



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E
DEI MATERIALI**

(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Materiali)

**Avviamento e configurazione di un sistema di prove per celle
a combustibile con annesso apparato di immagazzinamento
dell'idrogeno**

Relatore: Prof. Alotto Piergiorgio

Laureando: DE GOBBI SIMONE

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

RIASSUNTO

Il lavoro di tesi verte sull'avviamento di un laboratorio di prove su celle a combustibile. Verranno descritte le caratteristiche generali di tali celle con un approfondimento sulle PEMFC, che è la tipologia di celle in dotazione al laboratorio. Delle celle in prova verranno presentate caratteristiche e grafici. Il laboratorio è dotato di un sistema autonomo di approvvigionamento dell'idrogeno che, però, ha presentato dei problemi che verranno descritti insieme a una panoramica generale sul ciclo dell'idrogeno con un calcolo sul rendimento.

INDICE

INTRODUZIONE.....	1
CELLE A COMBUSTIBILE	3
1.1 Principi di funzionamento	3
1.2 Celle a membrana polimerica (PEMFC).....	6
1.3 Cella a combustibile “Ballard”	8
1.4 Curve caratteristiche della cella Ballard.....	9
1.5 Cella a combustibile “UBzM”	11
1.6 Modulo di gestione dei gas	12
1.7 Curve caratteristiche	13
1.8 Problematiche incontrate	14
PRODUZIONE DELL’IDROGENO	15
2.1 Produzione per elettrolisi.....	15
STOCCAGGIO DELL’IDROGENO	17
3.1 Tipologie di stoccaggio dell’idrogeno.....	17
3.2 Stoccaggio tramite serbatoi ad idruri.....	19
3.3 Canister Ovonic TM	20
3.4 Prove effettuate sul contenuto di idrogeno nei canister	21
3.5 Possibili cause e soluzioni.....	23
RENDIMENTO DEL CICLO DELL’IDROGENO.....	25
4.1 Calcolo del rendimento	25
CONCLUSIONI.....	28
BIBLIOGRAFIA.....	30

INTRODUZIONE

L'attività di tesi si è svolta presso il Laboratorio di Celle a Combustibile (*Fuel Cell Lab*) situato presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII) dell'Università degli Studi di Padova. Il laboratorio è stato inaugurato nel mese di Settembre 2011 ed è tuttora in una fase iniziale consistente nell'avvio e nella configurazione delle apparecchiature che nel corso di questi primi mesi sono state installate all'interno del Laboratorio.



Fig. 1: *Il Laboratorio di celle a combustibile*

Il fulcro del laboratorio sono ovviamente le celle a combustibile insieme alle quali sono installate delle apparecchiature atte al loro funzionamento (canister per l'idrogeno, camera climatica per termostatazione, modulo di gestione dei gas) e all'analisi dei dati in uscita dalle celle stesse (sistema di acquisizione dati). L'obiettivo principale del laboratorio è quello di creare un sistema di test atto a caratterizzare e confrontare celle a combustibile a membrana polimerica e più specificamente confrontare membrane commerciali con membrane sperimentali ricercate all'interno dell'università.

CAPITOLO 1

Celle a combustibile

Le celle a combustibile sono fra i sistemi più promettenti per la produzione di energia elettrica, sia per le loro positive caratteristiche energetiche ed ambientali che per la varietà delle possibili applicazioni. La tecnologia trova impiego in settori che vanno dalla generazione distribuita per le aziende elettriche, alla cogenerazione residenziale o industriale, alla generazione portatile e alla trazione. Le celle a combustibile stanno ricevendo notevole attenzione in quanto costituiscono, per la loro capacità di utilizzare in maniera ottimale l'idrogeno, la tecnologia chiave per lo sviluppo di questo vettore energetico.

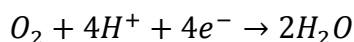
1.1 Principi di funzionamento

Una cella a combustibile è un dispositivo che, fino a quando viene rifornito di combustibile ed ossidante, converte energia chimica in energia elettrica e calore in maniera continua.

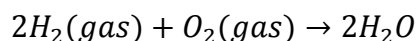
Il sistema è sostanzialmente un dispositivo elettrochimico in cui all'anodo avviene l'ossidazione dell'idrogeno ad H^+ :



Mentre al catodo si verifica la riduzione dell'ossigeno:



ottenendo infine la reazione complessiva:



Le celle a combustibile analogamente alle batterie sono composte da due elettrodi separati da un elettrolita, ma a differenza di queste i reagenti sono forniti in continuazione da un sistema apposito, cosa che avvicina la cella a combustibile ad un motore e fa sì che essa non abbia bisogno di essere ricaricata periodicamente. Il combustibile viene portato all'anodo dove subisce l'ossidazione, vengono così prodotti degli elettroni i quali sono forzati a passare attraverso un circuito esterno, compiendo così lavoro elettrico, per

trasferirsi al catodo dove avviene la riduzione dell'ossidante, mentre gli ioni coinvolti nelle due reazioni transitano liberamente attraverso l'elettrolita. Le reazioni che avvengono all'anodo ed al catodo variano a seconda del tipo di cella, come variano anche l'elettrolita e gli ioni mobili, in ogni caso uno schema di principio di una cella a combustibile può essere il seguente:

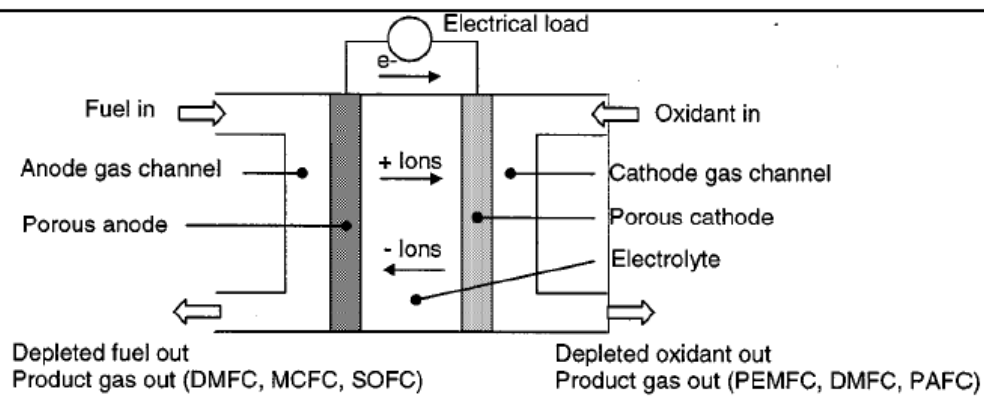


Fig. 1.1: Schema del funzionamento di una cella a combustibile

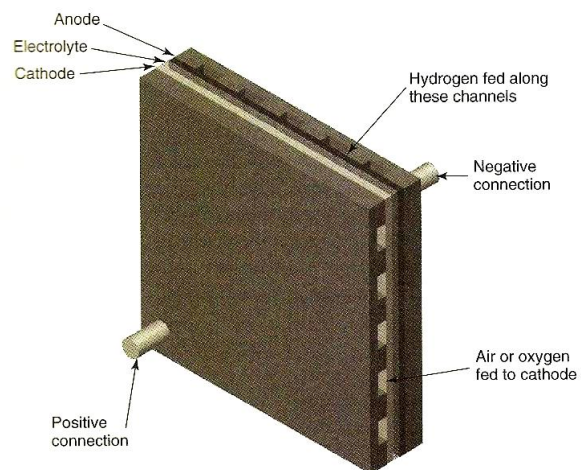
Affinché la reazione avvenga è necessario che qualche molecola abbia sufficiente energia; se la probabilità che ciò si verifichi è bassa, la reazione stessa procederà lentamente. Per superare questo problema si agisce in modi diversi, in particolare si può ricorrere a:

- uso di catalizzatori
- innalzamento della temperatura
- aumento dell'area degli elettrodi

In ogni caso il voltaggio generato da una singola cella a combustibile quando fornisce una corrente significativa è abbastanza basso (circa 0.8 V); pertanto per generare un voltaggio utile si devono collegare in serie più celle.

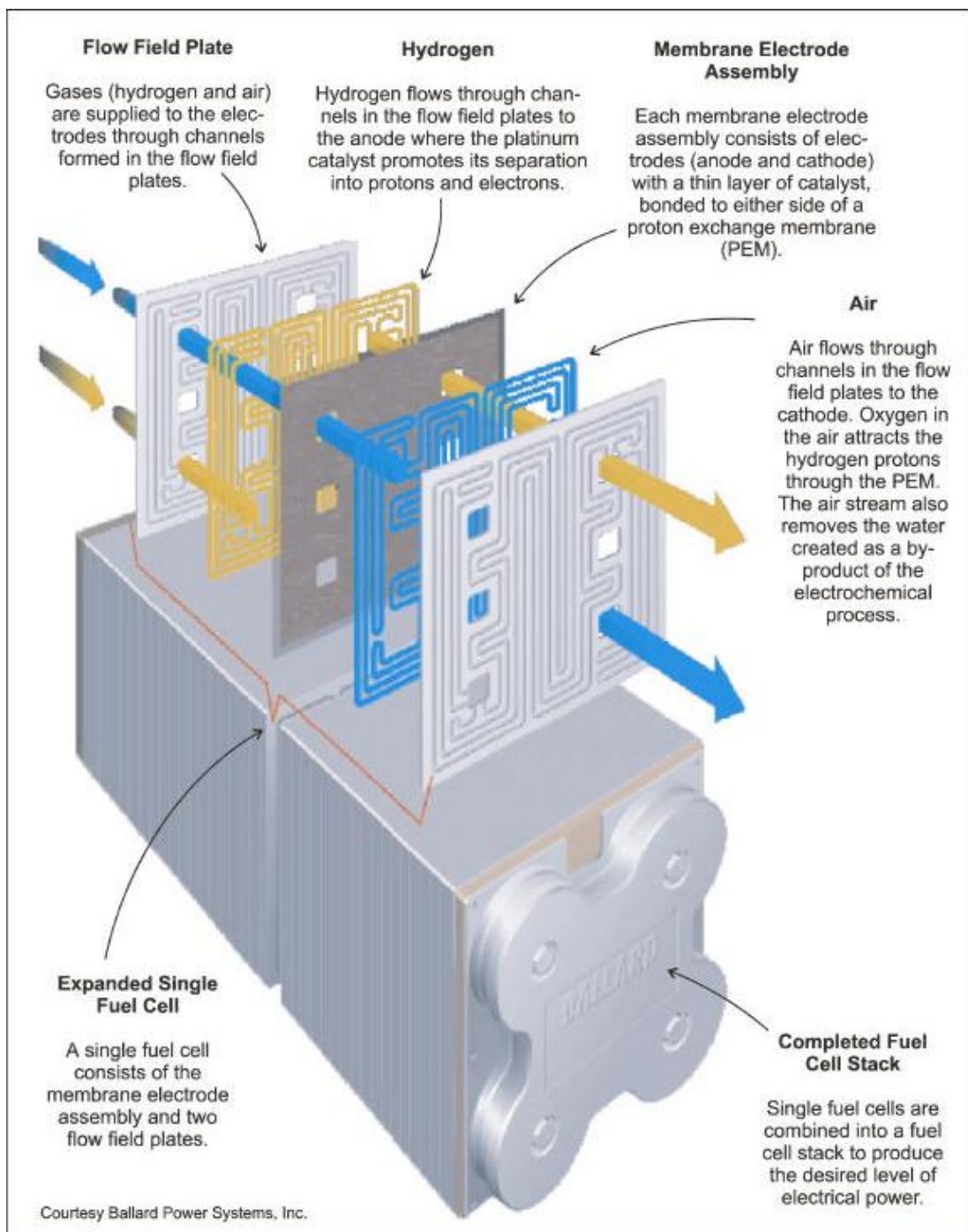
L'interconnessione viene invece effettuata utilizzando le cosiddette piastre bipolari (*bipolar plates*), un dispositivo che connette tutta la superficie di un anodo con quella del catodo della cella

Fig. 1.2: Dettaglio di una piastra bipolare



successiva ed allo stesso tempo serve anche come mezzo per fornire ossidante e combustibile alla cella. Tale connettore bipolare deve costituire una connessione elettricamente buona e fornire i reagenti necessari alla reazione in maniera efficace, mantenendoli però strettamente separati, caratteristiche che portano a design abbastanza complessi. Oltre a ciò bisogna anche tenere conto del fatto che gli elettrodi devono essere porosi per permettere al gas di penetrarli, aumentando così la superficie a disposizione per la reazione.

Fig 1.3: *Struttura della cella Ballard*



1.2 Celle a membrana polimerica (PEMFC)

Dopo questa panoramica generale sulle celle a combustibile, vediamo ora più in particolare il funzionamento delle celle che utilizzano un elettrolita polimerico.

Le PEMFC sono dispositivi nei quali l'elettrolita è un polimero in grado di lavorare a temperature relativamente basse (80°C), cosa che permette alla cella di raggiungere le condizioni operative velocemente; l'insieme anodo-elettrolita-catodo costituisce inoltre una struttura molto sottile, caratteristica che rende possibile costruire celle compatte, aumentando la densità di potenza del sistema. La bassa temperatura di funzionamento non è però solo un aspetto positivo, infatti essa fa sì che la reazione sia "naturalmente" lenta, pertanto si rende necessario l'uso di catalizzatori, in particolare del platino; ciò costituiva un tempo un grosso problema, in quanto portava il costo del dispositivo a livelli inaccettabili, tuttavia sviluppi recenti hanno ridotto l'utilizzo di tale metallo, diminuendo di conseguenza anche il costo dei sistemi che utilizzano le PEMFC. Proprio il catalizzatore è il componente della cella più intollerante alle impurità legate all'idrogeno di alimentazione: anche piccole quantità di monossido di carbonio risulterebbero velenose; per questo è necessaria un'alimentazione diretta ad idrogeno purissimo.

Il fatto che l'elettrolita sia una membrana polimerica (quindi solido) ha come conseguenza molto importante che la cella possa lavorare in qualsiasi orientazione, rendendola particolarmente interessante per applicazioni portatili ed in ambito di trazione automobilistica. Normalmente un elettrolita non è altro che una sostanza che si dissocia in ioni positivi e negativi in presenza di acqua, permettendo inoltre che la soluzione conduca elettricità. Nelle PEM *fuel cell* l'elettrolita polimerico è chiamato più comunemente membrana. Ci sono diversi tipi di membrane in commercio, ma la più diffusa è il Nafion, prodotto dalla DuPont che ha un costo di circa 1000€ al metro quadro per uno spessore che va dai 50 ai 175 micron. Le caratteristiche della membrana polimerica sono le seguenti:

- assorbe facilmente l'acqua, e soltanto gli ioni positivi si possono muovere, mentre quelli negativi sono saldamente legati alla struttura;
- nonostante sia molto sottile, non permette il passaggio dei gas, mantenendo ossigeno e idrogeno separati tra loro.
- la membrana è conduttrice di ioni, ma non di elettroni, in questo modo essi sono obbligati a passare per un circuito esterno, generando una corrente.

Alla membrana polimerica sono fissati i due elettrodi che nelle PEMFC hanno essenzialmente la stessa struttura e sono formati da una polvere di carbonio (su cui è distribuito il catalizzatore), fissata all'elettrolita e ad un materiale poroso e conduttore che fornisce il supporto meccanico, diffonde i gas reagenti sugli elettrodi (per questo spesso è chiamato *gas diffusion layer*) e costituisce la connessione elettrica con il connettore bipolare; spesso viene aggiunto alla struttura anche del PTFE (politetrafluoroetilene) che essendo idrofobo espelle l'acqua permettendone l'evaporazione. Il catalizzatore migliore sia per l'anodo che per il catodo risulta essere il platino; inizialmente il suo utilizzo era di circa 28 mg/cm², ma gli sviluppi che ne sono seguiti hanno fatto diminuire l'uso fino a circa 0,2 mg/cm².

Le celle a combustibile producono anche una certa quantità di calore, data dalla differenza tra l'energia chimica di reazione e l'energia elettrica prodotta, che provoca un innalzamento della temperatura di cella. Per evitare che le alte temperature seccino troppo la membrana causandone la rottura bisogna predisporre un sistema di raffreddamento che può essere ad aria o ad acqua ed utilizza dei canali appositi già integrati nelle piastre bipolari.

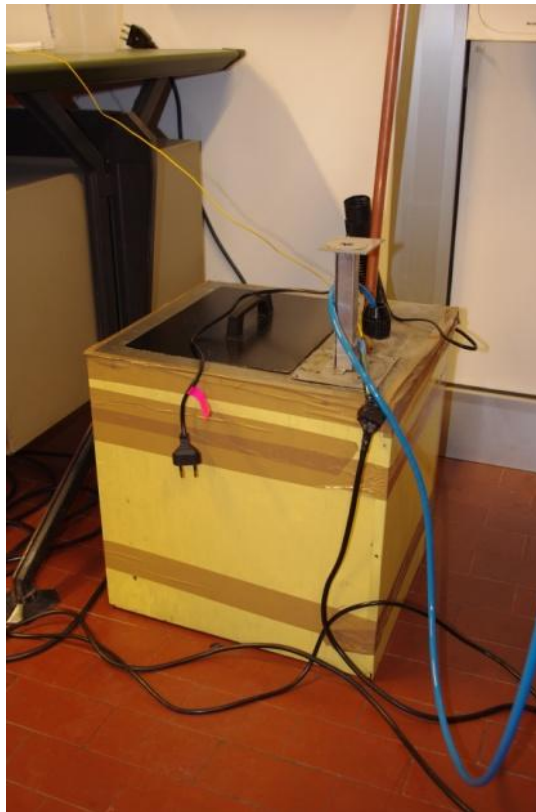


Fig. 1.4: Sistema di raffreddamento

1.3 Cella a combustibile “Ballard”

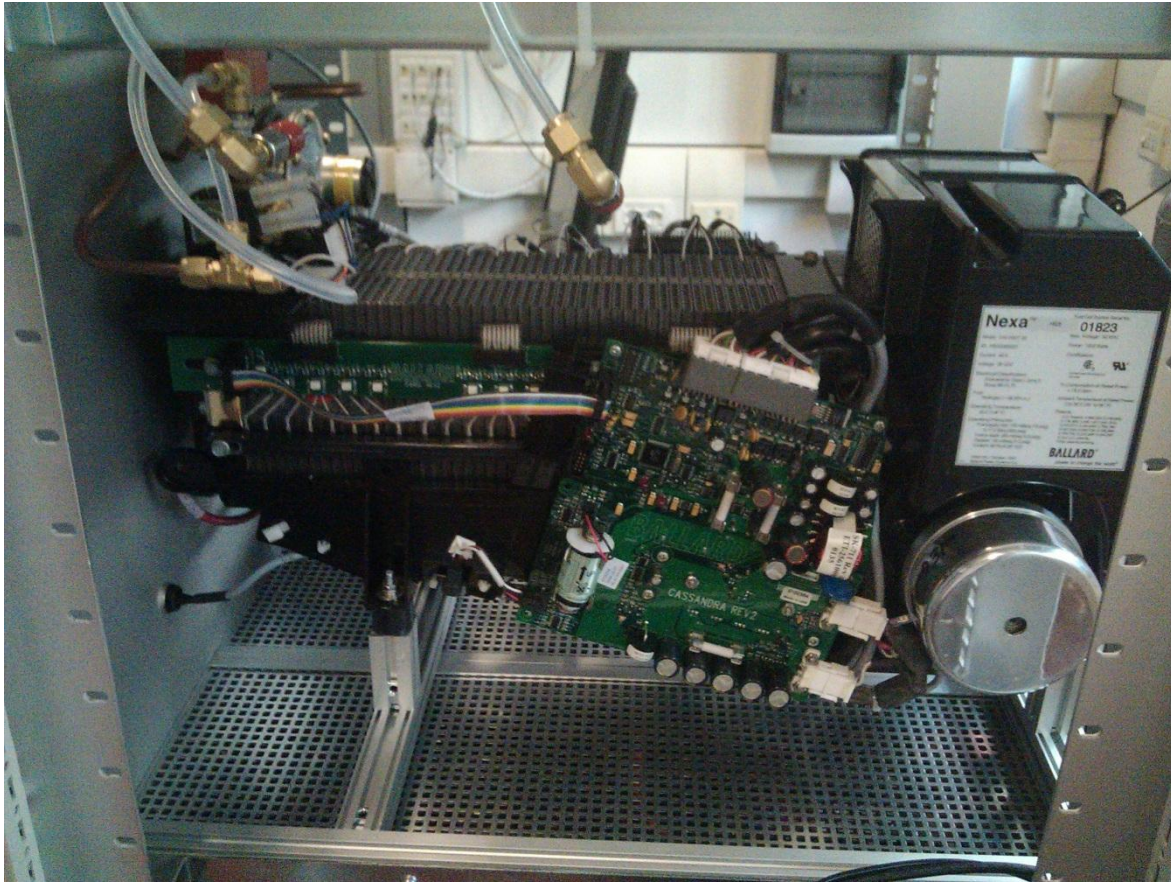


Fig 1.5: Dettaglio dello stack di celle “Ballard”

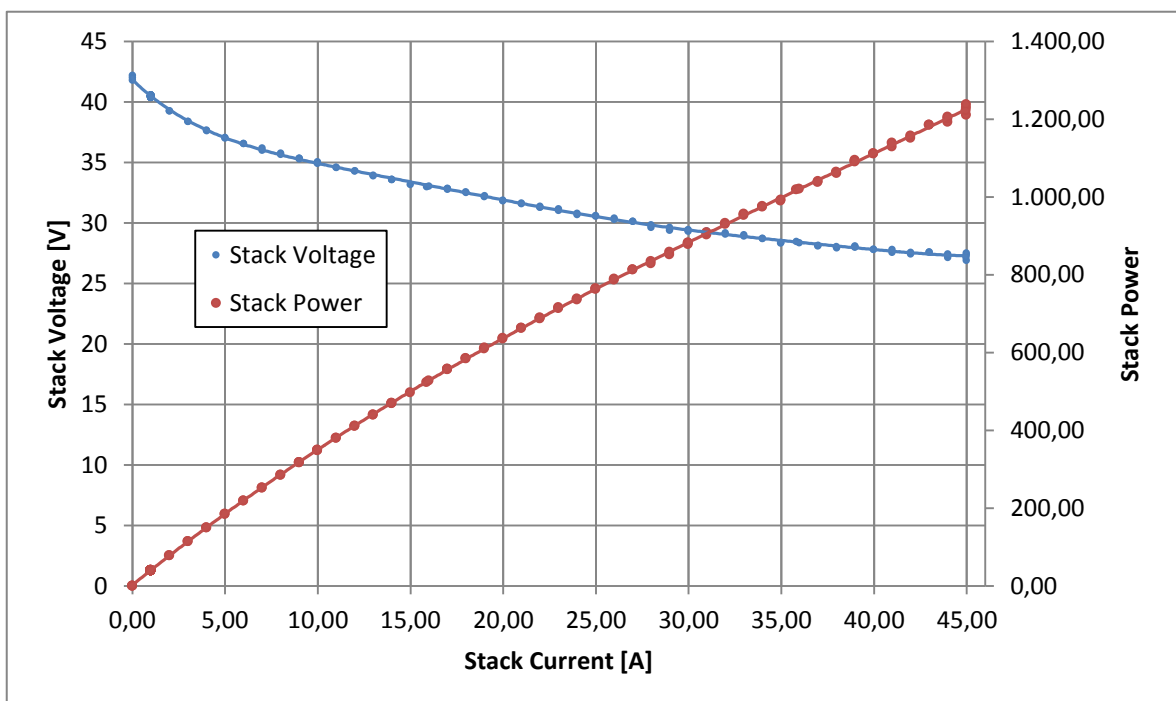
La cella a combustibile Ballard[®] è una PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) ovvero una cella con membrana a scambio protonico, anche chiamata cella a membrana polimerica. E' costituita da due piastre bipolari di grafite che, mentre da un lato servono da collettori dei gas (idrogeno e ossigeno-aria) agli elettrodi, dall'altra sono conduttori elettrici e quindi consentono agli elettroni prodotti all'anodo di fluire attraverso il circuito esterno e di rientrare nella pila dalla parte del catodo. All'interno delle due piastre sono posti l'anodo e il catodo entrambi costituiti da un sottile foglio di fibre di carbonio poroso sul quale viene aggiunta una piccolissima quantità di platino (nell'ordine di $0,2 \text{ mg/cm}^2$) che funge da catalizzatore per la reazione. I due elettrodi sono separati da una membrana di un polimero solfonato del fluoro spessa dai 50 ai 175 micron prodotta in proprio dalla Ballard[®]. Il sistema installato nel laboratorio è uno *stack* di 47 celle singole poste in serie dotato di un sistema elettronico di controllo. A seconda delle istruzioni date dall'utente tramite un Computer il sistema regola i flussi di combustibile e di comburente in maniera autonoma per raggiungere i valori di intensità di corrente, di voltaggio o di potenza impostati.

SPECIFICHE TECNICHE

Massima potenza in uscita	1200 W
Corrente (alla potenza max)	46 A
Voltaggio (alla potenza max)	26 V
Voltaggio a circuito aperto	$\approx 0.8 V_{DC}$ (per cella)
Carburante in ingresso	Idrogeno gassoso secco puro al 99.99% ,a una pressione massima di 17 bar _r
Temperatura di funzionamento	Da 3°C a 30°C

1.4 Curve caratteristiche della cella Ballard

Fig. 1.7: Curva di polarizzazione e di potenza per la cella Ballard



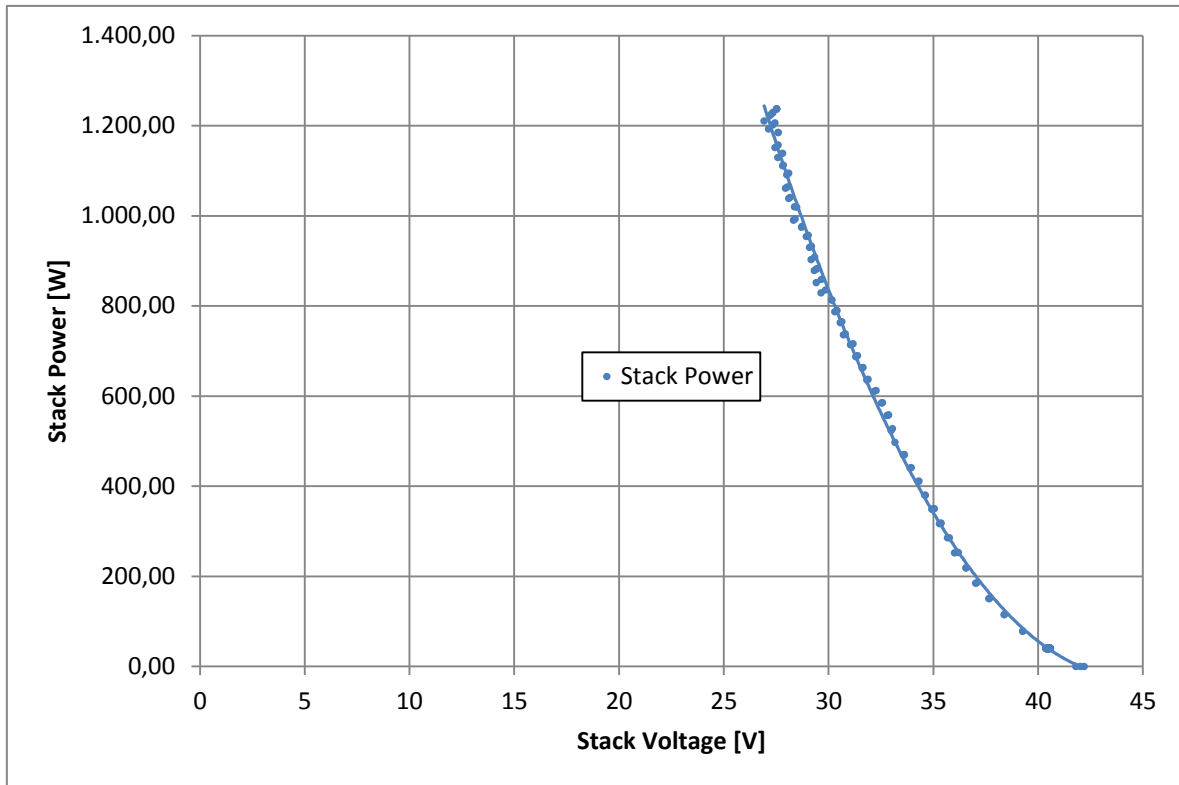


Fig. 1.8: *Curva di carico per la cella Ballard*

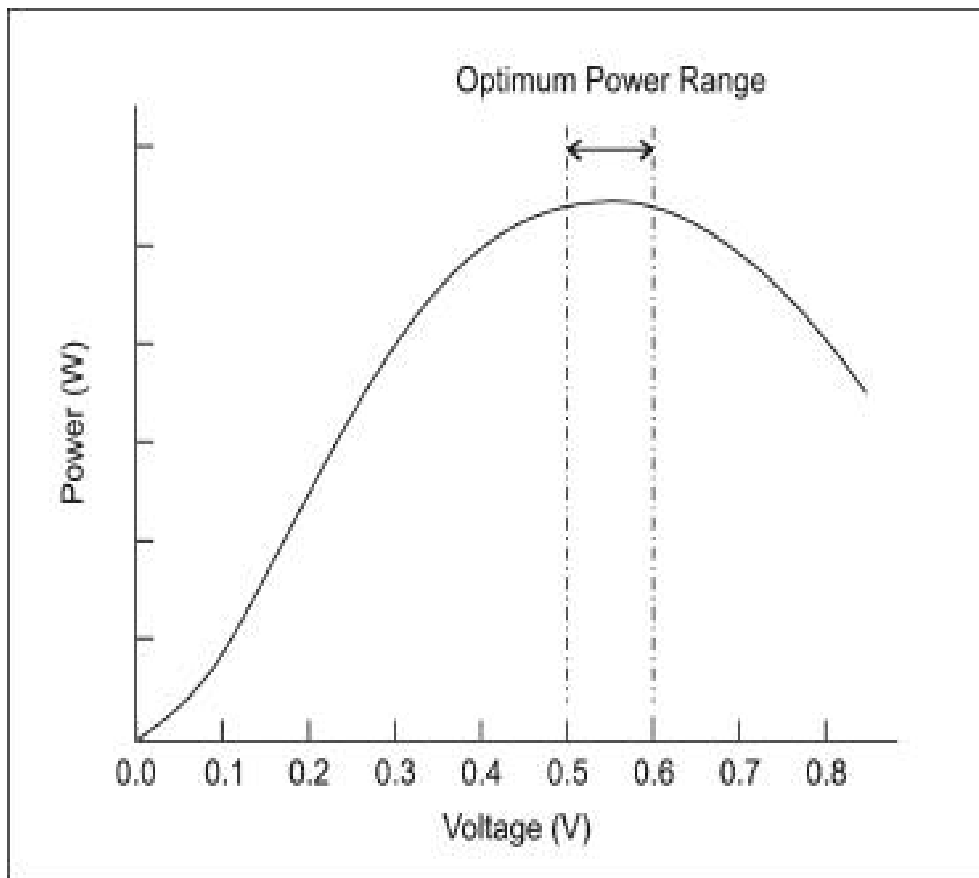


Fig. 1.9: *Curva di carico ideale per una PEMFC*

1.5 Cella a combustibile “UBzM”

Lo stack di celle è prodotto dalla **Ulmer Brennstoffzellenmanufaktur** ed è composto da 5 celle in serie. E' uno stack “componibile”, cioè le singole celle possono essere rimosse, aggiunte oppure sostituite e ciò è utile al fine di sperimentare nuovi tipi di celle, che sarebbe l'obiettivo primario del laboratorio. Tutti i collegamenti in entrata e uscita dallo stack devono essere fatti manualmente così come la lettura dei dati (temperatura, tensione).



Fig. 1.10: Dettaglio dello stack di celle UBzM

SPECIFICHE TECNICHE

Area singola cella	100 cm ²
Potenza in uscita nominale	40 W per cella
Corrente massima	120 A
Voltaggio (alla potenza nominale)	0.6 V
Voltaggio a circuito aperto	0.95 V _{DC} per cella
Temperatura di funzionamento	Da 10°C a 65°C

Questa cella è priva di tutti i sistemi elettronici di controllo e di alimentazione di cui è dotata la Ballard[®] e le portate dei gas in ingresso così come la termostatazione sono gestite manualmente tramite altri apparecchi (modulo di gestione dei gas, camera climatica e termoregolatore).

1.6 Modulo di gestione dei gas

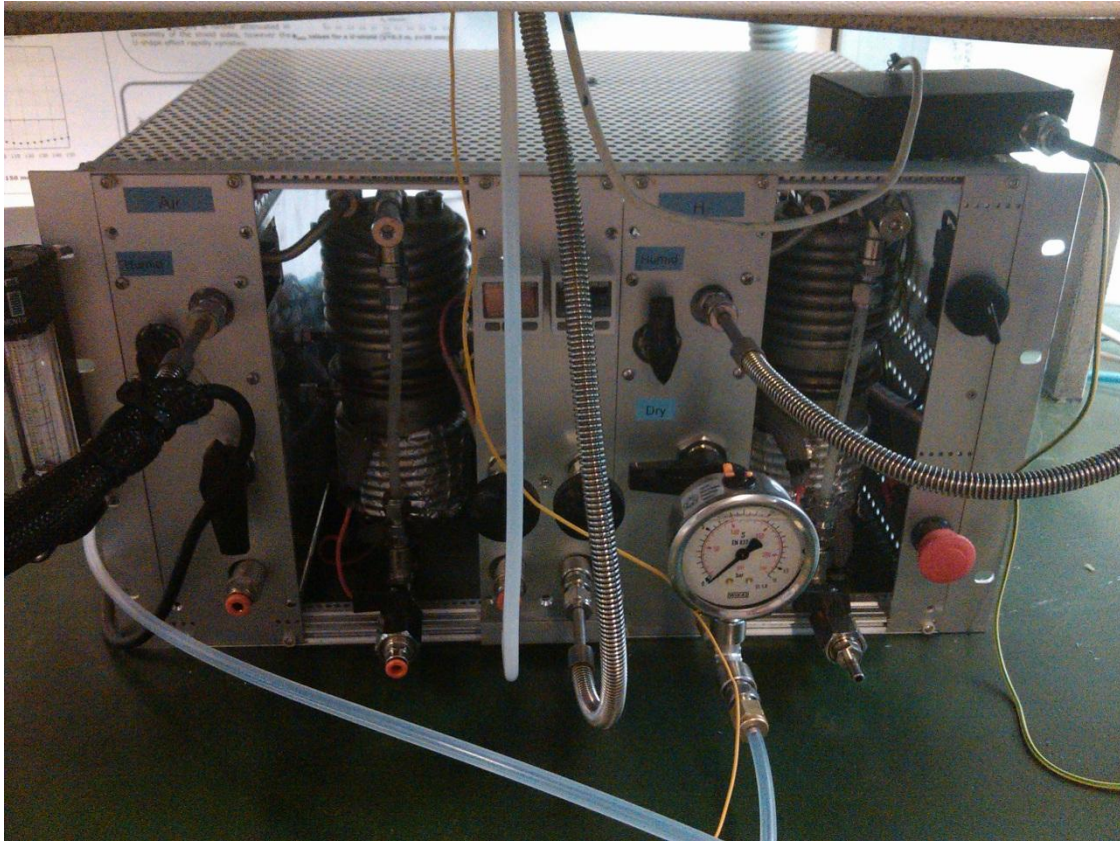


Fig 1.11: Modulo di gestione gas MaterialMates[®]

Il modulo di gestione dei gas permette la gestione dei flussi di gas alla cella. Tramite un'interfaccia software è infatti possibile impostare la portata di aria e idrogeno in entrata nella cella così come decidere se umidificare i gas utilizzando i due bollitori (*bubbler*) inseriti nel modulo. Attraverso il software abbiamo anche una lettura dei flussi reali nei tubi di alimentazione (utile, ad esempio, per vedere se la bombola di idrogeno è esaurita) e delle pressioni relative dei gas di alimentazione. E' indispensabile, difatti, evitare che la differenza di pressione tra aria e idrogeno sia maggiore di un certo dato fornitoci dal produttore della cella altrimenti ciò potrebbe portare a delle tensioni eccessive sulla membrana polimerica che potrebbero causarne la rottura. Come misura di sicurezza l'apparecchio bilancia automaticamente le pressioni al raggiungimento di un determinato Δp preimpostabile via software (ad esempio per la cella UBzM il Δp massimo consigliato dal produttore è 0.5 bar).

1.7 Curve caratteristiche

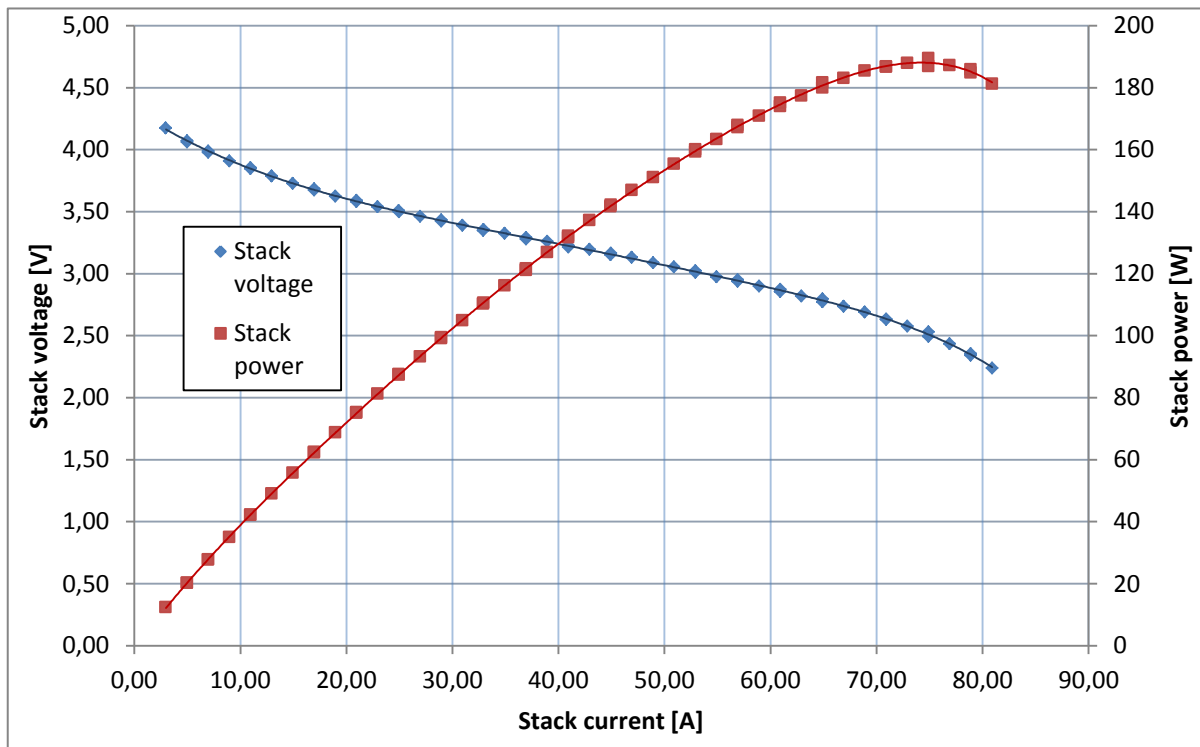


Fig. 1.12: Curva di polarizzazione e di potenza per lo stack UBzM

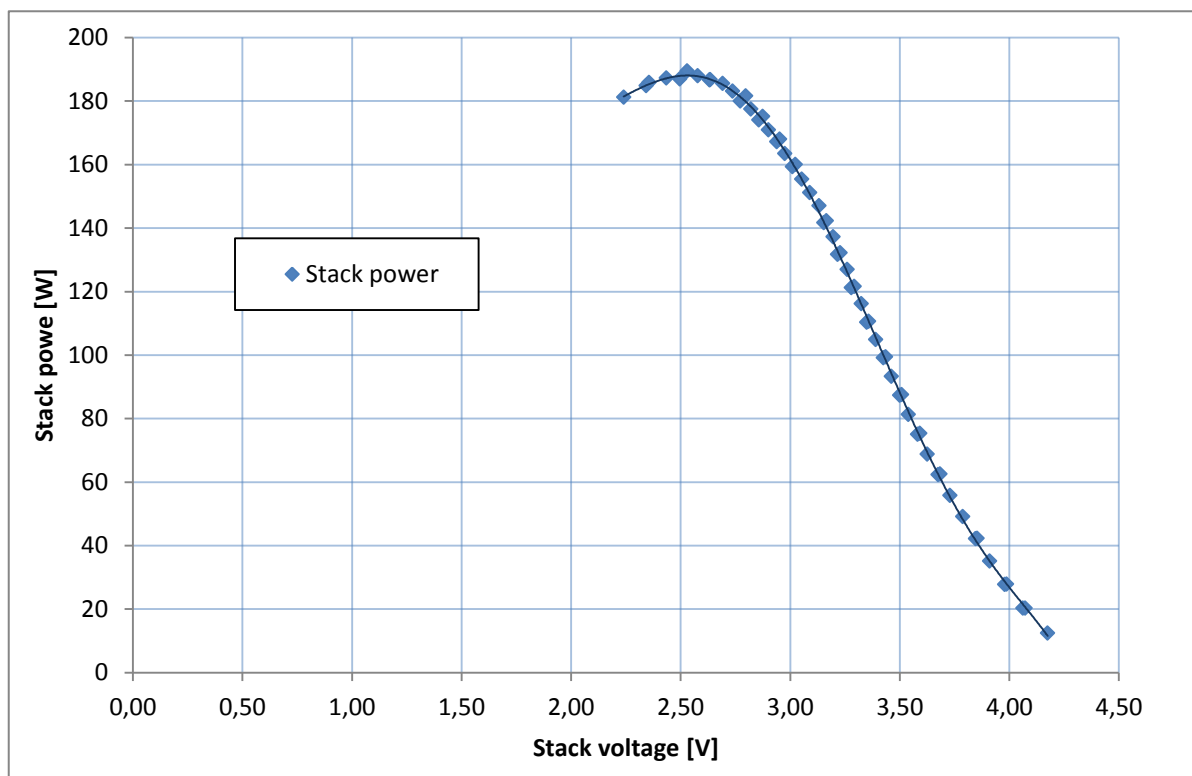


Fig. 1.13: Curva di carico per lo stack UBzM

1.8 Problematiche incontrate

Durante le prove effettuate sulle celle si sono incontrati diversi problemi, come era prevedibile vista la “giovinezza” del laboratorio, ma uno in particolare si è rivelato particolarmente deleterio ed è tuttora in fase di analisi: la scarsa autonomia del sistema di stoccaggio dell'idrogeno.

Nell'esecuzione di test che raggiungono alte erogazioni di potenza e che necessitano di un cospicuo quantitativo di tempo, la pressione dell'idrogeno in entrata scendeva molto velocemente al livello minimo di soglia (che è fissato ad 1 bar_{rel} per evitare fenomeni di reflusso molto pericolosi vista la natura esplosiva dell'idrogeno), obbligando l'interruzione della prova.

Ciò ci ha costretti, di fatto, ad eseguire test più brevi che risentono di una precisione più bassa.

Sin da quando si è presentato il problema si è cercato di limitarlo mentre si cercava di capirne le cause e le possibili soluzioni. Avendo notato che al repentino calo della pressione era associato un sensibile raffreddamento delle bombole dell'idrogeno si è operato riscaldando le bombole con delle termoresistenze, soluzione che ha visibilmente migliorato le prestazioni delle stesse.

Successivamente si è proceduto ad un'analisi del ciclo di rifornimento dell'idrogeno usato dal laboratorio per capire dove nascesse il problema grazie anche alla collaborazione con Professori ed esperti che operano nel campo dell'idrogeno.

CAPITOLO 2

Produzione dell'idrogeno

L'idrogeno, come l'elettricità, non è una fonte energetica ma è un "vettore energetico", deve pertanto essere derivato da una sorgente primaria (gas naturale, carbone, acqua, biomasse, ecc.). L'idrogeno si propone come combustibile alternativo ai combustibili fossili, quindi punta a sostituirli nel loro utilizzo finale, ma non può sostituirli come fonte primaria di energia poiché non esiste in natura alcun giacimento di idrogeno.

Per disporre di una qualsiasi quantità di idrogeno è necessario produrla a partire da altri composti, come ad esempio l'acqua o il metano, spendendo energia, rispettivamente elettrica o termica, che deve quindi essere disponibile da una fonte a monte del processo di produzione.

2.1 Produzione per elettrolisi

I processi per la produzione dell'idrogeno più utilizzati al giorno d'oggi sono la produzione a partire da fonti fossili (*reforming* del gas naturale e ossidazione parziale di Diesel e carbone) che concorre per il 96% della produzione totale e l'elettrolisi dell'acqua che concorre per il restante 4%. Per l'alimentazione delle celle a combustibile del laboratorio è stato usato idrogeno prodotto da un elettrolizzatore ad elettrolita alcalino NitidorTM.

SPECIFICHE TECNICHE

Capacità produttiva H ₂	250 sl/h
Purezza gas	99.85 %
Pressione di esercizio	15 bar
Umidità dell'idrogeno	satura

Le uniche alimentazioni dell'elettrolizzatore sono acqua distillata ed energia elettrica che, in circostanze ideali, deriverebbe da risorse rinnovabili non inquinanti, come l'energia solare, eolica ed idroelettrica, ma, in pratica, queste tecnologie attualmente non sono economicamente convenienti per la produzione di idrogeno su vasta scala.

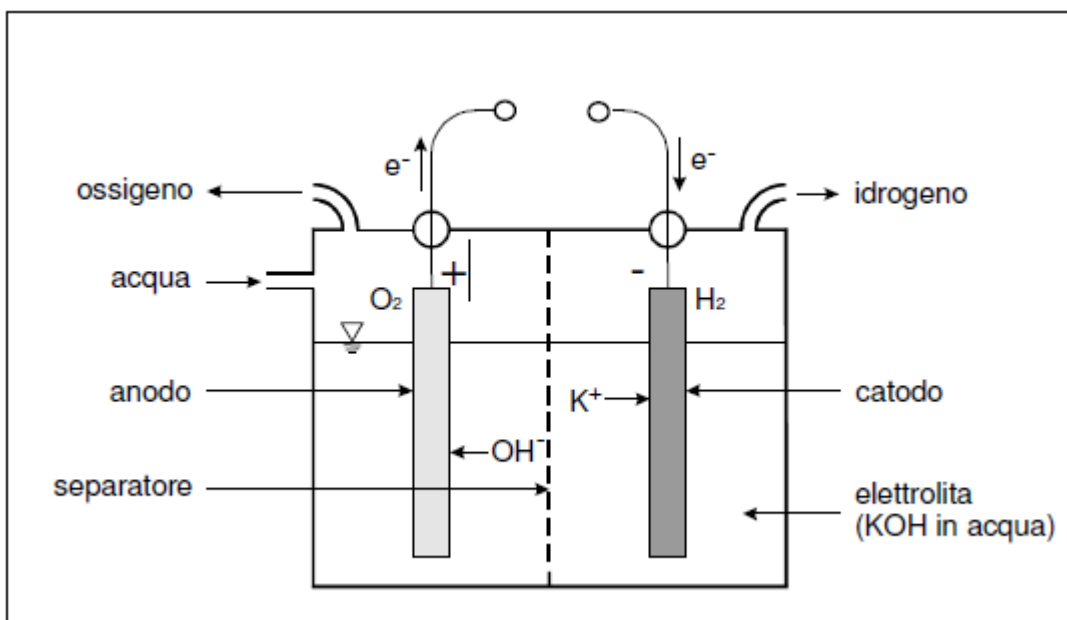
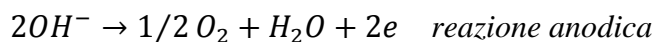
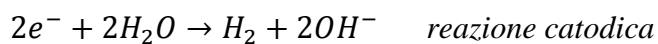


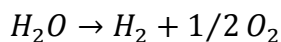
Fig. 2.1: Schema di funzionamento di un elettrolizzatore a cella alcalina

L'elettrolita usato nell'elettrolizzatore Nitidor™ è di tipo alcalino (una soluzione in acqua di idrossido di potassio KOH), che è un eccellente conduttore di elettricità e presenta pochi problemi di stabilità e resistenza alla corrosione. Il separatore di gas serve ad evitare il mescolamento dell'idrogeno e dell'ossigeno gassosi che si generano agli elettrodi e al contempo permettere il libero passaggio degli ioni.

Le reazioni che avvengono ai due elettrodi sono le seguenti:



e la reazione globale è la seguente:



Nonostante la sua non competitività economica, l'elettrolisi presenta diversi vantaggi, primi tra tutti la sua flessibilità di operazione e l'elevata purezza dell'idrogeno prodotto, requisito importantissimo per evitare di inquinare i catalizzatori presenti sugli elettrodi della cella a combustibile.

CAPITOLO 3

Stoccaggio dell'idrogeno

Tra i principali ostacoli ad un diffuso uso dell'idrogeno come vettore energetico, è certamente da annoverare la mancanza di adeguati sistemi di accumulo dell'idrogeno, specialmente per applicazioni nei trasporti, che necessitano di specifici parametri di sicurezza e di dimensioni, ma anche per applicazioni statiche.

3.1 Tipologie di stoccaggio dell'idrogeno

L'idrogeno può essere accumulato in forma gassosa, liquida oppure adsorbito in materiali solidi; ogni forma presenta aspetti favorevoli e limiti ma tutte, anche se in gran parte già impiegate, richiedono ancora significativi sforzi di ricerca e sviluppo. La scelta della tecnologia dipende dall'applicazione considerata e rappresenta un compromesso tra le varie caratteristiche fisiche, tecnologiche, economiche e di sicurezza che le diverse soluzioni sono in grado di offrire. Ad esempio, i requisiti richiesti ad un sistema di accumulo da installare a bordo di un veicolo, dove pesi ed ingombri dei serbatoi costituiscono un limite all'autonomia del veicolo, sono ovviamente molto più stringenti rispetto a quelli di sistemi destinati ad usi stazionari.

Le problematiche connesse con l'accumulo dell'idrogeno derivano dalle sue caratteristiche chimico fisiche: esso è un combustibile che presenta un'elevata densità energetica riferita alla massa, ma è anche quello con la minima densità energetica riferita al volume, sia allo stato gassoso che liquido. Da questo deriva il fatto che un accumulo di idrogeno risulta molto più voluminoso di un accumulo di pari energia realizzato con un altro combustibile.

I parametri indicativi di un sistema per lo stoccaggio dell'idrogeno sono:

1. Densità volumetrica dell'idrogeno $\rho_V = m_H/V$ [kg/m³];
2. Densità gravimetrica dell'idrogeno $\rho_m = m_H/m_{TOT}$ [% in massa];
3. Pressione dell'idrogeno [bar];
4. Temperatura di esercizio [K].

Nella figura 2.2 sono riportati i sei metodi più comunemente utilizzati per lo stoccaggio dell'idrogeno, ciascuno con i suoi parametri indicativi.





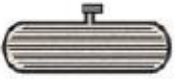

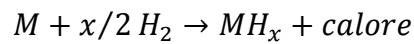
Storage Media	Volume	Mass	Pressure	Temperature	
	max. 33 kg H ₂ ·m ⁻³	13 mass%	800 bar	298 K	Composite cylind. <i>established</i>
 <i>molecular H₂</i>	71 kg H ₂ ·m ⁻³	100 mass%	1 bar	21 K	Liquid hydrogen
 <i>molecular H₂</i>	20 kg H ₂ ·m ⁻³	4 mass%	70 bar	65 K	Physisorption
<hr/>					
	max. 150 kg H ₂ ·m ⁻³	2 mass%	1 bar	298 K	Metalhydrides
 <i>atomic H</i>	150 kg H ₂ ·m ⁻³	18 mass%	1 bar	298 K	Complex hydrides <i>reversibility ?</i>
 <i>atomic H</i>	>100 kg H ₂ ·m ⁻³	14 mass%	1 bar	298 K	Alkali + H ₂ O

Fig 2.2: I sei metodi di stoccaggio dell'idrogeno con dati tabulati

Per lo stoccaggio dell'idrogeno prodotto dall'elettrolizzatore in modo da alimentare le celle a combustibile sono stati messi in dotazione al laboratorio tre *canister* agli idruri metallici ed è, quindi, questa specifica tipologia di stoccaggio che verrà approfondita.

3.2 Stoccaggio tramite serbatoi ad idruri

L'idrogeno può legarsi chimicamente con diversi metalli e leghe metalliche formando idruri, caratterizzati da interessanti proprietà come sistemi di accumulo. L'idrogeno penetra all'interno del reticolo cristallino del metallo, andando ad occuparne i siti interstiziali.



Affinché la reazione proceda verso destra e sia favorita la formazione dell'idruro, la pressione dell'idrogeno gassoso deve superare un valore di soglia, vale a dire una pressione di equilibrio. L'assorbimento dell'idrogeno (idrogenazione) nello spazio interatomico è un processo esotermico che richiede raffreddamento.

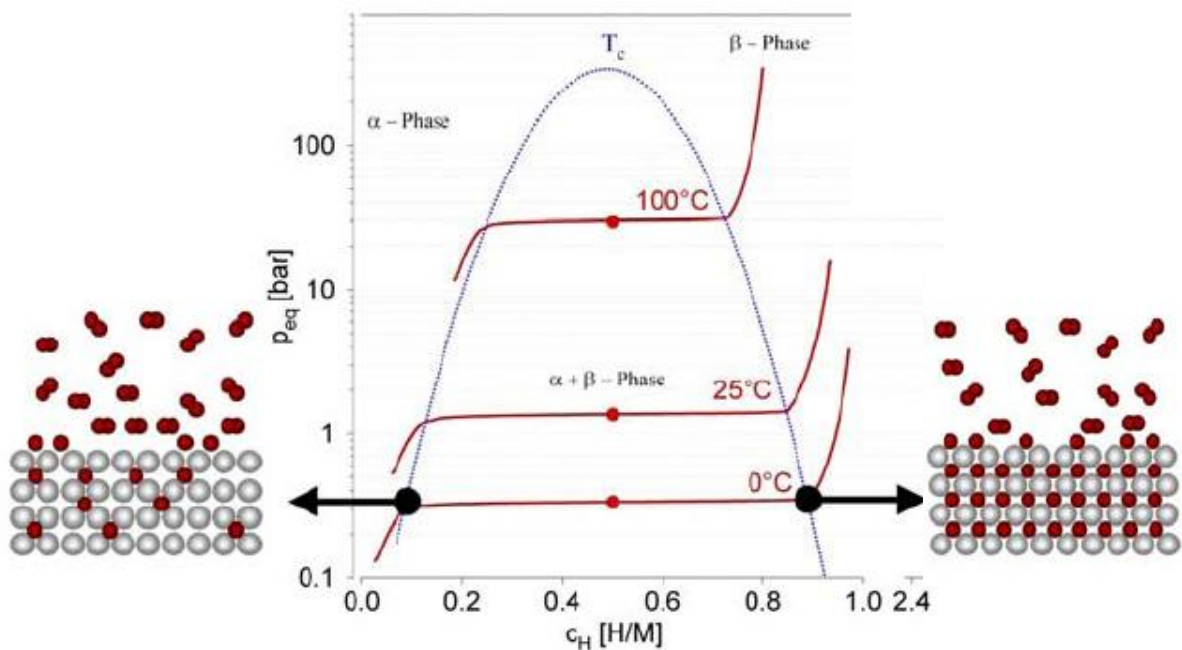


Fig. 2.3: Curve isoterme pressione/composizione per l'assorbimento di idrogeno in idruri

La figura 2.3 mostra delle curve isoterme pressione/composizione per la fase di assorbimento dell'idrogeno e viene evidenziato come a temperature più basse l'idrogeno accumulato sia maggiore e a più bassa pressione (che è utile da un punto di vista della sicurezza).

Il rilascio dell'idrogeno (deidrogenazione), invece, è un processo endotermico che richiede somministrazione di calore e diminuzione di pressione.

3.3 Canister OvonicTM

I tre canister disponibili nel laboratorio sono prodotti dalla OvonicTM e sono forniti con le seguenti specifiche tecniche:

Capacità di accumulo di idrogeno	80 g
Massima pressione	17 bar
Temperatura massima	70°C
Peso totale	6.5 kg

Su ogni singola bombola è stata applicata dalla ditta costruttrice un'etichetta con riportato il peso effettivo della bombola al massimo carico.

La ditta produttrice ha anche comunicato che i canister presentano al loro interno degli idruri di tipo AB₂ (con A: zirconio o titanio e B: manganese o vanadio) che, da letteratura, dovrebbero avere una densità gravimetrica circa del 1-1,5% e ciò è confermato dai seguenti calcoli effettuati sulle specifiche tecniche:

Percentuale in massa di idrogeno: m_H/m_{TOT}

$$80g/6500g = 1.2\%$$

Per verificare l'effettiva capacità dei canister sono state effettuate delle pesate a canister esaurito e a canister appena riempito utilizzando una bilancia con precisione al centesimo di grammo. Vista la coerenza tra le varie pesate effettuate se ne riporta una serie rappresentativa.

Fig. 2.4: Canister Ovonic



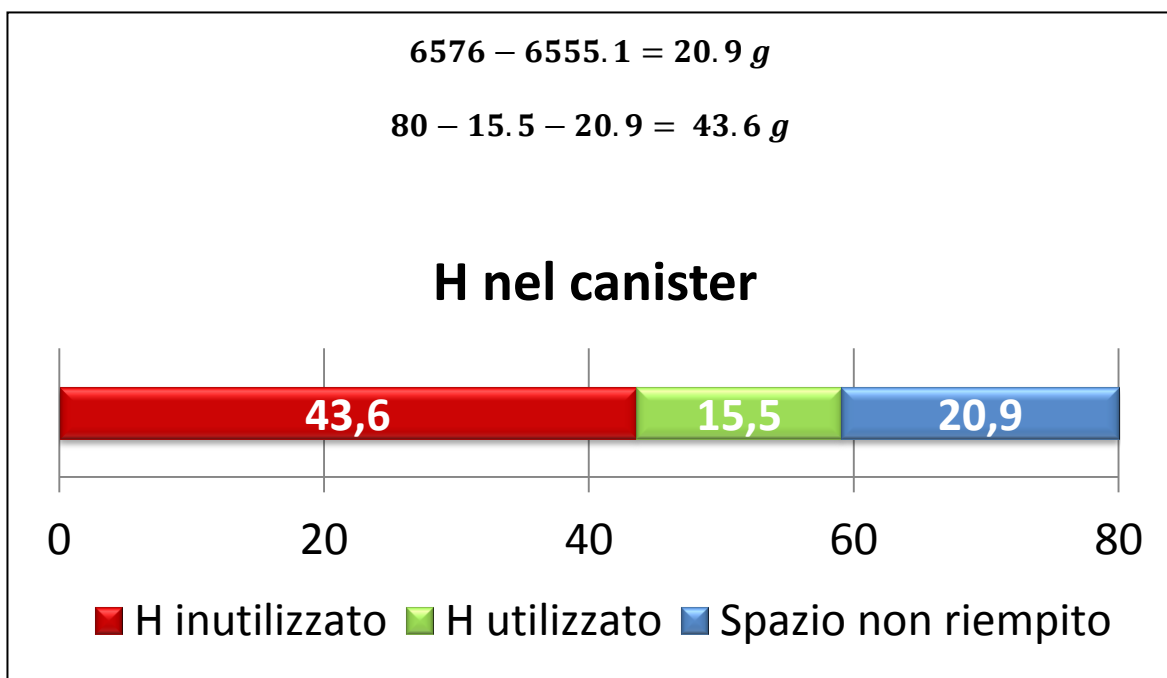
3.4 Prove effettuate sul contenuto di idrogeno nei canister

- Prova effettuata **prima** dell'applicazione di termoresistenze sulla superficie dei canister atte a favorire il processo di scarica dell'idrogeno

Peso iniziale [g] a carica massima ($\approx 16 \text{ bar}_r$)	Peso finale [g] a scarica completa ($\approx 1 \text{ bar}_r$)	ΔP [g]
6555.1	6539.6	15.5

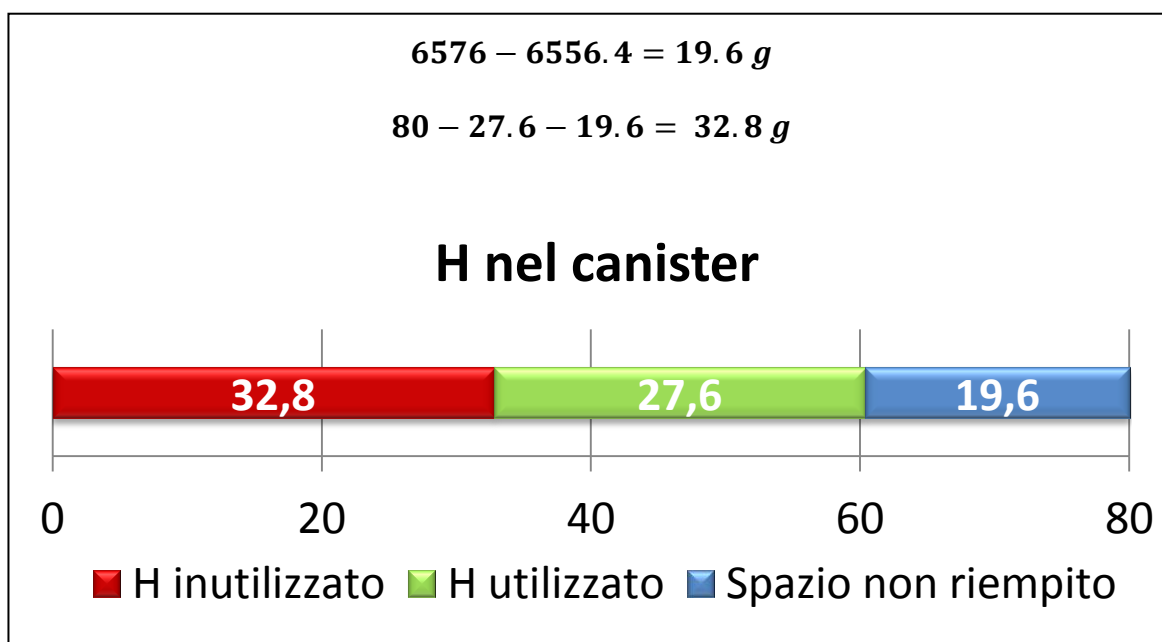
Questa prova evidenzia come degli 80 grammi che dovrebbero essere contenuti nei canister si riesca ad utilizzarne effettivamente 15.5 g, che sono meno del 30%. Il problema di autonomia che si è verificato durante le prove è dovuto proprio a questo fatto ed è d'obbligo, chiaramente, ricercarne le cause.

E' interessante confrontare il peso massimo raggiunto dal canister dopo una ricarica completa con quello riportato sul canister stesso. Per il canister usato nella prova precedente il peso massimo certificato dalla ditta è di 6575 g, mentre quello raggiunto alla massima carica è 6555.1 g. Il seguente grafico riassume la situazione problematica.



- Prova effettuata **dopo** l'applicazione di termoresistenze sulla superficie dei canister atte a favorire il processo di scarica dell'idrogeno

Peso [g] iniziale bombola	Peso [g] finale bombola	ΔP	Fase
6539,6	6556,4	-16,8	Carica fino a $\approx 16 \text{ bar}_r$
6556,4	6528,8	27,6	Scarica fino a $\approx 1 \text{ bar}_r$



Da quest'ultima prova si può notare come riscaldando il canister si riesca ad estrarre più idrogeno e ciò è motivato dal fatto che la reazione di rilascio dell'idrogeno da parte degli idruri è endotermica, quindi somministrando calore si accelera tale reazione. Rimane invariata la quantità di idrogeno che non si riesce a caricare come rimane troppo alta la quantità di idrogeno che non viene rilasciata dagli idruri.

3.5 Possibili cause e soluzioni

Una possibile causa del mancato riempimento totale dei canister poteva essere imputata ad un non corretto procedimento di ricarica degli stessi, che veniva effettuato in circa 8 ore con idrogeno a 16 bar, (come da istruzioni in allegato ai canister) e immersi in acqua (poiché la reazione di assorbimento è esotermica). Dopo aver comunicato alla ditta produttrice i nostri problemi è stato consigliato di lasciare collegati i canister all'elettrolizzatore per 72 ore e vedere se si riusciva a caricarli maggiormente d'idrogeno. E' stato fatto un tentativo ma i risultati si son rivelati i medesimi di quelli ricavati dopo i tempi di ricarica usuali.

A questo punto, dopo un consulto con degli esperti del settore dello stoccaggio dell'idrogeno, la causa più plausibile è stata individuata nel deterioramento degli idruri all'interno dei canister, che non sarebbero più in grado di assorbire la quantità di idrogeno dichiarata. Dopo un'attenta rilettura delle documentazioni presenti in laboratorio è stata notata una discrepanza tra le caratteristiche di purezza dell'idrogeno richieste per il corretto funzionamento dei canister ed, invece, quelle forniteci dall'elettrolizzatore a cella alcalina.

L'idrogeno usato per ricaricare i canister dev'essere, difatti, puro al 99.9999 % e "secco" (senza la minima presenza di acqua), mentre quello prodotto dall'elettrolizzatore ha una purezza del 99.85 % ed è saturo d'umidità. L'insieme di questi due fattori, ma principalmente la presenza d'acqua (che, con i metalli, ha un'alta affinità), può aver inquinato gli idruri pregiudicando la loro capacità di assorbire l'idrogeno.

Per confermare questa ipotesi l'unica strada percorribile è quella di aprire fisicamente un canister, prelevare un campione di polvere di idruri e analizzarla in laboratorio, anche se ciò porterebbe alla perdita del canister. Solo a quel punto si sarebbe in grado di formulare delle ipotesi di trattamento per cercare di ripristinare la completa funzionalità dei due canister rimanenti. Nel frattempo per evitare ulteriori rallentamenti nelle attività del laboratorio è previsto l'acquisto di nuovi canister a sostituire quelli "rovinati".

CAPITOLO 4

Rendimento del ciclo dell'idrogeno

L'aspetto più importante del processo elettrochimico di produzione dell'idrogeno è che esso trasforma un vettore energetico di uso comune e caratterizzato da una rete di distribuzione molto estesa, ma che non si presta ad essere accumulato, l'energia elettrica, in un altro vettore energetico di grande pregio e versatilità, l'idrogeno appunto, che invece può essere accumulato ed eventualmente riconvertito nel vettore precedente. Tutto questo è realizzabile con processi di conversione caratterizzati da un determinato rendimento, che è il metro per decidere quale sia il più efficiente.

4.1 Calcolo del rendimento

Il calcolo del rendimento dall'idrogeno prodotto fino alla produzione di corrente è stato effettuato usando la formula:

$$\eta = E_{chimica\ ingresso} / E_{elettrica\ prodotta} \cdot 100$$

L'energia chimica in ingresso è stata calcolata con la formula:

$$\frac{\text{potere calorifico super. di H} \left[\frac{kJ}{kg} \right] \cdot 2 \left[\frac{kg}{kmol} \right]}{22.414 \left[\frac{l}{mol} \right]} = 12760 \left[\frac{j}{l} \right]$$

$$12760 \left[\frac{j}{l} \right] \cdot \text{fuel cons}[l] = E_{chimica\ ingresso}$$

mentre l'energia elettrica in uscita:

$$E_{elettrica\ prodotta} = Potenza [W] \cdot tempo [s]$$

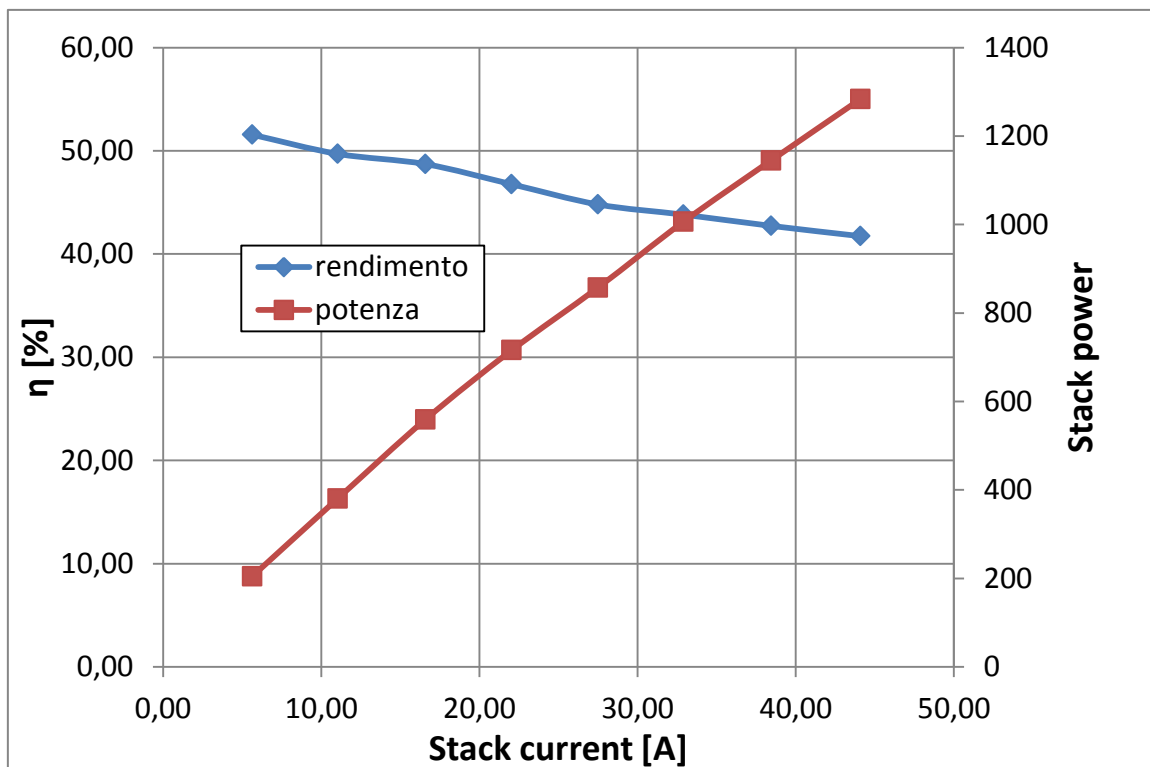


Fig. 4.1: Curve di rendimento e potenza in relazione alla corrente

Il rendimento totale del sistema deve comprendere anche il rendimento di produzione dell'idrogeno, anche se non è ancora stato possibile effettuare il calcolo sull'elettrolizzatore in dotazione al laboratorio. L'efficienza teorica massima degli elettrolizzatori è intorno all'85%, ma gli elettrolizzatori attuali sono meno efficienti. In letteratura per l'intero processo di produzione a partire dal combustibile utilizzabile per generare l'energia elettrica necessaria, fino ad arrivare all'idrogeno prodotto si riportano efficienze che non superano il 40%.

Il calcolo del rendimento sarebbe utile per confrontare diversi metodi di produzione dell'idrogeno, di stoccaggio e confrontare diverse celle. Anche se gli attuali strumenti del laboratorio ci impediscono di fare confronti con altre tipologie di produzione e stoccaggio, sicuramente in futuro si potranno fare.

CONCLUSIONI

L'esperienza di partecipare alla "nascita" di un nuovo laboratorio è stata certamente interessante sebbene alcuni problemi ne abbiano pregiudicato la completezza. Gli obiettivi che erano stati posti inizialmente, ovvero il confronto tra diversi tipi di celle e membrane polimeriche, non sono stati ancora raggiunti da una parte per problematiche di tempi di forniture delle apparecchiature, dall'altra per problemi tecnici di vario genere, comprendenti la cattiva funzionalità di alcuni apparecchi.

Bisogna dire, però, che la maggior parte di tali problemi son stati superati, dando modo di affrontare tematiche non viste nel corso delle lezioni e, ad oggi, il laboratorio è funzionante. Il problema avuto con lo stoccaggio dell'idrogeno, inoltre, anche se ha rallentato e limitato l'esecuzione dei test, ha portato ad una serie di studi ed approfondimenti molto utili su un argomento centrale delle linee di ricerca attuali nell'ambito dei materiali.

Le linee future da seguire sono molteplici, prima fa tutte la messa in pratica di alcune soluzioni per raggiungere uno stoccaggio dell'idrogeno soddisfacente, il raggiungimento di una curva di carico completa e la messa in pratica di alcuni confronti tra membrane polimeriche.

In conclusione, l'attività svolta è stata oltremodo utile sia per conoscere procedure e problematiche connesse all'avvio di un nuovo laboratorio sia per scoprire un argomento di studi, come gli idruri metallici, sicuramente da tenere in considerazione per qualsiasi studioso del settore materiali.

BIBLIOGRAFIA

AA. VV., 2004. FC 101-An Introduction to Fuel Cells and Related Technologies, *Ballard Power Systems Inc.*

Cavallini, Del Col, 2010. L'idrogeno come vettore energetico. *Appunti dal corso di energetica*

Guarnieri, 2011. Dispensa su Fuel Cells.

Larminie, Dicks, 2003. Fuel Cell Systems Explained , 2. *Chippenham Wiltshire Gran Bretagna, John Wiley and Sons*

Principi et al., 2009. Materiali per lo stoccaggio dell'idrogeno. *Dipartimento di Ingegneria Meccanica (settore Materiali), Università di Padova*

Ronchetti, 2009. Celle a combustibile, stato dello sviluppo e prospettive della tecnologia. *ENEA, report RSE/2009/180*

Steinhart, 2005. PEM-Fuel Cell-Stacks. *Ulmer Brennstoffzellen Manufaktur GmbH*

Thomas, Zalowitz, 1998. Fuel cells-Green Power. *Los Alamos National Laboratory*

Xianguo Li, Imran Sabir, 2004. Review of bipolar plates in PEM fuel cells, *Department of Mechanical Engineering, University of Waterloo*