture consone al trasporto e alla distribuzione sul territorio di tale sostanza ai fini di rendere concreta la possibilità di utilizzarla nell'autotrazione.

3.2.Trasporto su strada

E' il metodo di trasporto più usato. Si utilizzano autocisterne contenenti bombole di idrogeno stoccato alla pressione di 20 MPa, arrivando a trasportare fino ad un totale di 4200 m³. Per aumentare la quantità trasportata si possono utilizzare serbatoi criogenici di grandi dimensioni capaci di contenere fino a 45000 litri di idrogeno liquido. Tale soluzione è più efficiente, ma comporta costi più alti e notevoli problemi di sicurezza.

Infatti, in caso di incidente, la fuoriuscita violenta di idrogeno dai serbatoi potrebbe provocare un firewall, ovvero un fronte di fiamma determinato dalla notevole differenza di temperatura fra l'interno e l'esterno del serbatoio. Per questi motivi si preferisce utilizzare tali serbatoi per trasporto navale o su rotaia. Il trasporto con idruri metallici all'interno di autocisterne potrebbe essere la soluzione futura; questa tecnologia risulterebbe migliore sia dal punto di vista degli ingombri sia della sicurezza, ma purtroppo è ancora in fase di studio.

3.2. Gasdotti per l'idrogeno (pipeline)

Sono impianti utilizzati per il trasporto di idrogeno sottoforma di gas. Si tratta di condutture simili a quelle utilizzate per il gas naturale, ma modificate per adattarsi alla minor densità energetica tipica dell'idrogeno gassoso. Hanno un diametro medio che varia tra i 30 e i 50 mm, mentre l'idrogeno circola ad una pressione che, a seconda del tipo di impianto, varia tra i 20 e 200 bar.



Figura 14. Pipeline

Esistono alcuni idrogenodotti in cui l'idrogeno è trasportato allo stato liquido con un notevole aumento della capacità di trasporto della linea. Tuttavia bisogna affrontare problemi di infragilimento dei materiali delle tubazioni e delle guarnizioni che sono sottoposti a temperature bassissime, necessarie per mantenere l'idrogeno allo stato liquido, con notevoli problemi di sicurezza. La soluzione consiste nell'adottare materiali metallici lavorati con processi che ne riducono le tensioni residue interne e acciai austenitici inossidabili, ma con un notevole incremento dei costi di investimento. Infatti, tali impianti sono impiegati solamente con raggi di distribuzione limitati.

Attualmente i gasdotti di idrogeno si estendono per circa 2000 Km in USA e per circa 1500 Km in Europa del nord. Il gruppo francese Air Liquide è il maggior produttore e solo in Europa possiede più del 65% degli idrogenodotti.

3.2.Rifornimento autoveicoli

La disponibilità capillare di idrogeno sul territorio per gli usi stazionari e veicolari potrà diventare una realtà solo se si svilupperà un sistema integrato per la sua produzione e distribuzione. Per ora la catena di distribuzione di questo gas è mirata ad altri impieghi e mancano le infrastrutture dedicate ai veicoli. Le stazioni di rifornimento devono ancora superare alcuni problemi tecnici ed operativi. L'idrogeno deve essere erogato ad una pressione adeguata, non troppo bassa, per evitare di rendere troppo lungo il processo di rifornimento, e non troppo alta al fine di garantire una procedura sicura. Devono disporre di grandi quantità di idrogeno che deve essere immagazzinato in forma liquida, e a tale scopo l'impianto deve essere dotato di sistemi di gassificazione e adeguamento della pressione per rendere disponibile l'idrogeno per le vetture.



Figura 15. Stazione di rifornimento per l'idrogeno

Attualmente sono in fase di sviluppo sistemi di produzione domestica di idrogeno. Honda sta mettendo a punto una stazione che permette di estrarre l'idrogeno dal gas naturale e provvedere al rifornimento della propria vettura oltre all'uso domestico. Un altro sistema prevede la cogenerazione energetica, con una produzione di idrogeno mediante elettrolisi; la corrente necessaria per tale reazione può essere fornita da pannelli fotovoltaici, che forniscono energia utile anche per riscaldare la casa e per produrre acqua calda.

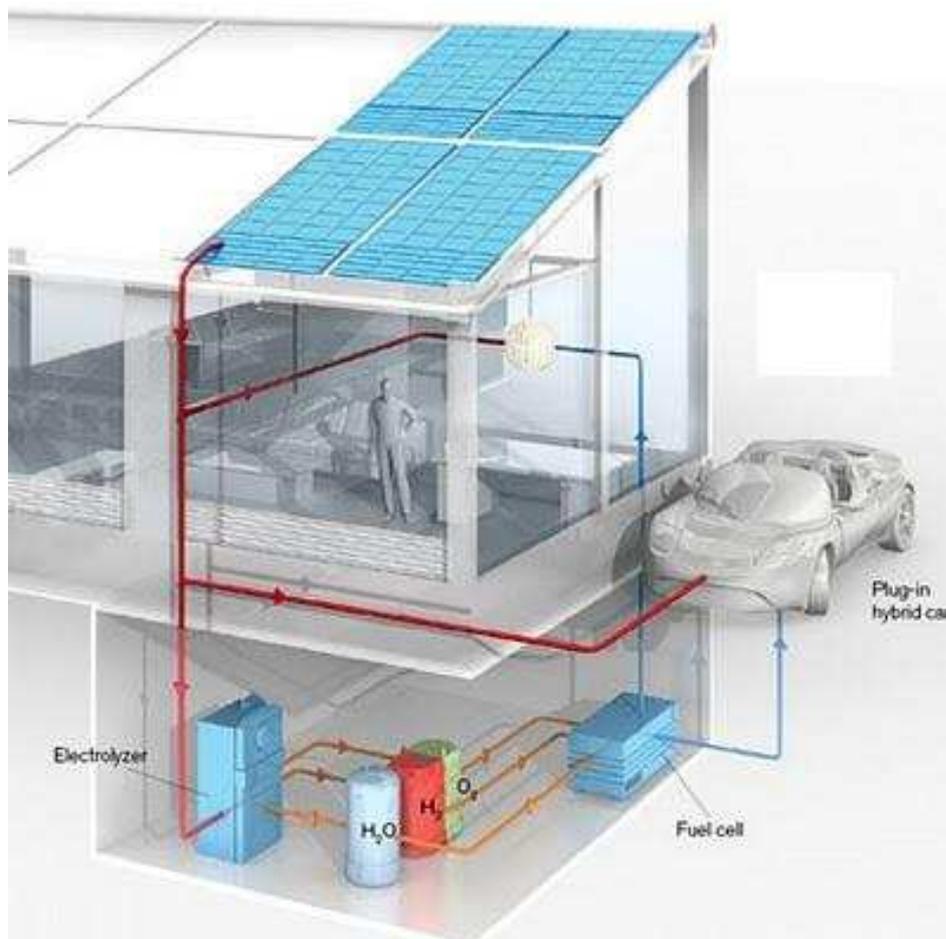


Figura 16. Esempio di sistema di produzione domestica di idrogeno

3.2. Soluzioni on-board

Uno dei sottoinsiemi più esplorati in questi anni, è quello dei fuel processor (impianto per il trattamento del combustibile) per la produzione diretta dell'idrogeno a bordo del veicolo. Questi impianti sono in grado di utilizzare i combustibili, come metano, gasolio, benzina o metanolo, per produrre idrogeno. L'installazione di un reformer on-board che funzioni a metanolo viene a costare 1500 € o 3000 € nel caso utilizzi benzina. L'idrogeno prodotto da questi trasformatori può essere sfruttato dalle fuel cells per produrre la potenza elettrica di cui necessita il veicolo per muoversi.

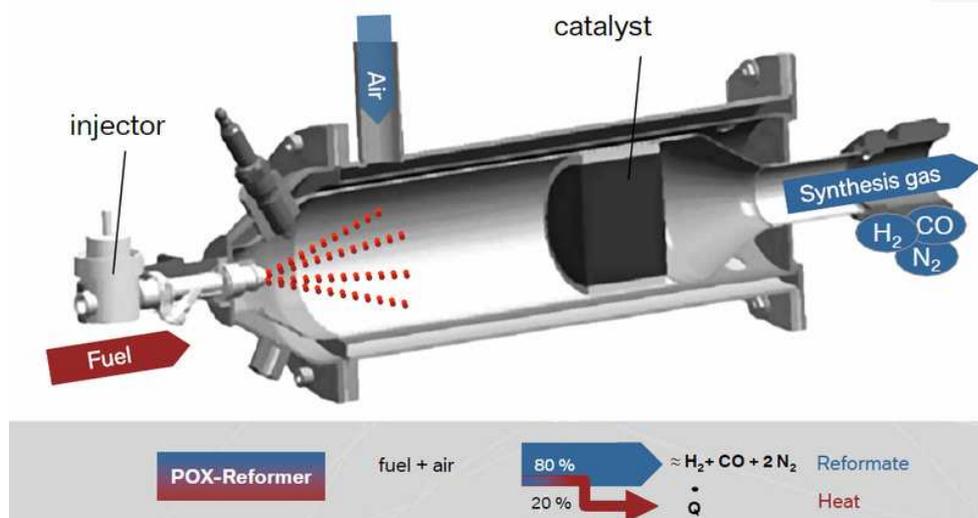


Figura 17. Esempio di reformer on-board

Sebbene questa soluzione impieghi molto meglio il combustibile rispetto ad un tradizionale motore termico (si valutano possibili consumi di 40 Km/l), non è la soluzione perfetta, poiché vengono comunque utilizzati ancora combustibili derivanti da idrocarburi fossili e, anche se ridotte notevolmente, le emissioni nocive sono ancora presenti.

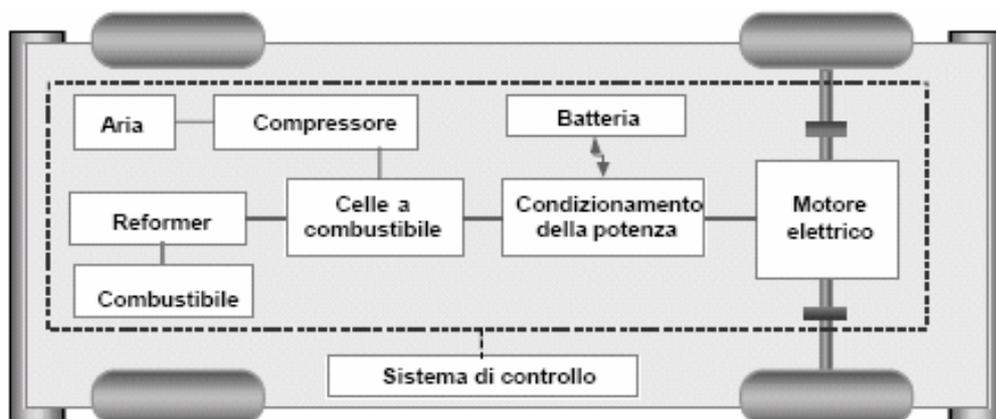


Figura 18. Schema di un'auto con produzione on-board (reformer + fuel cells)

Il contributo che questi sistemi possono dare, però, è quello di aprire la strada alle tecnologie per un sistema di trasporti a impatto zero, basato sulle fuel cells: lo sviluppo graduale di una rete sufficientemente capillare di distribuzione dell'idrogeno renderebbe inutili i fuel processor a bordo, consentendo la circolazione di veicoli ad idrogeno e fuel cells senza reformer.

CAPITOLO 4

Fuel cells



Figura 19. Fuel Cell Stack sviluppato da Nissan

Una pila a combustibile (detta anche cella a combustibile dal nome inglese fuel cell) è un dispositivo elettrochimico che permette di ottenere elettricità direttamente da certe sostanze, tipicamente da idrogeno ed ossigeno, senza che avvenga alcun processo di combustione termica e con rendimenti di conversione molto più alti rispetto a quelli ottenibili con i tradizionali motori termici. Le pile a combustibile producono corrente continua come le normali batterie, e le reazioni seguono in entrambi i casi le leggi dell'elettrochimica. La differenza essenziale è dove l'energia viene immagazzinata. In una batteria, l'energia è immagazzinata nella batteria stessa. La batteria è un sistema completo di stoccaggio e conversione dell'energia. In una pila a combustibile, l'energia è immagazzinata al di fuori della pila, per esempio in un serbatoio di idrogeno. La pila è solo un convertitore e non contiene di per sé alcuna energia. Non ha quindi senso parlare di "stato di carica" di una pila a combustibile, che può funzionare indefinitamente (o almeno finché non si usura) fintanto che viene fornito nuovo

combustibile; al contrario di una batteria che ha una vita limitata a causa dell' esaurirsi dalle sostanze contenute al suo interno. Con un'analogia automobilistica, la pila a combustibile è come il motore di una macchina: non ha senso chiedere quanti chilometri fa un determinato motore, se non si conosce la capacità del serbatoio associato.

I veicoli a fuel cells sono elettrici e permettono un accoppiamento diretto del motore alle ruote, o addirittura di utilizzare un motore per ogni ruota (sistemi di trazione "in wheel"), eliminando quasi del tutto le perdite energetiche dovute all'attrito che si sviluppano nei cambi meccanici necessari al funzionamento dei motori a combustione interna. Un altro aspetto positivo è che sono in grado di funzionare costantemente al valore di rendimento massimo, al contrario dei motori tradizionali che raggiungono il massimo rendimento solo a determinati regimi rotazionali. Il rendimento si aggira sui valori compresi tra il 45% e il 50% (anche 80-90% se si riutilizza il calore prodotto); se poi si associa alla fuel cells un reformer-fuel processor per la produzione di idrogeno on-board (con rendimento del 70%), il rendimento totale del sistema si abbassa al 30%, che rimane in ogni caso un valore molto più alto di quello dei motori a combustione interna (18-22%).

Il principio di funzionamento si basa sul fatto che la combustione è un processo di ossido-riduzione. La cella a combustibile produce elettricità grazie alla reazione elettrochimica dell'idrogeno (combustibile) con l'ossigeno (comburente) per formare acqua:



È una reazione esclusivamente chimica; priva della reazione termica tipica dei motori a combustione interna, che vedremo meglio più avanti.

4. Struttura di una fuel cell

Una fuel cell è generalmente caratterizzata da una struttura a strati, come mostrato in figura 19.

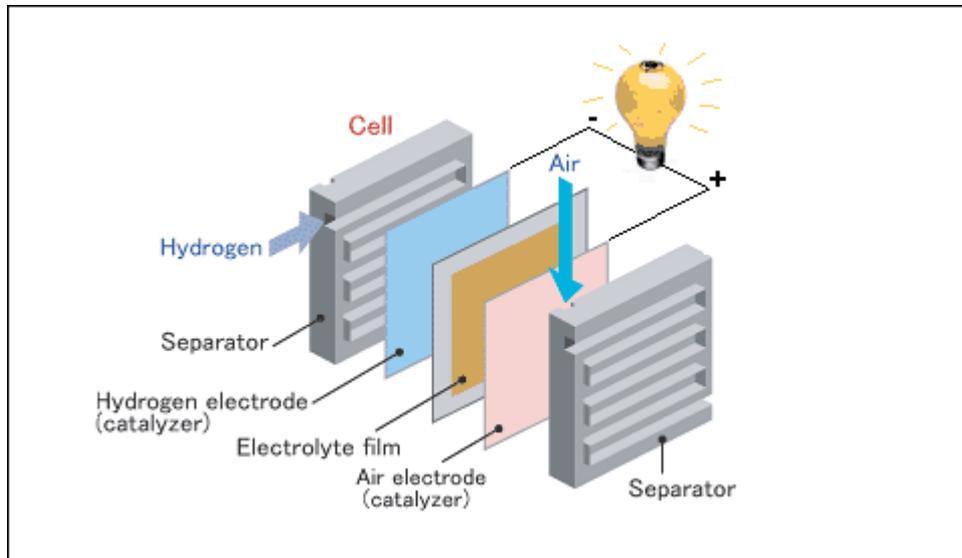


Figura 20. Componenti di una fuel cell

Semplificando si tratta di due superfici piane (la prima composta dalla compattazione degli strati catalizzatore-anodo, la seconda da quella catalizzatore-catodo) fabbricate con materiali conduttori a struttura porosa separati da una lamina di materiale che può presentarsi allo stato liquido (acido) o allo stato solido. Nelle applicazioni automobilistiche si tratta principalmente di una membrana di materiale polimerico. Tale materiale deve possedere la proprietà di essere facilmente attraversabile da alcuni tipi di ioni e impermeabile alle cariche elettroniche; caratteristica indispensabile per il funzionamento di un fuel cells. Questa proprietà si definisce elettrolitica e il materiale elettrolita.

Presso l'anodo vengono prodotti elettroni per ossidazione dell'idrogeno, come vedremo in dettaglio più avanti. Gli elettroni prodotti vanno poi a reagire nell'altro elettrodo (catodo) con l'ossigeno fornito dal sistema e gli ioni di idrogeno che attraversano la membrana.

Il catalizzatore è un componente fondamentale, poiché provvede ad innescare la reazione ad una velocità adeguata nelle celle che, lavorando a temperature relativamente basse (60-100 °C), non possiedono abbastanza energia per farlo. Solitamente è un componente molto costoso, essendo realizzato in Platino, Rutenio e Palladio.

4. Funzionamento

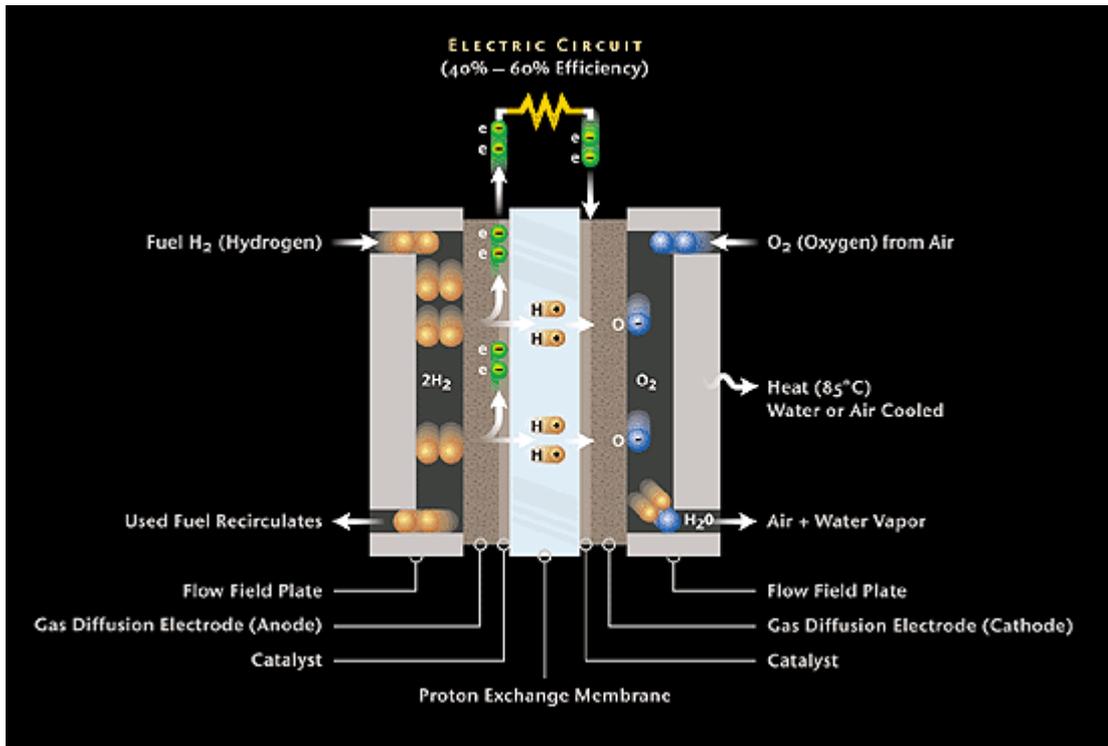


Figura 21. Schema di funzionamento di una fuel cell

Il principio alla base delle pile a combustibile è quello della generazione diretta, a partire dalle sostanze reagenti di una forza elettromotrice per mezzo di una reazione elettrochimica, in modo analogo alle pile elettriche, anziché attraverso processi di conversione di energia, come si fa invece nei generatori elettrici azionati da macchine a combustione termica.

La reazione elettrochimica si basa sull'idea di spezzare le molecole del combustibile o del comburente (di solito ossigeno atmosferico) in ioni positivi ed elettroni; questi ultimi, passando da un circuito esterno, forniscono una corrente elettrica proporzionale alla velocità della reazione chimica, utilizzabile per qualsiasi scopo.

In pratica, la scelta dei combustibili è molto limitata: ionizzare molte molecole è difficile, e la reazione risulta spesso bisognosa di una grande energia di attivazione, rendendo il processo lento e praticamente inutilizzabile. L'idrogeno è un gas in grado di essere ionizzato facilmente, perché la sua molecola è costituita da due atomi legati da un legame relativamente debole (H-H); molto più debole, per esempio, di quello tra atomi di idrogeno e carbonio nella molecola del metano (CH_4). Il comburente più usato è l'ossigeno dell'aria: non solo reagisce con l'idrogeno dando un prodotto innocuo come l'acqua, ma è anche disponibile in abbondanza e gratuitamente dall'atmosfera. Tuttavia, il doppio legame (O=O) tra gli atomi nella molecola di ossigeno è più forte che

nel caso della molecola di idrogeno, e rappresenta spesso un ostacolo maggiore nella catalisi delle reazioni elettrochimiche; si parla in gergo tecnico di sovratensione catodica, visto che l'ossigeno viene consumato al catodo della cella, e che una parte della tensione generata dalla cella viene assorbita per promuovere la reazione dell'ossigeno.

Il principio generale della catalisi consiste nella variazione del meccanismo di reazione, e quindi dei vari "salti" (corrispondenti al valore dell'energia di attivazione) che i reagenti devono compiere per arrivare ai prodotti. L'effetto della catalisi è di natura cinetica, e non termodinamica: l'azione del catalizzatore infatti modifica gli stadi intermedi di una reazione, ma non ne modifica gli stati finali. Questo significa che la catalisi non influisce sulla possibilità o meno che una reazione ha di svolgersi.

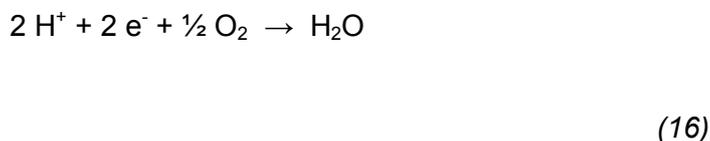
Nella maggioranza dei casi sfruttati nella pratica, la catalisi conduce a percorsi di reazione caratterizzati da una minore energia di attivazione totale, con un conseguente aumento della velocità di reazione; ci sono anche casi in cui l'intervento di un catalizzatore implica meccanismi che abbassano la velocità: si parla in questo caso di catalisi negativa o inibizione (e il catalizzatore viene più propriamente chiamato inibitore della reazione).

Il flusso di gas (H_2) attraversa l'anodo fluendo nelle sue porosità, dove avviene la reazione di ossidazione, sotto l'influenza delle condizioni presenti (temperature, pressione, concentrazione dell'elettrolita). La molecola di idrogeno (H_2) viene scomposta negli ioni H^+ e nell'equivalente numero di elettroni che vengono rilasciati sulla superficie dell'elettrodo, secondo la reazione:



Il catalizzatore facilita e aumenta la velocità della reazione, migliorando il rendimento del sistema. Il suo impiego evita anche la formazione di residui che potrebbero danneggiare gli elettrodi, quando l'idrogeno non è perfettamente puro. Si genera così un flusso di elettroni attraverso il filo conduttore che collega gli elettrodi che instaura una corrente elettrica e un flusso di ioni H^+ attraverso l'elettrolita, e diretto verso il catodo.

La seconda reazione, quella di riduzione, avviene al catodo. Gli elettroni si combinano con gli ioni H^+ e l'ossigeno (O_2) fornito dall'esterno, generando acqua:



Si ottiene così una tensione ai capi della cella pari al valore della differenza tra il potenziale elettrico anodico e quello catodico. Tale valore è solo teorico, poiché è influenzato anche da fattori che interessano la struttura degli elettrodi e le proprietà dei materiali che vengono usati nelle celle.

Nel complesso, l'energia potenziale contenuta nell'idrogeno, grazie alla conversione elettrochimica appena descritta, viene trasformata direttamente in elettricità pur con piccole dispersioni energetiche, in parte sotto forma di calore in parte come dissipazioni elettriche.

Allo scopo di raffreddare il sistema si utilizza una parte dell'acqua ottenuta dalla reazione, eliminandola poi attraverso lo scarico sotto forma d'acqua; mentre una parte più cospicua viene utilizzata per mantenere la membrana umida, condizione necessaria per un buon funzionamento.

Il sistema eroga energia elettrica fino a che si dispone di idrogeno nel serbatoio, poi cessa di funzionare. Se la potenza richiesta dall'utilizzatore è elevata i flussi attraverso l'elettrolita sono maggiori e le reazioni si mantengono attive; se invece la corrente richiesta è nulla (veicolo fermo), il flusso elettrolitico è nullo e le reazioni non avvengono, con notevole risparmio di combustibile. Inoltre, è possibile ottenere un'efficienza quasi costante nel tempo parzializzando la potenza richiesta.

4. Tipologie di fuel cells

Esistono 6 principali tipi di famiglie di fuel cells, classificate in base al tipo di elettrolita utilizzato. La scelta di impiegare un tipo di fuel cells piuttosto che un'altra dipende strettamente dal tipo di applicazione specifica e dalle condizioni operative previste, come ad esempio la temperatura.

4.3. Fuel cells ad elettrolita alcalino (A-FC Alkaline Fuel Cells)

Le prime applicazioni pratiche delle celle alcaline sono state su veicoli spaziali, nei quali hanno costituito un sicuro e autonomo mezzo per generare l'energia elettrica richiesta dai vari sistemi di bordo: comunicazioni, dispositivi di guida, strumenti di controllo, apparati di climatizzazione degli ambienti e illuminazione. La NASA le ha usate a partire dalla metà degli anni '60 nelle missioni Apollo fino all'attuale programma Space Shuttle.

L'elettrolita è costituito da una soluzione concentrata di idrossido di potassio KOH (33% per celle operanti a 80-90 °C fino al 85% per alcune operanti a 250° C in pressione) che deve essere trattenuto fra i due elettrodi attraverso una matrice leggera (solitamente di amianto).

In questo caso, lo ione mobile non è più H^+ ma uno ione di idrossido a carica negativa OH^- . Lo ione OH^- reagisce all'anodo con l'idrogeno proveniente dall'alimentazione, formando acqua e elettroni:



Gli elettroni così prodotti si dirigono al catodo e qui si combinano con l'ossigeno fornito dal compressore e con l'acqua presente nell'elettrolita alcalino:

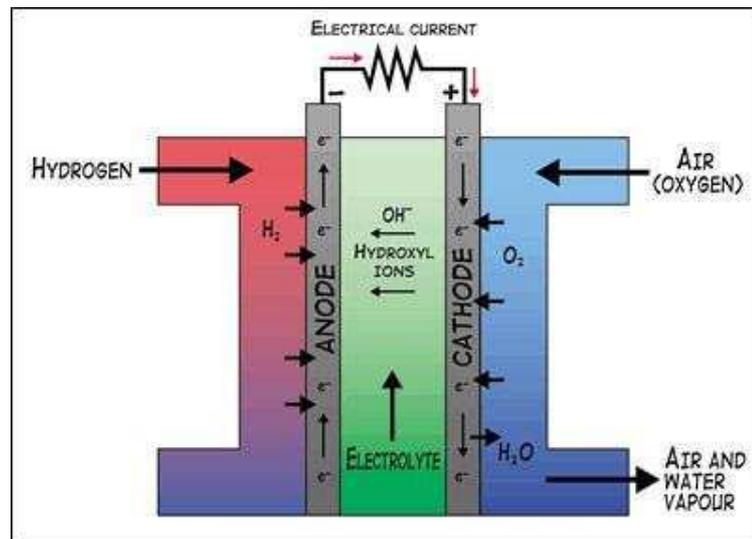


Figura 22. Schema di funzionamento di una A-FC

Se consideriamo la reazione globale dell'intera cella, abbiamo:



L'anodo e il catodo sono elettrodi porosi a base di nichel e grafite. I materiali catalizzatori possono essere: Platino, Argento, Oro e Palladio. Le reazioni avvengono nella zona di contatto fra elettrodo, elettrolita e gas (fase liquida, solida e gassosa).

Le A-FC hanno buone prestazioni, anche nel caso in cui la quantità di materiale catalizzatore sia modesta.

Il limite più grande delle A-FC è quello di poter utilizzare come combustibile solo idrogeno puro e come comburente solo ossigeno puro, o aria depurata dalla CO_2 . Infatti, nel caso fosse presente anidride carbonica nel gas di ingresso al catodo, essa reagirebbe con gli ioni OH^- , andando a formare ioni di carbonato e bloccando la cella:



E' questo uno dei principali motivi per i quali le fuel cells di questo tipo sono state abbandonate nelle applicazioni veicolari, oltre agli elevati costi di fabbricazione.

4.3.Fuel cells con elettrolita a membrana polimerica a scambio protonico (PEM-FC Proton Exchange Membrane Fuel Cells)

Le fuel cell ad elettrolita polimerico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) sono di gran lunga il tipo di cella a combustibile più usato e sul quale viene investito il maggior sforzo in termini di ricerca. I motivi sono dovuti in parte al fatto che tale tecnologia offre una densità di potenza di un ordine di grandezza superiore rispetto a qualsiasi altro tipo di fuel cell (con l'unica eccezione delle fuel cells alcaline ad uso avanzato in campo spaziale che raggiunge le stesse prestazioni ma che presenta maggiori limitazioni). Esse operano a temperature abbastanza basse (70-85°C) e possono avviarsi e raggiungere metà della potenza nominale quasi immediatamente. La piena potenza di erogazione viene raggiunta in circa 3 minuti (in ogni caso molto lentamente in confronto alla erogazione istantanea delle batterie tradizionali, o dei motori a combustione). Si possono raggiungere rendimenti compresi tra il 60% e l'80% se si sfrutta il meccanismo di cogenerazione per il riutilizzo del calore generato.

Le PEM-FC usano un elettrolita polimerico allo stato solido. Il tipo di materiale più utilizzato è il Nafion, un polimero brevettato dalla Dupont de Nemours, abbastanza simile al Teflon, che alla vista sembra un semplice foglio di plastica semitrasparente. Il Nafion è un materiale semipermeabile che consente il passaggio degli ioni positivi e blocca quello degli elettroni, garantendo l'isolamento elettrico.



Figura 23. Nafion

Tale membrana deve essere costantemente idratata per garantire una buona conducibilità agli ioni, stando attenti che un eccesso d'acqua, tuttavia, potrebbe risultare dannoso. A tale scopo si usa umidificare i gas di ingresso mediante un sistema ausiliario che assicura alla membrana il giusto livello di idratazione. Come catalizzatore si utilizza il Platino; esso viene depositato tra gli elettrodi porosi o sulla superficie esterna della membrana. Dal momento che l'acqua è l'unico liquido presente all'interno della cella, sono quasi del tutto assenti fenomeni di corrosione degli elettrodi.

Le reazioni che avvengono all'interno della cella sono le reazioni (15) e (16), descritte a inizio capitolo.

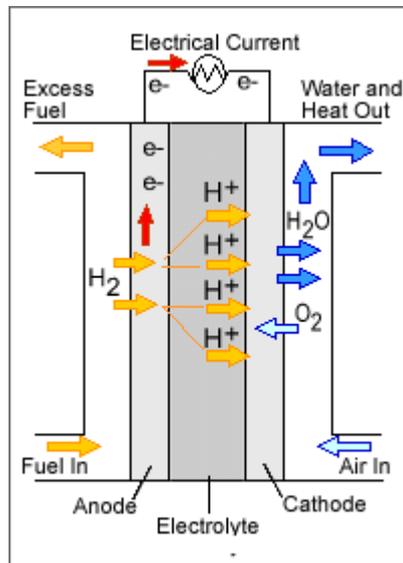


Figura 24. Schema di funzionamento di una PEM-FC

Ad oggi le PEM-FC equipaggiano tutti i prototipi di veicoli ad idrogeno prodotti dalle Case Automobilistiche. Infatti, il vantaggio più grande nell'utilizzare questo tipo di celle sta nel fatto che non richiedono idrogeno purissimo, anche se in ogni caso il gas d'ingresso deve essere purificato da monossido di carbonio (CO) al fine evitare l'avvelenamento del catalizzatore. Lo stesso discorso vale per il gas ossidante in ingresso al catodo; non è necessario che sia ossigeno puro, ma è sufficiente utilizzare l'aria (che contiene ossigeno in grande percentuale). Questo permette alle PEM-FC di essere alimentate sia dall'idrogeno ottenuto a bordo dal reforming del metanolo che con quello disponibile sul territorio. Si tratta quindi, di sistemi leggeri e compatti con potenza specifica più elevata rispetto alle altre famiglie di fuel cells.

La ricerca si sta muovendo verso lo sviluppo di membrane più sottili con attitudini migliori a garantire il giusto livello di umidità, verso lo studio di catalizzatori più economici di quelli di Platino e verso elettrodi in grado di migliorare l'afflusso dei gas, assicurare maggiore densità di corrente e ridurre al minimo le perdite elettriche in modo da aumentare i rendimenti.

Ad oggi sono oltre 80 le aziende produttrici di PEM-FC, di cui 50 solo negli Stati Uniti. La più potente PEM-FC immessa sul mercato vanta una potenza di 250 kW.

4.3. Fuel cells ad alimentazione diretta di metanolo (DM-FC Direct Methanol Fuel Cells)

L'elettrolita è costituito da una membrana polimerica come nel caso delle PEM. La differenza sta nel fatto che sono alimentate direttamente con metanolo e non con idrogeno. Richiedono una quantità maggiore di materiale catalizzatore (Platino e Rutenio) rispetto alle PEM. Il Rutenio ha la funzione di eliminare i composti di Platino che si producono all'anodo durante la reazione.

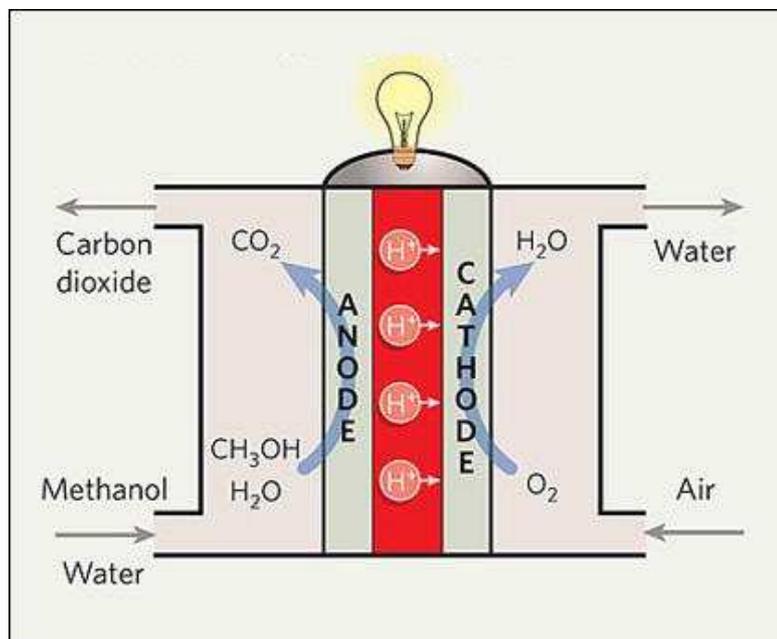


Figura 25. Schema di funzionamento di una DM-FC

Funzionano con valori di temperatura compresi tra i 60 °C e gli 80 °C, valori interessanti per applicazioni sia in campo automobilistico sia in campo elettronico.

Il vantaggio principale nell'utilizzo di queste celle è dato dal fatto che possono rappresentare una valida soluzione per il periodo in cui la disponibilità d'idrogeno sul territorio sarà ancora scarsa, al contrario di quella del metanolo che è già largamente diffusa. Di contro, presentano il principale difetto di produrre CO₂, anche se in minima parte. Si può ricorrere ad un post-trattamento mediante catalizzatore che la riduce al 20%, ma non la elimina ancora del tutto. Un ulteriore svantaggio riguarda il catalizzatore: è richiesta una maggiore quantità rispetto alle altre famiglie di celle e tendono ad avvelenarsi a causa del CO, che si forma come prodotto intermedio della reazione.



Figura 26. Lettore Mp3 Toshiba con DM-FC

Nella corsa alla miniaturizzazione delle fuel cell Toshiba ha sviluppato due prototipi di batteria a combustibile di questo tipo sufficientemente piccoli e leggeri da poter essere integrati in un player audio portatile. Basati sulla tecnologia Direct Methanol Fuel Cell, la stessa adottata nella stragrande maggioranza delle celle a combustibile di dimensioni compatte, i due nuovi prototipi sviluppati dal colosso giapponese si differenziano tra loro per potenza e volume: il modello da 100 mW ha forma e dimensioni (23 x 75 x 10 mm) paragonabili ad un pacchetto di chewing gum, e si rivolge ai player basati su memoria flash; il modello da 300 mW è invece di poco più compatto (60 x 75 x 10 mm) di un mazzo di carte e, come tale, adatto per l'inclusione in lettori portatili basati su hard disk. Mentre il primo tipo di fuel cell, che a piena carica pesa poco meno di 79 grammi, fornisce un'autonomia di 35 ore, il secondo tipo, dal non trascurabile peso di 270 grammi, può alimentare un player MP3 per due giorni e mezzo. Entrambi questi player possono essere ricaricati di metanolo in modo simile a quanto si fa con gli accendini. Almeno per ora non possono certo rivaleggiare, in termini di peso e ingombri, con quelli basati sulle tradizionali batterie agli ioni di litio: questo è lo scotto da pagare per poter disporre di autonomie fino a 3-4 volte superiori a quelle garantite oggi dalle pile ricaricabili.

Un altro prodotto sviluppato da Toshiba è Dynario: consiste sostanzialmente in una piccola DM-FC che alimentata a metanolo consente di produrre energia elettrica per dispositivi elettronici.



Figura 27. Dynario di Toshiba

4.3. Fuel cells ad acido fosforico (PA-FC Phosphoric Acid Fuel Cells)

Questo tipo di celle sono impiegate principalmente per la produzione di energia elettrica negli impianti stazionari, anche se in alcuni casi sono state usate per alimentare veicoli pesanti come gli autobus. La membrana è costituita da una soluzione liquida composta al 95% da acido fosforico (H_3PO_4) trattenuta da una matrice di carburo di silicio, interposta tra due elettrodi composti da sottili pellicole di grafite e platino (disposto sulle superfici a contatto con l'elettrolita). La temperatura di lavoro di una PAFC è compresa tra i $150^{\circ}C$ e $200^{\circ}C$; tale range di temperature deriva da un compromesso tra la conduttività dell'elettrolita (che aumenta con la temperatura) e il tempo di vita della cella (che diminuisce all'aumentare della temperatura). Si utilizza, quindi, un sistema di raffreddamento per evitare l'evaporazione dell'elettrolita, dovuta alle alte temperature di lavoro. Questo sistema si basa sulla circolazione di un fluido di raffreddamento (aria, acqua od olio) all'interno di spazi interposti fra celle adiacenti. Tuttavia, la relativa stabilità dell'acido fosforico concentrato permette alle celle di lavorare anche a temperature superiori ai $200^{\circ}C$, fino a raggiungere temperature massime dell'ordine dei $220^{\circ}C$.



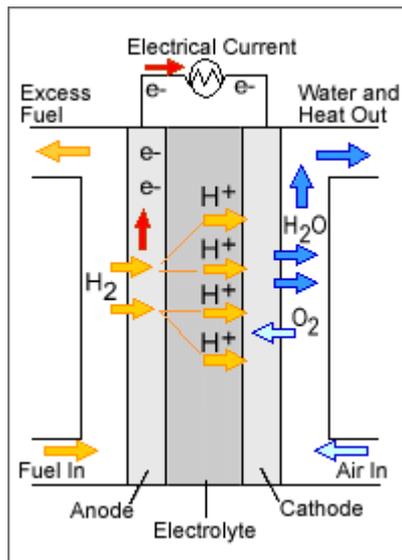


Figura 28. Schema di funzionamento di una PA-FC

A causa della possibile perdita dell'elettrolita liquido (piccole quantità di acido, infatti, potrebbero essere sospese nel gas combustibile od ossidante), è necessario dopo alcune ore di lavoro rifornire la cella di elettrolita; un metodo più efficiente sarebbe quello di rifornire la cella con un eccesso di acido prima che essa venga messa in azione. Attualmente dispongono di un serbatoio (ERP: electrolyte reservoir plate) che fornisce quantità di elettrolita tali da permettere alla cella di lavorare per più di 40.000 ore.

I rendimenti si aggirano su valori compresi tra il 37% e il 42% e raggiungono l'85% se si sfrutta il recupero del calore attraverso la cogenerazione. Questo tipo di celle perde efficienza se il platino catalizzatore dell'elettrodo viene a contatto con il CO oppure con altri composti chimici a base di zolfo che possono essere presenti nell'idrogeno. Quindi, a monte deve essere prevista la desolforazione del combustibile di partenza.

Hanno buona affidabilità e durata, ma rispetto alle altre tipologie, hanno una potenza inferiore a parità di peso e volume. Di conseguenza diventano troppo pesanti, troppo ingombranti e poco adatte per applicazioni automobilistiche.

4.3. Fuel cells a carbonati fusi (MC-FC Molten Carbonate Fuel Cells)

La temperatura di funzionamento è elevata (600-680 °C) e non richiede di utilizzare un catalizzatore per attivare il processo di conversione dell'energia, permettendo l'utilizzo di elettrodi non troppo costosi. L'elettrolita è costituito da una miscela liquida di sali alcalini come carbonato di Litio (Li₂CO₃), carbonato di Sodio (Na₂CO₃) e carbonato di potassio (K₂CO₃), trattenuti da una matrice ceramica porosa di alluminato di litio (LiAlO₂). L'elettrolita, alla temperatura di funzionamento, costituisce un sale fuso

permeabile agli ioni di carbonato CO_3^{2-} . L'anodo di solito è costituito da nichel e cromo mentre il catodo da ossido di nichel, contenente circa il 2% di litio che ne migliora la conducibilità (ossido di nichel litiato).

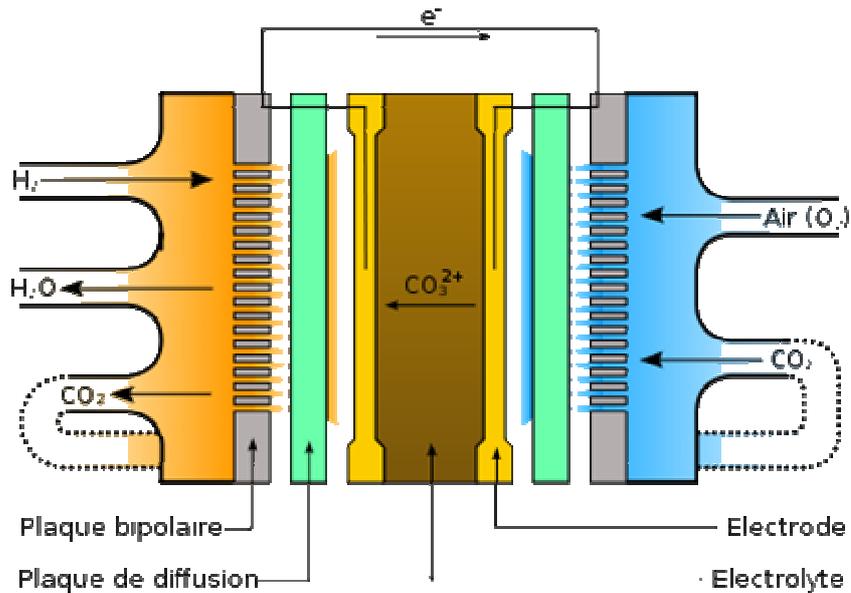
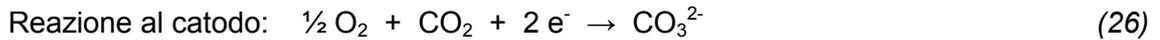
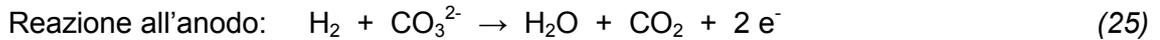


Figura 29. Schema di funzionamento di un MC-FC

Si nota che all'anodo si genera anche CO_2 , che poi va a partecipare nella reazione catodica. La miscela comburente deve quindi essere formata da aria ed anidride carbonica. Se la quantità di CO_2 che giunge al catodo non è sufficiente per la reazione, si deve provvedere ad integrarla mediante una sorgente esterna. In questo caso l'anidride carbonica, gas principale responsabile dell'effetto serra, contribuisce alla generazione di energia.

Si ottengono rendimenti energetici netti superiori al 65%, se poi si sfrutta anche il calore prodotto tramite un processo di cogenerazione, si può arrivare a rendimenti del 90%.

Le fuel cells a carbonati fusi sono particolarmente adatte alla generazione stazionaria di elettricità. Presentano maggior flessibilità nell'utilizzo dei combustibili di alimentazione rispetto alle PA-FC e grazie alle loro elevate temperature di

funzionamento è stato possibile sviluppare configurazioni che permettono il processo reforming per ottenere idrogeno all'interno della stessa cella.

Sebbene siano inadatte per i veicoli, il loro impiego in impianti stazionari porterà ad un aumento della conoscenza e della ricerca applicata in tema di celle a combustibile, contribuendo anche alla diffusione di nuovi sistemi di produzione e distribuzione dell'idrogeno.

4.3. Fuel cells ad ossidi solidi (SO-FC Solid Oxide Fuel Cells)

Sono celle che lavorano a temperature molto alte (dell'ordine dei 1000 °C); questo è possibile grazie alla scelta del materiale dell'elettrolita: ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio. Temperature così alte consentono di ottenere risultati eccellenti dal punto di vista della generazione di energia elettrica ed evitano di dover utilizzare catalizzatori per innescare la reazione.

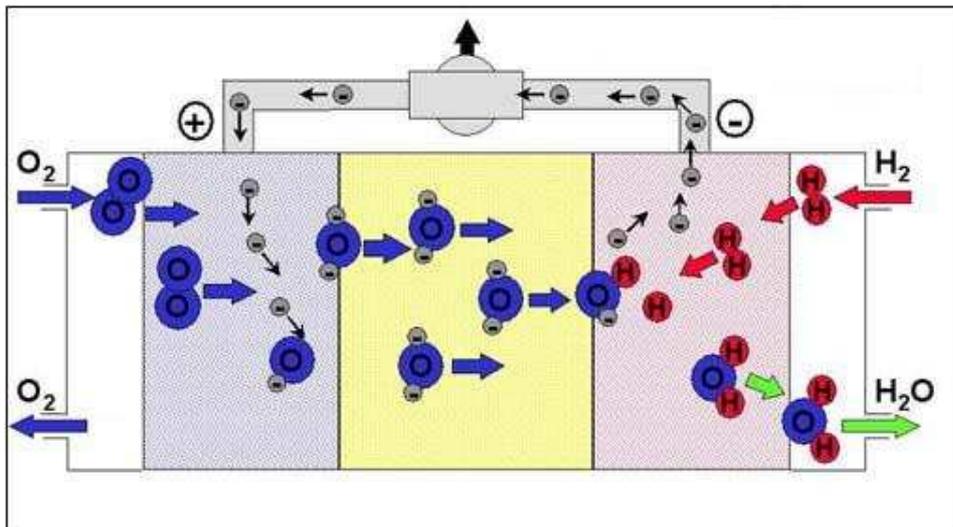
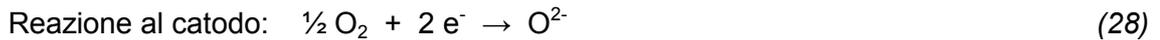
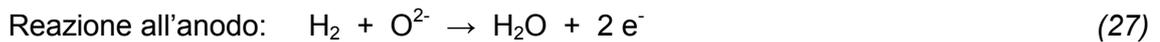


Figura 30. Schema di funzionamento di una SO-FC

A differenza delle altre tipologie, presentano due sole fasi, solida e gassosa. Questa differenza fa sì che i problemi di corrosione, che sono presenti quando coesistono tre fasi, qui siano quasi del tutto assenti.

L'anodo è composto da ossido di zirconio e nichel (composito ceramico-metallico poroso chiamato "cermet") mentre il catodo si basa su manganito di lantanio drogato con stronzio La(Sr)MnO₃.

Il processo ha come prodotto, oltre all'energia elettrica, una quota di vapore. Attraverso l'accoppiamento di un generatore basato su un ciclo termodinamico che sfrutta questa quota si ottengono rendimenti del 70%, o fino al 92% con cogenerazione.

Le principali difficoltà sono di carattere tecnologico e costruttivo, e riguardano la struttura: non si possono utilizzare materiali ferrosi perché non sarebbero in grado di sopportare le elevate temperature di funzionamento; bisogna quindi ricorrere a materiali ceramici.

Sono poco sensibili alle impurezze e sono in grado di utilizzare come combustibile il CO prodotto nel primo step del ciclo di steam reforming del metano al fine di produrre l'idrogeno; di conseguenza diviene vantaggioso accoppiare l'impianto di steam reforming con quello della fuel cell.

Possono essere alimentate non solo con idrogeno, ma anche con il gas naturale e in tal caso la reazione di reforming per produrre idrogeno avviene all'interno della cella.

Per le caratteristiche appena descritte e per i costi di produzione ed esercizio non troppo alti, queste celle risultano le più interessanti per applicazioni stazionarie.

La ricerca in questo caso, è orientata verso lo sviluppo di celle in grado di lavorare a temperature più basse (800 °C) in maniera da limitare i problemi di durata dei materiali. Sono difficilmente utilizzabili per la movimentazione di autoveicoli, ma potrebbero essere impiegate come gruppo generatore ausiliario su vetture funzionanti a benzina per alimentare i sistemi di bordo, come aria condizionata e riscaldamento.

4.Considerazioni

La prima considerazione da fare riguarda la distinzione tra celle a bassa temperatura e celle ad alta temperatura:

4.4.Celle a bassa temperatura (<100 °C)

A questa categoria appartengono le PEM-FC, le A-FC e le DM-FC. Possiedono minori vincoli tecnologici e possibilità di impiego di materiali meno sofisticati. I rendimenti sono del 45% - 55% (il valore più alto si ha nelle A-FC). I principali limiti consistono nella difficoltà di riutilizzare il calore prodotto (in quanto fornito a bassa temperatura) e la necessità di utilizzare un catalizzatore nobile (costoso) per facilitare le reazioni.

Hanno bisogno di idrogeno puro e quindi necessitano di un sistema di trattamento del combustibile. Le applicazioni principali di queste celle sono quelle veicolari in quanto hanno bisogno di ridotti sistemi di raffreddamento, che non complicano il sistema e non compromettono la sicurezza.

4.4.Celle ad alta temperatura

Fra queste troviamo le SO-FC, le MC-FC, e le PA-FC (considerate a media temperatura). Hanno caratteristiche opposte a quelle precedenti e si adoperano prevalentemente ad uso stazionario per impianti di taglia maggiore con rendimenti del 50% - 65%, che raggiungono valori del 70% - 90% nel caso con cogenerazione. Il vantaggio principale, che ne incentiva lo studio e la diffusione, è l'assenza di catalizzatori costosi.

4.4.Vantaggi dell'utilizzo delle fuel cells

- L'utilizzo delle fuel cells permette di ottenere una vasta gamma di potenza elettrica, dalle celle a metanolo per piccoli dispositivi elettronici portatili, alle PEM (da 5 a 250 kW) per veicoli e impieghi stazionari, fino alle fuel cells ad alta temperatura per la generazione di potenza elettrica da 1 a 10 MW.
- Emissioni acustiche quasi nulle e manutenzione ridotta per la quasi totale assenza di organi meccanici in movimento (restano comunque le pompe ausiliari ed i compressori esterni per la circolazione dei gas)
- Rendimento più alto rispetto agli impianti tradizionali di produzione di energia
- Il loro rendimento non risente delle variazioni di potenza richiesta (può lavorare al 30% o al massimo della sua potenzialità senza variazione di efficienza)
- Il calore generato può essere sfruttato per riscaldare ambienti se si tratta di acqua o per produrre energia elettrica tramite turbogeneratori se si tratta di vapore
- Ridottissimo impatto ambientale

4.4.Limiti che bloccano la diffusione delle fuel cells

- Costo elevato dovuto al fatto che non si è ancora avviata una loro commercializzazione diffusa (regime quasi monopolistico e prezzi elevati)
- Affidabilità da migliorare
- Per quanto riguarda le applicazioni veicolari, oltre al costo (ancora troppo alto), esiste un fattore psicologico: dovranno essere superate le preoccupazioni connesse alla novità, alla sicurezza della gestione dell'idrogeno e alle modalità di funzionamento che risultano un pò diverse da quelle abituali.

| | Elettrolita (Catalizzatore) | Ioni trasferiti | Temperatura media di esercizio (°C) | Rendimento elettrico (%) | Gamma di potenza (kW) | Applicazione |
|---|--|-------------------------------|--|---|--|---|
| AFC (Alkaline Fuel CELL) | KOH (Pt/Pd-Ni) | OH ⁻ | 60-120 | 55-60 | 5-150 | Spaziale (mobile) |
| PEM (Polymer Electrolyte Membrane) | Membrana polimerica (Pt) | H ⁺ | 70-100 | 40-60 | 1-250 | Mobile (stazionaria) |
| PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) | Acido fosforico (Pt) | H ⁺ | 160-200 | 40-50 | 50-1000 | Stazionaria (impianti fino a 20 MW) |
| MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) | Carbonati di Li e K fusi (Ni) | CO ₃ ²⁻ | 630-670 | 45-55 | 100-3000 | Stazionaria (impianti fino a 20 MW) |
| SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) | Ossidi di zirconio (non necessario) | O ²⁻ | 800-1000 | 45-60 | 50-1000 | Stazionaria (impianti fino a 20 MW) |

Tabella 4. Principali caratteristiche ed applicazioni delle diverse celle a combustibile

| Applicazioni | Potenza | Tipologia di cella |
|-------------------------------|-----------------|---|
| Trasporti | 5 - 200 kW | PEM (a membrana polimerica) |
| Impianti isolati | 0,5 - 10 kW | PEM (a membrana polimerica) |
| Residenziale | 1 - 10 kW | PEM (a membrana polimerica) SOFC (ossidi solidi) |
| Commerciale o residenziale | 50 - 250 kW | PEM (a membrana polimerica) PAFC (acido fosforico) |
| Industriale con cogenerazione | 200 kW - 300 MW | MCFC (carbonati fusi) SOFC (ossidi solidi) |
| Generazione di energia | 2 - 40 MW | MCFC (carbonati fusi) SOFC (ossidi solidi) |

Tabella 5. Applicazioni delle fuel cells in base alla potenza richiesta e alla tecnologia

4.Stack e sistema a Fuel Cells

Ogni singola cella produce mediamente una tensione di 0.7 volt, una densità di corrente compresa tra 300 mA/cm² e 800 mA/cm² e una potenza tra 15 W e 20 W. Questi valori sono troppo bassi per l'utilizzo pratico e quindi, per ottenere le prestazioni desiderate, si collegano in serie mediante piatti bipolari più celle per formare uno stack (i piatti bipolari fungono da collettori tra le celle adiacenti).



Figura 31. Stack di celle a combustibile

Ogni stack è quindi assemblato in moduli collegati in parallelo affinché sia possibile ottenere la potenza desiderata.

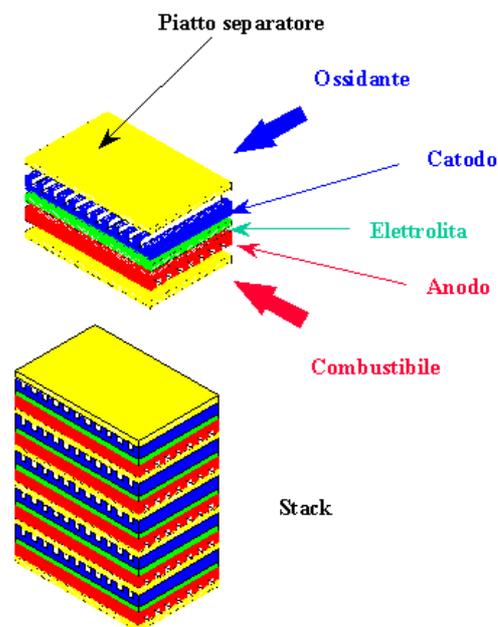


Figura 32. Fuel Cells in parallelo a formare uno stack

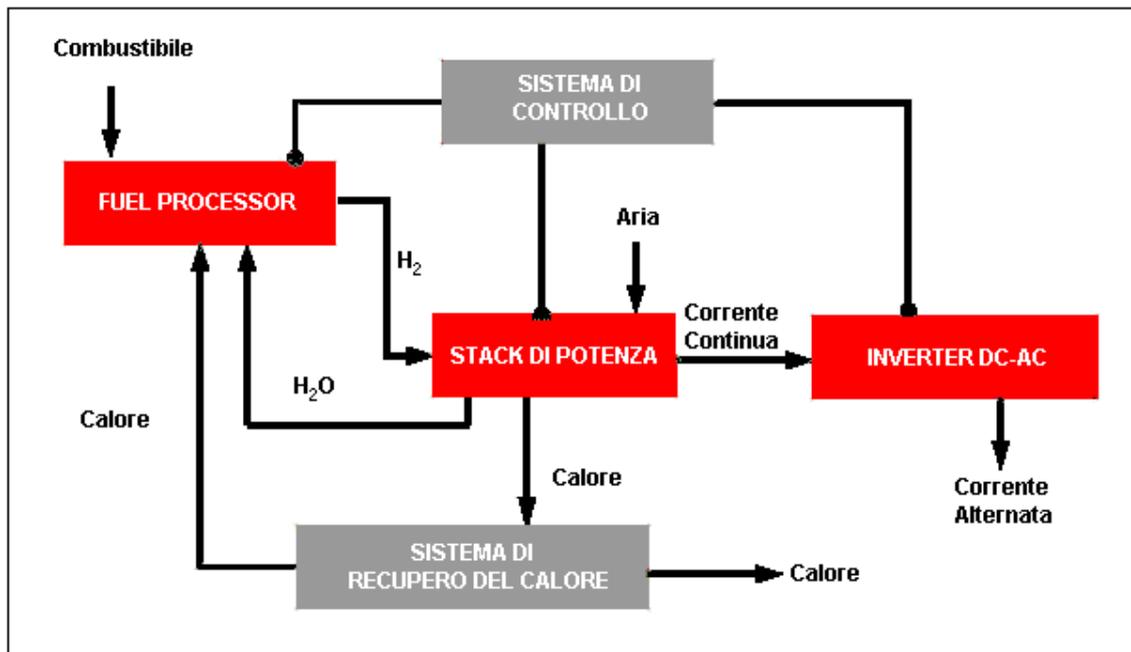


Figura 33. Sistema a Fuel Cells

Un sistema a celle combustibile è un sistema che riceve in input il combustibile e fornisce in output l'energia elettrica. Esso comprende:

- Fuel processor: si tratta di un'unità che purifica il combustibile dai composti solforosi grazie alla riduzione e all'eliminazione del contenuto in CO e CO₂ e producendo idrogeno. Nel caso di impiego diretto di idrogeno come combustibile quest'unità non è necessaria.
- Shift reformer: unità per la reazione di conversione. Permette di ottenere ulteriore idrogeno e produzione di anidride carbonica
- Stack
- Sistema di raffreddamento della cella. Deve provvedere al raffreddamento dello stack e al recupero del calore per la cogenerazione e gli scambi rigenerativi fra i flussi di reagenti. Nelle celle alcaline il raffreddamento avviene direttamente tramite la circolazione dell'elettrolita liquido; nelle PEM e nelle PAFC si utilizza acqua o un altro tipo di liquido refrigerante e nelle celle ad alta temperatura si sfruttano gli stessi flussi di reagenti per asportare calore
- Sistemi ausiliari (pompe, turbine, compressori)
- Inverter:
 - Converte la corrente elettrica da continua in alternata
 - Fornisce la potenza reattiva necessaria a mantenere elevato il fattore di potenza
 - Regola la tensione e la frequenza in uscita dal generatore a fuel cells
 - Fornisce energia ai sistemi ausiliari (pompe, compressori, soffianti, ecc.)

- Si interfaccia con il generatore e il sistema di controllo
- Nelle applicazioni di back-up deve anche gestire l'accensione del generatore nei momenti di interruzione della rete
- Sistema di controllo regola i flussi di materia e di energia:
 - Gestione dell'aria. L'aria necessaria alla reazione all'interno delle celle deve essere fornita a determinate pressioni, portate e umidità (parametro fondamentale nelle PEM) in funzione della tecnologia adottata. Le celle ad alta temperatura richiedono pressioni più alte, e quindi maggiori spese energetiche per i sistemi di compressione e una più attenta gestione dei problemi relativi alle perdite di carico del circuito
 - Gestione dei flussi termici. I flussi di gas reagenti devono essere portati alla giusta temperatura prima di essere immessi nella cella. Nel caso di PEM, PAFC e AFC occorre raffreddare il flusso di combustibile in ingresso (il calore recuperato si utilizzerà per preriscaldare il combustibile in ingresso al reformer); nelle MCFC e nelle SOFC invece il flusso di combustibile in ingresso viene preriscaldato tramite il raffreddamento dei gas esausti. Per quanto riguarda l'aria ossidante, nelle PEM deve essere raffreddata (solo se prima ha subito una compressione sensibile), mentre nelle PAFC l'aria calda può essere direttamente utilizzata. Per le MCFC, l'aria viene miscelata direttamente con i gas caldi in uscita dall'anodo, in modo tale da fornire anche il CO necessario al catodo. Nelle SOFC l'aria è preriscaldata tramite scambio termico con i gas esausti dell'anodo.

4. Le fuel cells PEM nel dettaglio

Lo sviluppo tecnologico di questo tipo di celle è stato particolarmente rapido negli ultimi dieci anni. Le fuel cells PEM (Proton Exchange Membrane o Polymeric Electrolyte Membrane), infatti, sono le più impiegate per il trasporto veicolare ed è su queste che le case automobilistiche stanno investendo per i veicoli del futuro.

4.1. La membrana polimerica

Le prime PEM prodotte utilizzavano polimeri fluoro-solfonici di struttura abbastanza semplice. In seguito è stato sviluppato dalla Dupont de Nemours un materiale chiamato Nafion, che oggi costituisce il cuore di quasi tutte le fuel cells PEM. Gli spessori di queste membrane variano dai 70 a 200 micron, da 2-3 a 7 quello di un foglio di carta, fino a 20-25 micron nelle celle più evolute.

A partire dalla molecola del polietilene si ottiene quella del politetrafluoroetilene (Teflon) attraverso un processo di perfluorazione (si dispone l'atomo del fluoro al posto dell'atomo di idrogeno nella molecola del polietilene).

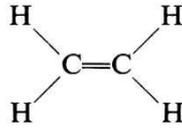


Figura 34. Polietilene

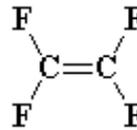


Figura 35. Politetrafluoroetilene (Nafion)

Il teflon è un materiale caratterizzato da un forte legame chimico tra gli atomi di carbonio e quelli di fluoro che lo rendono molto resistente agli attacchi chimici. E' un materiale idrofobo (respinge l'acqua in eccesso mantenendo il giusto livello di umidità ed evitandone l'allagamento).

Il Teflon poi viene solforato, ovvero viene aggiunta alla molecola di base una catena laterale che termina con il gruppo $-\text{SO}_3\text{H}$ e che determina la conduzione protonica, per ottenere il Nafion.

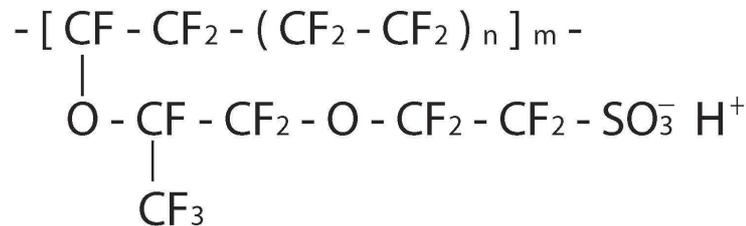


Figura 36. Formula del Nafion

4.1.1. Comportamento della membrana di Nafion

La proprietà di attirare gli ioni H^+ e di lasciarsi attraversare da questi è fondamentale ed è favorita dal gruppo SO_3H . Questo gruppo, in condizioni di funzionamento si scinde negli ioni H^+ e SO_3^- . Quest'ultimo rimane all'estremità della catena esercitando una fortissima attrazione sugli ioni H^+ che si formano all'anodo della fuel cell.

Le estremità della catena polimerica di Nafion tendono ad integrarsi tra loro formando microcavità sferiche, chiamate cluster, altamente idrofile. Questi cluster permettono alla membrana di assorbire un quantitativo di acqua fino al 22% in peso.

L'acqua presente nella membrana lascia passare i soli ioni H^+ che migrano al suo interno passando da uno ione SO_3^- all'altro.

Tuttavia l'acqua costituisce un limite importante, poiché obbliga ad operare a temperature inferiori ai 100 °C, che riducono la velocità di reazione e quindi l'efficienza della cella. Infatti, oltrepassando tale temperatura, l'acqua evolve verso lo stato gassoso, disidratando e rompendo la membrana. Allo scopo di oltrepassare questo limite, e quindi di aumentare la velocità di processo, si stanno studiando membrane in grado di trasferire gli ioni senza l'utilizzo dell'acqua.

Ridurre lo spessore della membrana è vantaggioso perché aumenta la conducibilità ionica, ma a ridurlo troppo si rischia l'attraversamento diretto da parte dell'ossigeno e dell'idrogeno con il conseguente blocco della produzione di corrente.

Esistono altri tipi di membrane sul mercato ma tutte simili al Nafion, basate strutture polimeriche perfluorate. Un esempio è il polimero Hydonlon prodotto dalla Solvay Solexis che oltretutto presenta temperatura di transizione vetrosa più alta, permettendo alla cella di lavorare a temperatura più alta senza rischiosi decadimenti. Tuttavia una fuel cell con tale temperatura di esercizio richiede apparati ausiliari, come un compressore in grado di aumentare il punto di ebollizione e la pressione dell'acqua, che assorbe potenza elettrica e abbassa il rendimento energetico globale.

4.1.1. Proprietà della membrana polimerica

- Buona conducibilità dello ione H^+
- Impermeabilità degli elettroni e^-
- Il polimero che costituisce la membrana non deve essere solubile in acqua
- L'acqua deve poter diffondersi in maniera omogenea nella membrana per facilitare il passaggio degli ioni in ogni suo punto
- Non deve essere attraversata dai due gas reagenti (idrogeno e ossigeno)
- Non deve reagire chimicamente con gli ioni con cui viene a contatto, al fine di evitare fenomeni elettrochimici indesiderati
- Elevata inerzia chimica (la membrana non deve degradare nel tempo per motivi chimici)
- Fra le superfici della membrana e quelle interne dei due elettrodi deve esservi un buon adattamento fisico (devono aderire perfettamente)
- Deve essere stabile dal punto di vista meccanico e dimensionale, operando a pressioni da 1 a 5 bar e ad una temperatura fra 60 °C e 90 °C (resistere alle varie sollecitazioni evitando eccessive variazioni geometriche dovute all'acqua prodotta nel corso del funzionamento)
- Deve avere un buon recupero funzionale e di conducibilità protonica anche dopo brevi periodi di disidratazione (durante i picchi di richiesta di potenza la membrana tende a disidratarsi)

- Deve garantire almeno 5.000 ore di funzionamento

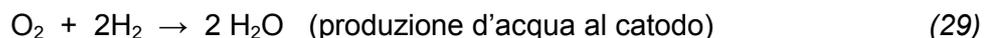
4.1.1. Parametri per il confronto di membrane

- Conducibilità protonica: attitudine a lasciar passare gli ioni H⁺
- Coefficiente di diffusione dell'acqua: attitudine a lasciar passare l'acqua
- Tasso di trascinarsi elettrosmotico: numero di molecole d'acqua che si muovono assieme ad uno ione d'idrogeno che attraversa spontaneamente la membrana
- Numero di molecole d'acqua che può essere associato ad ogni gruppo solforico: è un indice del grado d'idratazione potenziale della membrana stessa.

L'ultima è la proprietà più importante perché è proprio la quantità relativa d'acqua assorbita dalla membrana che determina la sua attitudine allo scambio ionico, fondamentale per l'efficienza della cella.

4.1. Il catalizzatore e gli elettrodi

Le semi-reazioni (15) e (16), descritte nel paragrafo 4. funzionamento, si traducono nella reazione globale:



Le reazioni in realtà sono un po' più complesse e richiedono la presenza di un materiale catalizzatore sia al catodo sia all'anodo, come già detto, per portare la velocità della reazione ad un valore adeguato, in maniera da garantire una buona produzione di elettroni e quindi di corrente anche a temperature di 60-90 °C.

Le zone di innesco e di attivazioni delle reazioni all'anodo e al catodo vengono definite zone trifase (per la coesistenza di stato liquido, gassoso e solido), anche se nella PEM al contrario delle celle ad elettrolita liquido sono presenti in tale zona solo in fase solida e gassosa. Lo strato attivo nel quale avviene la reazione tra idrogeno, elettrodo poroso provvisto di catalizzatori ed elettrolita polimerico, ha uno spessore di circa 10 μm.

Attualmente il catalizzatore migliore per gli elettrodi di una cella è il platino, materiale molto costoso (22 €/grammo) a causa della sua produzione estremamente limitata ma fondamentale per il funzionamento della cella. Nelle prime realizzazioni erano necessarie grandi quantità di platino, circa 25-30 mg/cm². Oggi tali valori sono diminuiti notevolmente grazie allo sviluppo di processi tecnologici mediante i quali una polvere finissima di platino (diametro di 2 nanometri circa) viene distribuita su un supporto di particelle di carbone più grandi, in modo che la superficie di scambio catalizzata sia massima e la reazione avvenga in molti punti dell'elettrodo. Essendo elementi

conduttivi, sia il platino sia il carbone, la circolazione della corrente elettrica risulta migliore e il rendimento globale risulta più alto.

Lo strato catalizzato deve anche contribuire a far arrivare gli ioni H^+ alla membrana in modo rapido. A tal scopo si prevede la posa di un piccolo strato di materiale elettrolita intorno al carbone che permette di raccogliere gli ioni H^+ che si formano nella reazione e condurli più velocemente alla membrana.

Se l'idrogeno non è purissimo, piccole quantità di monossido di carbonio possono intasare alcune delle zone di reazione provocando una diminuzione delle prestazioni. Anche se le reazioni delle impurità solitamente sono reversibili ed è sempre possibile ripulire elettrochimicamente l'elettrodo, è più efficiente utilizzare speciali catalizzatori bimetallici (platino-rutenio oppure platino-molibdeno) con conseguente diminuzione dell'avvelenamento e aumento dell'attività catalitica.

4.1.Tecnologie costruttive delle PEM: MEA (Membrane Electrode Assembly)

L'insieme costituito da membrana, strato catalizzato e supporti-diffusori dei gas viene solitamente chiamato MEA (Membrane Electrode Assembly: assemblato elettrodo-membrana).

4.1.3.Metodo ad elettrodi sperati

Prevede che elettrodi e membrana siano realizzati in modo indipendente e successivamente assemblati insieme. L'elettrodo consiste in una struttura sottile e porosa (di solito grafite) nella quale vengono diffuse le particelle di platino e di carbone. Nel lato non attivo della reazione, l'elettrodo è protetto da un supporto conduttivo costituito da tessuto di carbone o di carta a base di carbone che lascia passare i gas. La parte catalizzata dell'elettrodo viene trattata con una certa quantità di Teflon poroso (30% in peso) che ha lo scopo di facilitare la migrazione degli ioni verso la membrana e di proteggere lo strato catalizzato dall'eccesso d'acqua (soprattutto al catodo dove avviene la produzione d'acqua).

Prima della costruzione, la membrana viene completamente pulita e posizionata tra i due elettrodi in modo che le rispettive superfici catalizzate si interfaccino su ciascuno dei due lati della membrana. Gli elettrodi vengono poi appoggiati ai rispettivi piani di supporto e viene pressato il tutto a caldo (140 °C) e ad alta pressione per circa 3 minuti, ottenendo uno spessore complessivo compreso tra 200 e 450 μm .

4.1.3.Applicazione diretta

Questo metodo prevede che gli strati di catalizzatore vengano applicati direttamente sulla superficie della membrana elettrolitica polimerica. Un inchiostro liquido (polvere

finissima di platino diffusa in una miscela composta di particelle di carbone e dello stesso materiale della membrana) viene spalmato sulla superficie della membrana quando essa non è ancora bagnata. Questa lavorazione si esegue per mezzo di rulli, con sistemi di spruzzo oppure con speciali processi di verniciatura o di stampa. Segue un riscaldamento ad alta temperatura per fissare lo strato catalitico alla membrana.

Il collegamento risulta più intimo, con vantaggi in termini di spessore e in termini di efficienza, poiché la diffusione del platino è ottimizzata.

Anche in questo caso gli elettrodi vengono impermeabilizzati con uno strato di Teflon prima di essere posti a contatto con lo strato catalitico creato sulla membrana.

4.1.3.MEGA (Membrane Electrode Gasket Assembly)

E' una soluzione recente e particolarmente interessante di MEA. Si tratta di un brevetto detenuto in esclusiva dall'azienda bolognese Arcotronics fuel cells. Nasce dalla necessità di trovare una soluzione ad alcuni problemi come la tenuta tra la membrana bipolare ed i piatti di supporto e la necessità di ottimizzare l'interconnessione tra più celle. Consente di produrre stack che agevolano la propria manutenzione, permettendo di sostituire la singola cella non funzionante senza dover buttare l'intero sistema.

Questa tecnologia prevede l'inserimento della membrana all'interno di una guarnizione ancora allo stato fuso. La guarnizione viene iniettata direttamente sul bordo di una MEA preparata precedentemente ed ha il compito di tenerla ben unita e compatta.

Questo metodo consente un processo di realizzazione tecnologica più facile e una minore superficie della membrana effettivamente utilizzata per realizzare la MEA rispetto agli altri sistemi.

4.1.1 piani di supporto e le piastre collettrici

I piani di supporto si collocano all'esterno di ciascuno dei due elettrodi, con spessori di circa 150-250 μm . Essi devono facilitare il passaggio degli elettroni attraverso la circuiteria esterna alla cella, quindi devono essere caratterizzati da alta conducibilità. Devono anche essere porosi per permettere la diffusione dei due gas, mantenere il giusto grado di umidità e facilitare l'uscita dell'acqua in eccesso al catodo.

Sulla superficie esterna di ogni piano di supporto è fissata una piastra che permette la corretta distribuzione del gas all'interno della cella e funge, allo stesso tempo, da collettore della corrente elettrica prodotta dalla cella. Le due piastre sono realizzate con materiale leggero, resistente ed elettroconduttivo (di solito graffite o altri materiali a base metallica).

L'insieme MEA – supporti – piastre elettroconduttive forma una fuel cell PEM completa e funzionante. Nel caso di uno stack le due piastre sono presenti solo alle estremità dello stack mentre tra una cella e l'altra sono interposti i piatti bipolari.

4.1.Stack e piatti bipolari

La potenza assorbita dalla maggior parte degli utilizzatori è più elevata di quella resa disponibile da una singola cella. Per questo motivo si ricorre all'utilizzo degli stack che sono insieme di celle collegate tra loro. La potenza elettrica totale di uno stack dipende dal numero di celle che lo costituiscono e dalla superficie utile della membrana polimerica. Il valore di questa potenza equivale al prodotto della tensione totale (V) disponibile ai capi dello stack per la corrente che lo attraversa (I) e si può calcolare come la potenza della singola cella moltiplicata per il numero di celle, in altre parole la tensioni ai capi della singola cella moltiplicata per la corrente (che è la stessa in ogni cella), moltiplicata per il numero di celle.

Per aumentare la potenza posso aumentare la superficie della membrana che è direttamente proporzionale all'intensità di corrente erogata dallo stack (aumenta il prodotto $I \times V$ e quindi aumenta la potenza) oppure posso aumentare il numero di celle dello stack.



Figura 37. Fuel cells stack

Una volta dimensionato lo stack in base alla potenza richiesta, bisogna valutare attentamente le condizioni di funzionamento che non sono mai ideali. Nel normale funzionamento di un veicolo ad idrogeno esistono dei transitori (accelerazioni, frenate, etc..) durante i quali il punto di funzionamento della cella non è quello previsto in sede teorica. Questi transitori possono danneggiare le membrane dello stack. Per prevenire

questi danni si può equipaggiare il veicolo con un sistema di controllo sofisticato, in grado di gestire al meglio la potenza erogata dallo stack in ogni condizione; alternativamente si può integrare il sistema con alcuni moduli (batterie o supercondensatori) che fungono da serbatoi di potenza utilizzati per rispondere ai picchi di potenza richiesta.

Azienda leader nella produzione di stack di celle PEM per impieghi veicolari è la Nuvera s.p.a. che ha sede a Milano ed è partecipata al 52% dalla statunitense Amerada Hess Corporation, al 38% dal gruppo De Nora e al 10% da Renault.

Questa azienda produce stack per impieghi stazionari e veicolari di potenza da 5,5 kW fino a 150 kW. Uno di questi stack (45 kW), ad esempio, equipaggia la Fiat Panda Hydrogen.



Figura 38 Fuel cells stack di diversa potenza prodotti da Nuvera s.p.a.

I piatti bipolari presenti in uno stack, concettualmente sostituiscono le piastre collettive della singola cella. Sono bivalenti e collegano la superficie attiva di un catodo con la superficie attiva dell'anodo della cella successiva. Devono far fluire i gas reagenti verso gli elettrodi tenendo rigorosamente separato l'idrogeno dall'ossigeno e devono essere in grado di eliminare l'acqua in eccesso al catodo e alimentare con altra acqua gli scambiatori di calore. Solitamente vengono realizzati con metalli o grafite, oppure con materiali innovativi a base di grafite e altri tipo di polimerico. Questi materiali devono in ogni caso garantire un peso specifico basso pena l'eccessivo peso dello stack.

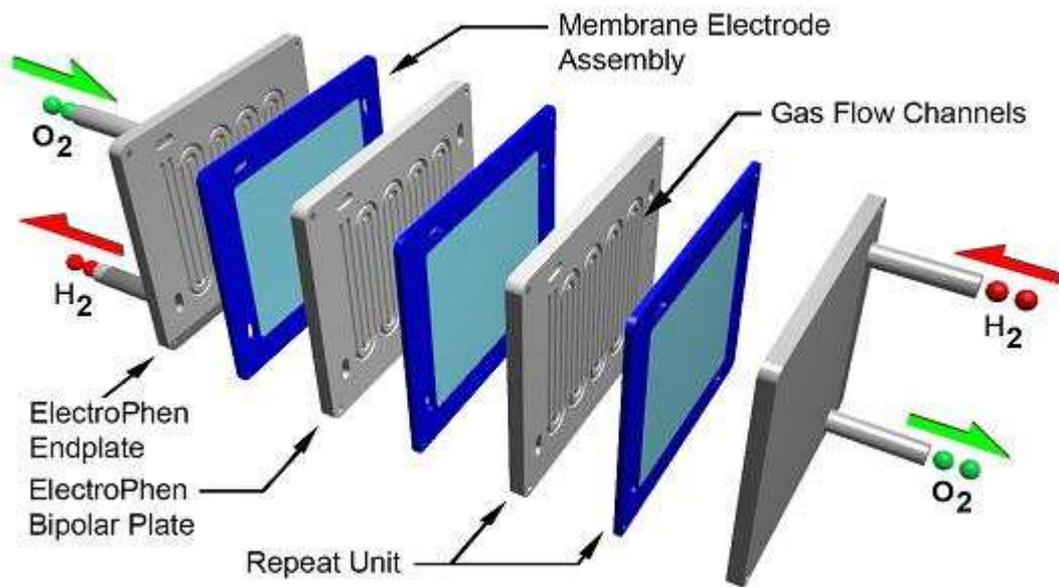


Figura 39. Piatti bipolari e struttura di un Fuel cells stack

4.1. Balance of plant (perdite d'impianto)

E' un sistema ausiliare aggiuntivo che svolge funzioni di servizio come la gestione de flusso dei gas, quella dell'acqua e il controllo della corrente elettrica prodotta. Questo sistema richiede energia elettrica per funzionare (circa il 18 – 20% della potenza dello stack), di conseguenza il rendimento totale dell'impianto, completo di sistema ausiliario balance of plant, passa da valori del 55% - 60% a valori del 45% - 50%.

4.1. Vantaggi e svantaggi degli stack di PEM

Vantaggi:

- Elettrolita solido che ostacola il passaggio del gas
- Non ci sono problemi di corrosione dovuti agli acidi
- Cinetica della reazione all'anodo molto rapida
- Buona resistenza strutturale
- Rapporto potenza/superficie cella elevato
- Tempi ridotti per la partenza a freddo

Svantaggi:

- Necessità di membrane sofisticate (costi elevati)
- Necessità di utilizzare idrogeno puro (pena avvelenamento dell'anodo da CO)
- Instabilità membrane a temperature maggiori di 100 °C

- Costo elevato di alcuni materiali come il platino
- Problemi di gestione dell'acqua prodotta

4. Energia e rendimento di una singola fuel cell

I dati sperimentali indicano che l'energia ricavabile dalla reazione elettrochimica di fuel cell si riduce ad un valore reale inferiore rispetto a quello calcolato nelle condizioni ideali.

Per quantificare con esattezza l'energia estraibile da una singola cella si ricorre all'energia libera di Gibbs. Confrontando la variazione dell'energia libera di Gibbs dell'acqua prodotta, con quella dell'idrogeno e dell'ossigeno, siamo in grado di stabilire in maniera precisa l'energia che una cella è in grado di fornire.

Prendiamo in considerazione una PEM che opera nell'intervallo di temperatura compreso tra i 60 °C e i 90 °C. La funzione di Gibbs di una generica reazione è definita dalla relazione:

$$G = H - T \cdot S \quad (30)$$

Con riferimento ad una singola mole:

$$\Delta g_f = \Delta h_f - T \cdot \Delta s \quad (31)$$

Il termine Δg_f rappresenta il massimo lavoro per mole estraibile dalla cell, Δh_f la massima quantità di energia estraibile dalla cella e $T \cdot \Delta s$ (prodotto tra temperatura e variazione di entropia) il calore prodotto.

Bisogna osservare che il valore della variazione di energia dipende anche dalla temperatura del prodotto della reazione e dei reagenti, non solamente dalla reazione chimica. Ad esempio la variazione dell'energia libera di Gibbs dell'acqua a 25 °C è di -237,2 kJ/mol; mentre a 80 °C è di -228,2 kJ/kmol.

La variazione globale dell'energia libera di Gibbs di una cella corrisponde alla differenza fra la variazione di quella del prodotto della reazione (acqua) e di quella dei reagenti (idrogeno e ossigeno):

$$\Delta G_f = \Delta G (\text{prodotto}) - \Delta G (\text{reagenti}) \quad (32)$$

Considerando la variazione di energia libera di Gibbs "molare":

$$\Delta g_f = \Delta g_{\text{acqua}} (\text{prodotto}) - \Delta g (\text{reagenti}) \quad (33)$$

Il flusso elettronico derivante dalla reazione all'anodo ($H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$) si può calcolare moltiplicando il numero di Avogadro ($N=6,022 \times 10^{23}$ atomi/mol) per il numero di elettroni ottenuti all'anodo (2 nel caso dell'idrogeno molecolare), ottenendo:

$$2 \times N = 12,044 \times 10^{23} \text{ elettroni liberati da una mole di idrogeno che reagisce all'anodo} \quad (34)$$

La carica elettrica totale loro associata si ottiene moltiplicando il numero di elettroni appena trovato per la carica di ogni singolo elettrone ($-e=1,6022 \times 10^{-19}$ Coulomb):

$$-2 \times N \times e = -19,2968 \times 10^4 \text{ Coulomb} \quad (35)$$

Da notare che il prodotto $(-Ne)$ costituisce un costante chiamata costante di Faraday e che si indica con la notazione F ($F = -Ne$).

Considerando valida l'ipotesi che le perdite di energia della cella siano nulle (ipotesi puramente teorica) si può ritenere che tutta la variazione di energia libera di Gibbs riferita ad una mole si converta completamente in energia elettrica (W_{el}):

$$W_{el} = \Delta g_{f \text{ acqua}} \quad (36)$$

Poiché la potenza elettrica è esprimibile come il prodotto fra la tensione e la corrente:

$$W_{el} = E_{rev} \times (-2F) \quad (37)$$

E_{rev} è la tensione tra i due elettrodi e $(-2F)$ la carica ottenuta, sempre riferita ad una mole di idrogeno. Possiamo quindi ricavare la tensione ideale che la cella è grado di fornire:

$$E_{rev} = -W_{el} / 2F = -\Delta g_{f \text{ acqua}} / 2F \quad (38)$$

Consideriamo che il valore di $\Delta g_{f \text{ acqua}}$ cambia a seconda della temperatura di funzionamento; per celle che operano a $25^\circ C$ la tensione che troviamo è di 1,22 Volt, mentre per quelle che operano a $80^\circ C$ è di 1,18 Volt. Si osserva che ad una temperatura minore si ha un risultato migliore, poiché la tensione ai capi della cella è maggiore. Tuttavia se si opera a temperature troppo basse, la reazione avviene ad una velocità insufficiente. La temperatura di funzionamento da considerarsi ottimale per una PEM è, infatti, $80^\circ C$. Il rendimento energetico è definito come rapporto fra la massima quantità di energia teoricamente trasformabile in lavoro elettrico $\Delta g_{f \text{ acqua}}$ e la

quantità totale di energia Δh_f che il combustibile renderebbe disponibile se non ci fossero perdite entropiche $T\Delta s$ (perdite irreversibili):

$$\eta_{\text{entot}} = \Delta g_{f \text{ acqua}} / \Delta h_f = 0,80 \quad (39)$$

Il valore della tensione calcolato con la (38) è un valore puramente teorico, poiché si basa sull'ipotesi (36), ovvero sul fatto che non ci siano perdite di energia nella cella. In realtà esistono alcune dissipazioni minime che avvengono, anche se il circuito è aperto e la cella inattiva. Considerando anche queste perdite, è possibile definire un altro rendimento: rendimento ideale di una cella. Tale rendimento è dato dal rapporto tra l'energia elettrica che si potrebbe potenzialmente ottenere dalla cella e tutta l'energia disponibile nell'idrogeno:

$$\eta_{\text{ideale}} = (2F \times V_{\text{ideale}}) / (Q_{\text{H}_2} \times \text{pci}_{\text{H}_2}) = 1,16 / 1,18 = 0,98 \quad (40)$$

V_{ideale} corrisponde al valore ideale della tensione E_{rev} della (37); $(2F \times V_{\text{ideale}}) = -\Delta g_{f \text{ acqua}}$; Q_{H_2} è la quantità di idrogeno che arriva all'anodo e pci_{H_2} il potere calorifico dell'idrogeno.

Consideriamo una cella funzionante a 80 °C che rende disponibile ai propri capi una tensione di 1,18 Volt, come calcolato in precedenza. In realtà, nella condizione di circuito aperto la tensione ideale effettivamente disponibile è un po' più bassa, circa 1,16 Volt. Questa differenza è dovuta principalmente a tre fattori:

- L'idrogeno che arriva al catodo non è perfettamente puro e l'ossido di carbonio contenuto nel gas reagisce con il platino diminuendo la superficie attiva della reazione
- Al catodo non arriva ossigeno puro ma aria contribuendo a diminuire l'efficienza della cella. Fornire ossigeno puro sarebbe antieconomico per un veicolo
- Perdite dovute ai sistemi che provvedono ad umidificare sia l'idrogeno sia l'aria in ingresso per mantenere idratata la membrana

Quando chiudiamo il circuito e mettiamo in funzione la cella il valore di 1,16 Volt cala pesantemente. I fattori che determinano questo calo di tensione sono diversi, ognuno dei quali contribuisce, per una certa entità, alla caduta di tensione :

- Caduta di tensione per attivazione: Sono causate da reazioni non desiderate che avvengono agli elettrodi e che possono provocare variazioni chimiche sulla superficie degli stessi, come ad esempio fenomeni di adsorbimento dei reagenti

gassosi. Può accadere che sia necessaria una certa tensione per far sì che gli ioni si stacchino dall'elettrodo dove si sono formati

- Caduta di tensione per corrente interna e diffusione dei gas nell'elettrolita. E' possibile che una piccola parte di molecole di H₂ e di elettroni riesca ad attraversare la membrana elettrolitica durante il funzionamento. Ogni molecola di H₂ che attraversa la membrana equivale ad una perdita di 2 elettroni nel circuito esterno
- Caduta per resistenza ohmica interna alla cella. Si tratta di perdite dovute alla resistenza elettrica che si oppone al passaggio degli elettroni negli elettrodi ed a quella che incontrano gli ioni nel fluire attraverso l'elettrolita
- Caduta di tensione dovuta alla variazione di concentrazione dei reagenti. Tali perdite si manifestano per valori elevati di corrente; sono dovute all'incapacità dei reagenti di diffondere all'interno dell'elettrolita e dall'incapacità dei prodotti di lasciar spazio a nuovi reagenti con velocità tali da garantire quel determinato livello di corrente. Si creano quindi dei gradienti di concentrazione che determinano una caduta di tensione.

Il legame tra tensione di cella e le dispersioni appena citate può essere descritto matematicamente dalla seguente formula:

$$V_{reale} = V_{ideale} - (i + i_n) - A \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) + B \ln\left(1 - \frac{i + i_n}{i_L}\right) \quad (41)$$

Dove i_n corrisponde alla densità di corrente interna, i_0 corrisponde alla densità di corrente corrispondente ad una situazione in cui tutto l'idrogeno ha reagito e i_L corrisponde alla densità di corrente di scambio nella fase di attivazione, diversa a seconda del materiale degli elettrodi.

La rappresentazione grafica di questa equazione prende il nome di curva di polarizzazione.

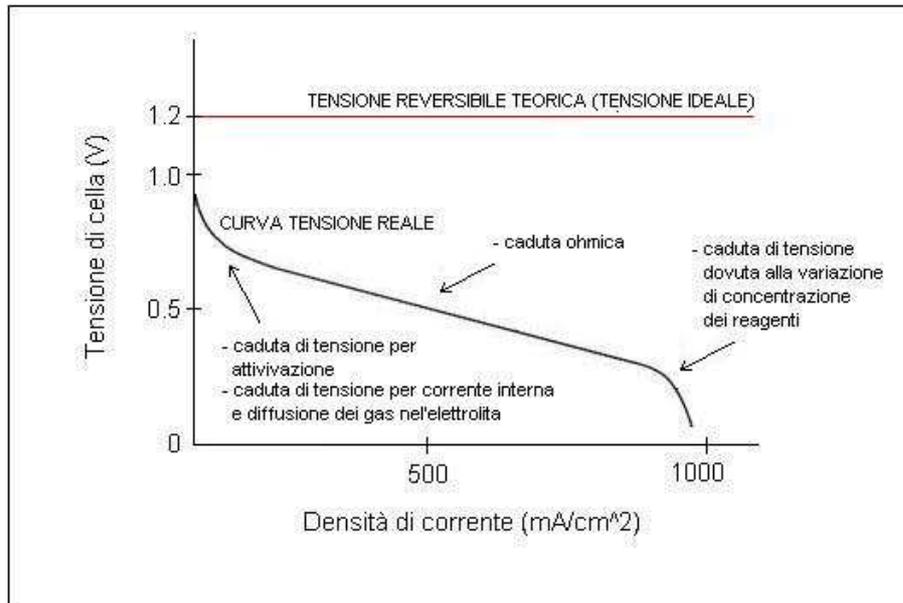


Figura 40. Generica curva di polarizzazione di una fuel cell a bassa temperatura e pressione ambiente

Tipicamente, per il tipo di cella presa in considerazione, il valore della tensione reale misurato sperimentalmente a circuito chiuso è di 0,8 Volt. Si giunge quindi al rendimento reale di cella, definito come il rapporto tra tensione realmente erogata in condizioni reali e tensione a circuito aperto:

$$\eta_{\text{cella}} = V_{\text{reale}} / V_{\text{ideale}} = 0,8 / 1,16 = 0,7 \quad (42)$$

4. Confronto termodinamico fuel cells – macchine termiche

Confrontiamo l'efficienza del processo elettrochimico che avviene in una fuel cell con quella di un motore a combustione interna opportunamente modificato per bruciare idrogeno.

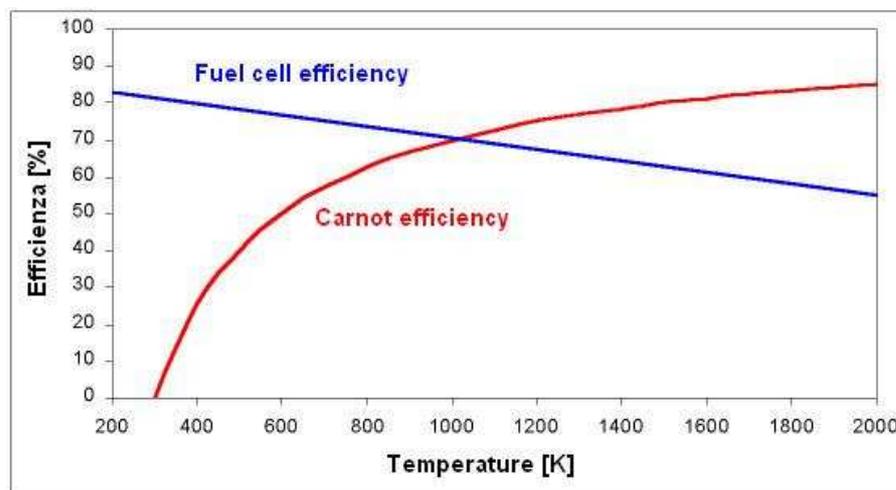


Figura 41. Efficienza di una fuel cell a confronto con l'efficienza di una macchina termica in funzione del tempo.

Le macchine termiche hanno maggiori dispersioni irreversibili alle basse temperature, a causa del loro specifico principio di funzionamento. I motori a combustione interna devono trasformare l'energia chimica del combustibile prima in calore e poi in lavoro. Per limitare le dispersioni irreversibili dovrebbero lavorare a temperature molto più elevate, che però non si possono raggiungere a causa di limiti strutturali dei materiali. Al contrario, le fuel cells trasformano l'energia chimica direttamente in lavoro, cioè in elettricità, che può essere immediatamente sfruttabile per la trazione. Nel loro caso non esiste la combustione, la relazione è esclusivamente elettrochimica e le perdite irreversibili sono molto limitate; quindi, la produzione di energia avviene nelle condizioni più favorevoli dal punto di vista dell'efficienza. Tuttavia bisognerà tener conto anche dei rendimenti e delle perdite di tutti i sistemi associati all'utilizzo delle fuel cells per la trazione automobilistica (sistemi ausiliari, reformer, motori elettrici, ecc..).

4. Rendimento di uno stack di fuel cells

Il rendimento di uno stack è definito come il prodotto di 4 diversi fattori:

$$\eta_{\text{stack}} = \eta_{\text{ideale}} \times \eta_{\text{cella}} \times \mu_{\text{comb}} \times \eta_{\text{bop}} \quad (43)$$

- η_{ideale} è il rapporto tra l'energia elettrica potenzialmente ottenibile dalla cella e l'energia derivante dalla reazione elettrochimica che avviene di continuo, descritto dalla (40); si stima $\eta_{\text{ideale}} \approx 0,98$
- η_{cella} è il rapporto tra tensione reale della cella a carico e la tensione teorica reversibile disponibile a circuito aperto, descritto dalla (42); si stima $\eta_{\text{ideale}} \approx 0,70$
- μ_{comb} è il coefficiente di utilizzazione del combustibile, rapporto fra la quantità di idrogeno che reagisce veramente e quella fornita; si stima $\mu_{\text{comb}} \approx 0,95$
- η_{bop} è il rendimento dei sistemi ausiliari, rapporto fra la quantità di energia disponibile (meno quella assorbita dagli ausiliari) e l'energia totale prodotta dallo stack; si stima $\eta_{\text{bop}} \approx 0,80$.

Si arriva quindi a stimare il rendimento globale di uno stack:

$$\eta_{\text{stack}} = 0,98 \times 0,70 \times 0,95 \times 0,80 = 0,52 \quad (44)$$

Nelle normali condizioni il rendimento di uno stack di PEM per applicazioni veicolari oscilla tra il 48% e il 52%, mentre nel caso di utilizzo stazionario possono arrivare a valori del 70%.

La stima più difficile da effettuare è quella relativa ai sistemi ausiliari, poiché sono numerosi e possono variare a seconda delle esigenze delle celle. Si dividono nei seguenti sottosistemi principali:

- Sistema di gestione dell'idrogeno (comprende anche il reformer nel caso di produzione dell'idrogeno on-board a partire da un combustibile)
- Sistema di gestione aria e acqua
- Sistema di condizionamento della potenza elettrica
- Sistema di recupero calore
- Sistema di regolazione e di controllo dell'aria al catodo ed eventuale compressore.

CAPITOLO 5

Veicoli ad idrogeno

5. Veicoli a fuel cells

Le auto elettriche e fuel cells nascono come un'evoluzione di quelle a batterie. I problemi principali di queste ultime consistevano nell'ingombro massiccio del pacco batterie e dai lunghi tempi di ricarica. Con l'adozione del sistema di trazione a idrogeno e fuel cells si sono eliminati entrambi i problemi. Solitamente l'architettura di trazione di questi veicoli è un'architettura di trazione ibrida, che utilizza simultaneamente fuel cells e batterie tradizionali. La potenza viene gestita da un controllo elettronico interfacciato ad un motore elettrico che trasforma la corrente in energia meccanica per muovere il mezzo. Il guidatore interagisce con il sistema di controllo tramite l'acceleratore.

Le celle a combustibile rendono al meglio quando funzionano in condizioni stazionarie ed è per questo motivo che si cerca di evitare di collegarle direttamente al controllo del motore elettrico, ma si fa in modo che siano interfacciate alle batterie al fine di assicurarne la ricarica. Saranno poi le batterie a fornire in prevalenza la corrente necessaria per la trazione, garantendo una migliore capacità del sistema di rispondere ai transitori di funzionamento (accelerazioni, frenate, decelerazioni) e permettendo una vita dello stack più lunga. Una configurazione alternativa prevede di sostituire le batterie con dei condensatori per l'accumulo dell'energia. Questi, essendo in grado di ricaricarsi e scaricarsi più rapidamente, consentono al sistema di alimentazione risposte migliori alle variazioni di carico; ma aumentano notevolmente la complessità del controllo.

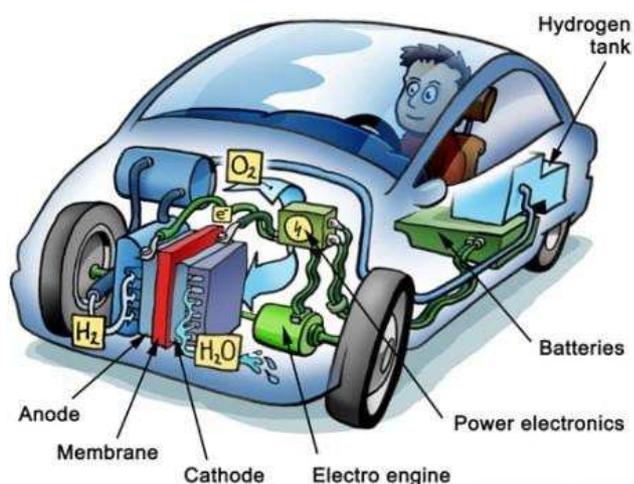


Figura 42. Vignetta di un'auto a fuel cells

L'architettura di trazione di un veicolo ad idrogeno prende il nome di powertrain e viene scelta in base all'uso che si vuole fare del mezzo e del numero di batterie che si tollerano a bordo. Esistono principalmente tre tipi di powertrain:

- Load leveller: la potenza elettrica fornita dalle fuel cells è di poco prevalente rispetto a quella fornita dalle batterie. Le batterie vengono utilizzate quando sono necessarie buone coppie di spunto nei transitori e vengono caricate quando le condizioni di marcia lo permettono. In sostanza, le batterie sono interfacciate sia al motore sia allo stack. Questo è un tipo di configurazione che si adatta bene ad un uso strettamente urbano.
- Range extender: la potenza elettrica fornita dallo stack è minore (tipicamente meno del 25%) di quella fornita dalle batterie. E' una configurazione che permette di aumentare l'autonomia consentendo maggiori percorrenze o a parità di autonomia di ridurre l'ingombro del pacco batterie. E' la miglior configurazione per i veicoli di grosse dimensioni destinati al trasporto di persone o cose. Uno stack di potenza elevata collegato direttamente al motore implicherebbe un costo maggiore e dovrebbe essere dimensionato in funzione della potenza di picco che, però, non verrebbe mai chiesta in modo continuativo. Si preferisce allora ricorrere a più moduli batteria, poiché lo spazio a bordo non manca. In questo modo lo stack può lavorare in maniera continuativo, con buona efficienza e vita più lunga.
- Full power: la potenza è fornita totalmente (o quasi totalmente) dalle fuel cells. Un funzionamento extraurbano, che prevede lunghe percorrenze e transitori ridotti, basato in prevalenza sulle batterie tenderebbe a scaricarle troppo in fretta, quindi è meglio che sia lo stack a soddisfare in modo continuativo la richiesta di potenza. Le batterie possono essere usate per il recupero dell'energia elettrica in frenata e per funzioni di servizio. Tuttavia questa configurazione può in ogni caso prevedere un certo grado di ibridizzazione; il sistema di controllo gestisce l'alimentazione del motore elettrico, fornendo l'energia o dallo stack o dalle batterie, a seconda delle caratteristiche del veicolo e delle condizioni operative.

5. Componenti di un'auto a fuel cells

All'interno di un veicolo elettrico a fuel cells troviamo:

- Il sistema a fuel cells (lo stack con i relativi controlli elettronici: sistema di compressione aria, collegamenti fuel cells – serbatoio e circuiti elettrici che portano la corrente alle batterie e al sistema di controllo)
- Un motore elettrico
- Il controllo del motore elettrico
- Un determinato numero di batterie

- Uno o più serbatoi di idrogeno (serbatoio più fuel processor nel caso si utilizzi un combustibile diverso dall'idrogeno).

5.2. Il motore elettrico

I motori elettrici sono principalmente di due tipi: a corrente continua (CC o DC Direct Current) e a corrente alternata (CA o AC Alternate Current). Le potenze dei motori installati su veicoli a fuel cells variano da qualche kW per bici e scooter fino a 100-250 kW per gli autobus.

5.2.1. Motore DC

Può funzionare a valori di tensione compresi fra 48 e 192 Volt. La velocità di rotazione è direttamente proporzionale alla tensione: tensioni più alte consentono velocità di rotazione più elevate. Il principale limite è costituito dal sistema di commutazione del campo magnetico. Questa avviene per mezzo di un collettore costituito da lamelle (spazzole). Per valori di tensione superiori a 96-110 volt tali spazzole non sono sufficientemente distanti da garantire una corretta commutazione. Per raggiungere il valore massimo di 192 Volt è necessario sovradimensionare il collettore, oltre tale valore è necessario ricorrere a motori Brushless (senza spazzole).

Il sistema di controllo di un motore a corrente continua è meno complicato e costoso rispetto a quello di un motore a corrente alternata. Tuttavia, non sono in grado di recuperare energia in fase di frenata se non mediante l'installazione di un apparato appositamente dedicato. Una caratteristica importante di questi motori è quella di poter essere sovrautilizzati, per spunti particolarmente gravosi, fornendo picchi di potenza fino a tre volte quella nominale. Ciò deve accadere solo per brevi lassi di tempo, altrimenti il motore si surriscalda e si danneggia.

5.2.1. Motori AC

Sono alimentati da una tensione trifase che varia da 48 a 240 Volt. Sono i più utilizzati grazie alla migliore possibilità di controllo e al recupero diretto dell'energia che altrimenti sarebbe dissipata nelle fasi di frenata e di rallentamento. Hanno un costo maggiore dei motori DC e il controllo avviene solamente mediante sistemi elettronici.

5.2.1. Motori elettrici "In wheel"

Nella progettazione di un veicolo adatto alla sola trazione elettrica è possibile prevedere di inserire un motore in ogni ruota.

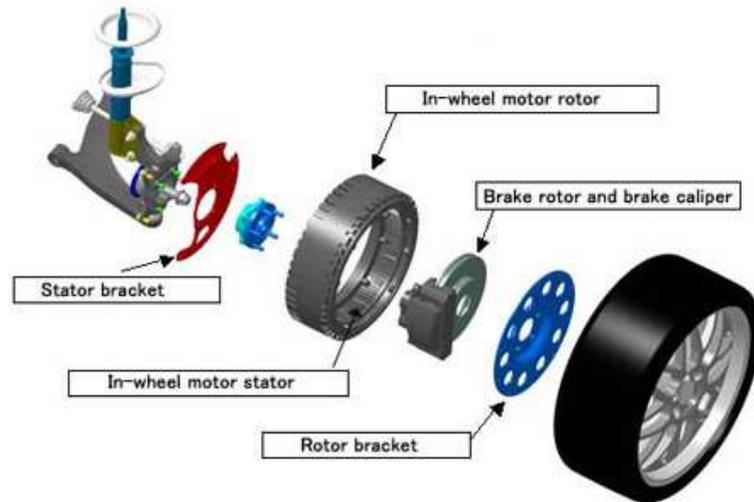


Figura 43. Architettura di un motore in wheel

Grazie alla loro particolare architettura, i motori elettrici si possono accoppiare direttamente al cerchione, eliminando le perdite associate ad una riduzione meccanica tradizionale e permettendo di recuperare spazio a bordo. Si ottiene una migliore gestione della dinamica del veicolo, della distribuzione di coppia alle ruote e della stabilità (tramite un sistema di controllo gestito da software). Il fatto che ogni ruota possa essere comandata in maniera indipendente, permette al veicolo movimenti inusuali come spostamenti laterali o diagonali e favorisce il passaggio dal tradizionale volante ad una console innovativa, dotata di joy-stick.



Figura 44. Motore in wheel prodotto da Michelin

5.2.Sistema di controllo di un motore elettrico

Le funzioni alle quali deve assolvere un controllo elettronico sono principalmente:

- Adeguare la potenza del motore alle esigenze della guida
- Commutare la tensione di alimentazione dei motori elettrici secondo la logica necessaria per il corretto funzionamento del motore in ogni condizione
- Controllare la corretta trasformazione dell'energia elettrica in energia meccanica
- Interfacciarsi con il sistema di guida del veicolo
- Gestire il recupero dell'energia meccanica resa disponibile in frenata e in accelerazione per trasformarla in energia elettrica per la ricarica delle batterie

5.2.2.Sistema di guida e di controllo di un motore elettrico DC

Supponiamo che il sistema fuel cells/batteria assicuri a bordo un valore massimo di tensione pari a 108 Volt. Per ogni posizione intermedia dell'acceleratore, un sistema chiamato chopper, provvede a tagliare la tensione di 108 Volt in piccolissimi impulsi, in modo da generare un onda quadra di tensione compresa tra 0 e 108 Volt. L'accelerazione dei motori elettrici è bruciante, poiché essi sono in grado di erogare una coppia elevata anche a basso numero di giri.

5.2.2.Sistema di guida e di controllo di un motore elettrico AC

Supponiamo che il sistema fuel cells/batterie sia in grado di fornire una tensione massima di 300 Volt in DC e che il motore funzioni a 240 Volt AC. L'inverter (parte del sistema) provvede alla trasformazione della DC in AC attraverso la rapida commutazione dei transistor da cui è composto, secondo una logica on/off, generando un'onda sinusoidale. Un sistema gestisce il recupero della potenza elettrica di frenata. In questa fase il motore gira al contrario, funzionando da generatore e caricando le batterie. A questo punto serve un sistema in grado di riconvertire la corrente da AC a DC per la carica delle batterie (l'entità del recupero si aggira intorno al 7-10%).

5.2.Batterie

Ne esistono di vario tipo e con caratteristiche differenti; si classificano in base ai materiali che vengono impiegati per la loro costruzione. I principali tipi sono:

- Batterie al piombo-gel. Sono le più diffuse, ma presentano diversi svantaggi, come capacità limitata, peso elevato, ingombro, ricarica lenta, vita breve e costo elevato. Ad esempio se utilizzate per alimentare un motore di una city-car da 15kW e garantire un'autonomia di 60-70 km, sono necessari 20 moduli (per un totale di 500 kg di peso e 90 litri di volume occupato) ognuno dei quali costa 60€ e offre 0,84 kW

di potenza (risulta un costo della potenza al kW pari a 70 €/kW). I tempi di ricarica richiedono 4 - 10 ore e non devono mai scendere sotto al 20% della carica altrimenti la durata della vita è estremamente corta.

- Batterie al NiMH (Nichel – idruri di metallo). Forniscono maggiore energia delle precedenti e hanno una durata maggiore (di circa 6 anni). Il costo è simile a quello delle piombo-gel, ma rispetto a queste hanno un ingombro ridotto del 30%.
- Batterie a ioni di Litio. Offrono un'elevata energia specifica, possono sopportare un alto numero di cicli carica-scarica anche parziali, e non soffrono dell'effetto memoria. Sono le più promettenti oggi e sono interessanti per applicazioni in campo automobilistico ma anche per tecnologie portatili. La casa automobilistica Tesla ha utilizzato un pack di 6831 batterie agli ioni di litio già presenti sul mercato per la sua supercar completamente elettrica, la Tesla Roadster. Ogni batteria è costituita da un cilindro di 18 mm di diametro e 65 di altezza per un totale di 112 litri di volume e 450 Kg. L'autonomia dichiarata è di 400 Km, comunque questa tecnologia pare avere margini ancora maggiori di sviluppo.
- Batteria Zebra (Ni-NaCl). Offrono ottime prestazioni pur avendo un ingombro ridotto. Sono ecologiche, poiché non contengono acidi e il loro smaltimento è più facile rispetto alle altre. Tuttavia rispetto alle batterie agli ioni di Litio lavorano ad alte temperature (250°) abbassando l'efficienza in termini di bilancio energetico del sistema.

5. Motori a combustione interna di idrogeno

Si tratta di una soluzione adottata da alcune case automobilistiche, in quanto permette di utilizzare l'idrogeno in ambito veicolare in maniera più semplice. Sostanzialmente, consiste nell'aggiungere alcune modifiche ai normali motori termici a combustione di benzina per adattarli alla combustione dell'idrogeno. Bisogna rimappare la centralina per adattare la pressione di iniezione e altri parametri di accensione del gas, prevedere un sistema di sensori che evitino l'autocombustione del gas in fase di aspirazione e si devono eliminare le turbolenze in camera di combustione, favorevoli nei motori tradizionali ma indesiderate per quelli ad idrogeno.

I vantaggi rispetto ai normali motori sono diversi, possono essere infiammate miscele molto magre che garantiscono minori emissioni nocive, risparmio di carburante, una combustione più completa e ad una temperatura minore in camera di combustione. Di conseguenza il rendimento diventa più costante. La bassa temperatura di ignizione permette un'accensione rapida e l'elevata temperatura di autoaccensione della miscela permette di aumentare il rapporto di compressione, ottenendo un rendimento di ciclo maggiore. Inoltre, la miscelazione con l'aria comburente risulta migliore.

5.Confronto fuel cells - motori a combustione interna di idrogeno

L'efficienza delle fuel cells è nettamente superiore a quella dei motori a combustione interna di idrogeno. L'efficienza di un ciclo termico di combustione è poco soddisfacente a basse temperature; è interessante solo a temperature molto alte e difficili da raggiungere a causa limiti strutturali e dei costi elevati. Inoltre gli organi meccanici in movimento dissipano molta energia in attriti.

In confronto alle emissioni nulle dei sistemi a fuel cells essi rilasciano nell'atmosfera dei composti di azoto pericolosi per la salute. L'unico vantaggio che possiedono i motori termici ad idrogeno, è quello di poter essere applicati in tempi più brevi con opportune modifiche su tecnologie già consolidate, eliminando da subito le emissioni di monossido di carbonio e di anidride carbonica. Resta il fatto che la soluzione più interessate, e verso la quale la ricerca è orientata, è certamente quella delle fuel cells.

5.Approccio “well-to-whells”

Questo approccio permette di mettere a confronto i veicoli a idrogeno e fuel cells con i tradizionali motori a combustione interna a benzina e a gasolio. Si prende in considerazione, in termini di efficienza, tutto quello che avviene dall'estrazione della materia prima fino alla conversione in trazione dell'energia. Questo approccio si divide in due parti: “well-to-tank” (dal pozzo al serbatoio) e “tank-to-whells” (dal serbatoio alle ruote). L'efficienza totale del sistema “well-to-whells” sarà poi data dal prodotto dell'efficienza “well-to-tank” moltiplicata per quella “tank-to-whells”.

5.5.Analisi “well-to-tank”

E' definita anche analisi “upstream” e consiste nell'analisi dei seguenti sottoprocessi:

- Estrazione e/o produzione della sorgente di energia dalla quale si otterrà il combustibile
- Trasporto e stoccaggio del combustibile grezzo
- Produzione del combustibile adatto alla trazione
- Trasporto, stoccaggio e distribuzione del combustibile adatto alla trazione

Per prima cosa si calcolano le perdite che avvengono durante le fasi di produzione. Per ogni fase viene determinato il valore percentuale del potere calorifico dissipato. Sommando le perdite di ogni fase si otterrà l'efficienza totale dell'analisi upstream per ogni tipo di combustibile.

| CARBURANTI CLASSICI | Estrazione materia prima | Trasporto | Produzione Combustibile | Distribuzione | Totale [%] |
|---|-------------------------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------|-------------------|
| Benzina | 96,9 | 98,9 | 92 | 99,2 | 87,5 |
| Gasolio | 96,9 | 98,9 | 95 | 99,2 | 90,3 |
| GAS NATURALE | Estrazione materia prima | Trasporto | Compressione | | Totale [%] |
| Gas Naturale | 98 | 95,1 | 95,4 | | 88,9 |
| METANOLO DA GAS NATURALE | Tecnologia di produzione | Produzione | | Trasporto | Totale [%] |
| Metanolo | Steam reforming | 62,4 | | 99 | 61,8 |
| Metanolo | SR con iniezioni di CO ₂ | 64,2 | | 99 | 63,5 |
| Metanolo | Autotermico | 67,1 | | 99 | 66,4 |
| IDROGENO GASSOSO | Estrazione materia prima | Trasporto | Produzione combustibile | Compressione | Totale [%] |
| Idrogeno da SR del metano (centralizzato) | 98 | 95,5 | 81 | 83 | 63,4 |
| Idrogeno da SR del metano (decentralizzato) | 98 | 95,1 | 72 | 95 | 63,7 |
| IDROGENO LIQUIDO | Estrazione materia prima | Trasporto | Liquefazione | Rifornimento | Totale [%] |
| H ₂ da Steam Reforming centralizzato | 98 | 95,1 | 45 | 95 | 39,8 |

Tabella 6. Efficienza upstream per diverse fonti energetiche

E' stato considerato solo lo steam reforming per la produzione di idrogeno gassoso in quanto è il processo più diffuso. Un eventuale produzione centralizzata avrebbe un'efficienza maggiore con minori spese di trasporto e di compressione, poiché l'idrogeno così prodotto sarebbe più vicino all'utenza finale e, inoltre, risulterebbe avere una maggiore pressione a fine ciclo. L'idrogeno liquido possiede una più alta energia specifica, ma la sua produzione è poco efficiente a causa delle elevate pressioni e delle bassissime temperature richieste.

5.5. Analisi "well-to-tank"

Detta anche analisi "vehicle" (dal serbatoio alle ruote), prende in considerazione diversi sistemi di trazione e ne confronta i rendimenti di processo che avvengono all'interno

del veicolo ossia come viene trasformato il combustibile in energia per la trazione (rendimenti di trasformazione del combustibile, rendimenti del motore e delle trasmissioni).

| MOTORI TERMICI | Motore | | Trasmissione | | TOT [%] |
|--|-----------------------------|---------------|---------------------|------------------|------------|
| Benzina | 18,5 | | 92 | | 17 |
| Gasolio | 23,5 | | 92 | | 21,6 |
| Metano | 19,1 | | 92 | | 17,6 |
| MOTORI ELETTRICI FUEL CELL | Trattamento combustibile | Fuel cells | Motore elettrico | Trasmiss ione | TOT [%] |
| H ₂ da reformer on-board a benzina | 75 | 41 | 82 | 95 | 24 |
| H ₂ da reformer on-board a metanolo | 80 | 43 | 82 | 95 | 26,8 |
| H ₂ direttamente rifornito | / | 48 | 82 | 95 | 37 |

Tabella 7. Efficienza vehicle per le diverse tipologie di alimentazione

I rendimenti dei motori termici a combustione di idrogeno sono scarsi a causa delle grandi dispersioni termiche e degli attriti come già discusso in precedenza; mentre i motori elettrici hanno rendimenti molto più alti che vengono, però, penalizzati da quelli più bassi delle fuel cells; risultando comunque, nel complesso, più alto rispetto al rendimento dei motori tradizionali.

5.5. Analisi “well-to-whells”

Come già detto il rendimento totale “well-to-whells” è dato da:

$$\eta(\text{well-to-whells}) = \eta(\text{well-to-tank}) \times \eta(\text{tank-to-whells}) \quad (45)$$

Si ottengono i risultati riportati in tabella:

| | UPSTREAM | VEHICLE | TOTALE [%] |
|---|----------|---------|-------------|
| AUTO CON MOTORI A COMBUSTIBILI FOSSILI | | | |
| Benzina | 87,5 | 17 | 14,9 |
| Gasolio | 90,3 | 21,6 | 19,5 |
| Metano | 88,9 | 17,6 | 15,6 |
| AUTO AD IDROGENO E FUEL CELLS | | | |
| H₂ compresso (da gas naturale) | 63,7 | 37 | 23,5 |
| H₂ da reformer on-board (da benzina) | 87,5 | 24 | 21 |
| H₂ liquido (da gas naturale) | 62,7 | 26,8 | 16,8 |
| Elettricità ottenuta da petrolio e immagazzinata in batterie | 25,3 | 77,9 | 19,7 |

Tabella 8. Efficienza “well-to-whells” per le diverse tipologie di alimentazione

Risulta evidente che quella del veicolo a fuel cells alimentato con idrogeno puro allo stato gassoso da un serbatoio in pressione è la soluzione migliore. Tuttavia, la rete di distribuzione dell'idrogeno ancora non esiste quindi, nel breve periodo, potranno avere un ruolo importante anche i veicoli ad idrogeno con reformer a bordo (da benzina o da metanolo).

Un'osservazione che va fatta è la seguente: l'analisi "well-to-wheels" è esclusivamente energetica e non tiene in considerazione le perdite ambientali. Il sistema dei trasporti incide per il 50% sull'effetto serra. Sotto questo punto di vista l'idrogeno risulta essere il miglior combustibile, assicurando "emissioni zero" su strada. Se poi l'idrogeno fosse ottenuto attraverso un elettrolizzatore in grado di sfruttare la corrente prodotta da centrali idroelettriche o eoliche, non si avrebbero spese di estrazione di materie prime e, nel caso in cui le centrali fossero situate nei pressi delle stazioni di rifornimento, non si avrebbero nemmeno spese di trasporto. Verrebbe compensato il minor rendimento energetico dell'elettrolizzatore e il processo risulterebbe completamente pulito. La realizzazione di questa rete richiede molto tempo, ed è per questo che momentaneamente si privilegiano veicoli con reformer a bordo in grado di sfruttare la già diffusa rete di distribuzione del gas naturale.

CAPITOLO 6

Veicoli ad idrogeno prodotti dalle case automobilistiche

6. BMW Hydrogen 7

La BMW Hydrogen 7 è un'automobile a idrogeno a produzione limitata costruita dalla BMW. Il veicolo è basato su un modello tradizionale a benzina della linea serie 7, nello specifico si tratta della 760Li. La Hydrogen 7 monta lo stesso motore che è installato sulle 760i e 760Li; è stato però modificato, permettendo la combustione dell'idrogeno oltre quella della benzina, rendendolo un motore ibrido bivalente.

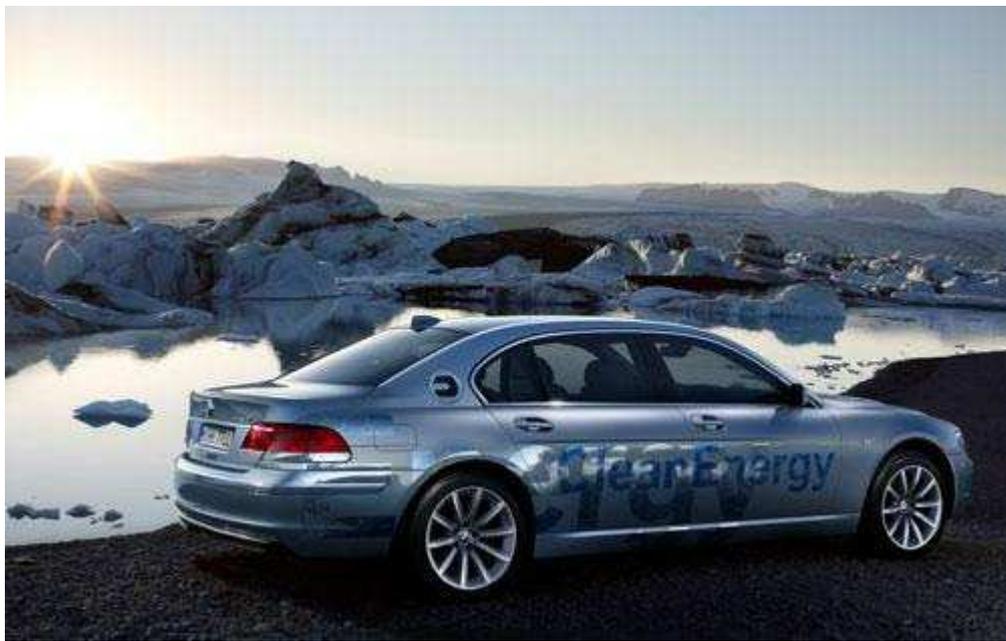


Figura 45. BMW Hydrogen 7

L'automobile è spinta da un motore V12 da 6 litri in grado di erogare una potenza di 191 kW pari a 260CV e 390 Nm di coppia a 4300 rpm sia alimentato a benzina verde che a idrogeno. La Hydrogen 7 può raggiungere i 100 km/h da ferma in 9.5 secondi e una velocità massima limitata elettronicamente a 230 km/h. Il serbatoio di idrogeno contiene circa 8 kg di liquido, sufficienti per un'autonomia di 200 km. Quello per la benzina ha una capacità di 74 litri, abbastanza per un viaggio di 500 km, per un'autonomia totale di circa 700 km. Il peso a vuoto del veicolo è di circa 2300 kg, quasi 250 kg più pesante della 760Li.



Figura 46. Motore V12 BMW Hydrogen 7 ad alimentazione ibrida

La BMW Hydrogen 7 usa l'idrogeno in maniera diversa rispetto ai veicoli con tecnologia a celle a combustibile. A differenza di questi ultimi in cui l'energia dell'idrogeno è convertita in elettricità, nella modalità a idrogeno della BMW, il combustibile è iniettato direttamente nel collettore d'aspirazione per essere bruciato nei cilindri del motore. L'auto può anche passare senza soluzione di continuità dall'alimentazione a idrogeno a quella a benzina tramite un pulsante sul volante, e ovviamente è programmata per farlo automaticamente quando uno dei due carburanti si esaurisce.

L'idrogeno è immagazzinato in forma liquida in un grande (quasi 110 litri) serbatoio a parete doppia altamente isolato. Tra i due gusci del serbatoio vi è un isolamento a vuoto per avere il minimo trasferimento di calore possibile, ed è presumibilmente equivalente ad uno strato di polistirolo di 17 metri.

Per rimanere liquido, l'idrogeno deve essere raffreddato e mantenuto a temperature criogeniche inferiori a $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Quando il liquido non viene utilizzato, il serbatoio dell'auto comincia a riscaldarsi e a far evaporare l'idrogeno. Quando la pressione interna raggiunge un valore prossimo ai 600 kPa, dopo circa 17 ore di inutilizzo, il gas viene automaticamente sfogato, al fine di ridurre la pressione interna al serbatoio. A causa di ciò, dopo 10-12 giorni di fermo il serbatoio perde l'intero contenuto di carburante.

6.Ford

6.2.Ford Focus C-Max H2-ICE

Anche Ford si è lanciata nello sviluppo della tecnologia dei motori a combustione interna di idrogeno. Una sperimentazione importante, che il costruttore americano è riuscito a realizzare, è il modello Focus C-Max H2 ICE.

La base motoristica di partenza è un tradizionale 4 cilindri a benzina di 2.3 litri che con l'alimentazione ad idrogeno eroga 110 cavalli di potenza massima. Fra le difficoltà tecniche principali c'è naturalmente lo stoccaggio del carburante. Nello specifico i tecnici Ford hanno scelto di contenere idrogeno in stato gassoso in 3 serbatoi a 350 bar di pressione (un regolatore di pressione fornisce l'idrogeno al motore con una pressione ridotta a 5,5 bar). La capacità complessiva è di 119 litri, in altre parole 2.75 kg di idrogeno che tradotto ulteriormente significa un'autonomia di 200 km.

I buoni risultati dichiarati a livello di potenza, sono stati ottenuti grazie ad un compressore che accresce la massa della miscela gassosa nella camera di combustione. In fase di compressione, l'aria è riscaldata e quindi subito raffreddata da due scambiatori di temperatura. L'aria così raffreddata e compressa alimenta il motore e si combina all'idrogeno nei cilindri. Il rapporto aria/idrogeno può inoltre essere regolato con un ampio margine poiché l'infiammabilità nell'aria di questo combustibile varia tra il 4 ed il 70% in volume; il consumo di idrogeno e l'espulsione di ossido di azoto vengono dunque ottimizzati al meglio dalla gestione elettronica.

Recentemente Ford ha abbandonando questa tecnologia, orientandosi verso soluzioni a fuel cells per i prossimi modelli.

6.2.Ford Focus FCEV Hybrid

Nell'ambito del programma CEP (Clean Energy Partnership Berlin), Ford sta mettendo a disposizione la Focus FCEV per i test. La Ford Focus FCEV Hybrid con lo stack di fuel cell Mark 902 della Ballard dispone della potenza specifica più alta (potenza in rapporto al carburante) di ogni altro sistema noto di propulsione. I ricercatori Ford hanno ottenuto questo significativo passo avanti nell'efficienza del carburante combinando due sistemi, in precedenza indipendenti, in un sofisticato propulsore ibrido elettrico.

Nella maggior parte delle modalità di guida, il nuovo stack di fuel cell Ballard Mk 902 da 92 CV (68 kW) assicura l'unica fonte di energia elettrica per la propulsione della Ford Focus FCEV. Esso rappresenta l'elemento clou del propulsore ad emissioni zero; pesa soltanto 96 kg e funziona con idrogeno gassoso.

Per ogni evenienza, un avanzato pacco di batterie integra la potenza. Questa unità da 216 volt serve non solo come batteria d'avviamento per l'intero sistema, ma assicura

anche una spinta aggiuntiva durante l'accelerazione. Ogni volta che il guidatore richiede una rapida accelerazione, il sistema di gestione dell'energia di Ford Focus FCEV entrerà in modalità "boost", inserendo la batteria in parallelo con le fuel cell per fornire altri 18 kW (25 CV).

Tuttavia, quest'unità non si limita a portare la potenza totale a 117 CV; bensì fornisce potenza motrice, quando la fuel cell è al minimo o lavora con un carico parziale. Essa assicura una potenza spontanea, come un sistema di controllo, per evitare che la fuel cell sia costretta a spostarsi dal suo punto di funzionamento. Entrambi i sistemi lavorano spesso nella fascia ottimale della loro mappa di prestazioni. Insieme, sviluppano una potenza più alta di quella che ci si potrebbe attendere dal limite di potenza massima di 92 CV (68 kW).

Oltre ad acqua di condensa e un pò d'aria calda, Focus FCEV non emette prodotti di scarico, in particolar modo gas.

Il gruppo di fuel cell, il relativo sistema di controllo gas e aria, e i controlli elettrici per l'energia di propulsione sono stati assemblati in un blocco di 220 kg, sufficientemente piatto per essere fissato nel sottoscocca del veicolo; mentre il motore elettrico e la tecnologia di controllo, compreso il sistema di frenata rigenerativa, sono stati sistemati nel vano motore.

Il sistema di trasmissione non richiede un cambio tradizionale, perché il motore elettrico fornisce livelli elevati di potenza e coppia a bassi regimi di rotazione.

L'efficienza delle fuel cell rappresenta l'elemento fondamentale di questa tecnologia. I motori a combustione interna girano normalmente al minimo o funzionano con un carico parziale. Ciò ne riduce l'efficienza ad un valore medio che, per i diesel si aggira sul 20% e per i motori a benzina sul 15%. Le caratteristiche di prestazione delle fuel cell sono completamente differenti. Per un'ampia gamma di operazioni a carico parziale, l'efficienza termodinamica della fuel cell è di circa il 60%, con valori di picco temporanei che salgono fino all'80%, a basso carico.

Nelle prime due generazioni l'idrogeno e l'aria fluivano all'interno delle fuel cells in senso orizzontale, ora invece il flusso è verticale in modo da sfruttare la forza di gravità per asciugare più efficacemente l'acqua che rimane dopo il processo chimico. In questo modo si ottiene una produzione di energia più costante e la possibilità di adottare dei condotti di flusso più sottili del 17%.

Per aumentare ulteriormente l'efficienza assoluta, sono stati adottati due accorgimenti aggiuntivi: componenti leggeri e un sistema di frenata rigenerativa. La frenata rigenerativa del veicolo comprende un sofisticato sistema di freni a filo, con un'unità di controllo elettronico per convertire la pressione e la corsa del pedale del freno in forza frenante idraulica.

Per piccole decelerazioni, il motore elettrico può agire come freno generatore, consentendo di usare fino al 95% le azioni frenanti, per generare energia elettrica che viene rinviata alla batteria del sistema. Tutto ciò, non solo riduce l'usura del sistema frenante, ma aumenta anche l'efficienza energetica.

L'idrogeno nel serbatoio della Ford Focus FC Hybrid è compresso a circa 350 bar, assicurando al veicolo un'autonomia di oltre 300 km. Il serbatoio ad alta pressione realizzato dal costruttore canadese Dynetek Industries Ltd, ha una capacità totale di 4 kg d'idrogeno, equivalenti all'energia prodotta da circa 15 litri di benzina.

6. Mazda RX-8 Hydrogen RE

La Mazda RX-8 Hydrogen RE è la versione bi-fuel della sportiva di casa Mazda in cui il propulsore 1.3 Wankel Renesis è in grado di funzionare sia alimentato a benzina che a idrogeno. Il serbatoio d'idrogeno possiede una capacità di 110 litri alla pressione di 350 bar.

Presentata nel 2004 allo stadio di concept car, la produzione è stata approvata nel 2005. Nel novembre del 2007 è iniziata la costruzione dei primi 30 esemplari destinati alla Norvegia per il progetto HyNor (Hydrogen - Norway).



Figura 47. Mazda RX-8 Hydrogen RE

Il motore 1.3 litri nel funzionamento a idrogeno produce 109 cavalli per 140 Nm di coppia massima erogata a 5.000 rpm. La velocità massima è di 170 km/h, mentre l'autonomia è pari a 100 km. Lo 0-100 km/h è pari a 10 secondi. Nel funzionamento a benzina il motore produce 231 cavalli e si avvale delle medesime prestazioni delle

versioni alimentate solo a benzina. I valori di autonomia dichiarati dalla casa automobilistica sono di 100 chilometri ad idrogeno e di 550 chilometri a benzina.

6.Honda FCX Clarity

Honda FCX Clarity rappresenta una delle più importanti soluzioni nel mondo dei trasporti e della mobilità per il futuro. Il programma di sviluppo di questa tecnologia è stato testato con successo da Honda nel corso degli ultimi cinque anni, sia in Giappone sia negli Stati Uniti. Due anni fa vi è stata la prima consegna al mondo della vettura a celle a combustibile ad un privato; la famiglia Spallino di Redondo Beach in California. Le celle a combustibile che equipaggiano Honda FCX sono state sviluppate internamente da Honda e hanno la capacità di avviare la vettura e funzionare correttamente anche a temperature molto rigide (-30 C), garantendo ottime prestazioni. Le nuove FCX sono mosse da un motore elettrico di 129 CV, alimentato dalla corrente prodotta da un gruppo di fuel cells da 100 kW. La tecnologia delle celle a combustibile è in continuo miglioramento: dalla loro introduzione, nel 1999, ogni anno l'energia prodotta aumenta circa del 40%. Il "pacchetto" presente sulla FCX è del 20% più piccolo e del 30% più leggero rispetto a quello precedente, eppure produce 14 kW in più.

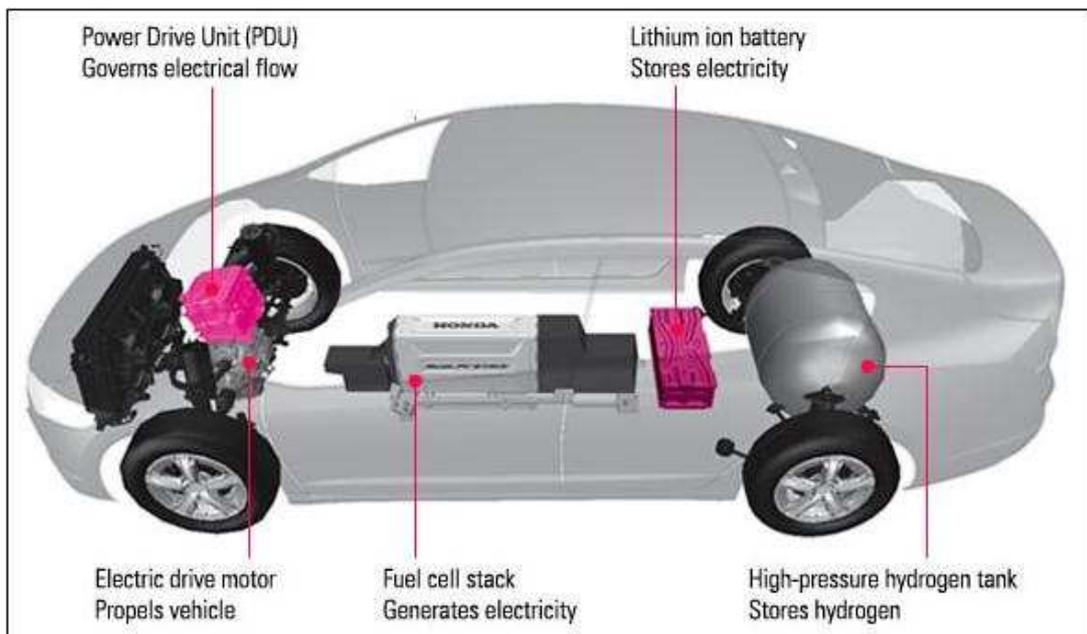


Figura 48. Architettura Honda FCX Clarity e Honda Energy Station

Per la prima volta, le fuel cell sono sistemate in un tunnel centrale; il che ha permesso ai designer di creare una berlina piuttosto elegante, filante e bassa da terra.



Figura 49. Honda FCX Clarity

L'idrogeno è conservato alla pressione di 350 atmosfere in un serbatoio da oltre 170 litri; i giornalisti americani hanno rilevato un'autonomia di circa 430 chilometri con un pieno. E' dotata anche di una batteria compatta agli ioni di litio che immagazzina la corrente inutilizzata, che altrimenti andrebbe perduta.

"FCX" a parte, quel che dimostra che la Casa nipponica crede davvero nell'idrogeno per autotrazione è la "Honda energy station", un sistema di produzione domestico che permette di ricavare idrogeno direttamente dal gas per uso domestico; addirittura, Honda ne ha realizzato una versione a energia solare, pronta per le applicazioni commerciali. Questa tecnologia ha il vantaggio di essere già disponibile, diversamente dalle futuribili stazioni di rifornimento pubbliche.



Figura 50. Honda FCX Clarity e Honda Energy Station

6. Mercedes Classe B F-CELL

Mercedes continua ad impiegare le sue monovolume nella ricerca sulle celle a combustibile. Il pianale rialzato di Classe A e Classe B sono perfetti per l'alloggiamento dei componenti che non hanno ancora raggiunto un livello di miniaturizzazione tale da essere adottati su pianali di dimensioni più piccole.



Figura 51. Mercedes Classe B F-CELL

Tutto è disposto nel vano motore e sotto il pavimento, in modo da non sacrificare troppo lo spazio a bordo o la capacità di carico.

Il sistema di trazione della Classe B F-CELL si basa su un motore elettrico da 136 CV e 290 Nm, mentre il cuore tecnologico della "emissioni zero" risiede in un compatto generatore fuel cell di nuova generazione in cui l'idrogeno allo stato gassoso reagisce con l'ossigeno atmosferico alla pressione di 700 bar per generare energia elettrica.

A livello di singolo veicolo, la Classe B F-CELL garantisce quindi assenza di emissioni nocive per l'ambiente, come ogni veicolo di questa tipologia, assicurando al contempo prestazioni degne di una motorizzazione a benzina di 2 litri e consumi pari a circa 3,3 litri di carburante ogni 100 chilometri percorsi. La velocità massima dichiarata è di 170 km/h. Il pieno di idrogeno nelle apposite (e non certo diffuse) stazioni di rifornimento è un'operazione che dovrebbe durare circa 3 minuti e garantire un'autonomia di 385 chilometri. Per l'accumulo dell'energia elettrica viene sfruttato un pacco di batterie agli ioni di litio (35 kW) ospitato nella struttura a sandwich della scocca con doppio fondo, in modo da non rubare spazio all'abitacolo e al bagagliaio.

Per garantire un soddisfacente livello di sicurezza la casa tedesca ha percorso oltre 4,5 milioni di chilometri con 100 vetture di prova e sottoposto la Classe B F-Cell ad una serie di 30 crash test specifici per i nuovi componenti, oltre a quelli normalmente svolti.

Il sistema a celle a combustibile è in grado di avviarsi anche con temperature ambientali fino a 25 gradi sotto zero.

6.General Motors

6.6.Sequel

Viene prodotta dal costruttore General Motors, utilizzando la più recente tecnologia (generazione HydroGen3) sviluppata dalla sussidiaria europea Opel. Possiede un telaio modulare intercambiabile che la rende un'auto trasformabile.



Figura 52. Telaio modulare della GM Sequel

La Sequel utilizza un sistema di "guida per filo" (drive-by-wire), che elimina qualsiasi collegamento meccanico o idraulico, demandando ai sistemi elettronici la trasmissione e il controllo del veicolo. Questa struttura consente di ottenere diverse configurazioni, attraverso la connessione e la disconnessione di varie plance di comandi (guida a destra o a sinistra, cambio di scocca, ecc.).

I suoi tre motori elettrici sono alimentati dalla corrente generata dalle fuel cell, che per funzionare necessitano di aria e idrogeno.

La Chevrolet "Sequel" ha una stazza paragonabile a quella di un'Audi "Q7": è lunga 5 metri, larga 2 e pesa ben più di 2 tonnellate; nonostante questi handicap, si comporta sorprendentemente bene.



Figura 53. GM Sequel

Il classico "0-100" richiede circa 10 secondi e la velocità massima è di 145 km/h; la coppia motrice erogata dai due motori elettrici a magneti permanenti collocati all'interno delle ruote posteriori fornisce uno spunto sorprendente alle basse velocità e un'immediata risposta ai comandi dell'acceleratore.

Per ovviare alla relativa lentezza di risposta delle fuel cell, la "Sequel" le abbina ad un pacco di batterie litio-ioni che hanno il compito di erogare (o assorbire, nelle frenate) potenze elettriche elevatissime. Inutile dire che le batterie litio-ioni sono molto potenti, ma hanno una scarsa capacità energetica, che si traduce in pochissima autonomia di marcia elettrica.

Ognuno dei due motori eroga 25 kW; il motore elettrico anteriore, invece, è un asincrono trifase che raggiunge i 15.000 giri e sviluppa sino a 65 kW. L'autonomia dichiarata è di 480 km che, in condizioni di guida "europee", potrebbero scendere a 300, nonostante i tre voluminosi bomboloni (ecco spiegato perché la "Sequel" sia lunga 5 metri) che immagazzinano l'idrogeno gassoso a 700 bar di pressione. Si tratta di bombole molto costose perché realizzate interamente con fibre di carbonio e, nonostante questo, molto pesanti, in quanto le pareti hanno uno spessore di oltre 5 cm.

6.6. Hydrogen 4

La HydroGen4 è basata sulla Chevrolet Equinox. Tutto si muove attorno al pacco delle fuel cell (o celle a combustibile) composto da 440 celle all'interno della quale idrogeno e ossigeno reagiscono, producendo energia elettrica e vapore acqueo.

L'energia ricavata è utilizzata per mettere in movimento un propulsore elettrico (da 73 kW), mentre il vapore viene eliminato dal tubo di scarico. Il motore elettrico spinge l'auto, a emissione zero, fino alla velocità di 160 km/h con una coppia massima di 320 Nm sempre disponibile (come per qualsiasi motore elettrico) e un'accelerazione da 0 a

100 km/h di 12 secondi. Un risultato niente male per un'auto di 2.010 kg. Le fuel cell sono più compatte di quelle sulla vecchia versione (la HydroGen3 realizzata sulla base della Opel Zafira), non sottraggono spazio interno per i passeggeri e utilizzano una quantità inferiore di metalli preziosi, iniziando così, anche se in maniera lieve, a scendere di prezzo. Le stesse fuel cell ora sono in grado di lavorare anche a temperature inferiori allo zero, senza correre il rischio di ghiacciare l'acqua che si forma nella reazione tra idrogeno e ossigeno. Le batterie collocate a bordo, sono utili a compensare eventuali cali di energia delle fuel cell: non sono quelle di ultima generazione, al litio, ma quelle più economiche al nichel. E' presente un sistema di frenata rigenerativa: come sulle auto ibride, in frenata il motore elettrico della HydroGen4 funziona da generatore e recupera parte dell'energia che normalmente viene persa, accumulandola nella batteria. I serbatoi: sono tre, in fibra di carbonio, in grado di resistere a pressioni di 700 bar alle quali sono stoccati i 4,2 kg di idrogeno gassoso; e che hanno resistito bene, insieme con tutta quanta la HydroGen4, a ben quindici crash test di sicurezza.

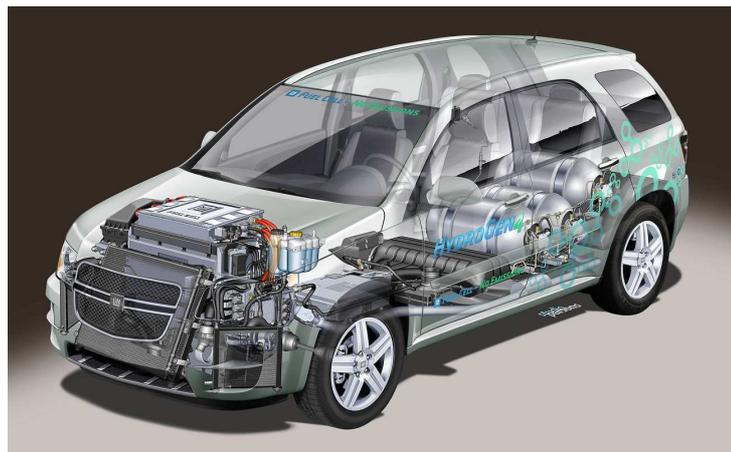


Figura 54. GM Hydrogen 4

6. Toyota FCHV-adv

Si tratta di una crossover equipaggiata con un nuovo sistema di celle a combustibile. La vettura, che è stata omologata dal ministero dei trasporti giapponesi, è il frutto di importanti miglioramenti che i tecnici della Casa nipponica hanno ottenuto sia nel campo della resistenza a basse temperature sia sotto il profilo dell'autonomia. Infatti, è in grado di partire a 30 gradi sottozero e, grazie anche ad un serbatoio di capienza maggiore, un pieno di idrogeno le permette di circolare per 830 chilometri, ossia più del doppio rispetto alla precedente versione. L'ausilio di un impianto frenante rigenerativo,

inoltre, le ha consentito di aumentare l'efficienza energetica del 25%. Quanto alla velocità massima che può raggiungere, è di tutto rispetto: 155 km/h.

La FCHV-adv è la dimostrazione di quanto le più importanti Case giapponesi stiano procedendo sulla strada dello sviluppo della tecnologia legata all'alimentazione a idrogeno.



Figura 55. Toyota FCHV-adv

6.Fiat

6.8.Fiat Seicento elettra H2 FC

Fiat Seicento Elettra H2 fuel cell è la risposta al bisogno di auto dotate di sistemi di propulsione alternativi, capaci di eliminare del tutto le emissioni. La sua presentazione, avvenuta nel febbraio 2001, costituiva l'evoluzione del progetto iniziato con Seicento Elettra. Il cuore del sistema di generazione elettrica a fuel cell è lo Stack, un dispositivo alimentato da idrogeno in pressione e dall'ossigeno contenuto nell'aria, che produce una quantità di energia sufficiente all'utilizzo del veicolo in città. Il sistema di trazione fuel cell permette di mantenere una velocità continua di 60 km/h che, con il contributo delle batterie, sale a 100 km/h, l'accelerazione da 0 a 50 km/h avviene in 8 secondi.

Il tempo di rifornimento è rapido, circa 10 minuti, contro le 4-8 ore necessarie per ricaricare le batterie della Seicento Elettra. Infine, dispone di un'autonomia di 100 km, assicurata dalle bombole di idrogeno sistemate a bordo.

6.8.Fiat Seicento Hydrogen

Presentata nel 2003, rispetto al primo prototipo a Fuel Cell, vanta un significativo incremento della velocità massima che passa da 100 km/h a 130 km/h, dovuto al potenziamento del sistema di alimentazione a idrogeno a pressione, e a ossigeno contenuto nell'aria. Il prototipo può ospitare fino a quattro persone e ha un'autonomia che passa da 100 km ad oltre 220 km.

6.8.Fiat Panda Hydrogen

Panda Hydrogen presenta un'architettura di tipo "Full Power", caratterizzata dall'assenza di batterie di trazione per l'accumulo dell'energia elettrica: il nuovo Fuel Cell System alloggiato sotto il pianale, è in grado di erogare tutta la potenza necessaria al motore elettrico di trazione garantendo una elevata guidabilità della vettura.

Il sistema è composto da tre pile a combustibile, formate da più celle collegate in serie, all'interno delle quali le molecole di idrogeno e di ossigeno vengono fatte reagire con l'ausilio di un catalizzatore, producendo acqua e calore e generando energia elettrica con altissima efficienza e con emissioni, a livello veicolo, nulle.

Il motore elettrico di trazione, di tipo asincrono trifase a corrente alternata, e la trasmissione sono collocati nel vano motore insieme ai vari ausiliari necessari al funzionamento dell'intero sistema. L'idrogeno che alimenta le Fuel Cell è contenuto, alla pressione di 350 bar, in un apposito serbatoio, installato sotto il pianale posteriore della vettura, conservando così tutte le caratteristiche distintive dell'abitacolo della Panda, compresa un'ottima abitabilità per quattro persone. A piena potenza, il propulsore Fuel Cell della Panda Hydrogen eroga 60 kW, consentendo alla vettura di raggiungere una velocità massima di oltre 130 km/h, con un'accelerazione da 0 a 50 km/h in 5 secondi.

La capienza del serbatoio di idrogeno assicura alla Panda Hydrogen un'autonomia di oltre 200 km nel ciclo urbano. Il tempo di rifornimento è rapido, inferiore a 5 minuti, paragonabile a quello di una vettura a metano.



Figura 56. Fiat Panda Hydrogen

6. Nissan X-TRAIL FCV

Con un rapporto volume/potenza e peso/potenza di circa il doppio rispetto alla versione del 2003, il pacco di celle a combustibile firmato Nissan sviluppa 90 kW, potenza sufficiente per una velocità massima di 150 km/h.

Il serbatoio a cilindro ad alta pressione da 70 MPa, permette di raddoppiare la pressione di stivaggio dell'idrogeno (dai 35 MPa del modello 2003), consentendo di aumentare l'autonomia di X-TRAIL FCV di circa 1,4 volte, portandola a 500 km.

Al posto di una cella cilindrica convenzionale, è stata adottata una batteria agli ioni di litio sottile di tipo laminato, altamente efficiente e ultracompatta, che ha permesso di migliorare significativamente lo sfruttamento degli spazi interni.

L'autonomia è salita da 350 km a 370 km e lo spazio bagagli ha guadagnato 400 mm in più rispetto a prima.



Figura 57. Nissan X-TRAIL FCV e Nissan fuel cells stack

6. Suzuki Sx4 FCV

La versione alimentata a idrogeno viene presentata nel giugno del 2008; dispone di due motorizzazioni di cui un propulsore elettrico asincrono tri-fase capace di 68 kW abbinato ad un motore termico ad idrogeno e agli accumulatori agli ioni di litio in grado di fornire un'autonomia totale pari a 250 km e una potenza massima nel ciclo combinato (motore elettrico che lavora insieme al motore a idrogeno) di 108 kW (circa 147 cavalli). La Sx4 FCV è stata prodotta in joint-venture con la General Motors (che già propose la Chevrolet Equinox Hydrogen) ed è stata realizzata partendo dalla versione a trazione anteriore, modificando l'estetica soprattutto nella zona frontale dove un nuovo paraurti dona all'autovettura un disegno più sportivo ed originale.



Figura 58. Suzuki Sx4 FCV

6. Hyundai Tucson IX FCEV

Variante della IX35 a celle a combustibile, la Tucson IX FCEV può vantare un'autonomia dichiarata pari a 650 km e un significativo passo avanti rispetto ai 370 km che caratterizzavano la versione precedente. Questo significa che la gamma è ora equivalente ad un veicolo a benzina.

Il nuovo veicolo di Hyundai raggiunge quest'autonomia grazie ai due serbatoi di idrogeno a 700 bar di pressione che può contenere 5,6 kg di idrogeno compresso, rispetto ai 3,5 kg della precedente versione (a 350 bar). Possiede anche una batteria di 21 kW per l'accumulo a breve termine, mentre la versione precedente aveva un super condensatore di 100 kW. L'efficienza energetica delle fuel cell espressa in chilometri per litri di benzina è pari al 28%, un miglioramento del 15% rispetto alla precedente generazione.

Il volume complessivo del sistema a celle a combustibile è stato ridotto del 20% grazie alla modularizzazione del gruppo di celle a combustibile, dell'inverter e del box di giunzione ad alta tensione.

6. Supercar a idrogeno

6.12. Mercedes F 125

E' un prototipo di auto elettrica alimentata a fuel cells. Sotto un nuovo corpo vettura a quattro posti, realizzato in alluminio, materie plastiche e fibra di carbonio, la F 125 possiede quattro motori elettrici alimentati da celle a combustibile.

La potenza complessiva è di 231 CV; le prestazioni (dichiarate) indicano: 220 km/h di velocità massima, accelerazione da 0 a 100 km/h in 4,9 secondi e un'autonomia di 1000 km con un "pieno" di idrogeno, che viene contenuto all'interno di un serbatoio in fibra di carbonio. In alternativa, la trazione può essere esclusivamente elettrica. In

questo caso, le batterie al litio che equipaggiano la F 125 consentono una percorrenza massima di 50 km.



Figura 59. Mercedes F 125

6.12. Rimac Concept One

Il caso della “Concept One” della Rimac è rappresentativo: una vettura dalle prestazioni quasi inimmaginabili, un’idea all’avanguardia assoluta.

Questa neonata casa automobilistica croata stupisce con il suo ambizioso progetto: un’alimentazione affidata a ben 4 motori elettrici, spingendo così al limite l’attuale tendenza al risparmio energetico e all’eco-sostenibilità. Allo stesso tempo, le prestazioni stimate sembrano fantascienza: 2.8 secondi per accelerare da 0 a 100 km/h, velocità massima di 305 km/h, 3800 Nm di coppia, una potenza erogata di 1088 CV. Il design aerodinamico e futuristico utilizza un telaio costruito in fibra di carbonio, che assicura un peso complessivo di soli 1650 kg.

Potrebbe sembrare un prototipo non realizzabile a breve termine, ma Rimac non è dello stesso avviso: l’obiettivo è quello di produrre le prime vetture nel 2013.



Figura 60. Rimac Concept One

6.12. Pininfarina Sintesi

Pininfarina Sintesi è una concept car realizzata dalla casa automobilistica italiana Pininfarina; viene realizzata per comunicare e racchiudere in un unico concetto tutto i contenuti tecnologici, stilistici e di modularità della casa automobilistica negli ultimi anni.



Figura 61. Pininfarina Sintesi

Si tratta di una berlina a 4 porte, ma la ricerca dei volumi la distaccano dalla normale concezioni di berlina, infatti, la Sintesi ha una forma ibrida (ovvero realizzata con la fusione di altre forme) a metà fra un coupé e una berlina. Non solo, l'assenza del tradizionale motore termico, sostituito da un innovativo sistema di alimentazione a pile combustibili, permette all'abitacolo di invadere il volume generalmente riservato al motore. Così, anche se dall'esterno la parte anteriore (che nelle vetture di oggi è ricoperta dal cofano) e l'abitacolo sembrano due volumi separati, all'interno la Sintesi è un monovolume. La Pininfarina sintesi quindi sfrutta l'assenza del motore tradizionale, che finora aveva occupato un volume dell'auto, permettendo di distribuire i componenti che servono alla propulsione in più punti; la soluzione permette di sfruttare maggiormente lo spazio per migliorare confort e sicurezza. Questa concezione è stata denominata dalla casa "liquid packaging", secondo la quale l'automobile in un futuro non deve essere più pensata e costruita intorno alle parti meccaniche che la compongono, ma sempre più attorno agli occupanti, attorno all'uomo. Questa concezione era già stata messa in atto dall'azienda italiana con la Pininfarina Nido, anch'essa, infatti, aveva messo in primo piano lo sfruttamento dello spazio interno

partendo proprio dagli occupanti, e permettendo un'innovativa analisi architettonica della struttura, che ha portato a svariate inedite soluzioni al fine di aumentare la sicurezza passiva ed attiva a bordo.

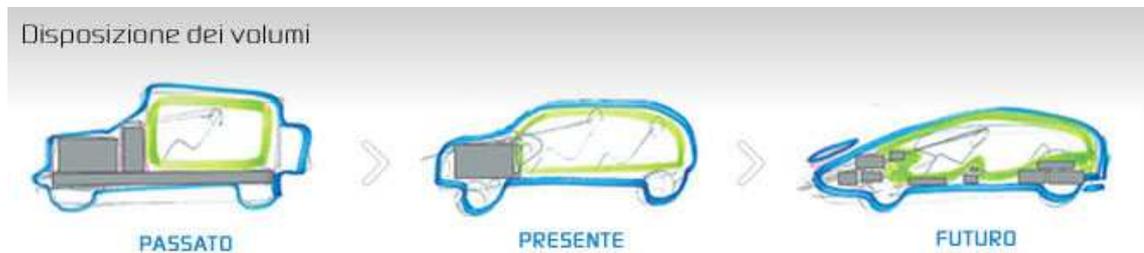


Figura 62. *Disposizione dei volumi*

Un'altra novità in campo strutturale presente è l'integrazione degli elementi meccanici (come per esempio i serbatoi di idrogeno e le celle di combustibile) e componenti elettronici direttamente nel telaio, occupando spazi che di solito non vengono utilizzati. Questa soluzione, secondo Pininfarina, ha permesso ai designer di essere più liberi di tracciare nuove forme, migliorando non solo lo stile, il comfort e l'abitabilità interna ma anche l'aerodinamica, poiché sarà meno limitata dalle esigenze dell'architettura delle automobili attuali. La vettura è dotata di un sistema di propulsione fuel-cell sviluppato con l'azienda italo-americana "Nuvera" costituita da quattro motori elettrici (alloggiati vicino alle ruote), in grado di sviluppare una potenza complessiva di 700 cv e un particolare dispositivo denominato STARTM capace di convertire il combustibile, o il biocombustibile (contenuto in un serbatoio al centro del telaio) in idrogeno prima che questo venga trasformato in energia successivamente immagazzinata nelle batterie, anch'esse integrate nella struttura della vettura.

Fra le varie soluzioni attive e passive relative alla sicurezza, date dai sistemi elettronici e dalle soluzioni strutturali, la Pininfarina Sintesi espone un innovativo sistema di comunicazione fra occupanti e la vettura stessa, e fra la vettura e ciò che la circonda, incluse le altre vetture, la strada, il clima. Tale tecnologia viene denominata Clancast. Grazie a questa le auto del futuro interagiranno fra loro e con le infrastrutture stradali, scambiando informazioni; in questo modo sarà possibile trasferire all'interno dell'abitacolo della vettura tutte le informazioni visive e non, che attualmente sono presenti all'esterno. Così facendo sarà possibile addirittura eliminare dalle strade semafori e segnaletica, oltre ad eliminare in sostanza quasi tutti gli errori di distrazione.

CAPITOLO 7

Conclusioni

L'economia attuale dei paesi industrializzati è basata sul petrolio. Siamo però consapevoli che la disponibilità di tale risorsa è in continua diminuzione e il suo costo in continua crescita. La sua progressiva scomparsa potrebbe determinare scenari politici difficili nel tentativo di controllare gli ultimi giacimenti disponibili.

Come abbiamo precedentemente discusso, l'idrogeno rappresenta una soluzione del tutto efficiente. Sebbene sia ormai consolidata l'idea che sarà lui il combustibile del futuro, oggi continuiamo a consumare petrolio immettendo anidride carbonica nell'atmosfera, consapevoli di tutti i danni fisici e ambientali che questo provoca. D'altronde il passaggio a questo nuovo tipo di combustibile ha bisogno di tempo e richiede di superare diversi ostacoli. Gli investimenti iniziali richiesti sono notevoli: è necessario realizzare impianti di produzione e distribuzione di idrogeno su larga scala. Le case automobilistiche devono mettersi in gioco e affrontare una sorta di scommessa ridefinendo completamente l'intera linea di veicoli. I prezzi delle nuove auto ad idrogeno sarebbero, ad ogni modo, più alti di quelli dei tradizionali modelli a benzina, a causa dei costi che si dovrebbero necessariamente sostenere in ricerca e sviluppo. I Paesi produttori di carburanti sono i primi ad opporsi a questo cambiamento; il passaggio ad un'economia internazionale basata solo su fonti rinnovabili sarebbe per loro una rovina. Inoltre, la concorrenza dei mezzi totalmente elettrici ricaricabili direttamente dalla rete elettrica di casa (sebbene con tempi di ricarica molto lunghi e pesi e ingombri maggiori rispetto a quelli a fuel cells) frena in parte lo sviluppo di questi veicoli. Per essere competitive in questo senso, le auto ad idrogeno e fuel cells dovrebbero disporre di una rete di rifornimento che attualmente non esiste o di tecnologie per il reforming on-board che, ad oggi, sono ancora poco efficienti.

E' necessario, inoltre, che aumenti la sensibilizzazione e la fiducia della gente verso questa nuova fonte di energia pulita che permette un minore inquinamento ambientale. Il passaggio alle tecnologie ad idrogeno comporterà un cambiamento dell'idea di auto, con design innovativi, nuovi metodi costruttivi e confort di marcia; ma il punto fondamentale per lanciare queste auto sul mercato è il seguente: queste nuove auto a "impatto zero" dovranno essere migliori di quelle a motore termico in tutto e per tutto, consentendo consumi e costi ridotti, prestazioni migliori e autonomie maggiori. E' qui che la ricerca deve svolgere il suo ruolo fondamentale nell'ottenere prodotti sempre

migliori dal punto di vista della semplicità costruttiva, dei costi, dell'efficienza, dell'affidabilità e della flessibilità operativa.

Il raggiungimento di prestazioni così elevate, però, è ancora lontano ed è per questo motivo che le case automobilistiche oggi preferiscono soluzioni più immediate con motori a combustione interna che costituiscono un' scelta iniziale pulita, più facile da diffondere e che si adatta bene per applicazioni ibride dove, oltre all'idrogeno, si possono bruciare all'interno del motore altri combustibili facilmente reperibili, come la benzina.

Nelle fuel cells, invece, si vede il concetto di metodo di trazione del futuro, quando i combustibili fossili non saranno più disponibili e l'energia sarà ricavata esclusivamente per mezzo di fonti rinnovabili.

BIBLIOGRAFIA

- R. A. Michelin , A. Munari - “Fondamenti di Chimica per Ingegneria” - CEDAM Padova 1996
- Enzo Rossi - “Andare ad Idrogeno” - MEDIA 3000 - Italia 2006 Hartmut Wendt - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Electrochemistry" - 7^a ed. (in inglese) - Wiley-VCH – 2004
- PInamonti Piero – “Motori, traffico e ambiente: emissioni inquinanti da motori a combustione interna per autotrazione” – Dario Flavcovio Editore s.r.l. 2004
- Giarin Federico - Tecnologie e scelte costruttive per l'impiego dell'idrogeno nelle autovetture - Tesi di laurea triennale in ingegneria meccanica - relatori M. Mozzon, Rino A. Michelin - Università degli studi di Padova – A.A. 2009/2010
- Tassone Mattia - Tecnologie ad idrogeno: applicazioni in campo automobilistico - Tesi di laurea triennale in ingegneria meccanica - relatori M. Mozzon, Rino A. Michelin - Università degli studi di Padova - A.A. 2007/2008
- Zanini Filippo - Il nostro futuro è l'idrogeno – Tesi di laurea triennale in ingegneria gestionale - relatori M. Mozzon, Rino A. Michelin - Università degli studi di Padova - A.A. 2009/2010
- http://it.wikipedia.org/wiki/Pagina_Principale
- http://ec.europa.eu/research/leaflets/h2/page_103_it.html
- <http://idrogeno.assogastecnici.federchimica.it>
- http://www.bmw.it/it/it/insights/technology/cleanenergy/phase_2/cleanenergy.html
- <http://sintesi.pininfarina.it/features.html>
- <http://www.h2planet.eu/ita/>
- <http://www.chebios.it/prodotti/generatori-idrogeno>