



POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Elettrica

Tesi di Laurea Magistrale

Analisi e modellazione delle prestazioni di uno stack PEM

Relatore

Prof. Domenico Ferrero

Candidato

Nicolò Gorla

Tutors dell'azienda

Ing. Massimo Milizia

Ing. Michele Settembrino

A.A 2021/2022

Partner company



Sede :Via Perugia, 24, 10152 Torino

Tel. +39 011 2408000

E-mail: info@teoresigroup.com

Ringraziamenti

Mi è doveroso dedicare questo spazio del mio elaborato alle persone che hanno contribuito, con il loro instancabile supporto, alla realizzazione dello stesso.

In primis, un ringraziamento speciale al mio relatore Prof. Domenico Ferrero per i suoi indispensabili consigli, per le conoscenze trasmesse e la disponibilità durante tutto il percorso, soprattutto nelle giornate in laboratorio.

Voglio ringraziare Teoresi Group per essere stati i primi nel mondo del lavoro a credere in me e nelle mie capacità, investendo tempo e risorse. In particolare, ringrazio sentitamente l'Ing. Massimo Milizia e l'Ing. Michele Settembrino per la guida e i suggerimenti forniti durante questi mesi.

Alla mia famiglia, i miei amici, i miei compagni di università e a tutti quelli che hanno incrociato la loro vita con la mia lasciandomi qualcosa di buono.

Grazie per il continuo supporto fornito, senza il vostro sostegno ed aiuto, questo percorso e traguardo sarebbero rimasti solo un sogno.

Abstract

Le celle a combustibile sono dispositivi che oggi stanno acquisendo sempre una maggior importanza nel panorama mondiale per via dell'emergenza climatica, data la loro peculiarità – condivisa con le batterie – di produrre energia elettrica sfruttando reazioni elettrochimiche senza rilasciare emissioni di gas serra nell'ambiente. Lo sviluppo di questo lavoro approfondirà una tipologia di fuel cells, ovvero le PEMFC (Proton exchange Membrane) che grazie alla capacità di operare a bassa temperatura e di poter effettuare un avviamento rapido risultano essere quelle maggiormente diffuse, soprattutto nel settore della mobilità. A livello applicativo, in generale le fuel cells vengono ingegnerizzate in forma stack (i.e. serie di celle) in base a tensione e corrente richieste dall'applicazione e necessitano di un corrispettivo balance of plant per un corretto funzionamento. Dopo l'analisi dello stato dell'arte, la parte successiva del lavoro è relativa all'analisi sperimentale di uno stack PEM da 100 W di laboratorio, in cui nella prima parte verranno presentati e descritti i modelli a parametri concentrati, implementati in Matlab, che saranno utilizzati per descrivere le principali prestazioni dello stack (flusso di reagenti, pressioni, tensione, corrente e temperatura) e la descrizione del set sperimentale adoperato. Tali modelli implementati, permetteranno di ottenere risultati simili a quelli sperimentali utilizzando semplici circuiti equivalenti, basati su modelli matematici, focalizzando l'attenzione anche sulle prestazioni dinamiche elettriche dello stack. Questo aspetto, in particolare, non è molto considerato nelle applicazioni pratiche; in quanto le fuel cells sono principalmente impiegate per fornire una tensione costante e la gestione della dinamica di tensione richiede un controllo molto complesso. L'obiettivo di questo lavoro sarà, a partire dai dati sperimentali, di ricavare l'evoluzione dei parametri caratteristici al variare della dinamica di carico per ciascun circuito equivalente al fine di ottenere un modello generale che emuli con buona approssimazione i comportamenti presentati dallo stack di laboratorio.

Indice

1	Introduzione	12
2	Fuel cells	16
2.1	Storia	16
2.2	Principio di funzionamento e caratteristiche generali	16
2.3	Classificazione delle PEMFC	18
2.4	Applicazioni Fuel cells	20
3	PEMFC	24
3.1	Piatto bipolare	25
3.2	Membrana a scambio protonico	26
3.3	Gas diffusion layer	28
3.4	Elettrodi e catalizzatori	29
4	Balance of Plant	32
4.1	Gestione dell'umidità e dell'acqua	33
4.2	Gestione della temperatura	36
4.3	Analisi componenti BoP	37
4.3.1	Sistema per la fornitura dell'idrogeno	37
4.4	Sistema per la fornitura dell'aria	41
4.5	Sistema di raffreddamento	45
4.6	Unità di controllo	47
4.7	Criticità dei componenti PEMFC	49
5	Cenni elettrolisi	53
5.1	Calcolo efficienza fuel cell - elettrolisi	53
6	Uso rigenerativo fuel cells	54
7	Sistemi di stoccaggio dell'idrogeno	58
7.1	Idrogeno compresso	58
7.2	idrogeno liquido	60
7.3	Idruri metallici	60
7.4	Ulteriori tipologie di accumulo dell'idrogeno	63
8	Identificazione dei modelli che regolano il comportamento delle	65
8.1	Descrizione modello	65
8.2	Modello anodo	66
8.3	Modello catodo	67
8.4	Modello elettrico	69
8.4.1	Potenziale di equilibrio	70
8.4.2	Perdite di attivazione	71
8.4.3	Perdite ohmiche	71
8.4.4	Perdite di concentrazione	72
8.4.5	Parametri elettrici con lo stack	72
8.4.6	Obiettivi ed ipotesi modello statico	72
8.5	Dinamica elettrica dello stack PEM	73
8.6	Effetto di attivazione del cortocircuito	75

8.7	Modello dinamico	76
8.8	Modello termico	78
8.9	Produzione interna acqua ed osservazioni	79
9	Strumentazione di laboratorio	81
9.1	Sensori e schede di acquisizione misure	85
9.2	Fase di acquisizione dati	91
10	Elaborazione dei dati e calibrazione dei modelli	93
10.1	Reagenti	93
10.2	Prove statiche elettrica	101
10.2.1	Descrizione dei risultati sperimentali	101
10.2.2	Caratterizzazione stack	103
10.2.3	Consumo ausiliari	106
10.3	Parametri equivalenti modello statico	107
10.4	Prove dinamiche	108
10.5	Procedura analisi dei test dinamici	109
10.6	Modello dinamico elettrico	111
10.6.1	Descrizione dei risultati sperimentali	111
10.6.2	Determinazione del modello dinamico elettrico	114
10.7	Modello termico	119
10.7.1	Descrizione dei risultati sperimentali	119
10.7.2	Determinazione del modello termico	120
10.7.3	Coefficiente di scambio termico	124
10.8	Umidità e saturazione dell'acqua	125
10.9	Caratterizzazione della ventola	127
11	Validazione del modello dinamico elettrico	129
12	Conclusioni	130

Elenco delle figure

1	Previsioni mobilità sostenibile ('Fonte Bloomberg')[10]	12
2	Well-to-wheels-process [58]	13
3	Quantitativo di emissioni per le diverse categorie di veicoli [13]	13
4	Caratteristiche energetiche degli Energy Storage Systems (ESS)[14,15]	15
5	Caratteristica efficienza - numero di cicli per ESS [16]	15
6	Storia delle fuel cells [17]	16
7	Schema descrittivo PEMFC [18]	17
8	Curva polarizzazione PEMFC [23]	18
9	Diverse tipologie di fuel cells [20]	19
10	Settore dei trasporti che utilizzano fuel cells [57]	20
11	Architettura HyFC veicoli [16]	21
12	Tipi di fuel cell nelle applicazioni stazionarie [21]	22
13	Previsioni mercato fuel cells per applicazione [22]	23
14	Schema PEM fuel cell [56]	24
15	Struttura tipica di una PEM fuel cell [23]	25
16	Principali tipologie di canali per i reagenti [24]	26
17	Caratteristiche delle nuove membrane sperimentali [25]	28
18	Gas Diffusion Layer [26]	29
19	Prestazioni target definiti da DOE per catalizzatori PGM e PGM-free nel 2020 [27]	31
20	Curve di polarizzazione ottenute con diversi catalizzatori [27]	31
21	Riduzione prestazioni PGM-FREE PEMFC [28]	32
22	PEMFC stack [29]	32
23	Sottosistemi in uno stack PEM [43]	33
24	Influenza dell'umidità della membrana sulla tensione di cella [30]	34
25	Fenomeni relativi al trasporto dell'acqua nelle celle [31]	34
26	Principali tipologie di umidificatori [32]	35
27	Tecnologia Toyota adoperata per l'umidificazione [33]	35
28	Curva polarizzazione PEMFC per diverse temperature [34]	36
29	Relazione tra conducibilità della membrana e la temperatura [16]	36
30	BoP automotive [35]	37
31	Serbatoio per l'idrogeno compresso [55]	38
32	Serbatoio per lo stoccaggio di idrogeno in idruri metallici (1-contenitore a tenuta di gas, 1.1- materiali MH, 2.1 ingresso/uscita del gas, 2.2 filtraggio per il gas, 3.1-3.2 sistema per la gestione del calore) [36]	38

33	Serbatoio idruri con camicia esterna [37]	39
34	Sistema per la fornitura dell'idrogeno [35]	39
35	Rappresentazione di un riduttore di pressione [38]	40
36	Struttura di un eiettore [39]	40
37	Sistema fornitura aria [35]	42
38	Tipologie compressori Fuel cells [32]	43
39	Tecnologia compressore Toyota [33]	44
40	Configurazioni compressori [32]	44
41	Caratteristica compressore automotive [41]	45
42	Esempio di raffreddamento ad acqua [42]	46
43	Dettaglio heat pipe [42]	46
44	Sistema di raffreddamento per automotive [35]	47
45	Comandi delle valvole [40]	48
46	Sistema per la gestione dei reagenti [43]	48
47	Esempio di un elettrolizzatore [44]	53
48	Grafico $\Delta H, \Delta G, T \cdot \Delta S$ [45]	54
49	Sistema Power-to-Power [46]	55
50	United Regenerative Fuel cells (URFC) [46]	55
51	Principio di funzionamento RPEMFC [47]	56
52	Principio di funzionamento RSOFC [48]	57
53	Caratteristiche idrogeno [20]	58
54	Serbatoio per idrogeno compresso [49]	59
55	Serbatoio per idrogeno liquido [50]	60
56	Idrogeno in idruri [51]	61
57	Esempio diagramma PCT idruri [52]	61
58	Diversi tipi di idruri [53]	62
59	LOHC [54]	64
60	Modello impiegato per lo stack PEM H100	65
61	Schema del setup di laboratorio	66
62	Modello all'anodo	66
63	Modello al catodo	68
64	Curva di polarizzazione per PEMFCs [19]	69
65	Circuito equivalente statico elettrico	70
66	Modello statico per stack PEM	73
67	Costanti di tempo dei fenomeni dinamici che avvengono in uno stack [61]	73
68	Double layer charges [63]	74

69	Dinamica dei reagenti [59]	74
70	Esempio di transitorio termico della tensione	75
71	Effetti relativi al miglioramento della tensione in seguito al cortocircuito [62]	76
72	Modello dinamico PEMFC con capacità	76
73	Modello dinamico utilizzato per il PEM stack	77
74	Circuito equivalente descrittivo del modello termico	79
75	Set sperimentale utilizzato	81
76	PEM fuel cell stack usato per le misure di laboratorio	82
77	Ulteriori componenti del sistema PEMFC (unità di controllo, valvola solenoide a due vie, valvola di spurgo,riduttore di pressione e ventola)	83
78	Serbatoio idruri utilizzato nelle prove sperimentali	83
79	Carico programmabile Rigol DL3021	84
80	Dettaglio misure tensione e correnti	85
81	Connettori dell'unità di controllo dello stack PEM H100	85
82	Pinout scheda acquisizione tensione NI9221	86
83	Pinza amperometrica Chauvin Arnaud E3N	86
84	Pinout scheda d'acquisizione 9201	87
85	Dettaglio misure temperatura (misura temperatura dell'aria, misura temperatura ambiente e misura della temperatura dello stack)	87
86	Sensore di temperatura utilizzato per le misurazioni	88
87	Pinout scheda acquisizione NI 9213	88
88	Sensore di portata utilizzato per le misurazioni	89
89	Dettaglio collegamento ed acquisizione delle misure di portata d'idrogeno	90
90	CDAQ chassis NI9178 utilizzato in laboratorio	90
91	Interfaccia implementata per le acquisizioni	91
92	Stepping di corrente da 0-10 A	93
93	Portata d'idrogeno fluente e consumata nel caso di stepping 0-10A	94
94	Dettaglio fenomeno spurgo del flusso di idrogeno misurato	94
95	Dettaglio della dinamica di variazione della portata di idrogeno	95
96	Dettaglio prova con quantità di idrogeno insufficiente	95
97	Portate d'idrogeno modellate all'anodo	96
98	Pressione anodo tra valvola solenoide e stack	97
99	Caratteristica duty - velocità aria [1]	98
100	Portata d'ossigeno misurata e consumata durante lo stepping di corrente	99
101	Rapporto stechiometrico durante lo stepping di corrente	99
102	Risultati test statici	101
103	Risultati test statici	101

104	Caratteristica di polarizzazione stack PEM H100	103
105	Curva di potenza stack PEM H100	104
106	Curva consumi stack PEM H100	105
107	Curva efficienza stack PEM H100	105
108	Corrente assorbita dagli ausiliari in seguito ad uno stepping-up corrente . .	106
109	Risposta del modello statico dello stack PEM H100	107
110	Tipologie di test svolti in laboratorio	108
111	Esempi di Current switching	109
112	Esempio processo di elaborazione dei dati	110
113	Risposta dinamica di tensione per piccole variazioni	111
114	Risposta dinamica di tensione per piccole variazioni	111
115	Risposta dinamica di tensione per grandi variazioni	112
116	Risposta dinamica di tensione per grandi variazioni	112
117	Evoluzione dei trend di tensione per medesimi test alle piccole variazioni . .	113
118	Evoluzione dei trend di tensione per medesimi test alle grandi variazioni . .	113
119	Circuito equivalente elettrico implementato in Simulink	114
120	Risultati interpolazione modello elettrico alle piccole variazioni	114
121	Risultati interpolazione modello alle grandi variazioni	115
122	Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro E_{oc} . . .	115
123	Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro A	116
124	Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro I_0	116
125	Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro R_1	117
126	Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro L	117
127	Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro R_2	118
128	Temperatura dello stack durante lo stepping di corrente	119
129	Temperatura dello stack per i test a grandi variazioni	120
130	Circuito equivalente termico in Simulink	120
131	Risultati dell'interpolazione del circuito equivalente alle piccole variazioni .	121
132	Risultati dell'interpolazione del circuito equivalente alle grandi variazioni . .	121
133	Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro R_{th} . . .	122
134	Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro P_{diss} . . .	123
135	Flusso d'aria rispetto alle superfici dello stack [64]	124
136	Coefficiente di convezione forzata calcolato su stepping di corrente tra 0-10 A	125
137	Grandezze termiche misurate per il calcolo del coefficiente di convezione forzata	125
138	Saturazione dell'acqua durante stepping di corrente	126

139	Saturazione dell'acqua durante lo step 0-8 A	126
140	Tensione misurata ai capi della ventola	127
141	Duty cycle durante lo step 0-8 A	128
142	Duty cycle durante uno stepping di corrente	128
143	Risultato fittaggio di uno stepping di corrente con gradini di 1A	129

Elenco delle tabelle

1	Tipologie di Fuel cells	19
2	Principali caratteristiche delle membrane in Nafion	28
3	Vantaggi e svantaggi dei sistemi di ricircolo per PEMFC	41
4	Principali materiali utilizzati nei sistemi PEMFC	50
5	Tipologie di serbatoi per lo stoccaggio dell'idrogeno compresso	59
6	Descrizione del modello implementato I/O	65
7	Principali costanti del modello	66
8	Analogia tra mondo elettrico -termico	78
9	Parametri fuel cells stack H100	82
10	Parametri ulteriori componenti fuel cell stack	83
11	Parametri serbatoio idruri	84
12	Parametri carico RIGOL DL 3021	84
13	Dati scheda di acquisizione NI 9221	86
14	Parametri pinza amperometrica adoperata	86
15	Dati scheda acquisizione NI9201	87
16	Dati scheda di acquisizione NI 9213	88
17	Caratteristiche sensore di portata	89
18	Caratteristiche scheda acquisizione NI 9208	89
19	Organizzazione acquisizione misure	92
20	Lista delle prove statiche svolte in laboratorio	101
21	Punti di tensione per il calcolo dei parametri empirici	107
22	Parametri empirici modello statico per lo stack H100	107
23	Lista delle prove dinamiche svolte in laboratorio	108
24	Costante di tempo elettrica dello stack per piccole variazioni	118
25	Costante di tempo elettrica dello stack per grandi variazioni	118
26	Costante di tempo elettrica dello stack per piccole variazioni	122
27	Costante di tempo elettrica dello stack per grandi variazioni	122
28	Parametri ottenuti durante la prova dinamica dello stepping	129

1 Introduzione

La "mobilità sostenibile" è una tematica molto presente oggi; infatti, è in atto una presa di coscienza collettiva volta ad introdurre sul mercato un utilizzo sempre più massiccio di veicoli con basso impatto ambientale, essendo il settore dei trasporti uno tra i più impattanti in termini di inquinamento. Infatti, una delle principali cause dell'inquinamento atmosferico, che determina effetti dannosi sia alla salute che all'ambiente, sono le emissioni di gas serra legate al trasporto stradale dei veicoli a combustione interna. Secondo i dati ufficiali dell'Agenzia europea dell'ambiente, in Europa il settore dei trasporti è responsabile del 30% delle emissioni di CO_2 totali, e di tale quota, il 72% corrisponde al trasporto stradale.

In particolare, considerando che la media europea è di solamente 1.7 passeggeri per ciascuna vettura, le auto rappresentano i veicoli maggiormente inquinanti. Trovare una soluzione che preveda alternative green, pertanto, risulta essere fondamentale per limitare i problemi ambientali che si manifesteranno in futuro, soprattutto considerando anche il continuo sviluppo di paesi come Cina ed India che avendo un numero di abitanti molto elevato, potrebbero velocizzare tale processo di declino ambientale se non adoperate le misure opportune. Tra le possibili soluzioni che consentono di diminuire l'anidride carbonica rilasciata nell'aria emerge l'opzione di un maggior utilizzo di veicoli elettrici, veicoli ad idrogeno ed ibridi, ed in questi termini sono state stilate numerose previsioni future sulla loro diffusione nei mercati nei prossimi anni.

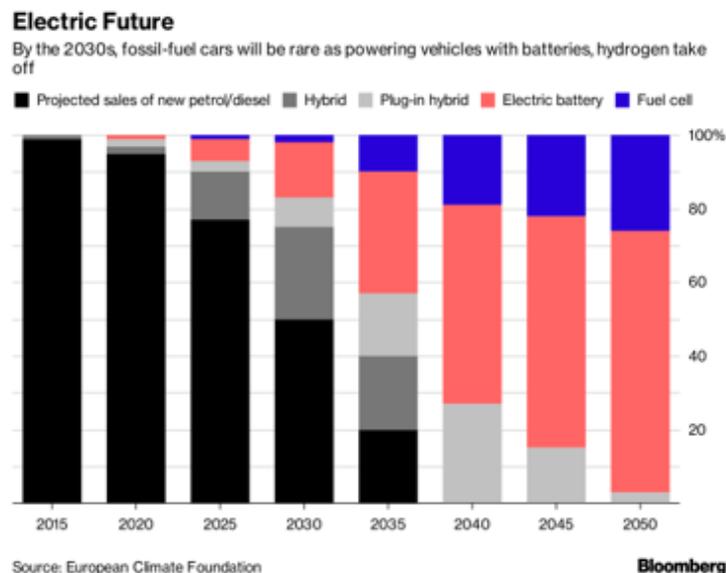


Figura 1: Previsioni mobilità sostenibile ('Fonte Bloomberg')[10]

Le previsioni dell'European Climate Foundation, come si vede nel grafico soprastante riportato da Bloomberg, indicano che le auto ad idrogeno saranno il 10% nel 2035, il 19% nel 2040 e il 26% nel 2050, e che i veicoli elettrici prenderanno il sopravvento raggiungendo nel 2050 circa il 70% delle autovetture circolanti.

Come già detto in precedenza, il problema principale è relativo alle emissioni rilasciate nell'atmosfera dai veicoli con motori a combustione interna, che risultano essere molto più elevate rispetto alle altre tipologie di veicoli citate in precedenza. In particolare, al fine di considerare le emissioni totali prodotte da un veicolo, sia in fase di produzione che utilizzo, si parla di well-to-wheel, il quale è suddiviso rispettivamente in well-to-tank che definisce le emissioni relative alla produzione di combustibile ed In-use emission che invece tiene conto delle emissioni durante il funzionamento su strada.

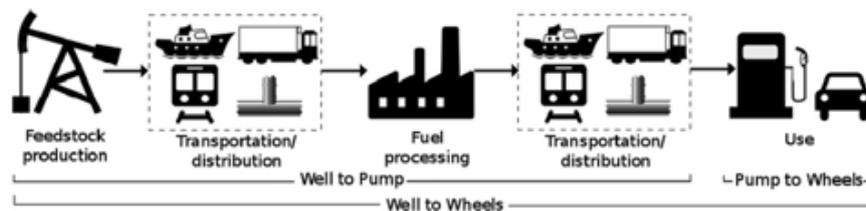


Figura 2: Well-to-wheels-process [58]

CO ₂ equivalence factors	Well-to-tank (WTT)	In-use emissions	Total CO ₂ equivalence
Gasoline	420 g/litre	2362 g/litre	2782 g/litre
H ₂ (steam methane reforming)	12863 g/kg H ₂	-	12863 g/kg H ₂
H ₂ (water electrolysis using wind power)	1452 g/kg H ₂	-	1452 g/kg H ₂
EU grid electricity	504 g/kWh	-	504 g/kWh

Figura 3: Quantitativo di emissioni per le diverse categorie di veicoli [13]

Le auto elettriche utilizzano celle a ioni di litio, sono a emissioni zero e garantiscono elevate efficienze; tuttavia, presentano l'inconveniente dell'inquinamento indiretto, legato al processo di produzione, smaltimento e riciclo della batteria (per la produzione di una batteria da 25 kWh sono prodotte circa 56 kgCO_{2-eq/kWh} [11]) ed alla generazione di elettricità per la ricarica, quest'ultimo aspetto risolvibile producendo l'energia necessaria direttamente da fonti rinnovabili. La criticità dei veicoli elettrici è legata alla necessità di materie prime critiche come ad esempio il litio ed il cobalto che sono materiali limitatamente disponibili in territorio europeo, e pertanto ottenibili principalmente da importazioni da paesi come la Cina.

I veicoli ad idrogeno, invece, tipicamente sfruttano le PEM fuel cell che sono considerate le celle a combustibile più adatte per la trazione elettrica, offrono un'efficienza sempre

superiore rispetto ai motori a combustione interna e soprattutto zero emissioni. Anche in questo caso nel bilancio energetico complessivo di questa categoria di veicoli bisognerà considerare l'energia e le emissioni necessarie per produrre l'idrogeno, ottenuto maggiormente con steam reforming, in cui quest'ultimo per ragioni di costo è maggiormente utilizzato rispetto all'elettrolisi. Tali tipologie di fuel cells richiedono la presenza di un catalizzatore per migliorare l'efficienza delle reazioni per la produzione di energia elettrica, e quello maggiormente adoperato risulta essere il platino, materiale molto costoso ma richiesto in limitate quantità.

Le due tecnologie, tuttavia, non sono ancora così mature da poter soppiantare completamente i veicoli a combustione interna, in quanto entrambe presentano dei limiti, per quanto riguarda i veicoli elettrici, questi sono relativi al range, alla durata della ricarica, al numero di colonnine attualmente disponibili e ai costi, mentre per i veicoli a idrogeno, i fattori limitanti sono la mancanza di un sistema distribuito per il rifornimento dell'idrogeno, i costi e la diffidenza delle persone su questo nuovo combustibile. Pertanto, sarà ancora necessario tempo per giungere ad una mobilità sostenibile vera e propria con l'aumento delle aree di ricarica e lo sfruttamento della ricarica wireless per i veicoli elettrici e l'instaurazione di un sistema distribuito per il rifornimento dell'idrogeno per i veicoli a celle a combustibile.

Scindendo ciò detto finora, gli elementi alla base della transizione energetica sono, pertanto, la batteria e la fuel cell, cioè dispositivi elettrochimici con un principio di funzionamento diverso tra loro, ma con la funzione comune di fornire un'alimentazione in corrente continua, che oltre ad essere impiegate nel settore automotive trovano utilizzo in moltissimi altri settori, tra cui le applicazioni connesse a rete, il settore navale, aeronautico e molti altri. Tali componenti, nonostante presentino la funzione comune di alimentare i carichi, presentano delle analogie e differenze dal punto di vista concettuale, strutturale ed energetico :

- sia le batterie che le fuel cell appartengono alla categoria delle celle elettrochimiche, ovvero dispositivi capaci di generare energia elettrica sfruttando reazioni chimiche spontanee che avvengono nel componente oppure utilizzare l'energia elettrica per gestire reazioni chimiche non spontanee che ne permettono la ricarica,
- la batteria può essere una cella galvanica ed anche elettrolitica per via del fatto che potrà essere sia scaricata che ricaricata oppure solo galvanica, mentre invece la fuel cells è un dispositivo solamente galvanico, infatti, è unidirezionale e non potrà essere ricaricata,
- la batteria è un dispositivo chiuso dove i vari reagenti sono contenuti all'interno della cella e non si ha flusso di materia dall'esterno, la fuel cell invece è un dispositivo aperto in quanto necessita di serbatoi esterni per contenere i reagenti necessari al funzionamento (ex. idrogeno)
- un altro aspetto importante è relativo ai concetti di densità di potenza/energia e potenza/energia specifica che definiscono la capacità di fornire potenza/energia per unità di peso e di volume, concetti estremamente importanti quando si deve lavorare con peso e volumi limitati e scegliere la sorgente di alimentazione più opportuna.

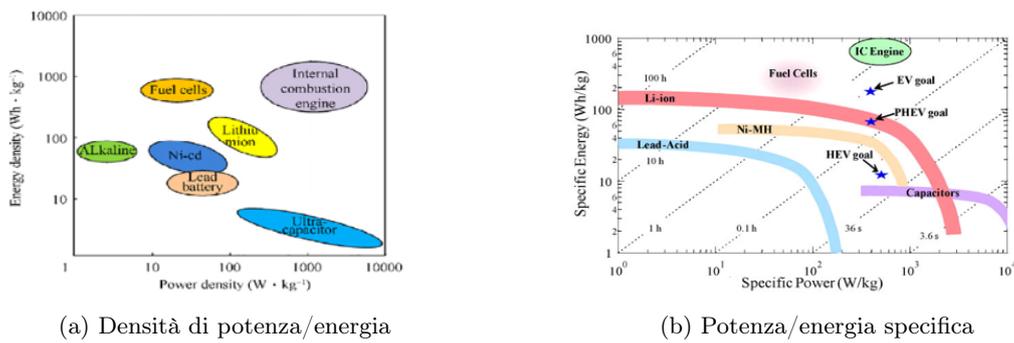


Figura 4: Caratteristiche energetiche degli Energy Storage Systems (ESS)[14,15]

Da cui è possibile notare che le fuel cell presentano energia specifica e densità di energia superiori rispetto alle batterie agli ioni di litio, tuttavia relativamente all'efficienza-numero di cicli dei vari componenti, si può notare che le FC presentano un'efficienza tra 40-60%, più bassa rispetto ai rendimenti delle batterie a ioni di litio (90%), per via del fatto che nelle celle a combustibile non è possibile sfruttare tutta l'energia prodotta ma solamente una parte ovvero l'energia libera di Gibbs, viceversa le fuel cells sono dimensionate per un numero maggiore di cicli rispetto alle batterie.

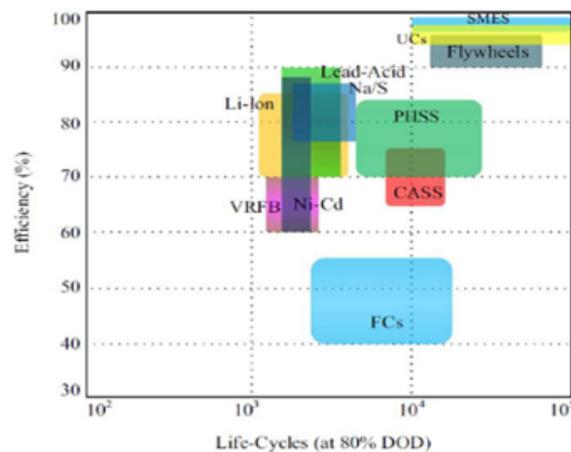
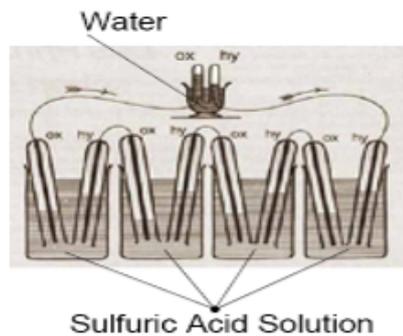


Figura 5: Caratteristica efficienza - numero di cicli per ESS [16]

2 Fuel cells

2.1 Storia

Le fuel cells, oggi rappresentano uno strumento che ci permette di guardare con più ottimismo verso il futuro, tuttavia, tale componente presenta una lunga storia che inizia dal 1839 quando, William Robert Grove riuscì a costruire la prima cella a combustibile, nella quale furono adoperati due elettrodi porosi di platino in un bagno di acido solforico; tuttavia, la potenza resa dal dispositivo era però così bassa da escludere qualsiasi tipo di applicazione pratica.



(a) Primo prototipo fuel cells di Grove



(b) Primo trattore a fuel cells

Figura 6: Storia delle fuel cells [17]

Nel 1959 un ingegnere della Allis-Chambers costruì un trattore da 20 cavalli alimentato da fuel cell e all'inizio degli anni Sessanta, durante le prime esplorazioni spaziali, la General Electric ideò un generatore di energia elettrica a celle a combustibile destinato alle navicelle spaziali Gemini ed Apollo della NASA. Oggi questa tecnologia è in continua evoluzione e comprende un numero sempre maggiore di applicazioni e tipologie, come sarà approfondito in seguito.

2.2 Principio di funzionamento e caratteristiche generali

La fuel cell è una cella elettrochimica che converte l'energia chimica di un combustibile in energia elettrica attraverso reazioni elettrochimiche di ossidoriduzione con la presenza di un agente ossidante, ed è composta da tre elementi principali:

- **Anodo** che rappresenta l'elettrodo negativo a contatto con il flusso di combustibile
- **Catodo** che rappresenta l'elettrodo positivo a contatto con il flusso dell'agente ossidante
- **Elettrolita** che può essere di diversa natura e garantisce il transito di ioni dall'anodo al catodo e viceversa, in base alla carica degli ioni presenti.

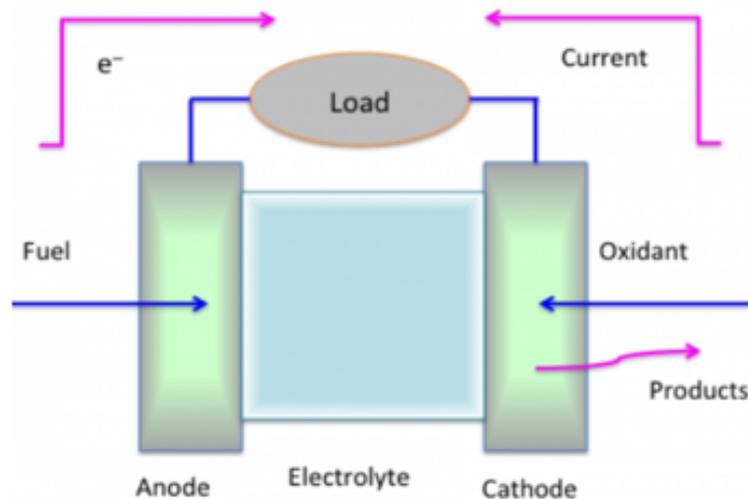


Figura 7: Schema descrittivo PEMFC [18]

Più in dettaglio il funzionamento della fuel cell è basato sul fatto che il combustibile all'anodo si scinde in ioni ed elettroni, quest'ultimi forniscono l'alimentazione al carico e nel mentre i protoni si muovono attraverso l'elettrolita raggiungendo il catodo. Qui i protoni reagiranno con il flusso di ossidante e gli elettroni in uscita dal circuito esterno per generare acqua e calore. A tali reazioni di ossidoriduzione tra idrogeno ed ossigeno, che risultano essere i reagenti maggiormente comuni nelle fuel cells, corrisponderà, in condizioni standard, una determinata energia di Gibbs che è correlata al potenziale degli elettrodi della cella, in cui il potenziale anodico è $E_a=0$ V mentre quello catodico sarà $E_c=1.229$ V, dunque per la singola cella, la tensione a circuito aperto (OCV) è intorno ad 1.23 V, mentre è in grado di generare una tensione di 0.7 V circa con una densità di corrente compresa tra $0.3 - 1$ A/cm² che dipende dalla tecnologia della fuel cell adoperata.

La curva di polarizzazione della fuel cells descrive l'evoluzione della tensione con la densità di corrente e parte dal potenziale di equilibrio (1.23 V), il quale non è completamente sfruttabile per via del fuel crossover e di perdite per correnti disperse (ie, leakage current), che porteranno ad avere un potenziale di partenza di circa 1V. Tale curva presenta tre tratti distintivi differenti in termini di caduta di tensione, che verranno descritti in dettaglio nel successivo capitolo:

- **Perdite di attivazione:** dove si ha una brusca riduzione della tensione della cella a basse densità di corrente,
- **Perdite ohmiche:** perdite di tensione a densità di corrente intermedie con una caratteristica circa lineare (comportamento simile ad una resistenza),
- **Perdite di concentrazione:** dove per densità di corrente elevate, i gradienti di concentrazione creati nei siti reattivi sono tali che le prestazioni della cella diminuiscono drasticamente.

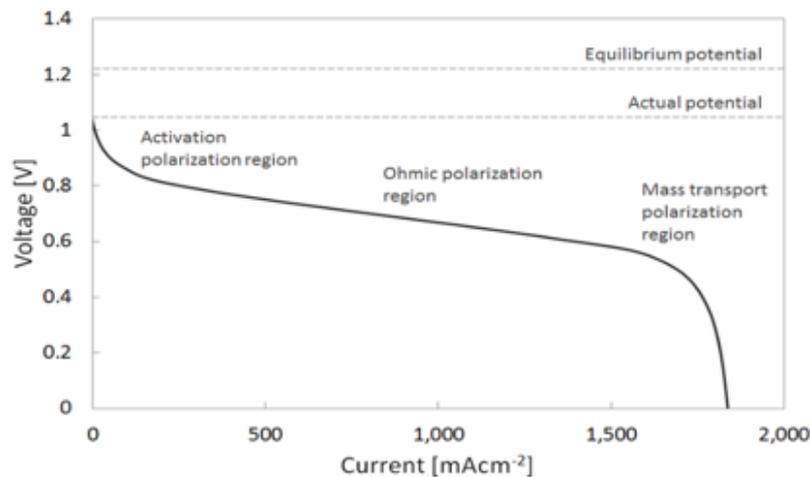


Figura 8: Curva polarizzazione PEMFC [23]

2.3 Classificazione delle PEMFC

Sono disponibili sul mercato una grande varietà di celle a combustibile; le si possono distinguere in base a diversi parametri quali: la temperatura di funzionamento della cella, l'elettrolita adoperato e il combustibile impiegato. Tuttavia, la classificazione più diffusa è quella basata sull'elettrolita, e in particolare si distinguono in:

- Celle a combustibile alcaline (AFC)
- Celle ad elettrolita polimerico (PEMFC)
- Celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC)
- Celle a combustibile ad acido fosforico (PAFC)
- Celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC)
- Celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC)

A partire da questa suddivisione, è interessante notare che per le diverse tipologie di fuel cells, durante il processo di conversione dell'energia chimica dei diversi combustibili a quella elettrica, ciascuna sarà caratterizzata da specifici ioni che si muovono nei differenti elettroliti.

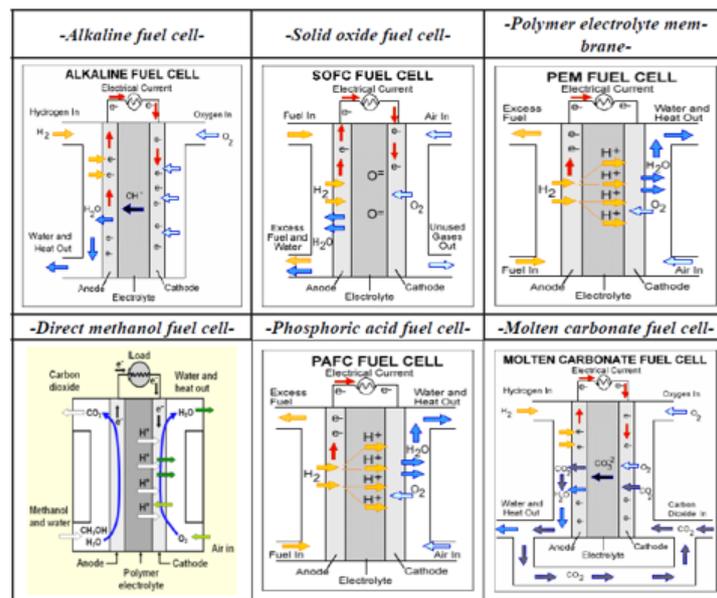


Figura 9: Diverse tipologie di fuel cells [20]

Le caratteristiche peculiari dei diversi tipi di fuel cell sono definite dalla tabella 1:

	PEMFC	AFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elettrolita	Membrana a scambio protonico (polimero)	Idrossido di potassio (KOH)	Polimero	soluzione di acido fosforico imbevuto in una matrice di carburo di silicio	miscela di carbonati	ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio
Temperatura di funzionamento	60 – 90 °C	60 – 100 °C	60 – 90 °C	150°-220 °C	600°-700 °C	800 – 1000 °C
Combustibile	Idrogeno puro	Idrogeno puro	Metanolo	Gas naturale, metanolo, idrogeno	Idrogeno, prodotti del petrolio	Metano, idrogeno
Catalizzatore	Platino o Platino/ rutenio	Nichel, Platino	Platino	Platino	Nichel	non necessitano di un catalizzatore
Efficienza	40 – 50%	60 – 70%	≈ 40%	≈ 40%	≈ 60%	> 60%
Tempo di avviamento	Minuti	Minuti	Minuti	1-4 h	5-10 h	5-10 h
Ossidante	O ₂ -aria	O ₂ puro	O ₂ -aria	O ₂ -aria	O ₂ -aria	O ₂ -aria
Reazione anodo	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow H_2O + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Reazione catodo	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$3/2 O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$1/2 O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Applicazioni	Trasporti, applicazioni mobili e piccoli impianti cogenerativi	Applicazioni spaziali (Shuttle), militari e trasporto (autobus ELENCO)	Batterie per strumenti portatili	Piccoli e medi impianti, riscaldamento domestico	Impianti cogenerativi	Applicazioni stazionarie di grande taglia (>50 kW)

Tabella 1: Tipologie di Fuel cells

Da tale tabella è possibile fare una distinzione tra le fuel cells a basse temperature e fuel cells a medio-alte temperature, nelle prime vengono incluse le AFC, PEMFC e DMFC che presentano un'elevata densità di potenza ($200 - 900 \text{ mW/cm}^2$), bassi tempi di avviamento (secondi/minuti) e lavorando in un range di temperature $< 100 \text{ °C}$, i materiali che le costituiscono non saranno sollecitati termicamente e in termini di corrosione come invece accadrà nelle fuel cells ad alte temperature, pertanto risulteranno essere maggiormente longeve. Gli aspetti negativi principali di questo tipo di celle sono legati alla necessità di

combustibile puro, ed al costo elevato dei catalizzatori in platino, e questo risulta essere uno dei problemi fondamentali che ne limita la diffusione. Nelle celle a medie ed alte temperature (PAFC, MCFC e SOFC) si ha che le reazioni elettrochimiche procedono più rapidamente, spesso non necessitano di catalizzatori e il calore ottenuto può essere utilizzato per la cogenerazione; tuttavia, richiedono un maggior tempo per andare in temperatura (ore), possono presentare problemi di corrosione dovuti all'elettrolita e soprattutto degradazione dei materiali in seguito alle loro elevate temperature di funzionamento tra 800-1000 °C.

2.4 Applicazioni Fuel cells

Il mercato globale delle fuel cells è destinato a presentare una crescita considerevole per via della crescente domanda di tipologie di generazione di energia pulita nelle regioni sviluppate e dell'enfasi sulla riduzione delle emissioni dei veicoli in tutti i principali paesi. In questo scenario le applicazioni in cui è maggiormente cresciuta l'introduzione delle fuel cells sono:

- **trasporti:** il settore dei trasporti, che include la sua natura diversificata (terra, mare e aria, merci e passeggeri), è un'area di applicazione primaria per le celle a combustibile a causa delle loro emissioni zero, dell'elevata efficienza di conversione dell'energia e dell'elevata densità di potenza. In particolare, le fuel cells forniscono la potenza propulsiva di tali veicoli (1-300 kW), e quelle tipicamente utilizzate sono le PEMFC, in quanto permettono di avere un avviamento veloce.

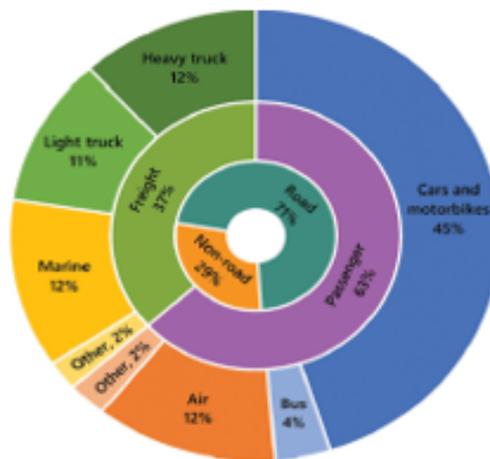


Figura 10: Settore dei trasporti che utilizzano fuel cells [57]

- automotive: in termini di settore automotive, i veicoli presenteranno un powertrain maggiormente complesso rispetto ai veicoli elettrici puri.

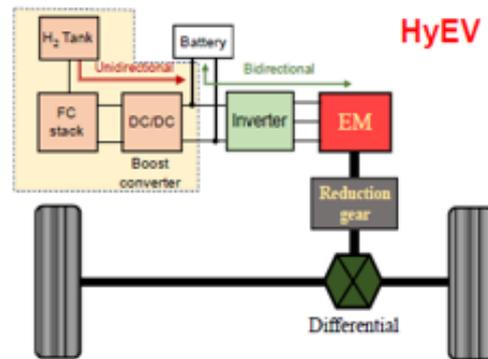


Figura 11: Architettura HyFC veicoli [16]

In particolare, sarà necessaria la presenza di un serbatoio per contenere il combustibile (idrogeno), ma anche altri elementi tra cui una batteria per poter avviare all'inizio tutti gli ausiliari della fuel cells (compressori, umidificatori ,etc...), ed inoltre considerando che la tensione in uscita ottenuta può risultare più bassa rispetto a quella richiesta dall'inverter spesso viene utilizzato un convertitore DC/DC boost per innalzare il valore della tensione ad un valore compatibile con quelli richiesti dall'inverter. Tuttora, la diffusione di queste vetture è limitata soprattutto dalla mancanza di un'infrastruttura di distribuzione dell'idrogeno che permetterebbe il rifornimento in tempi comparabili a quelli delle auto a benzina-diesel.

- settore navale: si prevede che l'idrogeno non acquisirà peso in ambito navale fino a dopo il 2030, nonostante la crescita delle zone ad emissioni controllate (come ad esempio i porti marittimi e urbani del mar Baltico) e la maggiore efficienza dell'idrogeno rispetto al GNL (gas naturale liquefatto). Tuttavia, in questo settore, le celle a combustibile potrebbero essere adottate prima per l'alimentazione ausiliaria e successivamente per la propulsione.
- settore dell'aviazione: può essere utilizzato idrogeno per la propulsione ma se si vorrà utilizzarlo in un sistema di propulsione basata al 100% a idrogeno dovrà essere liquefatto in modo tale da raggiungere l'autonomia richiesta da questo tipo di mezzi e potrebbero essere necessarie anche delle turbine a combustione soprattutto per fornire la potenza necessaria alla fase di decollo. Tuttavia, i benefici climatici dell'idrogeno per l'aviazione sono stati messi in discussione perché produce più del doppio delle emissioni di vapore acqueo del cherosene; il vapore acqueo ad alta quota, sebbene per breve durata nell'atmosfera, contribuisce al riscaldamento globale. Si ritiene improbabile un dispiegamento significativo dell'idrogeno prima del 2050, fatta eccezione forse per velivoli piccoli o a bassa quota.
- settore ferroviario: per quanto riguarda i treni ad idrogeno potrebbero essere utilizzati su percorsi poco o non elettrificati, per via del fatto che l'investimento su treni con questa tecnologia ha un costo inferiore rispetto all'elettrificazione di nuovi percorsi. Alstom ha annunciato l'intenzione di convertire una flotta di

treni nel Regno Unito da elettrici a idrogeno per annullare la necessità di elettrificazione delle linee e raggiungere l'obiettivo del governo di eliminare i treni diesel entro il 2040 [9].

Tuttavia, nel prossimo futuro sarà maggiormente probabile che ci sia un passaggio all'idrogeno prima di mezzi quali treni, navi e aerei in quanto attraverso un'opportuna organizzazione sarà sufficiente predisporre le riserve e le aree di rifornimento di idrogeno in determinate zone quali scali o stazioni, mentre l'estensione a tutti i veicoli ad idrogeno sarà maggiormente complessa e richiederà l'installazione distribuita di sistemi per il rifornimento di idrogeno tale da soddisfare la domanda di tutti i veicoli.

- **generazione stazionaria:** sono unità adoperate per fornire energia elettrica che non sono designate per essere spostate con potenze tra 0.5 kW - 2 MW. Le celle a combustibile svolgono un ruolo fondamentale nei settori della produzione di energia stazionaria residenziale, commerciale e industriale; sono utilizzate sia per l'alimentazione indipendente dalla rete (stand-alone) che per l'alimentazione assistita da rete. In particolare, le fuel cell stanno diventando un'alternativa incoraggiante alle batterie nel mercato dell'alimentazione di back-up (UPS), in particolare nel settore delle telecomunicazioni, grazie alla loro elevata densità di energia e potenza, modularità e capacità di lavorare in condizioni ambientali difficili. L'altro ambito in termini di applicazioni stazionarie in continuo sviluppo è rappresentato dai sistemi per la cogenerazione CHP (Combined heat and power) attraverso i quali è possibile fornire sia energia elettrica che calore su scala domestica ed anche più ampia raggiungendo efficienze complessive fino all'80%.

Table 1 - Classification of Stationary Fuel Cells.					
	Proton Exchange Membrane	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Alkaline Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
< 1 kW	Power CHP Testing				CHP
1-5 kW	CHP Backup MHV	Backup Testing		Backup Testing	Residential Power Testing CHP
5-250 kW	Backup power Auxiliary Power CHP H ₂ generation	Power CHP Backup	CHP		CHP Commercial Power
250 kW - 1 MW		CHP	CHP		CHP
> 1 MW		Power	CHP		

Figura 12: Tipi di fuel cell nelle applicazioni stazionarie [21]

- **portatili:** in cui le fuel cell, tipicamente PEMFC, vengono utilizzate per alimentare dispositivi che possono essere spostati e presentano un range di potenza tra 1W - 20 kW. Le applicazioni portatili per le celle a combustibile si concentrano principalmente su due mercati principali. Il primo è il mercato dei generatori portatili progettati per usi personali (segnaletica portatile, sorveglianza, campeggio), il secondo, invece, è quello dei dispositivi elettronici di consumo come laptop, telefoni cellulari, radio; che include anche cariche batterie portatili. L'elevata densità di energia delle celle a combustibile rispetto alle batterie standard le rende potenziali candidate per l'elettronica

portatile del futuro, ed inoltre grazie al loro funzionamento silenzioso il settore delle apparecchiature militari portatili alimentate tramite fuel cells è in continua crescita. In termini di previsioni è interessante notare quella relativa al mercato delle fuel cell stilata da Grandviewresearch [22] facendo una classificazione per applicazione.

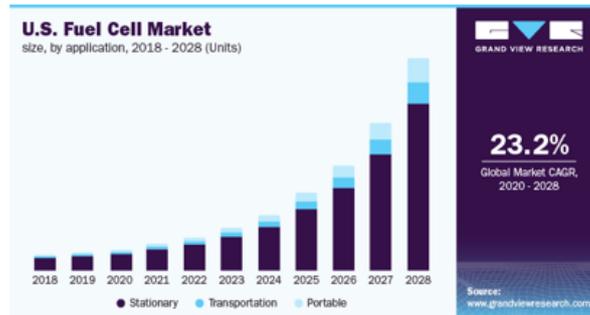


Figura 13: Previsioni mercato fuel cells per applicazione [22]

Da tale previsione emerge che nel periodo considerato, il settore che godrà di maggior successo sarà rappresentato dalle applicazioni stazionarie per via di fattori come l'elevata efficienza e la flessibilità nell'uso di combustibili diversi, ma anche il settore dei trasporti e delle applicazioni portatili progrediranno in modo importante. Questo scenario è ipotizzabile grazie agli importanti investimenti che paesi europei come Germania, Francia e Regno Unito stanno facendo in termini di produzione di energia attraverso l'utilizzo delle celle a combustibili.

3 PEMFC

Le celle a combustibile più note e diffuse sono le celle con membrana a scambio protonico (PEMFC), in cui una membrana conduttiva di protoni viene utilizzata come elettrolita e allo stesso tempo come separatore nella cella elettrochimica tra l'anodo e il catodo che costituiscono gli elettrodi porosi, e pertanto tra i rispettivi flussi di reagenti, ovvero idrogeno e ossigeno.

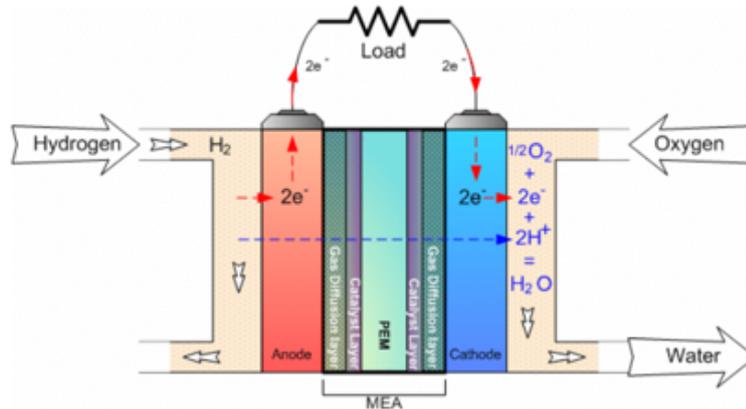


Figura 14: Schema PEM fuel cell [56]

In termini di principio di funzionamento, nella PEMFC, il flusso di idrogeno viene inviato al lato anodico, dove è cataliticamente suddiviso in protoni ed elettroni, tale reazione è nota come reazione di ossidazione dell'idrogeno (HOR):



I protoni ottenuti permeano attraverso la membrana dell'elettrolita polimerico verso il catodo. Gli elettroni viaggiano lungo un circuito esterno, creando così la corrente della cella a combustibile alimentando il carico collegato e infine raggiungono anch'essi il lato catodico. Nel frattempo, un flusso di ossigeno viene erogato al catodo, e qui le molecole di ossigeno reagiscono con i protoni e gli elettroni, che arrivano attraverso il circuito esterno, per formare molecole d'acqua, e tale reazione è nota come reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR):



La struttura della PEMFC è costituita da due piatti bipolari separati dal MEA (Membrane Electrode Assembly) che consiste in una membrana polimerica, due elettrodi porosi aventi di solito catalizzatori a base di platino e due gas diffusion layer (GDL). Ai bordi del MEA, al fine di avere una struttura ermetica, vengono tipicamente utilizzati gaskets realizzati con materiale polimerico.

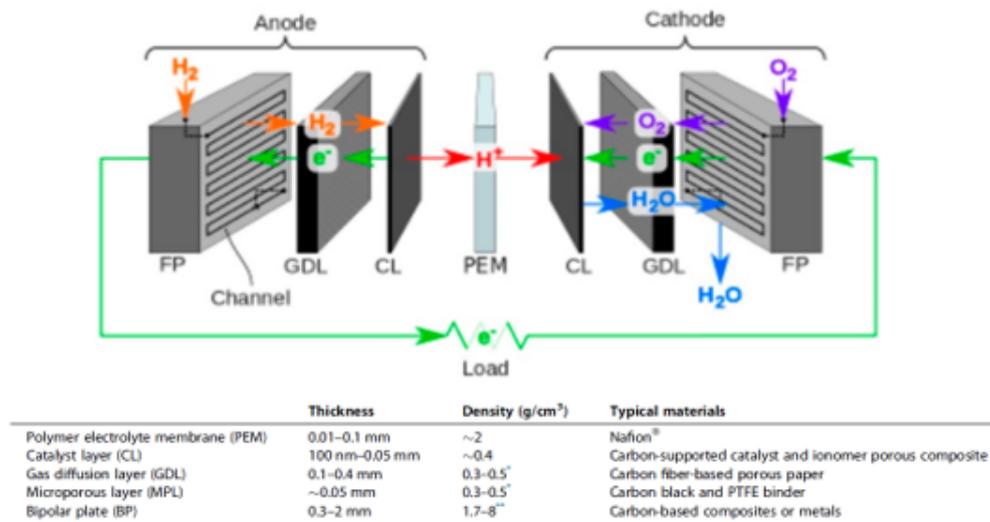


Figura 15: Struttura tipica di una PEM fuel cell [23]

3.1 Piatto bipolare

Il piatto bipolare, quando si hanno più fuel cells collegate in serie, ha il compito sia di separare a livello fluidico, le varie celle ma anche di connetterle elettricamente, ed inoltre dovrà garantire una buona dissipazione del calore. Tipicamente i piatti bipolari includono i canali di diffusione dei reagenti all'interno del piatto stesso, così da ottenere una struttura maggiormente compatta. Le caratteristiche, che pertanto, un piatto bipolare deve presentare sono:

- elevata conducibilità elettrica e termica
- peso e volumi limitati (attualmente i BP rappresentano l'80% del peso dello stack)
- costo limitato dei materiali e dei processi di lavorazione
- resistenza agli agenti ossidanti ed alla corrosione
- resistenza meccanica

Per la realizzazione dei canali in cui scorrono i reagenti si possono adottare geometrie differenti; la struttura a serpentina è la più utilizzata per stack di taglia medio-grande, la geometria a canali paralleli è invece preferita per sistemi di piccole dimensioni.

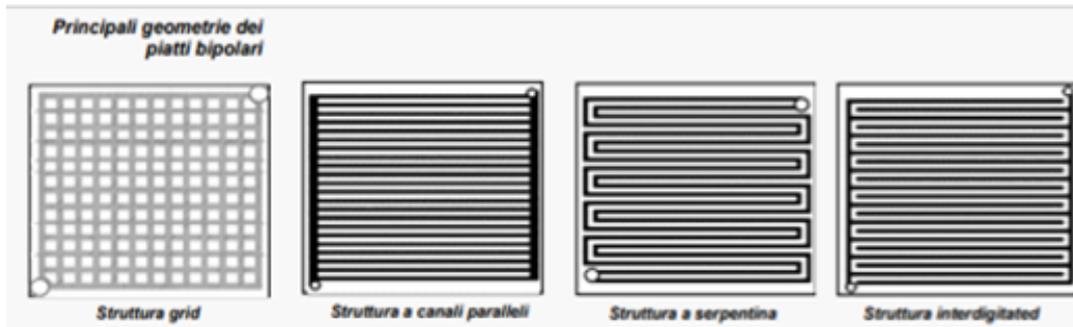


Figura 16: Principali tipologie di canali per i reagenti [24]

I materiali impiegati nella realizzazione dei piatti bipolari sono generalmente classificati in tre categorie ed ognuna di esse presenterà punti di forza e svantaggi:

- Grafite/elettrografite non porosa, che rappresenta il materiale più comunemente usato, perché ha un'eccellente stabilità chimica per sopravvivere all'ambiente delle celle a combustibile, ed ha anche una resistività molto bassa. Tuttavia, i problemi principali sono rappresentati dal costo elevato, dalla bassa resistenza meccanica e la necessità di lavorazioni meccaniche per formare i canali per i reagenti.
- Metalli non rivestiti e rivestiti rappresentano i potenziali candidati come materiale per i piatti bipolari in quanto hanno una buona stabilità meccanica, conducibilità elettrica e conduttività termica e possono essere facilmente stampati nella forma desiderata. Tuttavia, le piastre metalliche sono soggette a corrosione o dissoluzione, per via dell'ambiente operativo in cui lavora la PEMFC; di conseguenza, gli ioni metallici disciolti possono portare all'avvelenamento della membrana PEM e quindi all'abbassamento della conduttività ionica. Alla luce di queste problematiche sono state considerate due tipologie di metalli ovvero quelli non rivestiti dove l'acciaio inossidabile è l'unico ad essere preso in considerazione, e quelli rivestiti con uno strato protettivo per evitare la corrosione, dove invece vengono sperimentati alluminio, acciaio inossidabile, titanio e nickel.
- Compositi, come polimero-carbonio e polimero-metallo, che offrono un'altra alternativa ai materiali per i piatti bipolari; infatti, sono leggeri e possono essere modellati in qualsiasi forma e dimensione. Le lastre composite possono essere classificate come a base di metallo o carbonio, e assumeranno le proprietà dei materiali adoperati.

Tuttora, i materiali compositi a base carbonio hanno raggiunto un buono stato di maturità, infatti, sono diffusi a livello commerciale, ma tuttavia la conducibilità di tali materiali non ha ancora raggiunto i target desiderati; pertanto, la ricerca è attiva sia sui materiali compositi che sui metalli rivestiti.

3.2 Membrana a scambio protonico

La membrana a scambio protonico (PE) costituisce l'elettrolita della cella. Il suo compito consiste nel trasportare gli ioni idrogeno H^+ dall'anodo al catodo impedendo che i reagenti possano diffondersi attraverso di essa, ed inoltre rappresenta una barriera per gli elettroni. Le caratteristiche richieste alla membrana sono pertanto:

- elevata conducibilità protonica
- prestazioni stabili nel tempo
- costo limitato dei materiali e dei processi di lavorazione
- resistenza alle condizioni termossidative della cella

Le PE attualmente utilizzate derivano dall'industria elettrochimica, si tratta di membrane polimeriche a base di acido perfluorosolfonico (PFSA) in cui i gruppi solfonici garantiscono il trasporto di carica. Uno dei materiali più comuni disponibili sul mercato per le PE è il Nafion e tipicamente sono usati 3 differenti spessori indicati come Nafion 112, Nafion 115 e Nafion 117, in cui l'ultima cifra della sigla indica lo spessore della membrana, rispettivamente di 2, 5 e 7 millesimi di pollice. Il Nafion 117 prodotto dalla Du Pont è di gran lunga il più utilizzato, e recentemente la Gore ha sviluppato una membrana denominata Select dello stesso tipo del Nafion. Le membrane PFSA sono caratterizzate da eccellenti proprietà di conducibilità protonica e durata grazie alla struttura completamente fluorurata, la quale, oltre alla resistenza termo-ossidativa, conferisce al gruppo solfonico un'elevatissima acidità, da cui ne deriva un'importante mobilità dei protoni. Esse però presentano limiti, oltre al costo elevato per via del processo realizzativo della membrana, la temperatura massima di utilizzo nella cella è di circa 80 °C; ed inoltre, in condizioni di disidratazione della membrana si assiste ad un rapido calo delle prestazioni della cella. Per ridurre i costi, alcuni costruttori, stanno percorrendo strade diverse:

- membrane parzialmente fluorinate, tra cui ci sono quelle costituite da uno scheletro polimerico perfluorurato e da gruppi laterali stirenici con funzioni acide solfoniche, che la Ballard sta sviluppando,
- membrane non fluorurate: di cui fanno parte quelle in polieterechetoni (PEEK) solfonati in sviluppo alla Hoechst e quelle basate su polieteresolfone solfonato,
- membrane basate su polimeri impregnati con acidi: del quale fanno parte le membrane costituite da polibenzimidazolo impregnato con acidi, in sviluppo presso la Hoechst.

Partially fluorinated Polymers	IEC (mequiv g ⁻¹)	Membrane Thickness (μm)	Conductivity (S/cm) [RH 100%]	Current density (mA cm ⁻²)	Life Time (h)
Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) grafted with poly(styrene sulfonic acid) [56]	3.22	N/A	0.19	190 (at 0.6 V)	N/A
Poly(tetrafluoroethylene- <i>o</i> -perfluoropropyl vinyl ether) grafted with poly(styrene sulfonic acid)+10%DVB)[57]	N/A	N/A	0.040	305-665 (at 0.6 V)	>4150
Poly(tetrafluoroethylene- <i>o</i> -perfluoropropyl vinyl ether) grafted with poly(styrene sulfonic acid) +9%DVB)[58]	N/A	N/A	0.1	450(at 0.6 V)	1400
Poly(vinylidene fluoride) grafted with poly(styrene sulfonic acid) [59,60]	1.83	N/A	0.050	135(at 0.7 V)	130-150
Non fluorinated Polymers					
Sulfonated (styrene/ ethylene-butylene/styrene) [77]	1.78	60	0.04	135(at 0.7 V)	N/A
Sulfonated (butadiene styrene) [78]	1.85	60	N/A	327(at 0.5 V)	N/A
Sulfonated trifluorostyrene-trifluorostyrene copolymer [79]	2.5	N/A	N/A	730(at 0.6 V)	14 000
Sulfonated polystyrene-block-(ethylene-co-butylene) block-sulfonated polystyrene[80]	1.78	60	N/A	135(at 0.7 V)	N/A
Sulfonated polyimide [81,82, 83]	1.26	70	0.004-0.02	500(at 0.7 V)	3000

Figura 17: Caratteristiche delle nuove membrane sperimentali [25]

<i>Caratteristica membrana in Nafion</i>	
IEC (milliequiv (g ⁻¹))	1.23
Spessore (mm)	0.019
Conducibilità protonica (x 10 ⁻² S cm ⁻¹)	0.019
Densità di corrente @0.45 V (mA cm ⁻²)	250-640
Durata (h)	57000
Costo (\$/m ²)	700

Tabella 2: Principali caratteristiche delle membrane in Nafion

Relativamente alle membrane, alternative alle PFSA, ci sono perplessità sulle loro caratteristiche di durata, che per le PFSA sono eccellenti; infatti, è stato provato che la struttura perfluorurata consente un tempo di vita alla cella superiore alle 57.000 ore; e risulterà difficile per queste nuove strutture alternative raggiungere le prestazioni di trasporto protonico tipiche della PFSA. Pertanto, per ora, le membrane fluorurate appaiono le uniche capaci di garantire la potenza, la durata specifica e l'efficienza necessarie.

3.3 Gas diffusion layer

Il gas diffusion layer è un componente inglobato nel MEA, i cui ruoli principali sono quelli di distribuire i gas reagenti fornendo al contempo conduttività elettronica, ed inoltre ricopre un importante ruolo nella gestione dell'acqua poiché rimuove parte dell'acqua prodotta sullo strato con il catalizzatore. Il GDL di solito ha una struttura a doppio strato costituita da uno strato microporoso (MPL), accanto allo strato di catalizzatore, realizzato con nerofumo e un agente idrofobico, quello più utilizzato è il PTFE, e da un

secondo strato che è un substrato macroporoso (MPS) costituito da carbon paper o carbon cloth. L'MPS, la cui resistività elettronica influenza fortemente la resistività elettronica del GDL, permette la diffusione del gas attraverso la carbon paper, conduce elettroni e funge da supporto fisico per il catalizzatore, mentre l'MPL è generalmente utilizzato allo scopo di ridurre la resistenza di contatto tra il catalizzatore e MPS e gioca un ruolo importante nella gestione dell'acqua a causa dei pori idrofobici nella sua struttura. Pertanto, per migliorare le performance della fuel cell sarà necessario un design ottimale del GDL sia in termini di spessore, porosità e idrofobicità.

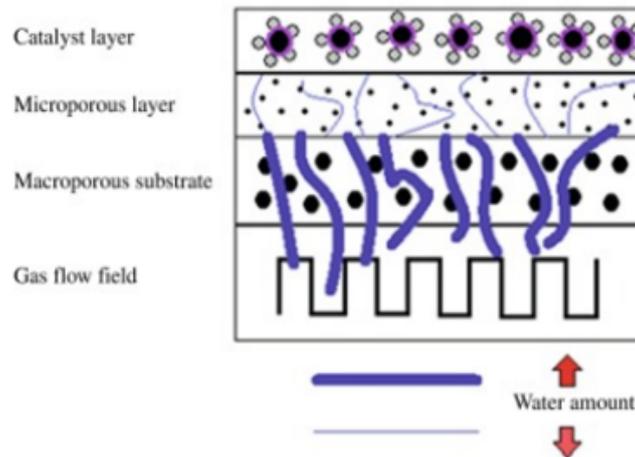


Figura 18: Gas Diffusion Layer [26]

3.4 Elettrodi e catalizzatori

Nelle PEMFC al fine di migliorare l'efficienza delle reazioni necessarie al funzionamento è inevitabile adoperare dei catalizzatori sui due elettrodi, e per la realizzazione di ciò possono essere utilizzate due procedure:

- Metodo dell'elettrodo separato in cui il catalizzatore supportato dal carbonio è fissato con tecniche di deposizione, ad un materiale poroso e conduttivo, come, ad esempio, carbon paper o carbon cloth (del GDL).
- Metodo di creazione dell'elettrodo direttamente sull'elettrolita, in cui il catalizzatore è fissato sull'elettrolita tramite metodo a spray, a rullo, o un processo di stampa adattato, creando in questo modo l'elettrodo direttamente sulla membrana.

La maggior parte delle celle PEM utilizza particelle di platino, supportate su carbonio poroso (Pt/C) per catalizzare sia l'ossidazione dell'idrogeno che la riduzione dell'ossigeno, tuttavia, il costo elevato del platino (catalizzatori PGM), che rappresenta il 60% del costo totale della cella, è un grande ostacolo alla commercializzazione delle PEMFC. Limitando l'impiego elevato o persino sostituendo il platino sarebbe possibile una riduzione notevole dei costi delle PEMFC, e questo ne permetterebbe una maggiore diffusione sul mercato. Un'altra caratteristica peculiare del platino, oltre al costo è quella relativa all'avvelenamento, ovvero il fatto per cui l'attività del catalizzatore si riduce, in presenza di impurità presenti nel combustibile, e particolarmente la presenza di quantità anche molto piccole di monossido di carbonio (10 ppm di CO) sono sufficienti per avvelenare un catalizzatore

di platino puro. Attualmente è oneroso produrre grandi quantità di idrogeno puro sia con elettrolisi che in altri modi; infatti, l'idrogeno è ottenuto da idrocarburi leggeri per reforming con vapore. In questo processo il risultato è una miscela di gas costituita da N_2 (25%), CO_2 (19-25%), CO (1-3%) e idrogeno, pertanto, non viene ottenuto idrogeno puro. Relativamente alla possibilità di ridurre la quantità di CO nell'idrogeno all'ingresso della cella a combustibile, è stato scoperto che nanoparticelle con un nocciolo di rutenio ricoperto di platino permettono di ossidare il CO a CO_2 , che è molto meno dannoso per il catalizzatore.

Le maggiori difficoltà oggi riscontrate consistono nel cercare di ridurre il carico di platino e contemporaneamente aumentare la tollerabilità al CO, e soprattutto per il primo problema, l'U. S. DOE (Department of Energy) ha stimato che la quantità di platino dovrà essere ridotta ad un quarto per fare in modo tale che i veicoli a celle combustibili possano rappresentare un'alternativa realistica ai motori a combustione interna, e ci sono pertanto molti progetti volti a seguire tali direttive:

- in tale prospettiva, PEGASUS [8] sta lavorando alla rimozione del platino con elementi non critici che garantiscano un'elettrocatalisi efficiente e stabile nel tempo per le PEMFC, esaminando i materiali (Metal-Nitrogen-Carbon).
- il progetto CATHCAT (Novel catalyst materials for the cathode side of MEAs suitable for transportation applications)[7], finanziato dall'UE ha sviluppato nuovi catalizzatori aventi come primo elemento leghe basate sul platino o il palladio e terre rare come secondo costituente. I risultati hanno mostrato che gli atomi di platino o palladio su elementi di terre rare si aggregano più agevolmente rispetto agli atomi di platino puri, e che questo aumenterà notevolmente il rendimento catalitico.
- Il progetto SMARTCAT (Systematic, material-oriented approach using rational design to develop break-through catalysts for commercial automotive PEMFC stacks) [6], finanziato dall'UE, in cui il punto cruciale è rappresentato dagli studi fatti su strati catalitici trimetallici e nano-strutturati con bassissimo carico di platino aventi elevata efficienza. In particolare, in questo progetto, sono stati studiati catalizzatori con leghe di oro-platino-palladio, ed è stato scoperto che mantenendo la concentrazione d'oro al di sotto del 25 %, l'attività catalitica aumenta ed inoltre è stato previsto che i catalizzatori SMARTCAT ridurranno i costi di assemblaggio degli elettrodi a membrana di circa il 35 %.

Per risolvere i problemi relativi all'utilizzo del platino esistono molti tipi di catalizzatori privi di platino (PGM-free), pertanto meno costosi, in fase di studio come, ad esempio, la struttura metallo di transizione-azoto-carbonio (M-N-C, M = Fe, Co, Ni, Cu, Mn ecc.), carbonio drogato con eteroatomi, ossidi di metalli di transizione, nitruri e / o carburi, calcogenuri di metalli di transizione. L'attività di un catalizzatore PGM-free è stata stimata non inferiore ad un decimo dell'attività dei catalizzatori Pt/C industriali, e in ambito automotive nella figura 19 è possibile vedere i target che erano stati fissati dal DOE (Department of Energy) nel 2020 sia per catalizzatori PGM che PGM-free.

	Characteristic	Units	2020 Targets
PGM catalyst	mass activity (I_m)	$A \text{ mg}_{\text{PGM}}^{-1} @$ $0.9 \text{ V}_{iR\text{-free}}$	0.44
PGM-free catalyst	volumetric activity (I_v)	$A \text{ cm}^{-3} @$ $0.8 \text{ V}_{iR\text{-free}}$	300
	area metric activity (I_a)	$A \text{ cm}^{-2} @ 0.9$ $\text{V}_{iR\text{-free}}$	0.044
Test conditions	H_2/O_2 , 150 kPa abs, 100% RH, 80°C, anode stoichiometry 2; cathode stoichiometry 9.5.		

Figura 19: Prestazioni target definiti da DOE per catalizzatori PGM e PGM-free nel 2020 [27]

Inoltre, utilizzando un materiale non nobile, il contenuto di catalizzatore necessario sugli elettrodi oscilla tra 2 e 4 mg/cm^2 , una quantità maggiore se paragonata a quella del platino, che dai riferimenti del DOE è inferiore a 0,1 mg/cm^2 . Tra i catalizzatori PGM-free, quello su cui è stata fatta una maggiore sperimentazione è il Fe-N-C che prima era sintetizzato utilizzando come precursori azoto e cobalto; tuttavia, a causa dell'insufficiente attività volumetrica che presentava, sono stati adottati precursori migliori ovvero i MOF (Metal Organic framework), avendo un alto contenuto di azoto, microporosità e soprattutto una struttura atomica che contiene sia carbonio che azoto. Nel 2015 è stato sintetizzato un catalizzatore fibroso Fe/N/CF mediante il metodo dell'elettrofilatura, la cui struttura facilita la trasmissione di elettroni lungo le fibre e i macropori tra le fibre favoriscono il trasporto di ossigeno e acqua. La combinazione dei suddetti vantaggi ha conferito al catalizzatore Fe/N/CF elevate performance nelle PEMFC. La curva di polarizzazione di Fe / N / CF, in figura 20, si mostra corrispondente a quella con 20% in peso di Pt / C nell'intervallo di potenziale 0- 0,6 V.

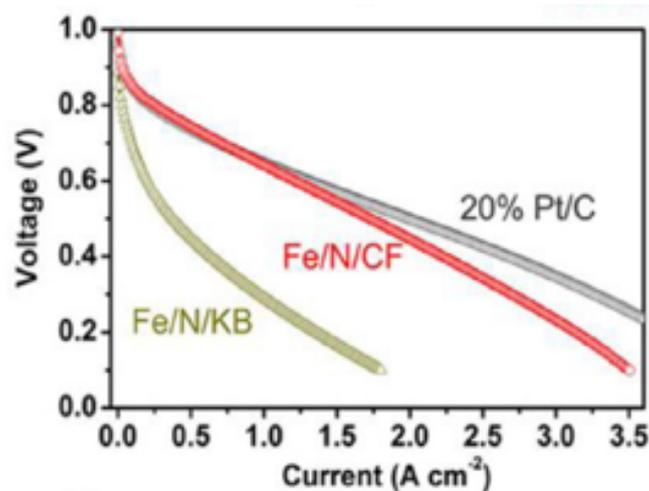


Figura 20: Curve di polarizzazione ottenute con diversi catalizzatori [27]

Nonostante i significativi progressi ottenuti in questo ambito, tuttavia le applicazioni che adoperano catalizzatori PGM-free sono afflitte da scarsa stabilità e durabilità. Ad

esempio, considerando un catalizzatore Fe/N/C, esso permetterà di fornire una densità di potenza maggiore di 0.091 W/cm^2 , ma come detto in precedenza non è stabile ed infatti più del 50% delle performance possono essere perse dopo le prime 50h di funzionamento a 0.6 V.

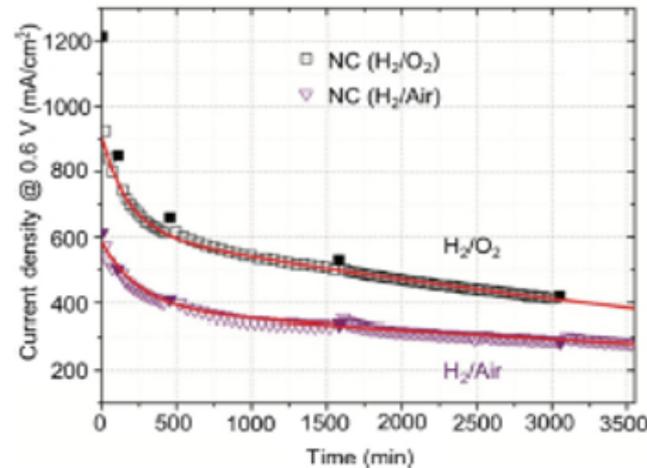


Figura 21: Riduzione prestazioni PGM-FREE PEMFC [28]

4 Balance of Plant

Le applicazioni che utilizzano un sistema PEMFC richiedono una potenza maggiore di quella che può essere fornita da una singola cella a combustibile, pertanto, per ottenere un sistema di potenza maggiore, più PEMFC devono essere impilate insieme per formare uno stack PEMFC, collegando le celle in serie per ottenere una tensione totale maggiore e in parallelo per ottenere una corrente totale maggiore. Uno stack PEMFC è costituito da una serie di singole celle impilate in modo che il catodo di una cella sia collegato elettricamente all'anodo della cella adiacente, e tipicamente tra le diverse celle è comune avere canali per la circolazione del fluido di raffreddamento nei sistemi di medio-alta potenza. Agli estremi sono presenti gli endplate che sono necessari per applicare pressione sulle celle al fine di mantenere la struttura compatta e per impedire la fuoriuscita di gas tra le piastre. Tali piastre terminali hanno generalmente fori per i bulloni e per i collettori di ingresso e uscita.

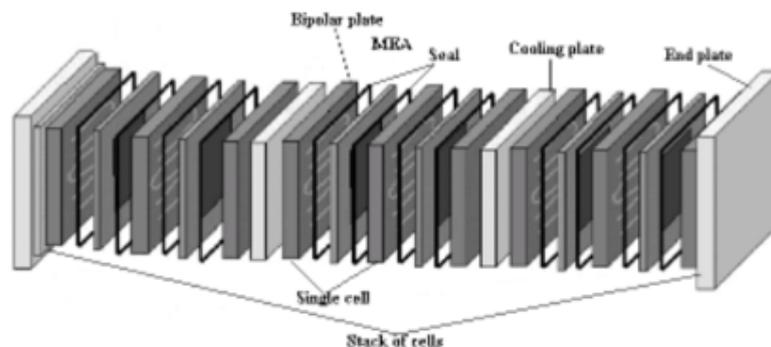


Figura 22: PEMFC stack [29]

Il funzionamento, il controllo e il monitoraggio dello stack richiedono diversi sottosistemi essenziali che nel loro insieme formano il Balance of plant (BoP):

- Sistema per la fornitura dell'idrogeno
- Sistema per la fornitura dell'aria
- Sistema di raffreddamento
- Unità di controllo

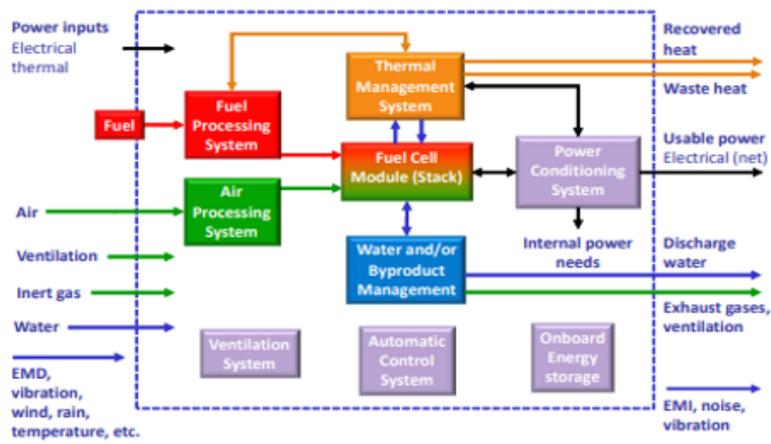


Figura 23: Sottosistemi in uno stack PEM [43]

Prima di trattare i vari componenti che costituiscono il BoP di un sistema PEMFC è necessario sottolineare il ruolo fondamentale di un'ottimale gestione dell'umidità dei gas reagenti e della temperatura dello stack.

4.1 Gestione dell'umidità e dell'acqua

I gas reagenti in ingresso allo stack devono essere umidificati sia attraverso l'acqua prodotta dal funzionamento dello stack stesso, e sia con l'aiuto di un umidificatore esterno, questo per via del fatto che l'umidità relativa della membrana rappresenta un parametro di fondamentale importanza in quanto, come risulta essere possibile notare dalla figura 24, all'aumentare dell'umidità la membrana polimerica aumenta la sua conducibilità protonica e pertanto si avranno prestazioni migliori. L'umidità relativa è definita dalla seguente relazione:

$$RH(\%) = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O,sat}(T)} \quad (3)$$

dove p_{H_2O} corrisponde alla pressione parziale del vapore acqueo nel flusso catodico o flusso anodico, mentre $p_{H_2O,sat}(T)$ alla pressione del vapore acqueo saturo alla temperatura T.

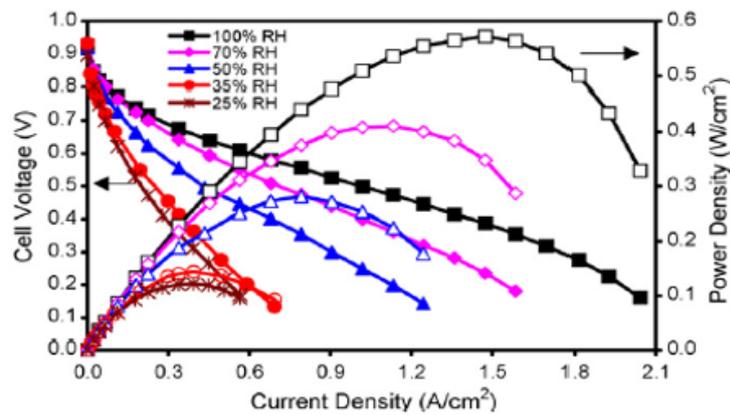


Figura 24: Influenza dell'umidità della membrana sulla tensione di cella [30]

Una scarsa umidificazione porta infatti, ad una disidratazione della membrana che può condurre alla formazione di buchi in essa con conseguente incremento della resistenza alla conduzione protonica, mentre nel caso in cui si abbia un'umidità molto elevata nasce il problema dell'allagamento, in cui l'acqua presente ostacola il trasporto dell'ossidante e copre l'area del catalizzatore degradando le prestazioni dello stack.

Per quanto riguarda l'acqua prodotta internamente in seguito al funzionamento delle fuel cells, essa è prodotta principalmente al catodo, e a causa del gradiente di concentrazione tra l'anodo e il catodo, parte dell'acqua al catodo si diffonderà all'interno dell'anodo attraverso la membrana per il fenomeno noto come diffusione (back diffusion). Esiste, tuttavia, anche il fenomeno opposto tale per cui parte dell'acqua si combina con i protoni e raggiunge lo strato di catalizzatore catodico attraverso la membrana, noto come trasporto elettrosmotico.

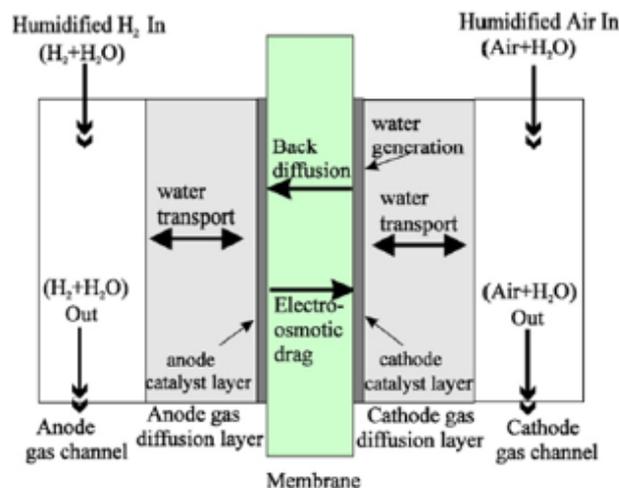


Figura 25: Fenomeni relativi al trasporto dell'acqua nelle celle [31]

Tipicamente per i sistemi di media-alta potenza, l'acqua che viene prodotta internamente non garantisce l'adeguata umidità alla membrana; dunque, sarà necessario umidificare i flussi di gas entranti attraverso umidificatori esterni e grazie a questi, i reagenti si ar-

ricchiscono d'acqua, in particolare l'aria e possono entrare nello stack garantendone un funzionamento ottimale. In ambito di umidificatori esistono tre soluzioni applicative:

- la prima tecnologia consiste nel far passare i reagenti in un'apposita sezione di umidificazione, in cui si hanno dei contenitori pieni d'acqua mantenuta ad una certa temperatura in base al quantitativo di acqua che si vuole inviare in membrana;
- la seconda tipologia prevede possibilità sia di scambio di acqua e calore attraverso superfici assorbenti o mezzi permeabili all'acqua, che tuttavia non permettono di umidificare i gas a 100% RH.
- la terza tecnica prevede l'iniezione diretta di acqua che è un metodo molto promettente in quanto presenta molti vantaggi soprattutto in termini di basso peso, taglia e minori consumi. Con questa tecnologia, utilizzata per il lato aria, l'acqua, iniettata attraverso elettrovalvole, può essere immessa a valle del compressore o integrata nel processo di compressione.

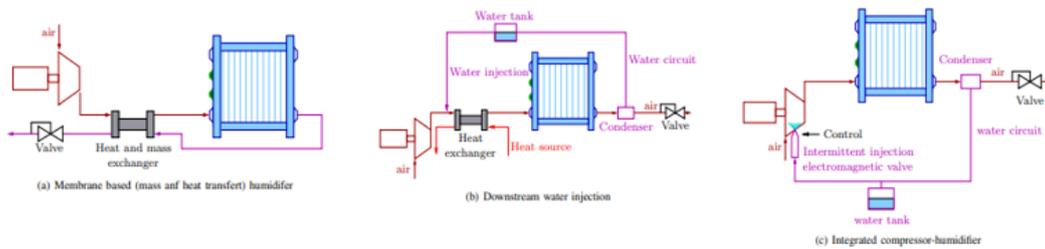


Figura 26: Principali tipologie di umidificatori [32]

Pertanto, la gestione dell'acqua e dell'umidità è fondamentale per massimizzare le prestazioni e la vita delle PEMFC. Di particolare rilevanza a livello tecnologico è il sistema di autoumidificazione sviluppato da Toyota per eliminare l'umidificatore esterno che rappresenta un elemento costoso e un ingombro in termini di volume basato sul ricircolo dell'acqua prodotta internamente alle celle favorendo il fenomeno di diffusione attraverso l'utilizzo di membrane più sottili.

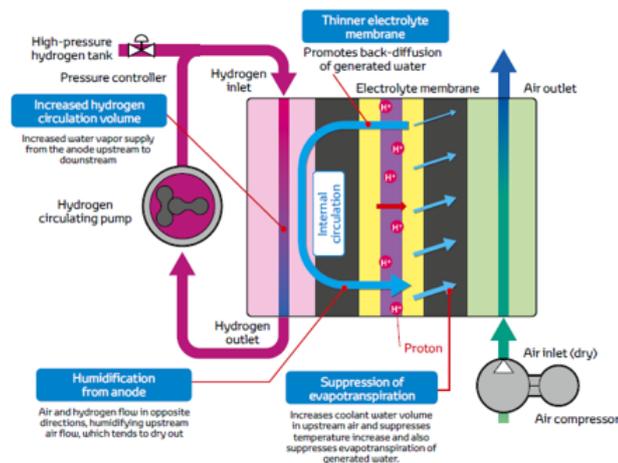


Figura 27: Tecnologia Toyota adoperata per l'umidificazione [33]

4.2 Gestione della temperatura

Il monitoraggio della temperatura è un altro aspetto estremamente importante, in quanto le PEMFCs, presentano una temperatura operativa ottimale intorno ai 75°C , e questo è visibile dalla curva di polarizzazione della PEMFC a diverse temperature rappresentata in figura 28. Pertanto, con l'ausilio del controllo, la temperatura, dovrà essere monitorata controllando la quantità di calore scambiata con l'ambiente attraverso il sistema di raffreddamento, in maniera tale da mantenere la temperatura in un range vicino alla temperatura ottimale per garantire le migliori condizioni per il funzionamento della PEMFC.

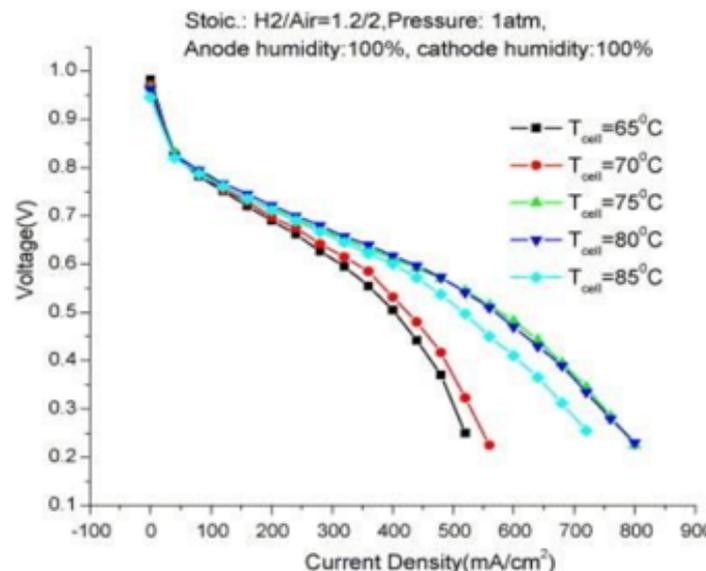


Figura 28: Curva polarizzazione PEMFC per diverse temperature [34]

Inoltre, è importante precisare che nelle PEMFC si hanno prestazioni migliori a temperature elevate, rimanendo all'interno dei limiti termici dei materiali, in quanto al crescere della temperatura sono favoriti i fenomeni di:

- attivazione della reazione
- diffusione dei gas
- aumento della conducibilità della membrana (solamente in un certo range)

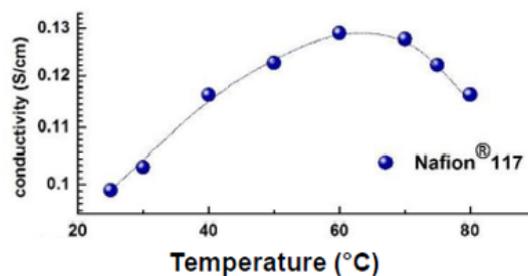


Figura 29: Relazione tra conducibilità della membrana e la temperatura [16]

4.3 Analisi componenti BoP

Per l'analisi dettagliata dei vari componenti del BoP si adatterà come riferimento la figura sottostante che rappresenta un esempio di sistema PEMFC adoperato nel settore automotive.

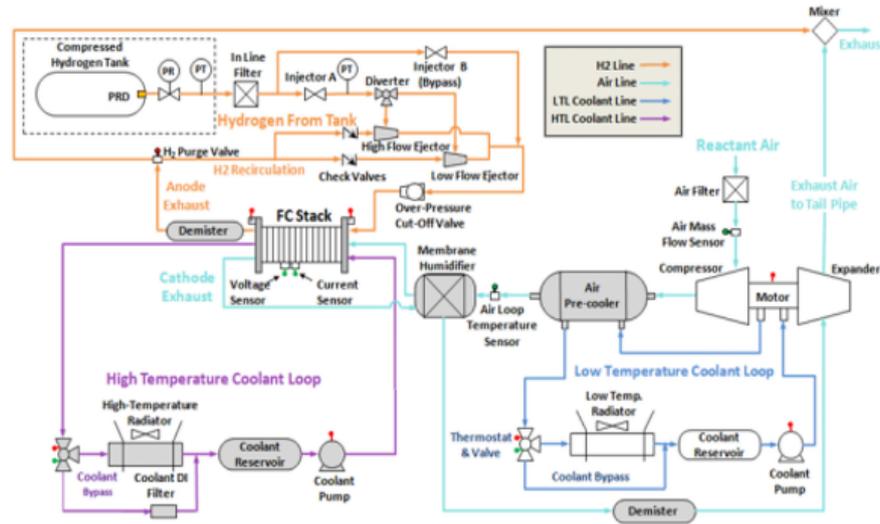


Figura 30: BoP automotive [35]

4.3.1 Sistema per la fornitura dell'idrogeno

Il sistema per la fornitura dell'idrogeno converte il combustibile in una forma utilizzabile dalle fuel cells. In generale, per un'analisi di tale sistema è necessario distinguere tra le possibili tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno, e da ciascuna di esse ne conseguirà uno specifico serbatoio con componenti e caratteristiche peculiari. Attualmente le due tecnologie più promettenti in termini di stoccaggio dell'idrogeno sono rispettivamente l'idrogeno compresso e gli idruri metallici. Per quanto riguarda la tecnologia di stoccaggio dell'idrogeno compresso, il sistema sarà costituito da idrogeno in forma gassosa mantenuto e controllato a pressioni tra 300-700 bar in modo tale da immagazzinarne la maggior quantità possibile in un volume ridotto, in serbatoi tipicamente realizzati in materiali compositi. A causa delle elevate pressioni a cui è conservato, l'idrogeno dovrà essere espanso fino alla pressione all'anodo che tipicamente è quella atmosferica, e qui emerge il problema tale per cui, in seguito a questa importante espansione, l'idrogeno subisce un aumento della sua temperatura e pertanto sarà necessario raffreddarlo all'ingresso dello stack.

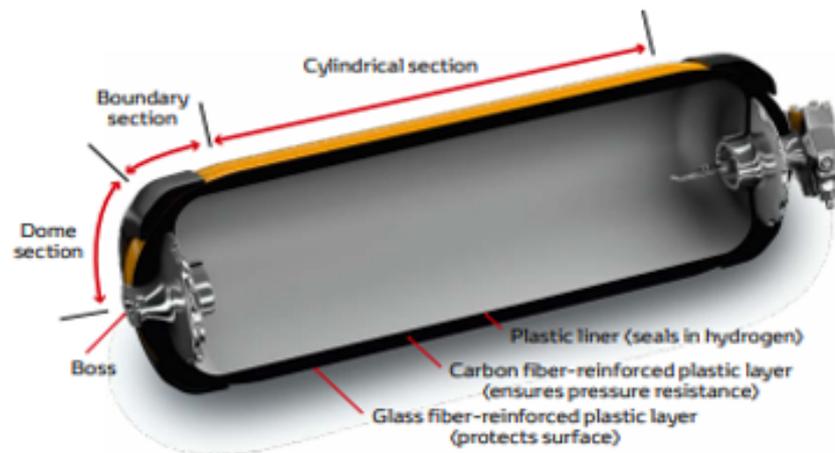


Figura 31: Serbatoio per l'idrogeno compresso [55]

L'altra architettura di maggior prospettiva nel settore automotive è quella che prevede l'utilizzo di idrogeno immagazzinato in idruri metallici all'interno di specifici serbatoi, e a seconda del tipo di idruro utilizzato serviranno determinate temperature e pressioni per attivare il processo di rilascio/assorbimento dell'idrogeno, le ultime inferiori rispetto a quelle necessarie per l'idrogeno compresso. Per questa tecnologia sarà necessario adoperare l'idruro metallico opportuno, che in base ai volumi a disposizione sia in grado di fornire la sufficiente quantità di idrogeno da alimentare lo stack per una determinata applicazione.

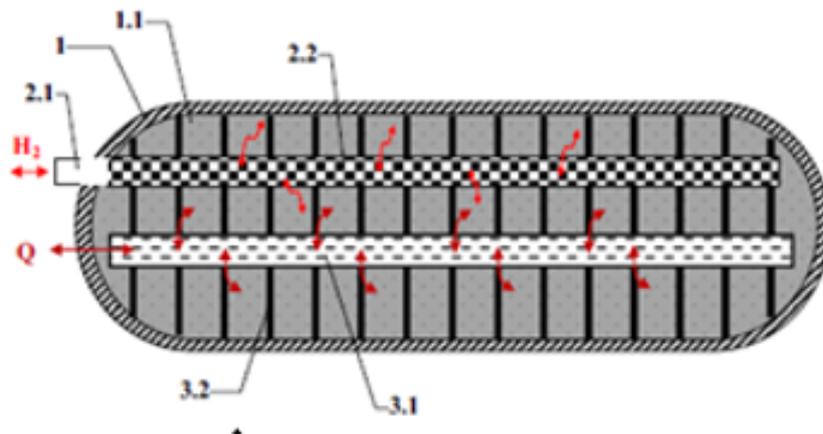


Figura 32: Serbatoio per lo stoccaggio di idrogeno in idruri metallici (1-contenitore a tenuta di gas, 1.1- materiali MH, 2.1 ingresso/uscita del gas, 2.2 filtraggio per il gas, 3.1-3.2 sistema per la gestione del calore) [36]

Tipicamente il serbatoio di idruri (MH) è accoppiato termicamente con le fuel cells, infatti, parte del calore rilasciato durante il funzionamento FC viene convogliato al sottosistema di riscaldamento dei serbatoi MH. Il calore assorbito dal MH può essere sufficiente per fornire il desorbimento di H_2 e in questo caso non è richiesta una gestione termica speciale. Al contrario, quando la quantità di calore rilasciata durante il funzionamento dello stack è insufficiente per il rilascio di H_2 , il riscaldamento del serbatoio MH è assistito da resistenze elettriche. Inoltre, è necessario che il calore fornito o rimosso dal serbatoio MH

si distribuisca efficacemente nella parte interna di quest'ultimo (MH bed), e a causa della bassa conduttività termica dei materiali MH (polveri), le soluzioni per garantire un'efficace distribuzione del calore, includono l'introduzione di matrici termoconduttive come una schiuma metallica termoconduttiva, alette trasversali o longitudinali all'interno del serbatoio con possibili ventole esterne, oppure la presenza di una camicia esterna contenente acqua o infine l'immersione diretta dei container in una vasca d'acqua.

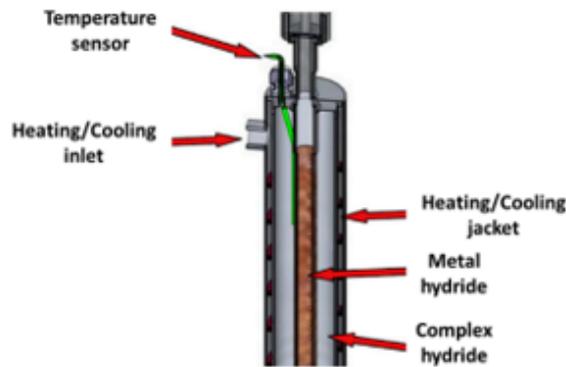


Figura 33: Serbatoio idruri con camicia esterna [37]

Nonostante i serbatoi per lo stoccaggio dell' H_2 abbiano caratteristiche peculiari, tutti i sistemi per la fornitura di idrogeno sono costituiti da: un serbatoio di stoccaggio, un riduttore di pressione dell'idrogeno con regolatore, il sistema di ricircolo dell'idrogeno, la valvola di spurgo e il separatore di gocce (demister). Ognuno di tali componenti dovrà essere compatibile sia in termini di applicazione che di condizioni operative dell'idrogeno.

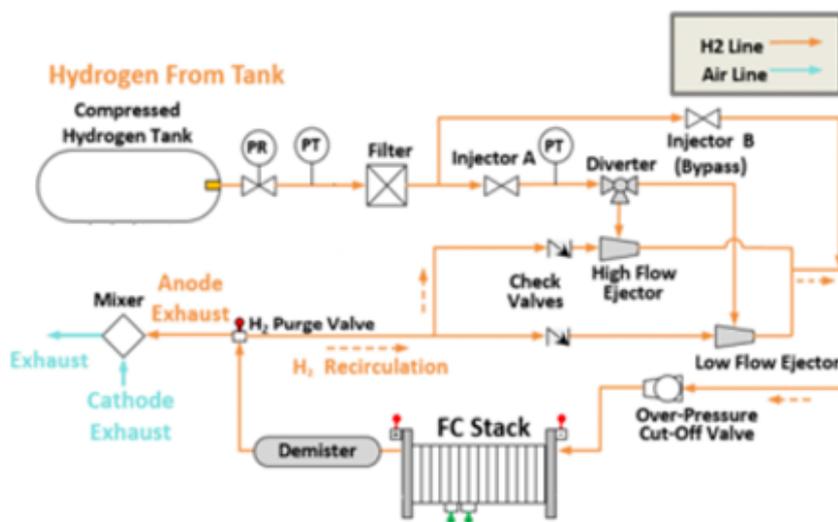


Figura 34: Sistema per la fornitura dell'idrogeno [35]

A causa delle elevate pressioni a cui l'idrogeno è mantenuto nei serbatoi, è necessario introdurre un riduttore di pressione, ovvero una valvola che regola la pressione del fluido ad un valore desiderato, che permetterà di passare dalle condizioni di pressione interne

al serbatoio alla pressione atmosferica, a cui lavora lo stack. Questi riduttori possono essere di due diversi tipi meccanici o elettronici, ed entrambi sono azionati attraverso un diaframma che permetterà la regolazione di pressione al valore desiderato. Per quanto riguarda i riduttori di pressione meccanici il diaframma viene regolato manualmente ed inoltre non essendo chiuso il lato a valle del sistema, la regolazione di pressione sarà meno precisa in quanto il valore di pressione sarà molto influenzato da quella esterna. Nel caso di regolatori elettronici, sfruttando il feedback sulla misura di pressione e attraverso la chiusura della parte a valle del complesso, permetterà di avere una regolazione di pressione maggiormente precisa.

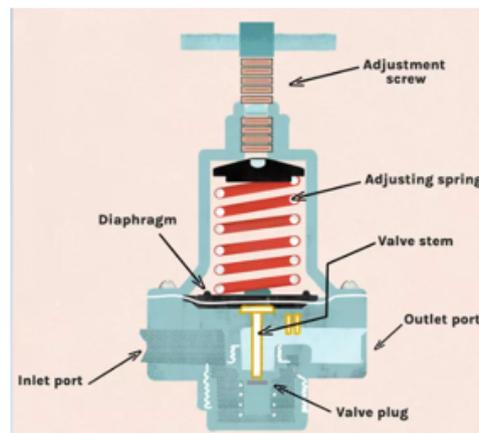


Figura 35: Rappresentazione di un riduttore di pressione [38]

L'idrogeno, una volta espanso e raffreddato, passa attraverso un filtro per eliminare eventuali impurità che possono essere dannose per lo strato di catalizzatore, viene umidificato e raggiunge lo stack per iniziare la conversione dell'energia. In tale processo ci sarà una parte di idrogeno che non reagirà e al fine di avere un sistema il più efficiente possibile, sarà necessario un sistema per il ricircolo del combustibile. Tuttavia, solo una parte dell'idrogeno ricicolerà e la restante finirà prima nel separatore di gocce ed infine alla valvola di spurgo. Nel caso rappresentato in figura 34, vengono adoperati doppi eiettori statici per ricircolare l' H_2 dallo scarico dell'anodo all'ingresso dell'anodo per ottenere portate target ed elevate prestazioni dello stack. In particolare, ciascun eiettore è un ugello convergente-divergente attraverso il quale il flusso di reagente, una volta inserito nel condotto, subisce una depressione, che induce l'inserimento di una porzione del flusso non reagito nel flusso di idrogeno entrante all'anodo.

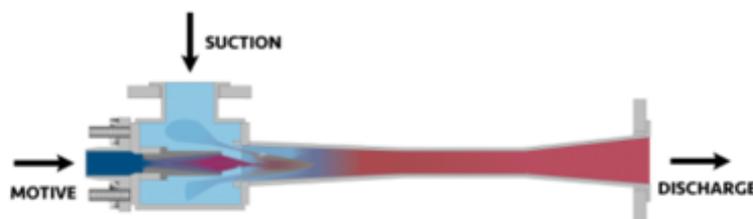


Figura 36: Struttura di un eiettore [39]

Tuttavia, l'altra soluzione maggiormente utilizzata, alternativa agli eiettori, è rappresentata dalla pompa di ricircolo per l'idrogeno, con la medesima funzione ma essendo un dispositivo attivo necessiterà di controllo e presenta costi, volumi e consumi più importanti degli eiettori.

	Sistema di ricircolo passivo	Sistema di ricircolo attivo
Vantaggi	<ul style="list-style-type: none"> • alta efficienza del sistema FC 	<ul style="list-style-type: none"> • la velocità di ritorno dell'idrogeno può essere regolata con precisione e adattata al rispettivo punto operativo
Svantaggi	<ul style="list-style-type: none"> • la velocità di ricircolo dell'idrogeno è determinata solo dalla geometria dell'ugello • soluzione che deve essere adattata alle condizioni dell'applicazione 	<ul style="list-style-type: none"> • richiede ulteriore energia che riduce il rendimento complessivo del sistema

Tabella 3: Vantaggi e svantaggi dei sistemi di ricircolo per PEMFC

Ulteriori componenti del sistema per la fornitura dell'idrogeno sono la valvola di intercettazione della sovrappressione che impedisce l'esposizione dello stack alla piena pressione del serbatoio di stoccaggio dell'idrogeno e la valvola di spurgo che è periodicamente aperta per rimuovere acqua e idrogeno non ricircolato.

4.4 Sistema per la fornitura dell'aria

Il sistema di fornitura dell'aria permetterà il trasferimento dell'agente ossidante allo stack in modo tale da garantirne un corretto funzionamento, ed in generale è costituito da: filtri, compressore, preraffreddatore, umidificatore, separatore di gocce e valvola di spurgo. Questa serie di componenti appena definita è tipicamente relativa a sistemi di media-alta potenza; nei sistemi con potenze inferiori, invece, verrà sfruttata direttamente l'aria a pressione ambiente senza l'impiego di compressori e componenti annessi (open-cathode PEMFC).

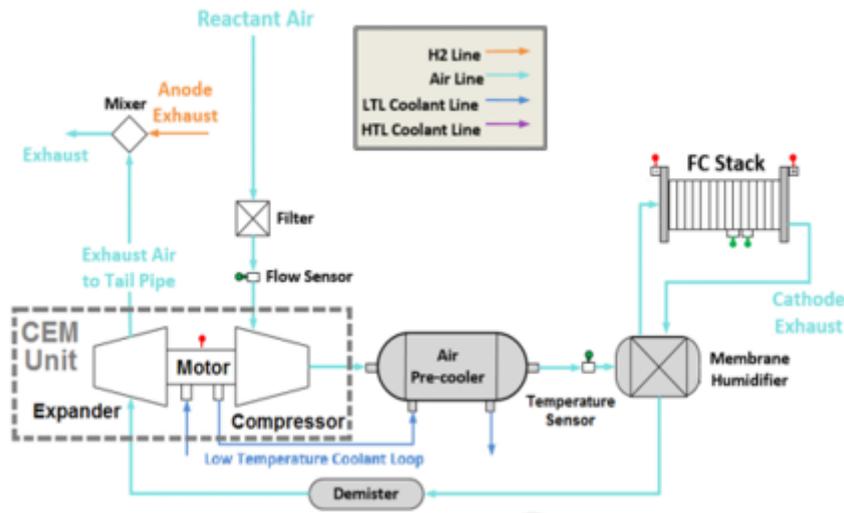


Figura 37: Sistema fornitura aria [35]

L'aria in ingresso al sistema PEMFC dovrà essere filtrata, compressa, raffreddata (in quanto compressa) e umidificata prima di entrare dal lato catodico dello stack. Dopo le reazioni nelle celle a combustibile, l'aria impoverita di ossigeno in uscita dallo stack attraverso l'umidificatore scambia l'acqua prodotta con l'aria in ingresso nell'umidificatore, l'eventuale umidità residua è rimossa nel separatore di gocce e successivamente l'aria si espande con funzionalità rigenerativa e viene miscelata con lo scarico dell'anodo prima di uscire dallo spurgo. Il flusso d'aria svolge un ruolo fondamentale in quanto influenza l'umidità della MEA ed anche la tensione dello stack e quindi l'efficienza; infatti, un maggior flusso d'aria aumenta la tensione e l'efficienza dello stack, permette di rimuovere meglio l'acqua formata al catodo ed inoltre svolge anche un ruolo di fluido per la regolazione termica negli stack di piccola potenza. A portate inferiori, invece, non è garantito il funzionamento stabile dello stack a causa della maggiore propensione alla condensazione dell'acqua e alla carenza di ossigeno; ed infatti tipicamente durante le operazioni si adotta un rapporto stechiometrico dell'aria compreso tra 2 – 2.5 per avere prestazioni ottimali nelle strutture PEMFC con compressore.

$$\lambda = \frac{m_{air,in}}{m_{air,react}} \quad (4)$$

I requisiti tipici per l'alimentazione dell'aria per le celle a combustibile nelle applicazioni automotive sono l'elevata efficienza, peso e volumi ridotti, offrendo al tempo stesso durata e affidabilità sufficienti per soddisfare gli standard automobilistici. Inoltre, la sensibilità delle celle a combustibile verso impurità come particelle inquinanti e olio richiede una lubrificazione oil free e cuscinetti privi di contatto, più in dettaglio cuscinetti ad aria o magnetici che richiedono sensori e controllo attivo.

Il componente più importante del sistema di fornitura dell'aria è rappresentato dal sistema di compressione che è costituito un motore elettrico, un albero di accoppiamento e un compressore. Tale componente si occuperà di fornire l'ossidante allo stack necessario per la reazione con l'idrogeno con diverse pressioni e portate e questi parametri operativi determineranno la condizione di funzionamento e consumi energetici. È importante delineare il fatto che il compressore presenta costi importanti (40% del costo totale) e consumi più alti rispetto a tutti gli altri componenti del BoP che sono dell'ordine del 10-20% della potenza

totale.

I compressori per applicazioni con le celle a combustibile possono essere distinti tra compressore d'aria volumetrico e compressore dinamico, in cui il primo funziona aspirando aria in una camera di compressione e riducendo meccanicamente il volume della camera attraverso il movimento di un componente (pistone, scroll, etc) fino al raggiungimento di una pressione impostata e a quel punto il flusso d'aria viene quindi scaricato attraverso una valvola alla pressione nominale. Tale categoria di compressori include: compressore a spirale, compressore a vite, compressore a lobi, compressori a palette e compressore alternativo. I compressori volumetrici a loro volta si possono dividere in soffianti dove la compressione è isocora e risultano essere poco efficienti a pressioni elevate; pertanto, vengono utilizzate per applicazioni con celle a combustibile a bassa pressione (1,5 bar) e compressori volumetrici con compressione interna che invece sono più efficienti dei precedenti e generalmente usano un rapporto di compressione interno fisso. Quindi, quest'ultimi, a differenza dei compressori dinamici, consentono al sistema di funzionare a pressione costante e ad alta efficienza su un'ampia gamma di portate senza alcuna regione di instabilità. Nei compressori dinamici, invece il fluido viene compresso sfruttando l'energia cinetica impressa al gas grazie alla rotazione della girante calettata sull'albero, e anche in questo caso per tale categoria di compressori esiste la suddivisione tra compressore centrifugo e compressore assiale. I compressori dinamici hanno il vantaggio di essere molto compatti e leggeri rispetto ai compressori volumetrici e lavorano con velocità di rotazione elevate, ma presentano efficienze ottimali solo in un intervallo ridotto di portate e pressioni.

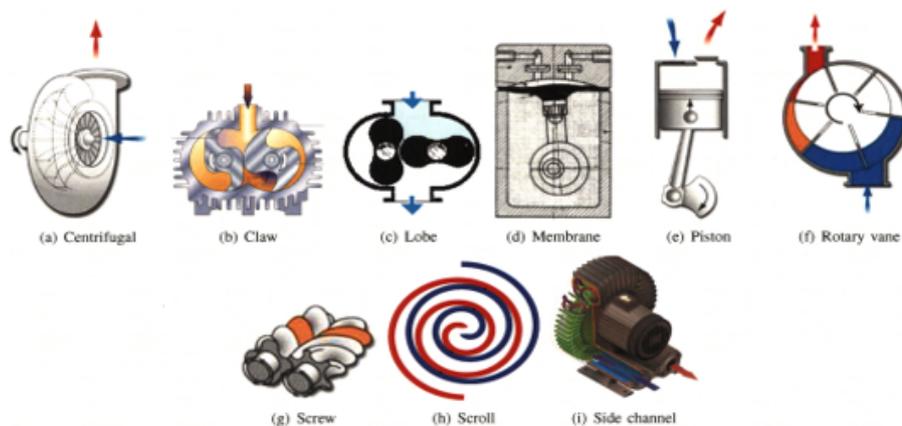


Figura 38: Tipologie compressori Fuel cells [32]

In termini di innovazione la Toyota sta utilizzando un compressore centrifugo che utilizza un movable roller-type step-up gear, che ha permesso alla girante di raggiungere velocità molto elevate (183.700 giri / min), garantendo al nuovo Mirai una maggiore potenza. Questa nuova tecnologia ha permesso di registrare significativi miglioramenti sia in termini di efficienza che riduzione del peso.



Figura 39: Tecnologia compressore Toyota [33]

In base all'applicazione considerata, tuttavia, possono essere richieste pressioni ed efficienze superiori rispetto a quelle ottenibili con il singolo compressore, a tal ragione si distinguono tre diverse configurazioni:

- Collegamento monostadio: combinazione seriale di compressore e stack
- Compressore + espansore: è incluso un espansore per recuperare il lavoro dallo scarico dell'aria in uscita dallo stack
- Collegamento a due stadi: è installato un secondo compressore per aumentare ulteriormente il rapporto di compressione

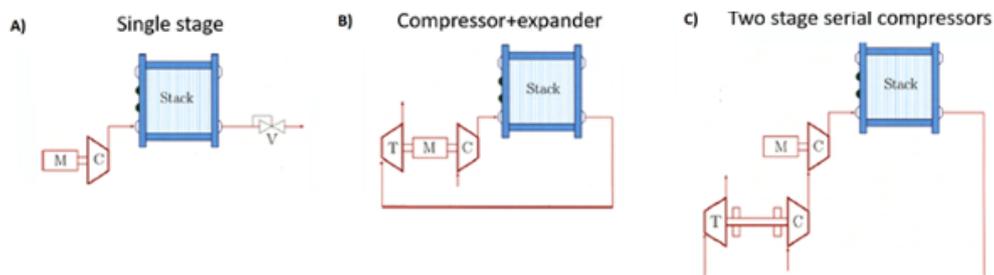


Figura 40: Configurazioni compressori [32]

In termini di prestazioni, la massima portata che tali compressori possono fornire è definita dalla caratteristica del compressore (surge line), mentre la più bassa pressione è limitata dalla caduta di pressione sullo stack e dalla choke line del compressore; punti di lavoro al di fuori di questi limiti devono essere evitati per non avere problemi di surriscaldamento del compressore, fluttuazioni di pressione e danneggiamento dei cuscinetti. In generale valori ottimali di pressione adoperati nelle applicazioni automotive sono tra 2-3 bar, mentre la portata richiesta e quindi la potenza del compressore dipende dalla potenza dello stack.

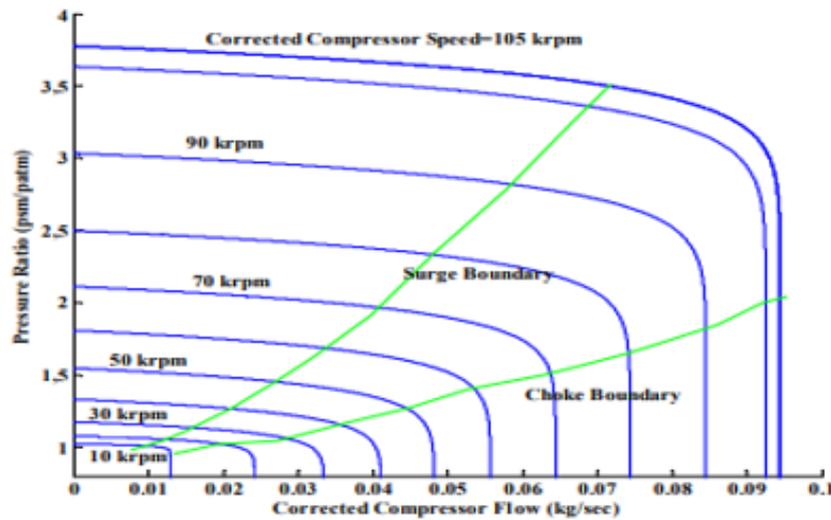


Figura 41: Caratteristica compressore automotive [41]

Come detto in precedenza, i compressori sono azionati da un motore elettrico, che necessita di un inverter e quest'ultimo può essere alimentato da una batteria oppure da un convertitore DC/DC, che è collegato all'uscita dello stack e fornisce una tensione costante all'inverter. Per ridurre la complessità e aumentare l'efficienza del BOP, la soluzione migliore è quella di avere un collegamento diretto tra stack e inverter, ma questo necessita di un convertitore più complesso con un range più importante di tensioni, ed inoltre, all'avviamento l'inverter, non avendo potenza generata dallo stack, partirà collegato da una batteria a bassa tensione per poi commutare direttamente sullo stack quando inizia a generare potenza sufficiente. L'altra possibile soluzione, maggiormente ingombrante e costosa, è quella di collegare direttamente l'inverter con una batteria ad alta tensione (200 – 750 V).

4.5 Sistema di raffreddamento

Data l'efficienza compresa tra 40-50 % delle PEMFC, non tutta l'energia prodotta risulta essere disponibile a causa del calore prodotto, in particolare quest'ultimo dovrà essere smaltito attraverso un opportuno sistema di raffreddamento che utilizza acqua oppure un altro fluido refrigerante, e sarà quindi necessariamente costituito da pompe, radiatori e scambiatori di calore. Attraverso il controllo verrà regolata la quantità di calore scambiato in modo tale da mantenere la temperatura nel range ottimale di funzionamento dello stack. Nel mondo delle fuel cell, i metodi più convenzionali per il raffreddamento sono i seguenti:

- raffreddamento con flusso d'aria catodico utilizzato tipicamente per applicazioni di piccola potenza (< 100 W)
- raffreddamento con flussi d'aria separati in cui si adoperano ulteriori canali nei piatti bipolari attraverso cui entra l'aria di raffreddamento separata da quella necessaria alla reazione, e questo risulterà essere compatibile con stack fino a 2 kW
- raffreddamento con dissipatori: attraverso l'ausilio di matrici conduttive il calore viene spostato all'esterno della cella dove potrebbe essere dissipato con l'ambiente circostante per convezione naturale o forzata

- raffreddamento ad acqua, il quale prevede che nei canali aggiuntivi, citati in precedenza, fluisca l'acqua dedita al raffreddamento che necessiterà della presenza di una pompa per il ricircolo e altri componenti che ne determineranno una maggiore complessità; tuttavia, garantirà prestazioni superiori rispetto ai metodi precedenti.

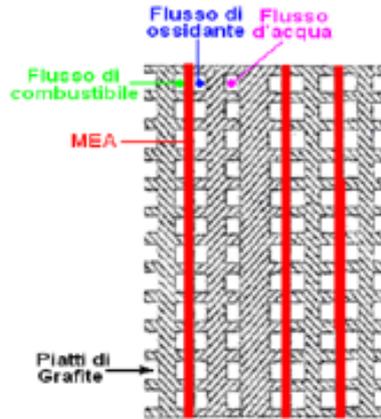


Figura 42: Esempio di raffreddamento ad acqua [42]

- raffreddamento a due fasi che può essere utilizzato per fuel cell ad alte prestazioni sfruttando gli heat pipe che sono costituiti da una coppia concentrica di tubi di metallo termoconduttori, principalmente rame, quello esterno contiene il fluido refrigerante (acqua, etanolo), mentre nella parte interna fluirà il vapore del fluido stesso. Il principio di funzionamento di questi componenti è basato sui passaggi di stato di evaporazione e condensazione del fluido refrigerante e non richiede altri contributi energetici esterni.

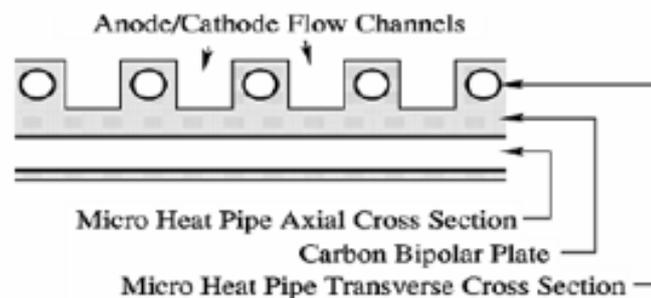


Figura 43: Dettaglio heat pipe [42]

Facendo riferimento al BoP automotive (fig.30), esso è costituito da due circuiti del liquido di raffreddamento: un circuito del liquido di raffreddamento ad alta temperatura per lo stack e un circuito del liquido di raffreddamento a bassa temperatura per l'unità CEM e il preraffreddatore d'aria. Il circuito del liquido di raffreddamento ad alta temperatura comprende un serbatoio dell'acqua, una pompa, un filtro, un termostato, una valvola, una ventola e un radiatore, che hanno requisiti simili alle autovetture standard.

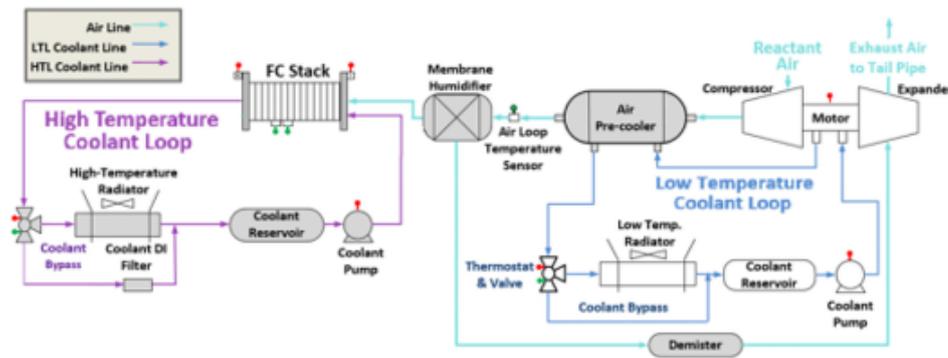


Figura 44: Sistema di raffreddamento per automotive [35]

4.6 Unità di controllo

A monte del sistema, la parte del controllo risulta essere gestita da un MCU, che è responsabile di un funzionamento corretto del sistema. In particolare, sfruttando la misura delle principali grandezze dello stack, quali tensione, corrente, temperatura, umidità, pressioni e flussi (feedback), ottenute tramite sensori, il MCU andrà a gestire con un controllo in anello chiuso: il sistema di valvole, che definiscono le portate di gas reagenti, in maniera tale da ottenere all'uscita un determinato valore di potenza, i valori ottimali di temperatura e umidità, le periodiche aperture della valvola di spurgo, la velocità di rotazione delle ventole per il raffreddamento se presenti e soprattutto le manovre in caso di guasto, quest'ultimo tipicamente dovuto a:

- sovracorrenti che possono portare alla nascita di hotspot nello stack,
- temperatura troppo elevata che supera i limiti dei materiali della PEMFC
- abbassamento della tensione al di sotto di un certo valore definito da specifica (corrispondente alla regione finale della caratteristica di polarizzazione della PEMFC).

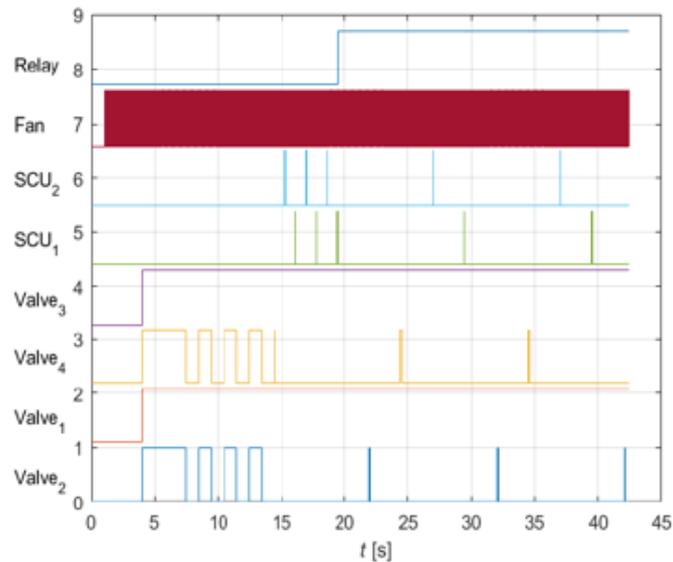


Figura 45: Comandi delle valvole [40]

Nei sistemi con celle a combustibile, come visibile nella figura 23, esistono tre principali sottosistemi di controllo:

- il sistema di controllo dei reagenti che regola la fornitura di aria e idrogeno con un certo rapporto stechiometrico, volto a garantire un funzionamento ottimale del sistema e le pressioni dei reagenti al fine di avere limitate oscillazioni di pressione ($< 100\text{-}200$ mbar).

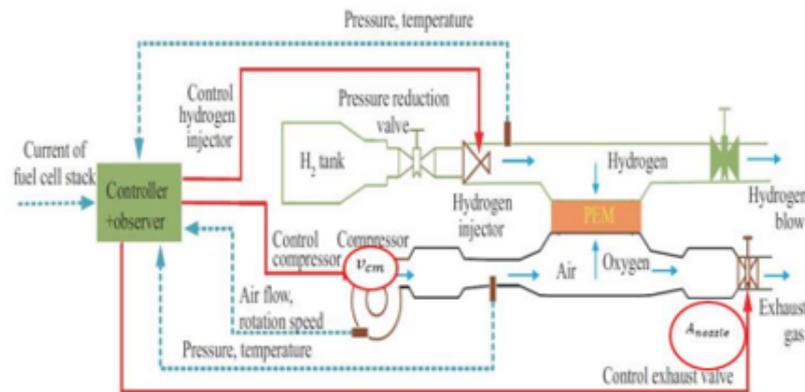


Figura 46: Sistema per la gestione dei reagenti [43]

- il sistema di gestione dell'acqua che permette di mantenere ad un valore di umidità ottimale le varie celle dello stack
- il sistema di gestione della temperatura che interagendo con il sistema di raffreddamento del sistema PEMFCs regola la quantità di calore scambiata mantenendo la temperatura di funzionamento ottimale delle PEMFC.

Le regolazioni sono tipicamente ottenute usando i regolatori proporzionali integrali derivativi (PID), e questi dovranno fornire una sufficiente stabilità delle grandezze in uscita, con limitati overshoot ed errore a regime nullo. Un altro aspetto fondamentale è quello relativo al condizionamento della potenza che include il controllo della corrente, della tensione e della frequenza in uscita dallo stack. Le celle a combustibile forniscono un'alimentazione in corrente continua, e per controllare le varie grandezze elettriche fornite dallo stack, in modo tale da soddisfare le esigenze dell'applicazione collegata ad esso, vengono utilizzati convertitori DC/DC e/o inverter in base alla natura dell'applicazione. Questi convertitori saranno dimensionati con induttori e condensatori che garantiscono limitate oscillazioni di tensione e corrente e lavoreranno in alta frequenza (10-50 kHz) con PWM (Pulse Width Modulation) e regolatori PI che permettono di avere un errore nullo a regime.

4.7 Criticità dei componenti PEMFC

Partendo da un corretto design dei componenti costitutivi del balance of plant, per comprendere al meglio le criticità dei vari componenti è opportuno premettere che i maggiori problemi risiedono nei componenti su cui è attuata la maggiore innovazione, questo soprattutto nell'ambito della ricerca in cui si vanno a sostituire componenti o materiali più costosi con alternative più semplici e/o economiche, al fine di garantirne una maggior estensione sul mercato, che difficilmente all'inizio riescono a garantire le medesime prestazioni dei primi. Occorre fare inizialmente un'analisi relativa ai materiali che costituiscono l'intero balance of plant per identificarne peculiarità e aspetti negativi. I materiali comunemente usati nei sistemi PEMFC sono classificabili in termini di pericolosità, prezzo e criticità UE:

- i materiali sono classificati in base al prezzo come: basso (<5 \$/kg), medio (5-500 \$/kg) e alto (>500 \$/kg),
- i materiali sono identificati come pericolosi se dannosi sulla salute umana o sull'ambiente,
- un materiale è etichettato come alto nelle criticità UE se è presente nell'elenco dell'UE CRM del 2017, e supera le soglie di importanza economica (EI) e rischio di approvvigionamento (SR):
 - se un materiale supera la soglia in entrambi i punti è indicato come "alto"
 - se un materiale supera la soglia solo in un criterio di valutazione, il materiale è contrassegnato come "medio"
 - in tutti gli altri casi, il materiale è etichettato come "basso" nella metodologia di criticità dell'UE.

<i>Materiali</i>	<i>Collocazione</i>	<i>Pericolosità</i>	<i>Prezzo</i>	<i>Criticità UE</i>
Alluminio	Housing (BoP , stack)	No	Basso	Media
Carbonio	GDL (stack)	No	Basso	Bassa
Acciaio cromato	Housing (BoP)	No	Basso	Media
Rame	PCB's (BoP)	No	Basso	Media
Elastomeri (EPDM)	Guarnizioni(BoP, stack)	No	Basso	Bassa
Elastomeri (Viton)	Guarnizioni(BoP, stack)	No	Medio	Bassa
Elastomeri (silicone)	Guarnizioni(BoP, stack)	No	Basso	Alta
Lana di vetro	Isolamento (BoP, stack)	No	Basso	Bassa
Oro	Componenti ausiliari BoP (BoP)	No	Alto	Bassa
Grafite	GDL, interconnessioni (stack)	No	Basso	Media
Plastiche	Componenti ausiliari BoP (BoP, stack)	No	Basso	Bassa
Piombo	Batterie (BoP)	Si	Basso	Media
Lithium-ion	Batterie (BoP)	No	Medio	Media
Palladio	Catalizzatore (stack)	Si	Alto	Alta
Nafion	Elettrolita (stack)	No	Medio	Media
Platino	Catalizzatore (stack)	No	Alto	Alta
PTFE	Guarnizioni e GDL (BoP, stack)	No	Medio	Alta
Rutenio	Catalizzatore (stack)	Si	Alto	Alta
Argento	Componenti ausiliari BoP (BoP)	No	Alto	Media
Prodotti in acciaio e leghe	Housing, GDL, inter- connessioni	No	Basso	Media

Tabella 4: Principali materiali utilizzati nei sistemi PEMFC

Dalla tabella 4 emerge che materiali del BoP critici sono il silicone, palladio e PTFE a causa della loro elevata criticità nell'UE.

In generale, i materiali nei sistemi PEMFC presentano generalmente un costo medio-basso, ad eccezione dei catalizzatori (Pt, Ru, Pd). Finora, sono stati classificati i materiali che costituiscono i sistemi PEMFC, si procederà ora ad analizzare le criticità relative ai diversi componenti del BoP:

- **PEM Fuel cell stack** rappresenta l'elemento più sensibile per il quale sarà necessario considerare sia i limiti in termini di prestazioni e costi dei materiali che lo costituiscono, per il quale la ricerca è attiva, sia nel trovare materiali catalizzatori maggiormente economici, stabili e meno sensibili alle impurità che possono essere presenti all'interno dell'idrogeno, ma anche in termini di membrana a scambio protonico in cui si sta sperimentando su materiali in grado di tollerare bene le temperature più elevate rispetto a quelle di funzionamento attuali delle PEMFC, garantendo un'ottima conducibilità protonica, un basso costo di realizzazione e un limitato spessore, soprattutto osservando che la tecnologia si sta muovendo nella direzione di rimuovere gli umidificatori esterni.
- Nel **sistema di fornitura dell'idrogeno** sarà sicuramente da considerare il problema relativo all'infragilimento da idrogeno che si verifica nei componenti in metallo

a contatto per lungo tempo con l'idrogeno. Questo fenomeno si verifica quando le molecole di idrogeno si diffondono nel metallo e generano una pressione che riduce la duttilità dei metalli e può arrivare perfino a originare delle cricche in essi. Per fronteggiare questo problema sarà necessaria un'attenzione particolare sui materiali utilizzati, in particolare la miglior soluzione è rappresentata dall'uso di materiali compositi che sono meno sensibili all'idrogeno oppure nel caso di utilizzo di metalli sarà necessario fare riferimento ad una delle seguenti strategie:

- trattamenti superficiali in cui la nitrurazione superficiale, il trattamento di carbonizzazione e il trattamento di pallinatura sono approcci promettenti per migliorare la resistenza al HE (Hydrogen embrittlement) ed inoltre a differenza dei rivestimenti non è necessario considerare il comportamento di adesione all'interfaccia,
- aggiunta di leghe al fine di ottimizzare la microstruttura, tale per cui la riduzione del HE può essere ottenuta riducendo le quantità degli elementi C, Si, P, S o aumentando le quantità degli elementi Ni, Al, Mo,
- rivestimenti della superficie: in cui la superficie metallica viene rivestita con un film esterno, ottenuto da diversi materiali, e in particolare l'utilizzo di Ni, Cd, Al e Al-Ni riduce effettivamente l'infiltrazione dell'idrogeno. Nonostante il rivestimento sulla superficie della lega possa sopprimere l' HE, si sono presentate alcune problematiche per i rivestimenti soprattutto negli strati di contatto tra i due materiali. Pertanto, è essenziale ottimizzare le proprietà del film in termini di resistenza, plasticità, tenacità e forza di legame con il metallo per consentirne l'uso e ridurre la suscettibilità al HE.

Un altro aspetto a cui prestare attenzione è che la pompa per il ricircolo dell'idrogeno non vada ad immettere nell'idrogeno sostanze che possono degradare il catalizzatore pertanto sarà necessario considerare l'utilizzo di un sistema di lubrificazione oil-free e cuscinetti privi di contatto, che richiedono un controllo e una maggiore complessità del sistema. In questi termini si sta cercando di passare ad utilizzare elementi non più attivi richiedenti controllo, maggiormente costosi e aventi consumi notevoli come le pompe di ricircolo, ma elementi passivi ovvero gli eiettori, che portano vantaggi in termini di efficienza del sistema e non presentano parti mobili, tuttavia richiedono uno studio più complesso nel dimensionamento, lavorano in range più ridotti di portate e la principale problematica è quella di non poter avere un controllo preciso dell'umidità dell'idrogeno che ricircola.

- Per quanto riguarda **il lato aria**, la presenza di impurità, principalmente inquinanti atmosferici, ovvero ossidi di azoto, ossidi di zolfo, ossidi di carbonio, ozono e altre specie chimiche organiche contaminano la cella a combustibile, provocando danni al MEA e una diminuzione delle prestazioni; pertanto, sono necessari opportuni filtri, ed inoltre sempre per preservare la purezza dell'ossidante anche in termini di residui di olio e lubrificanti è necessario utilizzare, come per il caso delle pompe, sistemi di lubrificazione oil-free e cuscinetti privi di contatto. Le maggiori criticità sono legate al compressore, in particolare, risolvibili con una riduzione del peso del componente e un'ottimizzazione della struttura in modo che garantisca un aumento dell'efficienza sia ad alte che a basse portate, in modo tale da migliorare l'efficienza del sistema complessivo. In termini di condizioni di funzionamento del compressore è opportuno evitare le condizioni di stallo e pompaggio, la prima rappresenta un'interruzione locale del flusso d'aria a causa di condizioni di aspirazione o mandata anomale, mentre la

condizione di pompaggio è relativa solo ai compressori dinamici, e si verifica quando la velocità del fluido in una determinata sezione raggiunge la velocità sonica e si crea di conseguenza una condizione in cui la pressione a valle può variare bruscamente, fino al ristabilimento delle condizioni subsoniche. Se non si interviene si generano onde di pressione ad una certa frequenza, e quando tale frequenza entra in risonanza con la frequenza propria di qualche parte meccanica, solitamente l'albero motore, vi è il rischio di gravi danni a tali parti.

Un' ulteriore problematica inerente ai compressori è legata alle dimensioni e al peso degli inverter che li alimentano; sul quale la ricerca sta intervenendo con la tecnologia dei semiconduttori di potenza in nitruro di gallio e tecniche di ottimizzazione che consentono di ridurre la dimensione dell'inverter, aumentandone l'efficienza e migliorandone la qualità della forma d'onda della corrente di uscita.

- **In ambito di controllo**, un fondamentale aspetto da tenere in considerazione relativo alla PEMFC è soprattutto legato ad una meticolosa gestione sia dell'acqua che della temperatura dello stack; infatti, per quanto visto in precedenza la membrana non dovrà avere un'umidità troppo bassa, altrimenti rischia la disidratazione ma allo stesso modo anche un'umidità troppo elevata riduce comunque le prestazioni, ed inoltre la temperatura dovrà essere mantenuta in un certo range in modo tale da garantire un funzionamento ottimale, e tutto ciò determina un'elevata complessità nel controllo del sistema. Inoltre, può accadere che se i flussi dei reagenti non sono opportunamente controllati possono insorgere oscillazioni di pressione che possono perforare la membrana; pertanto, a seconda delle operazioni da attuare sarà necessario fare un corretto tuning dei regolatori PID, PI.

Se si considerano sistemi di taglia ridotta (non per applicazioni automotive) le performance non sono eccelse, e questo in ragione del fatto che componenti quali ad esempio pompe di ricircolazione, sistemi di raffreddamento non presentano taglie proporzionali allo stack con cui sono collegati, in quanto tali componenti di ridotte dimensioni non avrebbero mercato e pertanto sarà necessario adoperare soluzioni alternative meno efficienti.

5 Cenni elettrolisi

Finora è stato analizzato il funzionamento da fuel cell, tale per cui sfruttando l'energia chimica del combustibile si ottiene energia elettrica, però sarà necessario considerare anche l'operazione inversa nota come elettrolisi, ottenuta attraverso un elettrolizzatore. In questo ambito, a differenza della fuel cell, l'elettrodo a contatto con l'ossigeno è l'anodo, mentre quello contiguo con l'idrogeno è il catodo.

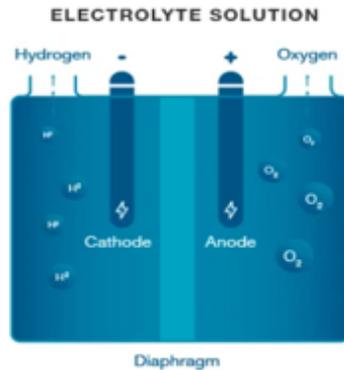
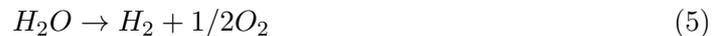


Figura 47: Esempio di un elettrolizzatore [44]

Il principio dell'elettrolisi è quello per cui attraverso l'applicazione di una corrente continua si effettua la dissociazione delle molecole d'acqua ottenendo rispettivamente idrogeno e ossigeno attraverso semireazioni di ossidoriduzione (HER e OER), che a differenza del funzionamento da fuel cell non sono spontanee ($\Delta G > 0$) e dipenderanno dal tipo di elettrolizzatore usato, ma che possono essere descritte complessivamente dalla seguente reazione:



Nell'elettrolizzatore, come è possibile notare dalla 47, per evitare che ossigeno ed idrogeno prodotti si ricombinino è necessaria la presenza di un diaframma. Attualmente solo il 4% della produzione mondiale di idrogeno avviene per idrolisi e questo per via dei costi elevati, decisamente superiori alle altre tecnologie utilizzate (ex. reforming).

5.1 Calcolo efficienza fuel cell - elettrolisi

Definiti i principi di funzionamento generali di fuel cell ed elettrolizzatore, è necessario ora fare qualche considerazione in termini di efficienza termodinamica dei due componenti, per quanto riguarda le celle a combustibile, la loro efficienza è quantificabile dal rapporto:

$$\eta_{FC} = \frac{W_{el}}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (6)$$

con W_{el} che è l'energia prodotta dalla cella, ΔH è l'entalpia di reazione e ΔG è la variazione di energia di Gibbs, che sarà negativa in quanto queste reazioni sono spontanee, ed è definita dalla relazione:

$$\Delta G = -nF \cdot E_{cell} \quad (7)$$

dove $F = 96485 \text{ C/mol}$ che è la carica assoluta di 1 mole di elettroni (costante di Faraday), $n = 2$ rappresenta il numero di elettroni coinvolti nell'ossidazione di una molecola di idrogeno e

E_{cell} rappresenta il potenziale della cella. Quest'efficienza energetica di solito non raggiunge il 100%, poiché solo la frazione ΔG dell'energia di combustione $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$, viene convertita in elettricità e la frazione di calore scambiata $\Delta Q = T \cdot \Delta H$, non è utilizzabile.

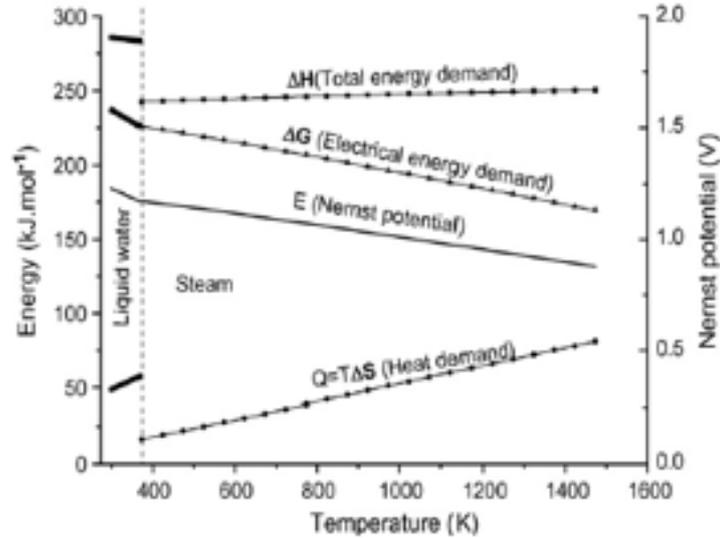


Figura 48: Grafico ΔH , ΔG , $T \cdot \Delta S$ [45]

Nel caso dell'elettrolisi, considerando di applicare un'energia elettrica uguale alla variazione di energia libera di Gibbs (positiva) e avendo come effetto utile l'entalpia di formazione dell'acqua, l'efficienza può essere scritta come il reciproco di quella della fuel cell:

$$\eta_{el} = \frac{\Delta H}{\Delta G} \quad (8)$$

In generale, per l'elettrolizzatore si avrà un'efficienza oltre l'80% mentre nel caso della cella a combustibile il rendimento si aggira intorno a 40-60%, e in particolare, dalle definizioni delle efficienze e dalla relazione $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$, è possibile affermare che l'efficienza nell'utilizzo da fuel cell è sempre inferiore rispetto a quella da elettrolizzatore, ma entrambe, osservando la figura 48, varieranno con la temperatura.

6 Uso rigenerativo fuel cells

La fuel cell è una cella elettrolitica galvanica, e questo significa che non potrà essere ricaricata come invece accade per le normali batterie, tuttavia negli ultimi anni sono stati fatti studi e sperimentazioni relative ad un utilizzo rigenerativo della fuel cell, tale per cui oltre a lavorare da fuel cell (produzione di potenza), tali dispositivi potranno funzionare anche come elettrolizzatori ottenendo il combustibile di partenza utilizzato dalla FC (energy storage); si parlerà quindi di fuel cells reversibili (RFC).

Tale componente nasce dall'esigenza di unire in un solo componente, noto come United Regenerative Fuel Cells (URFC), un sistema noto come Power-to-Power costituito da:

- fuel cell per la produzione di energia

- elettrolizzatore per la produzione di combustibile
- serbatoio per lo stoccaggio del combustibile

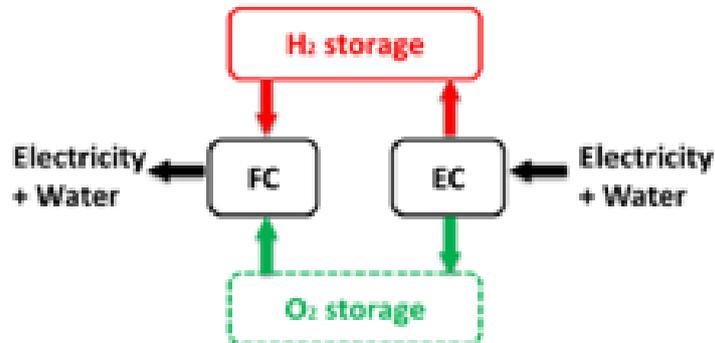


Figura 49: Sistema Power-to-Power [46]

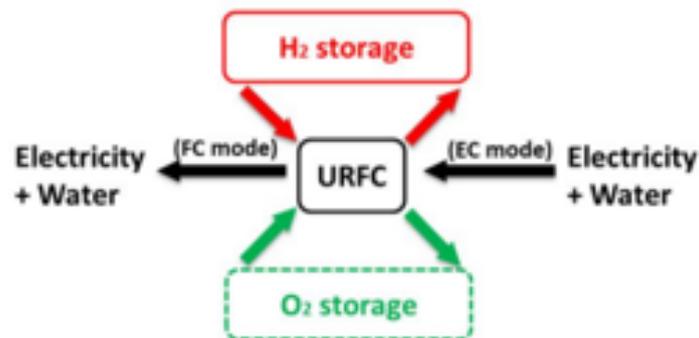


Figura 50: United Regenerative Fuel cells (URFC) [46]

La cella URFC ha il vantaggio di avere una taglia ridotta rispetto ai sistemi Power-to-Power, però, presenta prestazioni inferiori in quanto il singolo componente dovrà essere ottimizzato per svolgere entrambe le funzioni. Per ambedue le tipologie i concetti di design variano in base all'applicazione, per quelle in cui l'aria è prontamente disponibile per la cella a combustibile, l'ossigeno prodotto nella modalità di elettrolisi viene spurgato nell'atmosfera. Le applicazioni che utilizzano sistemi in cui l'aria non è disponibile immagazzineranno l'ossigeno prodotto dall'elettrolisi e utilizzeranno questo per il funzionamento delle celle a combustibile. Il balance of plant ovvero le pompe, i compressori, i serbatoi di stoccaggio del gas, varierà considerevolmente a seconda che il design della cella a combustibile reversibile sia di tipo URFC o Power-to-Power oppure se la cella lavorerà in presenza di ossigeno o meno.

Per via del loro principio di funzionamento sia da fuel cells che elettrolizzatore, a seconda della tipologia in cui sta lavorando la cella, cambia la definizione di anodo e catodo:

- se il sistema lavora da elettrolizzatore si avrà che l'elettrodo a contatto con l'ossigeno fungerà da anodo mentre invece l'elettrodo a contatto con l'idrogeno sarà il catodo

- se il sistema lavora da fuel cell invece l'elettrodo a contatto con l'idrogeno è l'anodo mentre quello a contatto con l'ossigeno è il catodo

Allo stesso modo delle normali fuel cells, le RFC possono essere classificate in base agli elettroliti adoperati, ma tuttavia quelle su cui la ricerca è maggiormente attiva sono:

- RPEMFC

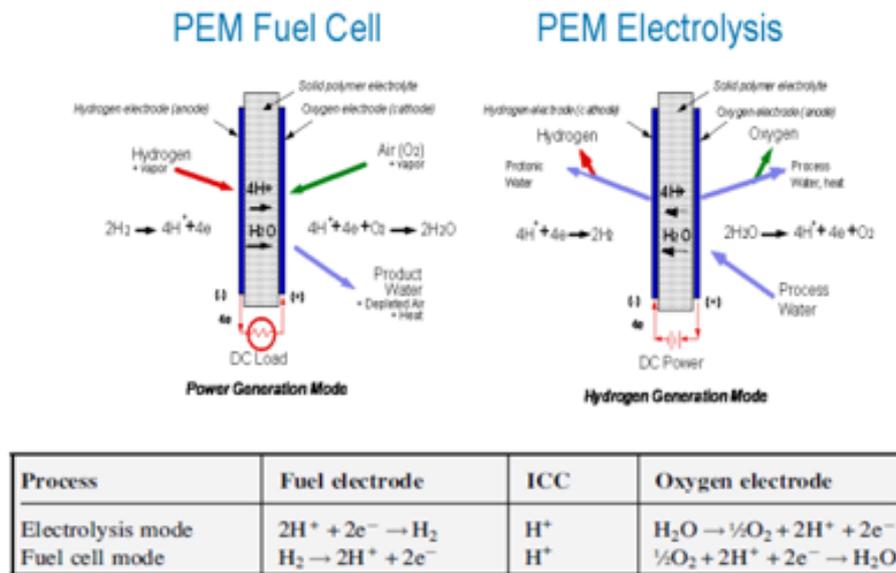


Figura 51: Principio di funzionamento RPEMFC [47]

La RPEMFC ha una struttura che in pratica permetterà l'utilizzo sia da PEMFC ma anche da elettrolizzatore PEM ottenendo idrogeno in seguito all'applicazione di energia elettrica. In termini costruttivi, sarà necessario distinguere due strati bifunzionali di catalizzatore, in particolare lato idrogeno BHC (Bifunctional hydrogen catalyst) il platino, nonostante il costo elevato, è il catalizzatore che garantisce maggiore performance e stabilità alla RPEMFC, mentre al lato ossigeno il platino rappresenta il catalizzatore preferito per la reazione ORR, ma non risulta essere adatto per la reazione OER, e viceversa i catalizzatori migliori per la reazione OER come rutenio, iridio e i loro ossidi non sono adatti per la reazione ORR. Pertanto, il compromesso adottato è stato quello di combinare platino con rutenio e iridio e i loro ossidi utilizzando nel BOC (Bifunctional oxygen catalyst). Il MEA, tradizionalmente usato nelle PEMFC, non viene comunemente applicato all'elettrolisi dell'acqua perché il GDL può inibire la diffusione di reagenti e prodotti. Tipicamente nelle RPEMFC il MEA è costituito da una struttura a due strati che includono la membrana e un elettrodo a diffusione del gas (GDE), ovvero uno strato di elettrocatalizzatore a film sottile costituito da un catalizzatore, un polimero conduttore di protoni e un solvente. La realizzazione delle RPEMFC, che sono state già adoperate in alcune applicazioni relative al campo aerospaziale, aeronautico, energie rinnovabili e trasporto, non ha ancora raggiunto la fase di applicazione commerciale su larga scala, soprattutto dati i costi e l'efficienza limitata dei catalizzatori adoperati lato ossigeno.

- RSOFC

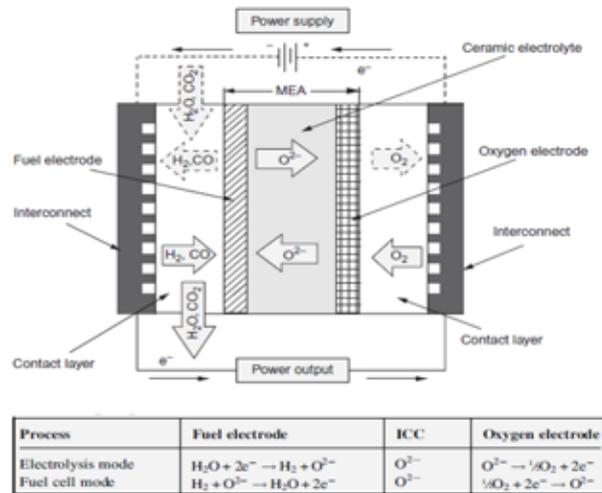


Figura 52: Principio di funzionamento RSOFC [48]

In questo componente l'elettrodo a contatto con l'idrogeno mostra simmetria nelle prestazioni tra le modalità di cella a combustibile e di elettrolisi. L'elettrodo di ossigeno, d'altra parte, mostra la reversibilità con densità di corrente basse ma può mostrare irreversibilità a densità di corrente più elevate in modalità elettrolisi e questo a seconda di una serie di fattori come la microstruttura dell'elettrodo, il materiale e i parametri operativi applicati. Inoltre, da test eseguiti sulle RSOFC è emersa, però una maggiore degradazione delle performance nel funzionamento da elettrolizzatore rispetto a quello da fuel cell e questo rappresenta il suo importante limite.

7 Sistemi di stoccaggio dell'idrogeno

Da quanto visto finora, in ambito fuel cell, l'idrogeno rappresenta uno dei combustibili maggiormente adoperati, e come elemento è uno dei principali costituenti dell'acqua e di tutta la materia organica, presente in quantità elevate in tutto l'universo ed è caratterizzato dalle proprietà in figura 53.

Hydrogen Property	Value
Octane number	130+
Auto ignition temperature	585 °C
Lower heating value (at 25 °C and 1 atm)	119.93 kJ/g
Higher heating Value (at 25 °C and 1 atm)	141.86 kJ/g
Boiling point	-252.7 °C
Melting point	-259.2 °C
Density of boiling point	70.8 kg/m ³
Vapor density (at 68 °F; 20 °C, 1 atm)	0.08376 kg/m ³
Specific volume at liquid form -253 °C and 1 atm	0.014 m ³ /kg
Specific volume at gas form at 20 °C and 1 atm	11.9 m ³ /kg
Flash point	< -253 °C; 20 K
Flame temperature	2,158 °C
Air/fuel mass	34.2
Energy consumption	316,5 Mj/km
Fuel consumption	2.64 kg/km
Heat of combustion	120 kJ/kg
Heat of vaporisation	446 kJ/kg

Figura 53: Caratteristiche idrogeno [20]

Gli attuali approcci allo stoccaggio dell'idrogeno coinvolgono serbatoi di idrogeno compresso, serbatoi di idrogeno liquido, idruri metallici, idruri chimici, materiali adsorbenti, LOHC e nanotubi al carbonio, e tipicamente quelli maggiormente adottabili nel settore automotive sono l'idrogeno compresso e lo sfruttamento degli idruri su cui la ricerca sta lavorando. Lo stoccaggio come gas, liquido o lo stoccaggio in idruri metallici costituisce sistemi di stoccaggio dell'idrogeno di bordo "reversibili" poiché il rifornimento o la rigenerazione dell'idrogeno possono avvenire direttamente a bordo del veicolo. Per gli approcci allo stoccaggio dell'idrogeno chimico, la rigenerazione dell'idrogeno non è possibile a bordo del veicolo, infatti gli idruri chimici, una volta deidrogenati, devono essere mandati ad un impianto per essere nuovamente idrogenati.

7.1 Idrogeno compresso

La tecnologia dell'idrogeno compresso risulta essere la tecnologia più matura adoperata a bordo delle automobili, qui l'idrogeno in forma gassosa è stoccato in serbatoi dove la pressione è controllata tra 350- 700 bar per poter immagazzinare la maggior quantità possibile di idrogeno, e per evitare il processo di infragilimento dovuto all'idrogeno i serbatoi sono realizzati in fibra di carbonio e una matrice polimerica.

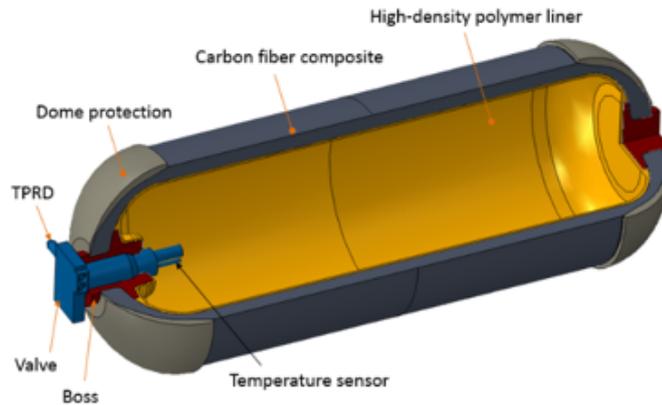


Figura 54: Serbatoio per idrogeno compresso [49]

I principali svantaggi di questa tecnologia sono legati all'elevato peso del serbatoio rispetto alla quantità di idrogeno che può effettivamente contenere, ad esempio nella Toyota Mirai i serbatoi hanno un peso di circa 90 kg e possono contenere al massimo 5 kg di idrogeno, e al fatto che i ripetuti cicli di carica e scarica possono condurre al distacco delle fibre della matrice polimerica, riducendo la durata nel tempo del serbatoio. Le caratteristiche di sicurezza di questa tecnologia sono in genere elevate, grazie alla robustezza dei serbatoi ed all'introduzione di fusibili antisceppio in caso di incendio e di valvole di interruzione del circuito in caso di urto. Attualmente i serbatoi per lo stoccaggio dell'idrogeno compresso si suddividono in quattro tipologie:

<i>Tipo</i>	<i>Materiali</i>	<i>Proprietà</i>	<i>Applicazioni</i>
Tipo I	Acciaio, alluminio	Pesante, soggetto a HE, usato in serbatoi con $p < 25$ MPa	Industriali ma non adoperabili per automotive
Tipo II	Serbatoio metallico con involucro esterno in materiale composito	Pesante e per pressioni tra 45-80 MPa	Non disponibile per settore automotive
Tipo III	Rivestimento metallico con una portante in materiae composito per l'involucro esterno	Più leggero rispetto alla tipologie II e meno sensibile ad HE	Automotive
Tipo IV	Rivestimento polimerico con una portante in materiale composito per l'involucro esterno	Molto costoso, più leggero rispetto alle tipologie II e durata superiore rispetto a tipo III	Automotive

Tabella 5: Tipologie di serbatoi per lo stoccaggio dell'idrogeno compresso

7.2 idrogeno liquido

Per questa tipologia di stoccaggio, l'idrogeno è mantenuto a -260°C e la pressione del serbatoio costante a 21 psi per ridurre al minimo il rischio di ebollizione. Per tale tecnologia sono necessari importanti investimenti e quantità di energia per raggiungere e mantenere queste temperature criogeniche; ciò è realizzato, utilizzando un sistema di isolamento ermetico costituito da un doppio rivestimento in lamiera d'acciaio in cui viene creato il vuoto per sigillare l'idrogeno dall'atmosfera; infatti, nel caso in cui entri dell'aria all'interno dei serbatoi, l'idrogeno si congelerà.

Rispetto allo stoccaggio allo stato gassoso, poiché l'idrogeno liquido ha una capacità volumetrica maggiore (0,07 kg/L), è possibile immagazzinare più idrogeno rispetto ai serbatoi di gas compresso (0,039 kg/L a 700 bar) a parità di volume.



Figura 55: Serbatoio per idrogeno liquido [50]

7.3 Idruri metallici

L'idrogeno può legarsi chimicamente con diversi metalli e leghe metalliche formando idruri metallici, in particolare, esso penetra all'interno del reticolo cristallino del metallo, andando ad occuparne i siti interstiziali, secondo la reazione:



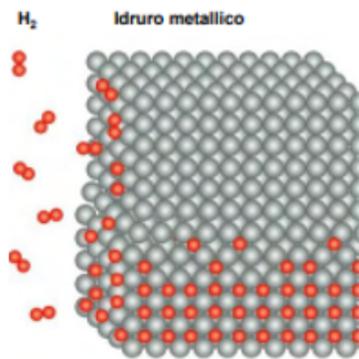


Figura 56: Idrogeno in idruri [51]

Al fine che sia favorita la formazione dell'idruro, la pressione dell'idrogeno gassoso deve superare un valore di soglia che è la pressione di equilibrio. L'assorbimento dell'idrogeno, noto come idrogenazione, è un processo esotermico che necessita di raffreddamento, mentre il suo rilascio, ovvero la deidrogenazione è un processo endotermico che richiede l'applicazione di calore e una diminuzione della pressione. Per tale tipo di stoccaggio è importante considerare il diagramma PCT che mostra il rapporto di equilibrio tra la pressione e l'idrogeno assorbito in % rispetto alla quantità di lega presente nel sistema. Durante i processi di idrogenazione/deidrogenazione, la curva si discosta più o meno apprezzabilmente dalla curva di equilibrio, a seconda dei parametri di raffreddamento/riscaldamento impostati, in particolar modo della temperatura.

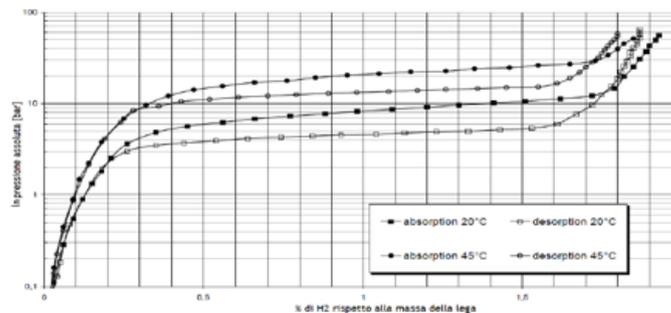


Figura 57: Esempio diagramma PCT idruri [52]

La temperatura e la pressione di queste reazioni dipendono dalla composizione specifica dell'idruro. In particolare, gli idruri a seconda della temperatura di assorbimento vengono classificati in idruri ad alta e a bassa temperatura. Le temperature di assorbimento sono comprese nell'intervallo tra 150 - 300 °C nel caso degli idruri ad alta temperatura e 20 - 90 °C per quelli a bassa temperatura. Le pressioni di assorbimento sono dell'ordine di 30-55 bar, mentre quelle di desorbimento variano tra 0,7-10 bar. In generale, la percentuale di idrogeno contenuta negli idruri varia tra 0-2 %.

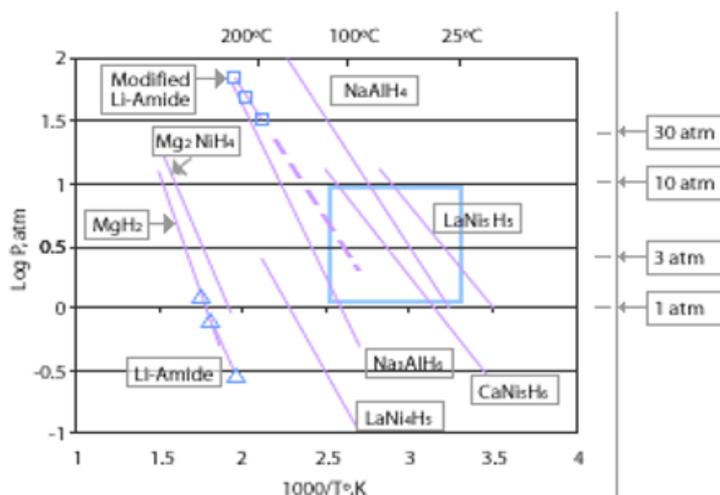


Figura 58: Diversi tipi di idruri [53]

Gli sviluppi di questa tecnologia sono concentrati sull'aumento della capacità di accumulo, sulla riduzione dei costi e sull'ottimizzazione della cinetica dei processi di assorbimento e desorbimento. Tuttavia, un punto debole dello stoccaggio in idruri metallici è rappresentato dal peso del sistema, infatti a parità di peso, un veicolo che utilizza un serbatoio ad idruri presenta un'autonomia inferiore di un fattore 3 rispetto a quella ottenibile con idrogeno liquido o idrogeno compresso, tuttavia presenta vantaggi in termini di sicurezza e stabilità:

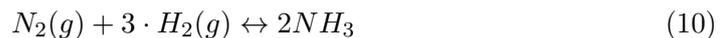
- in caso di danni alle pareti del serbatoio in seguito ad un incidente: il conseguente rilascio di idrogeno risulta ridotto, in quanto la reazione non sarebbe favorita dal punto di vista cinetico, data l'assenza di riscaldamento attivo dell'idruro. Diversamente, se dovesse apparire una crepatura sulla superficie di un serbatoio di idrogeno compresso la quantità di idrogeno liberata in ambiente nell'unità di tempo sarebbe molto più elevata.
- il secondo beneficio è connesso al comportamento in risposta ad un aumento della temperatura, situazione di interesse pratico, considerando, ad esempio, un serbatoio sottoposto alla luce solare. Nel caso dei sistemi utilizzando idruri metallici si avranno aumenti di pressione minori rispetto a quelli ottenuti nel caso di bombole di idrogeno compresso.

Di particolare interesse, nell'ambito di stoccaggio con idruri metallici è sicuramente il progetto HYCARE[5], coordinato dall'Università di Torino, insieme all'Environment Park, che vede la presenza di una grande azienda di produzione di polveri metalliche (GKN Sintermetal) e della multinazionale francese dell'energia Engie. Il progetto prevede la produzione di quasi 5 tonnellate di idruri metallici, che verranno inseriti in appositi contenitori, e la quantità di idrogeno immagazzinata sarà pari a 50 kg, che rappresenterà la massima quantità mai immagazzinata in Europa con questa tecnologia. L'obiettivo di questo progetto è quello di sfruttare l'energia prodotta da fonti rinnovabili per produrre idrogeno attraverso un elettrolizzatore partendo dall'acqua. L'idrogeno prodotto viene quindi immagazzinato nel serbatoio HyCARE, controllato termicamente per gestire il l'assorbimento/rilascio del gas, e grazie a ciò sarà possibile alimentare le utenze collegate ad esso.

7.4 Ulteriori tipologie di accumulo dell'idrogeno

Esistono, tuttavia altre possibili alternative per lo stoccaggio dell'idrogeno, su cui la ricerca è attiva:

- stoccaggio in materiali adsorbenti tradizionali, caratterizzati da un'elevata area superficiale e porosità, come carboni attivi (Activated Carbon), zeoliti, allumina e silice, che utilizzano legami deboli tra superfici adsorbenti e molecole di idrogeno e generalmente richiedono temperature di stoccaggio inferiori agli idruri. Il vantaggio principale di questa alternativa rispetto agli idruri è relativo alla densità molto contenuta di questi materiali, soprattutto di quelli a base di carbonio.
- stoccaggio in idruri chimici, sfruttando composti chimici ricchi di idrogeno, come gli idruri alcalini, il metanolo, l'ammoniaca, il metilcicloesano e si distinguono dagli idruri metallici in quanto non sono reversibili. Prendendo, ad esempio, in analisi l'ammoniaca, quest'ultima provvede ad un potenziale stoccaggio dell'idrogeno ad alta densità come un liquido raffreddato a temperature inferiori a -35°C con lieve pressurizzazione ($p > p_{atm}$). Il processo viene definito dalla reazione di Haber che è favorita a temperature basse e pressioni elevate:

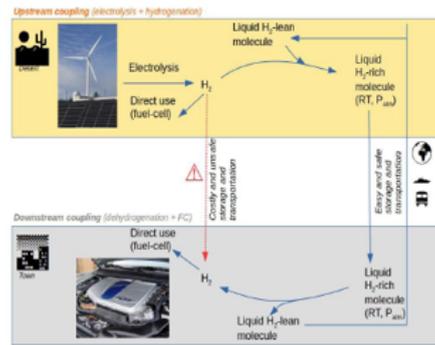


Tuttavia, la tossicità dell'ammoniaca ne limita molto l'utilizzo.

- stoccaggio in nanotubi al carbonio che sono delle microscopiche strutture cilindriche filiformi dal diametro di 1,0-1,5 nm, composte da pochi atomi di carbonio disposti a reticolo, che possono essere adoperate per il trasporto dell'idrogeno. Oggi per i nanotubi, sono riportate percentuali di accumulo di idrogeno tra il 3 ed il 10 % in peso a temperatura ambiente, ma è comunque un campo molto studiato in quanto è percepito come una tecnologia molto promettente.
- stoccaggio dell'idrogeno sfruttando l'uso di portatori di idrogeno organico liquido (LOHC) che forniscono una soluzione alternativa legando chimicamente l'idrogeno ad un elemento liquido organico stabile, eliminando in questo modo la necessità di compressione e rendendo più sicuro, più efficace e meno costoso il trasporto dell'idrogeno. In particolare, per assorbire l'idrogeno, la forma disidratata di LOHC reagisce con l'idrogeno in una reazione di idrogenazione, che è una reazione esotermica e avviene a pressioni elevate (30-50 bar) e temperature tra $150-200^{\circ}\text{C}$ in presenza di un catalizzatore (tipicamente platino o palladio), formando il composto saturo, che può essere immagazzinato o trasportato in condizioni ambientali. Il composto ricco di idrogeno viene deidrogenato, in caso di necessità di idrogeno attraverso una reazione endotermica che avviene a temperature tra $250-320^{\circ}\text{C}$ sempre in presenza di un catalizzatore.

Property		Dibenziloluene-peridro-dibenziloluene (DBT-H18-DBT)	N-Ethyl-Carbazole-dodecahydro-N-ethylcarbazole (NEC-H12-NEC)	Toluene-Methylcyclohexane (TOL-MCH)
Storage density		2.05 MWh/Nm ³	2.01 MWh/Nm ³	1.58 MWh/Nm ³
Melting point / boiling point	Loaded	-39 °C / 390 °C	69.1 °C / 348 °C	-95 °C / 111 °C
	Unloaded		/ 280 °C	-127 °C / 101 °C
Hydrogenation	Pressure	30-50 bar	70 bar	10-50 bar
	Temperature	150 °C	150 °C	50-100 °C
	Reaction enthalpy	-65 kJ/mol H ₂ (27% of H ₂ LHV)	-53 kJ/mol H ₂ (22% of H ₂ LHV)	-68.3 kJ/mol H ₂ (28% of H ₂ LHV)
Dehydrogenation	Pressure	1 bar	1 bar	3 bar
	Temperature	320 °C	220 °C	350 °C
	Reaction enthalpy	65 kJ/mol H ₂ (27% of H ₂ LHV)	53 kJ/mol H ₂ (22% of hydrogen LHV)	68.3 kJ/mol H ₂ (28% of hydrogen LHV)
Toxicity			☠	☠☠☠
Flammability		Low	Low	High
Price		<4 €/kg	>\$40 /kg	<1€/kg

(a) Materiali LOHC



(b) Ciclo LOHC

Figura 59: LOHC [54]

8 Identificazione dei modelli che regolano il comportamento del componente

Il modello generale che descrive le principali grandezze che regolano lo stack PEM di laboratorio, è stato implementato in ambiente Simulink/Simscape seguendo lo schema definito in figura 60.

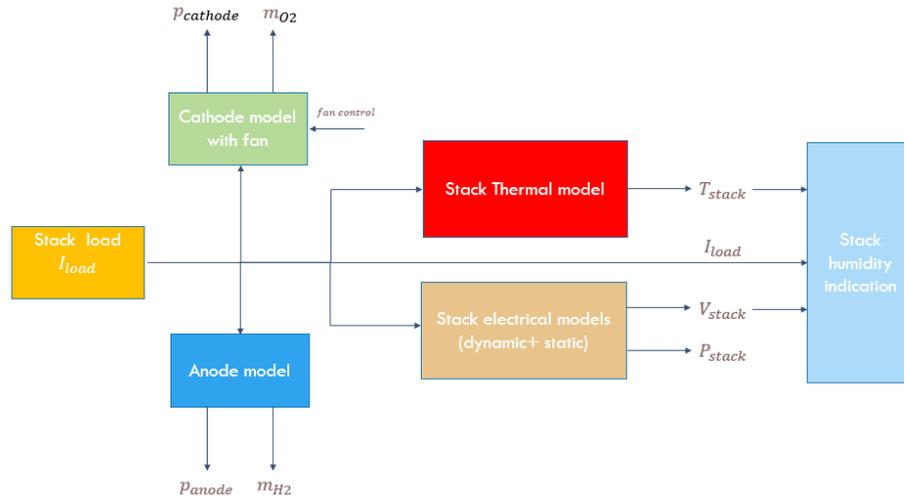


Figura 60: Modello impiegato per lo stack PEM H100

Submodello	Input	Output
Modello anodo	I_{load}	m_{H_2} , p_{anode}
Modello catodo	I_{load} , $fan\ control$	m_{O_2} , $p_{cathode}$
Modello elettrico statico	I_{load}	V_{FC} , P_{FC}
Modello elettrico dinamico	I_{load}	V_{FC} , P_{FC}
Modello termico	I_{load}	T_{FC}

Tabella 6: Descrizione del modello implementato I/O

8.1 Descrizione modello

A partire dal set sperimentale utilizzato rappresentato in figura 61, l'input principale del modello è rappresentato dalla corrente che fluisce nel sistema, la quale è impostata attraverso un carico elettronico che è assimilabile ad un generatore di corrente. Tale input rappresenta sia la corrente che fluirà nel circuito equivalente elettrico, definirà la temperatura che sarà raggiunta a regime dal sistema e allo stesso tempo è correlata alla quantità di reagenti consumati che pertanto dovranno fluire all'anodo e al catodo.

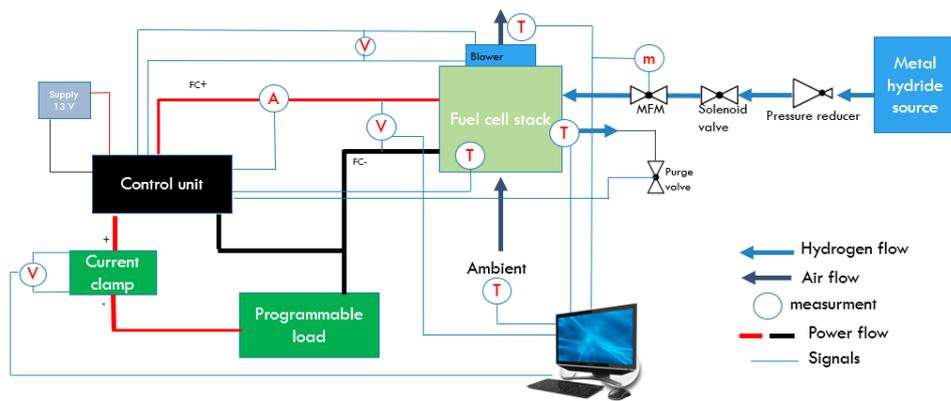


Figura 61: Schema del setup di laboratorio

Costante		Unità di misura
Costante dei gas R	8.3143	J/(mol · K)
Numero di elettroni scambiati da 1 mole di H_2 (O_2)	2 (4)	elettroni/mol
Costante di Faraday F	96485	C/mol
Numero di celle stack n_{cell}	20	
Massa molare H_2 (O_2)	2.016 (32)	g/mol

Tabella 7: Principali costanti del modello

8.2 Modello anodo

Il modello implementato per rappresentare il sistema di laboratorio lato anodo e pertanto descrivere il comportamento dell'idrogeno in termini di portata e pressione è descritto in figura 62.

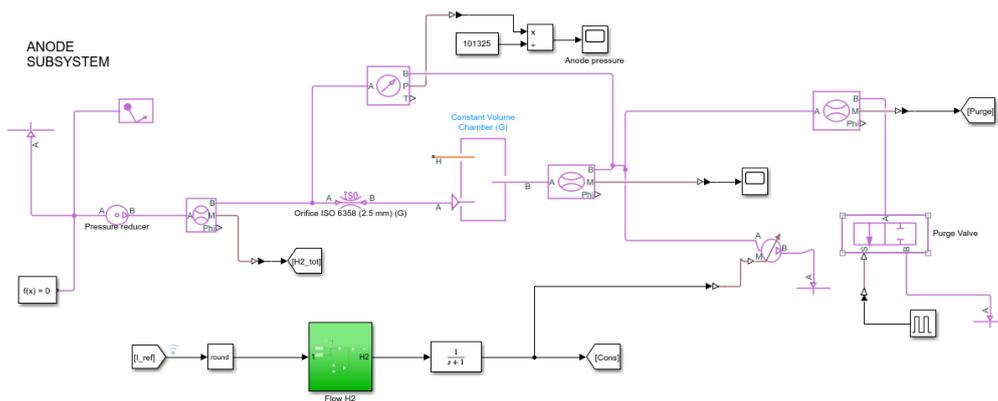


Figura 62: Modello all'anodo

In tale modello sono state considerate le seguenti assunzioni:

- l'ambiente esterno presenta una pressione pari ad 1 bar
- il riduttore di pressione è rappresentato da una sorgente di pressione con $\Delta p = 0.5$ bar, portando il sistema ad una pressione differenziale di 1.5 bar
- la valvola solenoide, essendo completamente aperta appena il sistema viene alimentato, è stata modellata con un orifizio ISO, il quale dovrà essere tarato in termini di coefficiente K_v al fine di garantire il passaggio della portata di idrogeno misurata
- lo stack è rappresentato da un serbatoio a volume costante con volume totale pari alla somma del volume dei channels dove fluisce l'idrogeno [1], dei due condotti tra le membrane per garantire la distribuzione dell'idrogeno ed infine del collegamento tra la valvola e lo stack.
- il generatore controllato di portata definisce in funzione al valore di corrente impostato in ingresso una determinata quantità di consumi secondo la relazione di Faraday.

$$m_{H_2} = \frac{n_{cell} I_{FC} \cdot m_{H_2, mol}}{2 \cdot F} \quad (11)$$

- la valvola di spurgo è definita come una valvola a due posizioni comandata attraverso un treno di impulsi dal controllore ogni 10 s.

Attraverso questo modello è rappresentabile il flusso d'idrogeno nei vari punti del sistema, a partire da quello totale che fluirà per via della sorgente di pressione disposta a monte del sistema. Tuttavia, la gran parte di questa portata sarà utilizzata per garantire il funzionamento dello stack e pertanto con il generatore di portata controllato si va a rimuovere tale quota d'idrogeno in base alle condizioni operative dello stack. La restante parte verrà spurgata verso l'esterno attraverso una valvola comandata periodicamente. Da tale modello inoltre attraverso l'inclusione di un sensore di pressione verrà analizzato come la pressione all'anodo varierà in corrispondenza della variazione dei consumi dello stack.

8.3 Modello catodo

Dal lato del catodo invece, al fine di descrivere il comportamento dell'aria in ingresso, è stato implementato il modello in figura 62. Come nel caso precedente lo stack è stato rappresentato da un serbatoio a volume costante con volume totale legato esclusivamente ai channels in cui fluisce l'aria [2].

Un generatore di portata controllato è stato inserito per modellare i consumi di ossigeno richiesti per le reazioni di ossidoriduzione descrivibili dalla relazione di Faraday.

$$m_{O_2} = \frac{n_{cell} I_{FC} \cdot m_{O_2, mol}}{4 \cdot F} \quad (12)$$

Al fine di rendere il modello maggiormente verosimile al set sperimentale è stata inserita una ventola le cui caratteristiche principali saranno descritte nella sezione successiva.

Tale ventola risulta essere comandata attraverso una logica di controllo che definisce il duty cycle e pertanto la sua velocità in funzione della corrente dello stack, al fine di limitare la temperatura a 45° C in condizioni di lavoro superiori alla corrente nominale, e allo

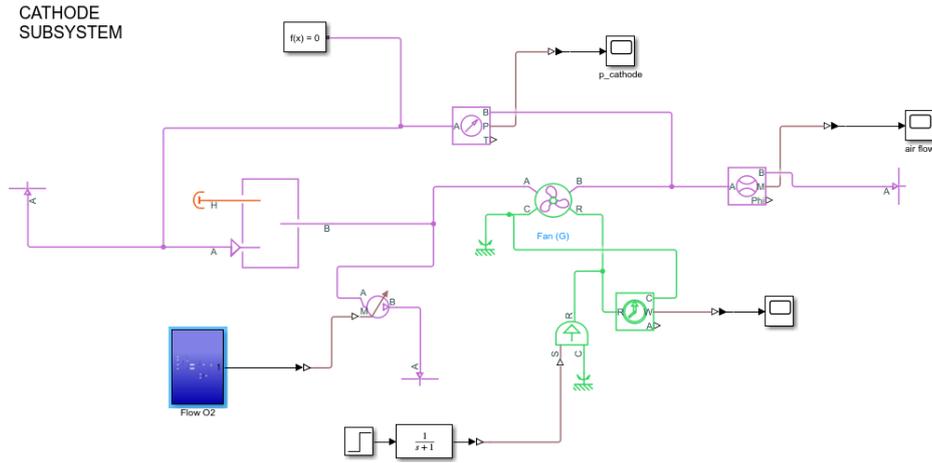


Figura 63: Modello al catodo

stesso tempo fornire una portata di ossigeno abbondantemente sovrastechiometrica per un corretto funzionamento dello stack. Questo modello fornisce un'idea dei principali componenti coinvolti al catodo e della portata d'aria fluente, in quanto non sono direttamente note o misurabili le caratteristiche della ventola.

Da tali due modelli sarà possibile valutare l'entità del rapporto stechiometrico adottato sia lato idrogeno che ossigeno.

$$\lambda = \frac{m_{in}}{m_{react}} \quad (13)$$

8.4 Modello elettrico

A partire dall'analisi della caratteristica di polarizzazione della PEMFC, è stata osservata la suddivisione in tre diverse regioni ed in ciascuna intervengono rispettivamente:

- perdite di attivazione
- perdite ohmiche
- perdite di concentrazione.

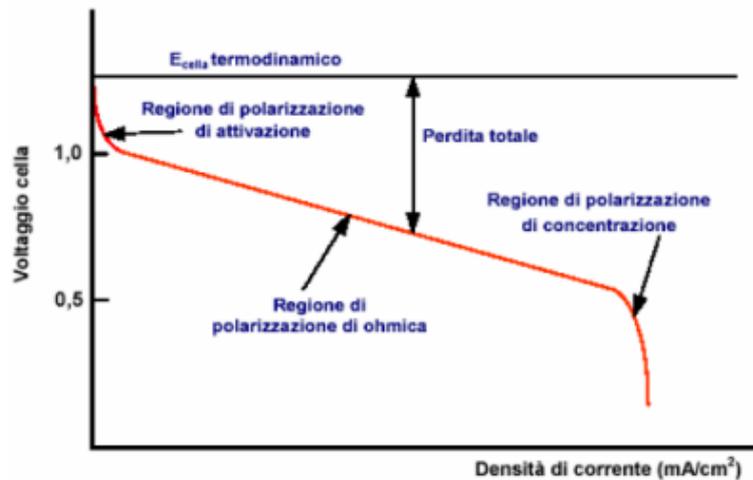


Figura 64: Curva di polarizzazione per PEMFCs [19]

Questa suddivisione rappresenta il punto di partenza per la modellazione elettrica statica della PEMFC descritta dal circuito equivalente in figura 65.

Il circuito in questione, relativo ad una singola cella, è costituito da un generatore di tensione comprensivo del potenziale di equilibrio E_{cell} e di parte delle perdite di attivazione, le resistenze R_{act} , R_{conc} e R_{Ohm} che definiscono rispettivamente le restanti perdite di attivazione, le perdite di concentrazione e le perdite ohmiche ed infine un diodo che simboleggia l'unidirezionalità della fuel cell.

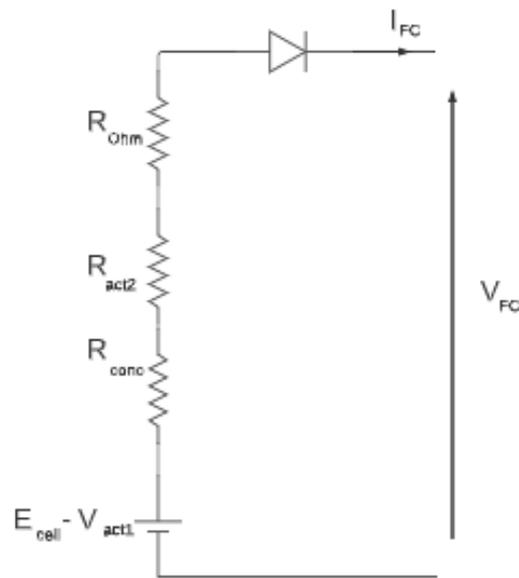


Figura 65: Circuito equivalente statico elettrico

• EQUAZIONE ALLA MAGLIA

$$V_{FC} = E_{cell} - V_{act1} - V_{act2} - V_{ohm} - V_{conc} \quad (14)$$

8.4.1 Potenziale di equilibrio

Il potenziale di equilibrio E_{cell} della cella è descritto dalla seguente relazione:

$$E_{cell} = E_{0,cell} + \frac{\Delta s^0}{nF} \cdot (T - T_0) - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}} - V_{loss} \quad (15)$$

dove $E_{0,cell}$ rappresenta il potenziale reversibile ottenuto come:

$$E_{0,cell} = \frac{\Delta g^0}{nF} = 1.229V \quad (16)$$

in cui:

- Δg^0 e Δs^0 rappresentano rispettivamente l'energia libera di Gibbs e la variazione di entropia relativa alla reazione di ossidazione dell'idrogeno in condizioni standard ovvero $p=1 \text{ bar}$ e $T=298 \text{ K}$.
- Il termine $\frac{\Delta s^0}{nF} \cdot (T - T_0)$ rappresenta un contributo di tensione correlato con la temperatura, infatti tanto più quest'ultima è elevata rispetto alla temperatura di riferimento e maggiore sarà il contributo positivo di tensione fornito da questo termine.
- Il terzo addendo della relazione definisce l'attività delle particelle dei reagenti dove $a_{H_2O}=1$ per acqua liquida, mentre a_{H_2} e a_{O_2} sono approssimabili con le pressioni parziali dei reagenti; questo termine rappresenta circa una riduzione del 3% complessiva della tensione della cella.

- Infine, V_{loss} descrive le perdite di leakage dovute alla corrente dispersa, al crossover del gas e a reazioni indesiderate che avvengono nella PEMFC e questo rappresenterà circa il 20% di $E_{0,cell}$. Pertanto, da queste considerazioni emerge che il potenziale di equilibrio della singola cella sarà circa pari all'unità.

8.4.2 Perdite di attivazione

Le perdite di attivazione rappresentano la caduta di tensione richiesta per superare l'energia di attivazione delle reazioni elettrochimiche che avvengono sulla superficie del catalizzatore. Questo fenomeno emerge soprattutto a basse densità di corrente e sono dovute principalmente alla dinamica più lenta della reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR). Nelle celle PEM le perdite di attivazione possono essere modellizzate con buona accuratezza dalla legge di Tafel:

$$V_{act} = V_{act1} + V_{act2} = a + b \cdot \ln \frac{I_{FC}}{I_0} + c + d \cdot \ln \frac{I_{FC}}{I_0} \quad (17)$$

dove V_{act1} è descrittiva delle perdite di attivazione per la reazione di riduzione dell'ossigeno mentre V_{act2} rappresenta le perdite di attivazione per la reazione di ossidazione dell'idrogeno, fenomeno più veloce rispetto alla precedente. I coefficienti introdotti nel modello a, b, c e d sono parametri semi-empirici, di cui b,d sono noti come pendenza di Tafel, mentre I_0 rappresenta la densità di corrente di scambio di riferimento dell'elettrodo. Le perdite di attivazione inoltre, sono influenzate dalla temperatura, in particolare risulteranno inferiori con il crescere di quest'ultima.

8.4.3 Perdite ohmiche

Le perdite ohmiche a livello di singola cella risultano dalla resistenza al trasferimento degli elettroni attraverso i piatti bipolari e gli elettrodi di carbonio, nonché dalla resistenza al trasferimento dei protoni attraverso la membrana. Questo fenomeno, considerando il tratto lineare nella parte intermedia della curva di polarizzazione, è descritto dalla legge di Ohm:

$$V_{ohm} = R_{ohm} \cdot I_{FC} \quad (18)$$

dove la resistenza R_{ohm} può essere scritta come la somma di una resistenza ionica ed elettronica:

$$R_{ohm} = R_{ionica} + R_{elettronica} \quad (19)$$

per il quale ciascuna può essere calcolata come segue:

$$R_{ionica} = \frac{L_i}{\sigma \cdot S_i}$$

$$R_{elettronica} = \frac{L_e}{\sigma \cdot S_e}$$

La parte dominante è rappresentata dalla resistenza ionica della membrana polimerica che ha una bassa conduttività (10^{-4} - 10^{-1} S/cm), mentre la conduttività elettronica è di ordini di grandezza superiore (10^6 - 10^8 S/cm). L'influenza della temperatura su R_{ohm} è legata principalmente alla resistività della membrana, in particolare accade che un incremento della temperatura conduce ad una riduzione della resistenza.

8.4.4 Perdite di concentrazione

Durante la reazione il gas reagente deve diffondersi attraverso l'elettrodo poroso, vincendo una certa resistenza, ed in particolare ad alte correnti quando il gas dovrà reagire con portate importanti può verificarsi che la velocità con cui viene fornito il reagente sia inferiore rispetto alla velocità alla quale è consumato. Questo fenomeno condurrà ad una riduzione della concentrazione e quindi della pressione parziale nella zona di reazione e pertanto la conseguenza finale sarà un'importante riduzione della tensione di cella. Queste perdite sono quantificate dalla relazione esponenziale 20:

$$V_{conc} = R_{conc} \cdot I_{FC} = m \cdot e^{p \cdot I_{FC}} \quad (20)$$

dove m, p sono parametri semi-empirici. L'incremento della temperatura favorisce il trasporto dei reagenti e pertanto determina una riduzione delle perdite di concentrazione.

8.4.5 Parametri elettrici con lo stack

L'analisi della modellazione elettrochimica fatta finora è relativa alla singola cella. Al fine di modellare lo stack di laboratorio sarà necessario estendere le relazioni viste in precedenza ad uno stack costituito da N celle, pertanto i parametri semiempirici diventano:

- potenziale di equilibrio: $E_{stack} = N \cdot E_{cell}$
- perdite di attivazione: $A = N \cdot a, B = N \cdot b, C = N \cdot c, D = N \cdot d$
- perdite ohmiche: $R_{ohm,stack} = N \cdot R_{ohm,cell} + N \cdot R_{interc}$
- perdite di concentrazione: $M = N \cdot m, P = N \cdot p$

8.4.6 Obiettivi ed ipotesi modello statico

Adattato il circuito equivalente allo stack, nelle sezioni successive l'obiettivo sarà quello, attraverso le prove sperimentali di determinare sia le caratteristiche principali dello stack in termini di curva di polarizzazione, potenza, consumi ed efficienza ma anche di ricavare i parametri empirici costitutivi del modello statico definito in precedenza attraverso le misure sperimentali. In particolare, nel modello statico sono state considerate le seguenti ipotesi:

- piccole variazioni di temperatura e pressioni parziali, che verranno pertanto considerate costanti, e questo si tradurrà in un potenziale di equilibrio E_{stack} costante
- parametri empirici costitutivi delle resistenze costanti con la temperatura

Pertanto, da tali ipotesi si può dedurre che anche la tensione OCV sia costante essendo ottenuta da una differenza di costanti:

$$E_{OCV} = E_{stack} - B$$

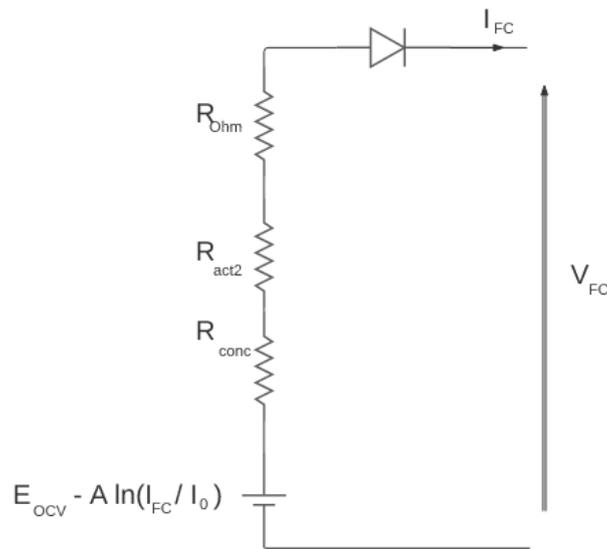


Figura 66: Modello statico per stack PEM

8.5 Dinamica elettrica dello stack PEM

Al fine di avere una modellazione maggiormente completa, è stata inclusa un' analisi dinamica dello stack PEM. In particolare, è stato analizzato il comportamento della tensione in seguito all'applicazione di gradini di corrente di diversa ampiezza che richiedono un determinato tempo per raggiungere il nuovo valore di regime, e ciò sarà in funzione di:

- corrente applicata
- umidità della membrana
- temperatura dello stack e pertanto anche dal duty cycle a cui è comandata la ventola
- pressioni parziali e portata di reagenti

In particolare, possono essere identificati cinque diversi fenomeni dinamici, ciascuno associato ad una differente costante di tempo che agiscono nello stack PEMFC, come rappresentato in figura 67.

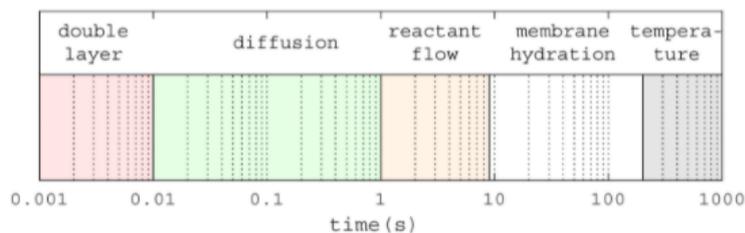


Figura 67: Costanti di tempo dei fenomeni dinamici che avvengono in uno stack [61]

- La presenza di un charge double layer che si comporta come una capacità elettrica, per via dell'accumulo di elettroni e ioni nell'interfaccia elettrodo - elettrolita durante il funzionamento del sistema,

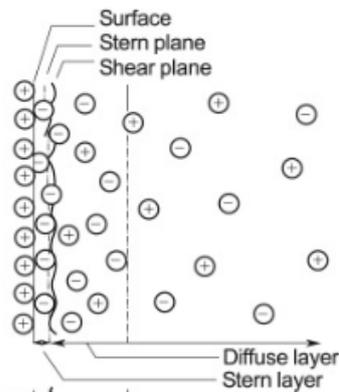


Figura 68: Double layer charges [63]

- fenomeni di diffusione relativi al movimento dei reagenti attraverso i sistemi di canali e le membrane dello stack PEM
- un altro fenomeno dinamico che influenza le prestazioni dello stack è legato alla variazione della portata dei reagenti in seguito a variazioni di carico. Questo fenomeno è relativo ai componenti che forniscono tali reagenti come ad esempio valvole per l'idrogeno e ventole/compressori per l'ossigeno. Infatti sarà necessario per tali componenti un determinato tempo al fine di riassetarsi sui nuovi valori di portata designati per una la nuova richiesta di carico. In particolare, tale fenomeno tipicamente risulta essere maggiormente rilevante dal lato catodo per via del fatto che ventola o compressore presentano dinamiche più lente. A livello fisico, quello che accade in seguito ad una variazione a gradino di corrente è che inizialmente le portate non sono sufficienti a garantire le nuove prestazioni dello stack, si ha pertanto una fuel starvation che determina un undershoot sulla tensione in caso di gradino a salire e viceversa nel caso di un gradino di corrente a scendere si manifesta un overshoot per un fuel excess. Tale undershoot/overshoot di tensione risulta maggiormente presente soprattutto negli stack di piccola taglia che sono tipicamente raffreddati ad aria e presentano logiche di controllo meno sofisticate rispetto a quelli di taglia superiore (> 5 kW).

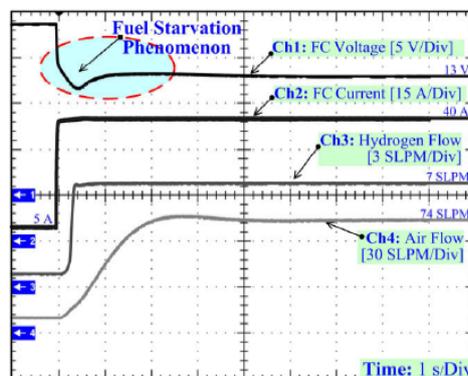


Figura 69: Dinamica dei reagenti [59]

- l’umidità delle membrane è un altro parametro fondamentale che condiziona le prestazioni dello stack, ciò è connesso con la quantità d’acqua presente internamente allo stack che in certi limiti conferisce miglior conducibilità alla membrana. L’acqua che fluisce internamente allo stack definisce la dinamica ed è legata al bilancio tra l’acqua generata internamente calcolabile dalla relazione di Faraday e la portata d’acqua dispersa sia per evaporazione che diffusione.
- l’influenza della temperatura è causa del transitorio avente la costante di tempo maggiore che conduce ad una variazione della tensione limitata in base alle condizioni operative dello stack.

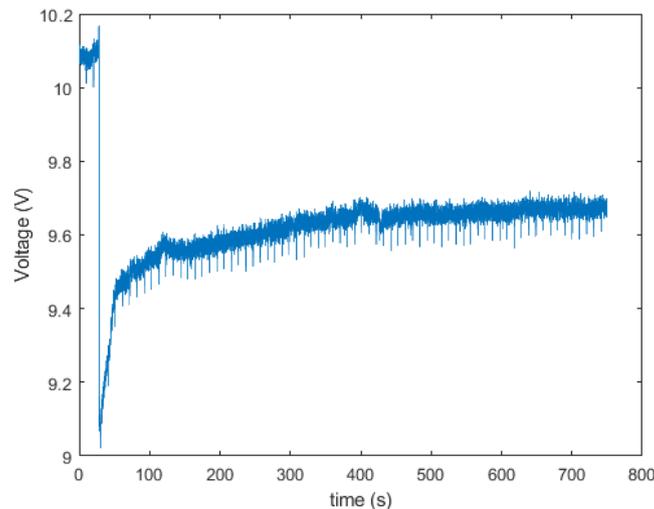


Figura 70: Esempio di transitorio termico della tensione

8.6 Effetto di attivazione del cortocircuito

Un ulteriore aspetto da tenere in considerazione nelle fuel cells è quello per cui durante i diversi cicli di lavoro i fenomeni di ossidazione del platino conducono ad una riduzione delle prestazioni dello stack, in quanto portano ad una riduzione graduale dell’area di attivazione per le reazioni. Al fine di risolvere questo problema, emerge la soluzione di cortocircuitare per un breve istante di tempo lo stack che permette un miglioramento delle prestazioni e quindi una maggior tensione ottenibile. Questo accade in quanto l’applicazione di scariche di corrente dal 20% ad oltre il 100 % della corrente nominale rimuovono parte degli ossidi di platino formati ottenendo un’area di attivazione maggiore per le reazioni. Questo fenomeno è tuttavia legato a molti aspetti quali durata, ampiezza e pendenza del gradino di corrente applicato. Infatti, in figura 71, è possibile notare che a partire da una condizione di OCV in seguito all’applicazione di una scarica di corrente si ottiene una tensione maggiore di quella iniziale, funzione del tempo di applicazione del gradino di carico.

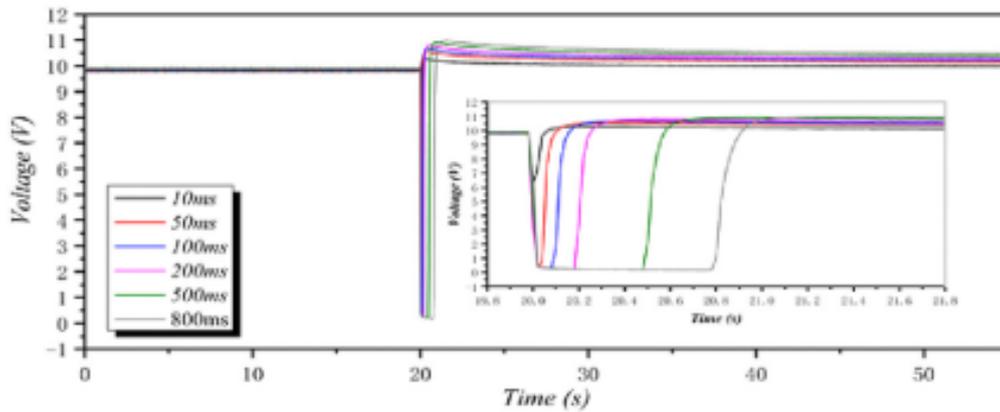


Figura 71: Effetti relativi al miglioramento della tensione in seguito al cortocircuito [62]

8.7 Modello dinamico

A partire dai risultati sperimentali ottenuti, a livello di modellazione quest'ultimi non risultano essere compatibili con il modello dinamico di PEMFC avente la double layer capacity, maggiormente adoperato in letteratura.

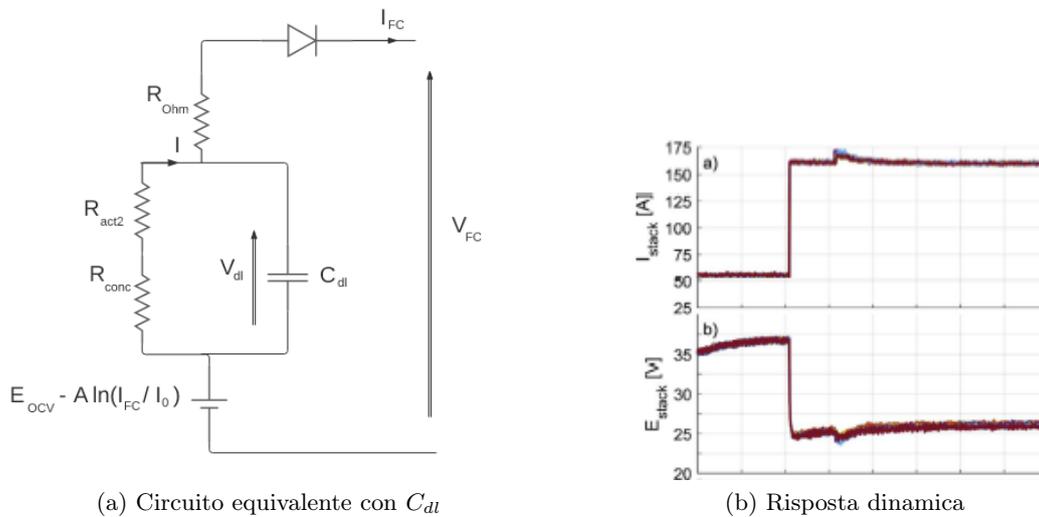


Figura 72: Modello dinamico PEMFC con capacità

Il modello dinamico, che interpola meglio i risultati sperimentali ottenuti, è definito in [4], ed è costituito da un generatore di tensione analogo a quello adoperato nel modello statico, un gruppo dinamico formato dalla resistenza R_1 ed un'induttanza L che fornisce una risposta riconducibile all'effetto del cortocircuito con possibile sovrapposizione degli effetti di fenomeni termici e di umidità, ed infine dalla resistenza R_2 , che include le diverse resistenze descritte nella sezione relativa al modello statico.

Tale circuito equivalente risulta essere un modello matematico non strettamente correlato ad un significato fisico, in quanto svolgendo i test sull'intero stack senza possibilità di analisi sulla singola cella non è stato possibile definire con certezza la motivazione di alcuni componenti del circuito quali ad esempio l'induttanza. Pertanto, la scelta di tale circuito è correlata al fatto che garantisce delle risposte in tensione simili a quelle ottenute a livello

sperimentale.

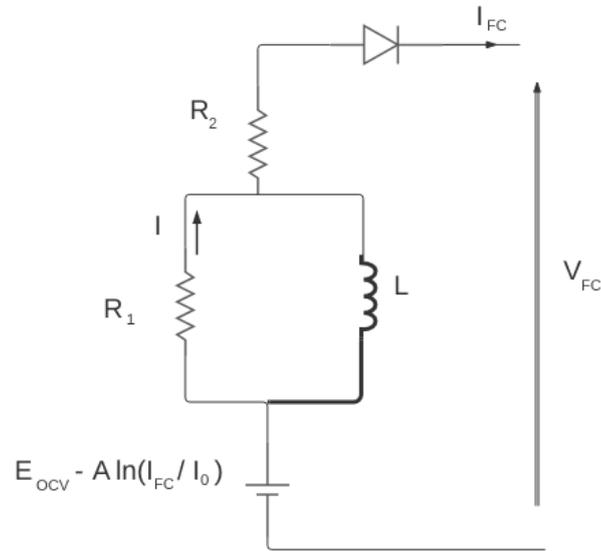


Figura 73: Modello dinamico utilizzato per il PEM stack

EQUAZIONI ALLA MAGLIA

$$V_{FC} = E_{OCV} - A \cdot \ln \frac{I_{FC}}{I_0} - R_2 \cdot I_{FC} - R_1 \cdot (I_{FC} - I_L) \quad (21)$$

$$L \cdot \frac{dI_L}{dt} = R_1 \cdot I \quad (22)$$

pertanto risulta definibile una costante di tempo elettrica ottenibile come $\tau_{elec} = \frac{L}{R_1}$ che rappresenta l'evoluzione dei fenomeni dinamici di tensione che si verificano nello stack. Passato un periodo di tempo $> 5 \tau_{elec}$, l'equazione si riconduce a:

$$V_{FC} = E_{OCV} - A \cdot \ln \frac{I_{FC}}{I_0} - R_2 \cdot I_{FC} \quad (23)$$

con $R_2 \cdot I_{FC} = V_{act2} + V_{conc} + V_{ohm}$, e pertanto alla medesima equazione caratteristica del modello statico.

8.8 Modello termico

Come già detto in precedenza, solo la parte relativa all'energia libera di Gibbs può essere convertita in potenza, la restante parte è calore che andrà ad aumentare la temperatura dello stack PEM, pertanto è importante l'implementazione di un modello termico che sia in grado di emulare il comportamento della temperatura nello stack.

In particolare, per il sistema in questione è definibile il seguente bilancio termico:

$$C_{th} \frac{dT_{FC}}{dt} = P_{tot} - P_{el} - Q_{fans} \quad (24)$$

dove C_{th} e T_{FC} rappresentano rispettivamente la capacità termica e la temperatura dello stack, P_{tot} è la potenza totale in ingresso allo stack ed è direttamente correlata con la quantità di idrogeno consumato $m_{H2,used}$ e la variazione totale di entalpia ΔH .

$$P_{tot} = m_{H2,used} \cdot \Delta H \quad (25)$$

P_{el} rappresenta la potenza elettrica in uscita dallo stack calcolabile come prodotto tra la tensione V_{FC} e la corrente dello stack I_{FC} ed infine Q_{fans} definisce il calore dissipato attraverso la ventola di raffreddamento, considerando di trascurare i fenomeni di convezione naturale. Il coefficiente di scambio termico per la convezione forzata h è insito all'interno di Q_{fans} , attraverso la relazione:

$$Q_{fans} = hA \cdot \frac{(T_{FC} - T_{air,in}) - (T_{FC} - T_{air,out})}{\ln \cdot \frac{T_{FC} - T_{air,in}}{T_{FC} - T_{air,out}}} = hA \cdot LMTD \quad (26)$$

in cui $T_{air,in}$ e $T_{air,out}$ rappresentano rispettivamente la temperatura dell'aria all'ingresso (T_{amb}) e all'uscita dello stack e $LMTD$ è la differenza di temperatura media logaritmica.

Il modello termico, che verrà tuttavia sviluppato nella tesi, è a parametri concentrati e permetterà di descrivere l'evoluzione dinamica della temperatura in seguito ad una variazione di carico di uno stack PEM attraverso il circuito equivalente in figura 74, adottando il modello di Foster. In particolare, tale circuito equivalente sfrutta l'analogia tra mondo elettrico - termico.

Ambiente elettrico	Ambiente termico
Corrente	$P_{elettrica}$
Tensione	Temperatura
$R_{elettrica}$	$R_{termica}$
$C_{elettrica}$	$C_{termica}$

Tabella 8: Analogia tra mondo elettrico -termico

Tale circuito è costituito da un generatore di corrente P_{diss} che descrive il flusso termico risultante, uno caldo rappresentativo della presenza di una corrente che porta un incremento della temperatura del sistema per effetto Joule e l'altro freddo costituito dal flusso d'aria in ingresso allo stack a temperatura ambiente usato per il raffreddamento di quest'ultimo. R_{th} e C_{th} rappresentano rispettivamente la resistenza e capacità termica dello stack, la prima definisce l'attitudine dello stack ad essere percorso da un flusso termico pertanto includerà al suo interno i diversi fenomeni di scambio termico quali conduzione e convezione naturale e forzata, mentre la capacità termica è correlata all'aumento di temperatura quando il componente è attraversato da un flusso termico e presenta un valore univoco

descrittivo di tutti i diversi materiali che costituiscono lo stack. Infine, il generatore di tensione T_{amb} rappresenta la temperatura ambiente di inizio prova.

Essendo tale circuito costituito da un gruppo RC, questo implica la presenza di una costante di tempo $\tau_{th} = R_{th} \cdot C_{th}$, che in questo caso sarà ordini di grandezza superiore rispetto a quella elettrica e quella relativa ai reagenti.

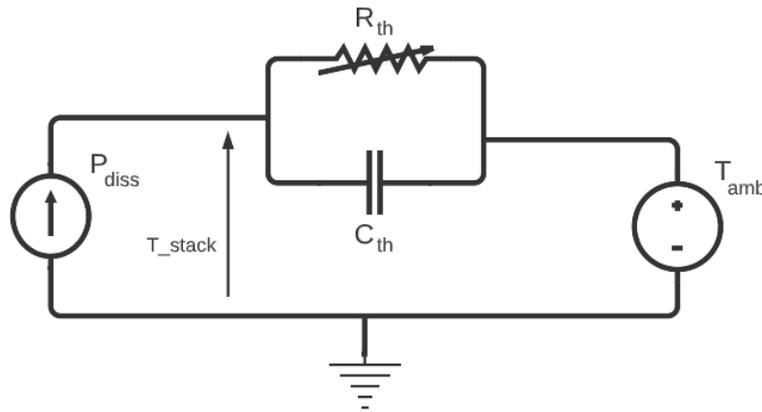


Figura 74: Circuito equivalente descrittivo del modello termico

8.9 Produzione interna acqua ed osservazioni

L'umidità della membrana è un parametro fondamentale dello stack, che deve essere mantenuta sempre ad un livello ottimale in modo da evitare sia fenomeni di disidratazione che allagamento tali per cui lo stack non può garantire le prestazioni in potenza richieste. In particolare, questo parametro influenza sia le perdite ohmiche, collegate alla conducibilità della membrana che aumenta linearmente con l'aumentare della produzione d'acqua, che le perdite di attivazione, infatti l'area del sito di attivazione è direttamente correlata con la saturazione dell'acqua al catodo.

L'umidità dipende principalmente da:

- stechiometria aria, infatti considerando che l'idrogeno non è umidificato, la portata stechiometrica dell'aria influenza sia la disponibilità di ossigeno che l'umidità della membrana. Una bassa portata d'aria limita la disponibilità di ossigeno per la reazione e rimuove l'acqua che si forma ad una velocità limitata con possibile rischio allagamento, ma tuttavia aumenta l'umidità della membrana, il che porta ad una riduzione della resistenza elettrica, migliorando le prestazioni dello stack. Adoperando un'elevata portata d'aria invece aumenta la velocità di rimozione dell'acqua conducendo verso una possibile condizione di disidratazione della membrana che aumenta la resistenza elettrica, tuttavia permetterà di sfruttare una maggiore quantità di ossigeno per lo stack. Pertanto, per un funzionamento corretto sarà necessario un controllo ottimale della portata d'aria in ingresso soprattutto per lo stack in analisi dove l'aria stessa rappresenta anche il fluido di raffreddamento.
- temperatura: lo stack in questione ha una massima temperatura di 65°C, ed è importante evidenziare che questa grandezza influenza notevolmente il contenuto d'acqua interno allo stack. Anche in questo caso sarà necessario lavorare con un valore ottimale, che è principalmente ad alte temperature per via della miglior cinetica delle reazioni, ma un valore troppo vicino al limite termico può portare ad una riduzione

delle prestazioni con eccessiva evaporazione e pertanto degrado della membrana. Invece, una temperatura limitata può condurre al fenomeno dell' allagamento, pertanto sarà necessario regolare tale parametro attraverso una ventola a velocità variabile che funge da sistema di raffreddamento e influisce anche sulla stechiometria dell'aria.

A livello di modellazione, senza possibilità di validazione, il parametro rappresentativo dell'umidità della membrana che viene modellato è la saturazione dell'acqua che rappresenta il rapporto tra il volume d'acqua presente e il volume di spazio libero nella struttura porosa dello strato di catalizzatore. In particolare, tale quantità nei punti di equilibrio è stata modellata attraverso una relazione semi-empirica dipendente da temperatura e corrente dello stack [12]:

$$s = \alpha_{00} + \alpha_{10} \cdot T_{FC} + \alpha_{01} \cdot I_{FC} + \alpha_{11} \cdot T_{FC} \cdot I_{FC} + \alpha_{02} \cdot (I_{FC}^2) \quad (27)$$

<i>Parametri empirici s</i>	
α_{00}	0.714
α_{10}	0.002108
α_{01}	0.00411
α_{11}	$4.063 \cdot 10^{-5}$
α_{02}	0.0006086

9 Strumentazione di laboratorio

Al fine di determinare i parametri del modello elettrico e termico dello stack sono state svolte prove sperimentali nel laboratorio " CO_2 circle Lab" dell'Environment Park, utilizzando il set sperimentale in figura 75.

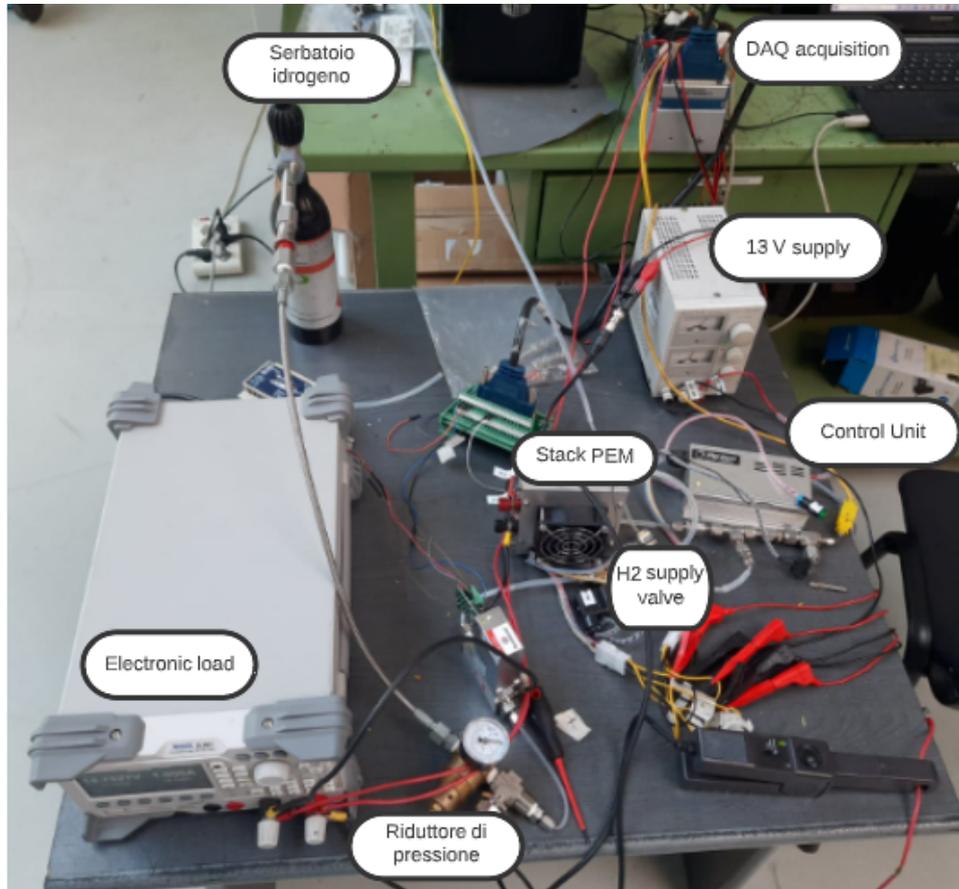


Figura 75: Set sperimentale utilizzato

In particolare, quest'ultimo risulta essere costituito da:

- OCPEM fuel cells stack H100 di Horizon Fuel Cells Technologies.
Lo stack è costituito da 20 celle che permettono di fornire una potenza nominale di 100 W, esegue l'autoumidificazione essendo un sistema di piccole dimensioni e per il raffreddamento utilizza una ventola direttamente collegata al housing dello stack PEM che rimuove il calore da quest'ultimo ma allo stesso tempo fornisce la corretta quantità di ossigeno al catodo. Questo tipo di stack, inoltre funziona in dead-ended, ovvero la quantità di idrogeno non reagito non ricircola, ma attraverso la valvola di spurgo con controllo opportuno, viene inviato ad un serbatoio primario. Essendo un dispositivo con una potenza in uscita molto limitata non è possibile adoperare compressori all'ingresso del catodo al fine di migliorarne le performance, in quanto non risulterebbe energeticamente sostenibile.



Figura 76: PEM fuel cell stack usato per le misure di laboratorio

<i>Parametri del fuel cell stack</i>		<i>Unità di misura</i>
Potenza nominale	100	W
Prestazioni	12	V @ 8.3 A
Range temperatura esterna consentita	5 - 30	°C
Massima temperatura stack	65	°C
Pressione idrogeno	0.45 - 0.55	bar
Purezza idrogeno necessaria	> 99.995	%
Peso stack	1290	g
Dimensioni	11.8x 10.4x 9.4	cm
Tempo avviamento	< 30	s
Efficienza stack	< 40	% @ 12 V
Massima corrente tollerata	< 12	A
Flow rate al massimo output	1.3	l/min

Tabella 9: Parametri fuel cells stack H100

Inoltre, sono presenti altri componenti connessi allo stack che garantiscono un corretto funzionamento del sistema:

- valvola a solenoide a due vie posta a monte dell’anodo dello stack PEM che sarà caratterizzata da una caratteristica $q-\Delta p$ pressochè lineare,
- valvola di spurgo che viene periodicamente aperta per evacuare parte dell’acqua prodotta e idrogeno non reagito
- riduttore di pressione che mantiene la pressione all’ingresso dell’anodo compresa tra 0.45 -0.55 bar
- ventola per la fornitura di ossigeno al catodo e raffreddamento stack
- unità di controllo *Horizon* che si occupa della gestione :
 - * di corrente e tensione
 - * della velocità della ventola, in particolare il controller fornisce un segnale PWM che definisce la velocità della ventola in base alle condizioni operative dello stack
 - * dell’ apertura della valvola di spurgo, in particolare con operazioni periodiche di durata 500 ms ogni 10 s

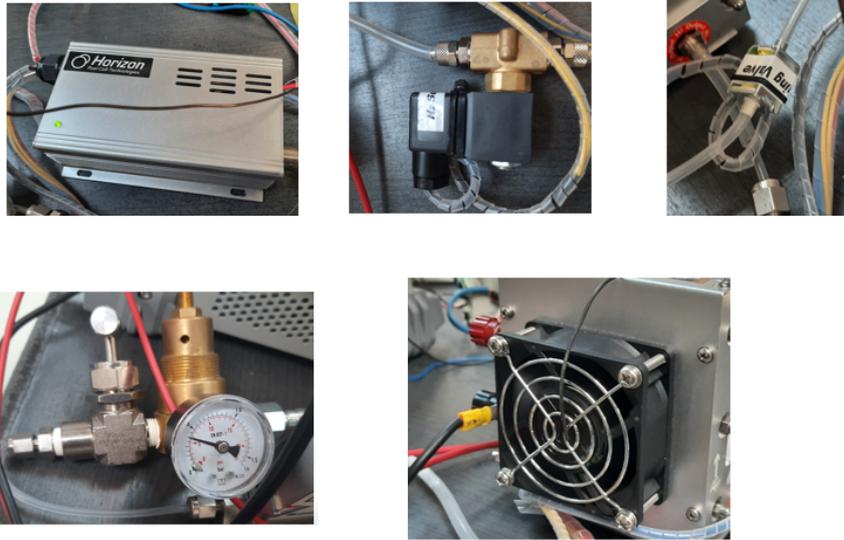


Figura 77: Ulteriori componenti del sistema PEMFC (unità di controllo, valvola solenoide a due vie, valvola di spurgo, riduttore di pressione e ventola)

<i>Parametri ulteriori componenti fuel cell stack</i>		<i>Unità di misura</i>
Tensione di alimentazione valvola H_2	12	V
Tensione di alimentazione valvola di spurgo	12	V
Tensione ventola raffreddamento	12	V
Alimentazione unità di controllo	13 (5)	V (A)

Tabella 10: Parametri ulteriori componenti fuel cell stack

- l'idrogeno, ovvero il combustibile, è fornito attraverso un serbatoio contenente idruri metallici, che presenta le caratteristiche definite in tabella 11:



Figura 78: Serbatoio idruri utilizzato nelle prove sperimentali

<i>Parametri del serbatoio di idrogeno</i>		<i>Unità di misura</i>
Capacità normale	27	<i>g</i>
Massa totale	2.4	<i>kg</i>
Pressione massima per la ricarica	30	<i>bar</i>
Temperatura di raffreddamento minima per la ricarica	10	<i>°C</i>
Massima temperatura di esercizio	65	<i>°C</i>
Dimensioni	A:31.5 (D:7)	<i>cm (cm)</i>

Tabella 11: Parametri serbatoio idruri

- il carico programmabile RIGOL DL3021 che presenta quattro diverse possibilità di funzionamento: DC input, Constant Current (CC), Constant Resistance (CR), Constant Power (CP) e Constant Voltage (CV) mode; ma tuttavia per eseguire le prove necessarie alla determinazione dei parametri elettrici e termici, verrà utilizzato solo in modalità CC, applicando un certo set di valori di corrente e/o variazioni a gradino di esse.

Tale carico regolabile, in termini di sicurezza garantisce la protezione da sovracorrenti, sovratensioni, eccesso di potenza, sovratemperatura e per limite inferiore di tensione.



Figura 79: Carico programmabile Rigol DL3021

<i>Parametri del carico RIGOL DL 3021</i>		<i>Unità di misura</i>
Corrente massima	40	<i>A</i>
Tensione massima	150	<i>V</i>
Potenza massima	200	<i>W</i>
Risoluzione corrente (tensione)	1 (0.1)	<i>mA(mV)</i>

Tabella 12: Parametri carico RIGOL DL 3021

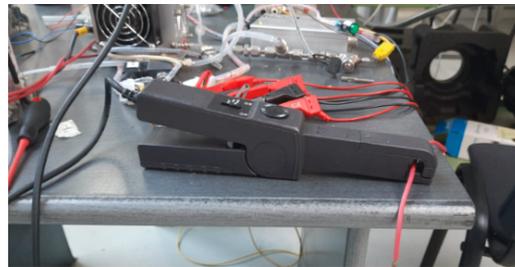
9.1 Sensori e schede di acquisizione misure

Al fine di poter monitorare il comportamento elettrico e termico dello stack sono stati predisposti sensori e schede di acquisizione per le seguenti grandezze:

- tensione e corrente dello stack, le quali, non essendo direttamente accessibili dall'unità di controllo sono state misurate come descritto in figura 80. In particolare, per quanto riguarda la tensione dello stack è stata ottenuta con un collegamento parallelo tra il carico elettronico e la scheda di acquisizione della tensione, mentre per la misura di corrente è stata aggiunta in serie al sistema una pinza amperometrica.



(a) Misura di tensione



(b) Misura di corrente

Figura 80: Dettaglio misure tensione e correnti

Verranno inoltre misurate altre due grandezze in tensione sfruttando i cavi di collegamento tra lo stack PEM e l'unità di controllo, rappresentato in figura 81, ovvero:

- comando della valvola di spurgo per comprendere la gestione dell'idrogeno non reagito e dunque la periodicità degli spurghi,
- comando della ventola, anch'essa alimentata a 12 V, che permette di ottenere informazioni sulla velocità della ventola, la quale va a regolare la temperatura dello stack e la quantità di ossigeno in ingresso, parametri fondamentali per le prestazioni di quest'ultimo.



Wire colours	Connector pin #	Peripherals controlled
Yellow	#1 & #5	Hydrogen supply valve
Blue	#2 & #6	Hydrogen purge valve
Red and Black	#3 & #7	Blowers (Red= +ve, Black= -ve)
Red	#4 & #8	Temperature Sensor

Figura 81: Connettori dell'unità di controllo dello stack PEM H100

Le misure di tensione saranno acquisite attraverso schede National Instruments NI 9221 con pinout rappresentato in figura 82.

<i>Parametri scheda di acquisizione NI 9221</i>	<i>Unità di misura</i>	
Numero canali	8	
Range tensione misurabile	± 60	V
Risoluzione	12	bit
Sample rate	800	kS/s

Tabella 13: Dati scheda di acquisizione NI 9221

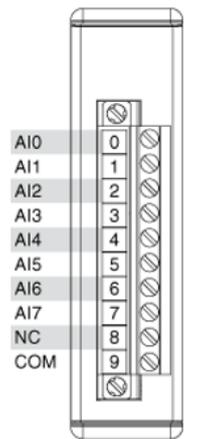


Figura 82: Pinout scheda acquisizione tensione NI9221

Mentre per quanto riguarda la corrente è utilizzata una pinza amperometrica Chauvin Arnoux E3N, che fornirà in uscita un segnale in tensione relativamente alla risoluzione scelta.



Figura 83: Pinza amperometrica Chauvin Arnoux E3N

<i>Caratteristiche pinza amperometrica</i>	<i>Unità di misura</i>	
Massima corrente	100	A(DC)
Risoluzione output	10-100	mV/A

Tabella 14: Parametri pinza amperometrica adoperata

La risoluzione è stata settata a 100 mV/A, avendo al massimo una corrente di 10 A, e da quest'ultima considerando una relazione lineare verrà ricavata la corrente nello

stack.

La scheda d'acquisizione adoperata per la corrente è la NI9201 che presenta le caratteristiche in tabella 15.

<i>Caratteristiche scheda acquisizione corrente</i>	<i>Unità di misura</i>	
Numero di canali	8	
Range tensione misurabile	± 10	V
Risoluzione	12	bit
Sample Rate	800	kS/s

Tabella 15: Dati scheda acquisizione NI9201

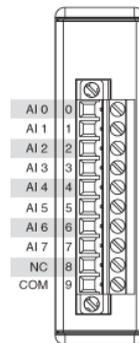


Figura 84: Pinout scheda d'acquisizione 9201

- tre misure di temperatura rispettivamente:
 - misura della temperatura ambiente disposta in un luogo non influenzato dai test svolti
 - misura della temperatura dell'aria in uscita dallo stack
 - misura della temperatura dello stack adoperando un sensore inserito nel canale di spurgo dello stack. Questa risulta essere una buona ipotesi per via dell'elevata capacità termica dell'idrogeno e il limitato volume dello stack, non essendo noto a priori la tipologia del sensore di temperatura inserito al suo interno.

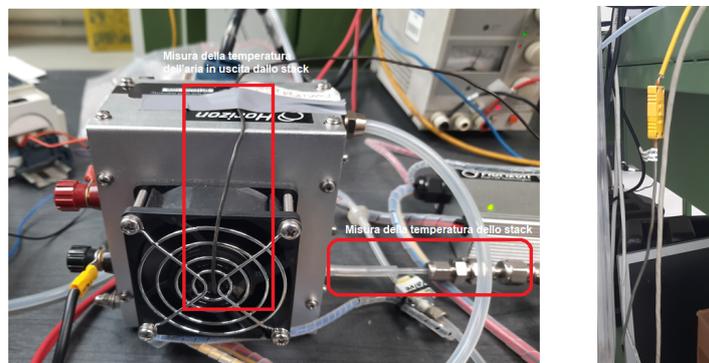


Figura 85: Dettaglio misure temperatura (misura temperatura dell'aria, misura temperatura ambiente e misura della temperatura dello stack)

Tali misure di temperatura sono eseguite con termocoppie di tipo K, che sono i sensori di temperatura maggiormente diffusi e garantiscono una misura di temperatura con risoluzione di 0.1°C e range compreso tra -40°C / 510°C .

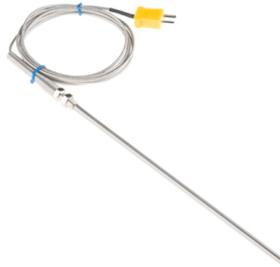


Figura 86: Sensore di temperatura utilizzato per le misurazioni

Mentre per quanto riguarda l'acquisizione viene utilizzata la scheda NI 9213, con pinout rappresentato in figura 87 e adoperati tre canali di essa:

<i>Parametri della scheda di acquisizione NI 9213</i>	<i>Unità di misura</i>	
Numero di canali	16	
Risoluzione	24	bit
Range operativo di temperatura	-40 / 70	$^\circ\text{C}$
Sample rate	75	S/s

Tabella 16: Dati scheda di acquisizione NI 9213

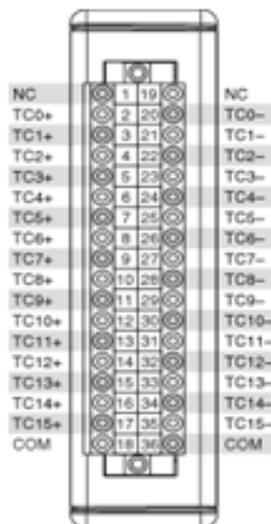


Figura 87: Pinout scheda acquisizione NI 9213

- misurazione della portata di idrogeno entrante lato anodo utilizzando un sensore di portata MFM F11B 2K0 AGD 11V:



Figura 88: Sensore di portata utilizzato per le misurazioni

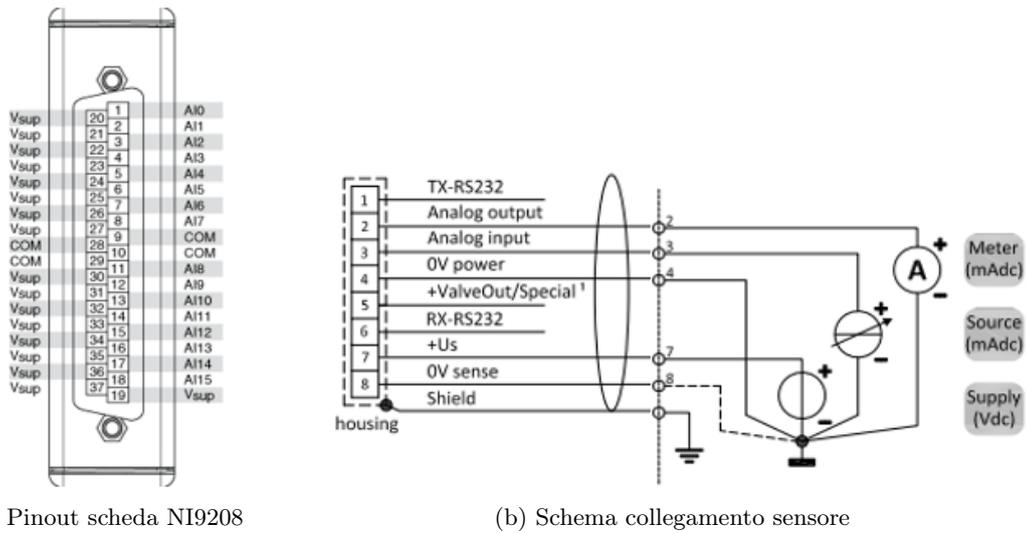
<i>Parametri del sensore di portata</i>	<i>Unità di misura</i>	
Massima portata	2	$\frac{l_n}{min}$
Tensione di alimentazione esterna	15 - 24	V
Output analogico	4 - 20	mA
Tempo di risposta	0.5	s

Tabella 17: Caratteristiche sensore di portata

Per l'acquisizione dei dati di portata dell'idrogeno è utilizzata la scheda National Instruments NI 9208 caratterizzata da pinout e schema di collegamento rappresentati in figura 89.

<i>Parametri scheda di acquisizione NI 9208</i>	<i>Unità di misura</i>	
Numero canali	8	
Risoluzione	24	bit
Sample rate	500	kS/s

Tabella 18: Caratteristiche scheda acquisizione NI 9208



(a) Pinout scheda NI9208

(b) Schema collegamento sensore

Figura 89: Dettaglio collegamento ed acquisizione delle misure di portata d'idrogeno

Essendo il segnale in uscita dall'acquisizione in corrente, ad esso dovrà essere applicato un fattore di scala per convertirlo in valori di portata utili nella parte di elaborazione.

Le diverse schede di acquisizione sono collegate al CompactDAQ NI9178, il quale attraverso un cavo USB permette di interfacciarsi con il PC e garantire l'acquisizione dei diversi segnali descritti in precedenza.



Figura 90: CDAQ chassis NI9178 utilizzato in laboratorio

9.2 Fase di acquisizione dati

Le misurazioni sono state svolte utilizzando il Data Acquisition Toolbox di Matlab, utilizzando l'interfaccia grafica in figura 91.

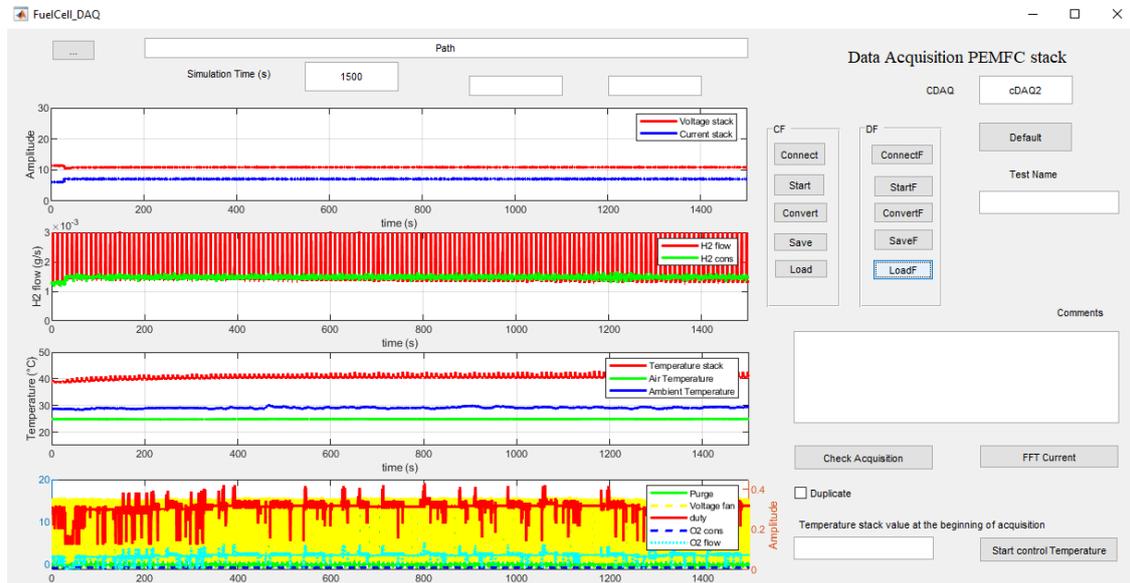


Figura 91: Interfaccia implementata per le acquisizioni

Tale interfaccia permette di campionare le grandezze definite nella tabella 19 a diverse frequenze sulla base dei limiti relativi alle schede d'acquisizione, come ad esempio per la temperatura la massima frequenza settabile era pari a 100 Hz, al fine di giungere ad un buon compromesso sia in termini di precisione delle misure che gestione successiva dei dati. Inoltre attraverso tale interfaccia è possibile plottare e salvare i risultati ottenuti in tali test.

Nella fase successiva di post elaborazione sono state aggiunte anche le forme d'onda dei consumi di idrogeno ed ossigeno, calcolate attraverso la relazione di Faraday, che permetteranno di valutare in modo maggiormente preciso i rapporti stechiometrici adoperati, e la portata d'aria d'aria che fluisce al catodo estrapolata a partire dal duty cycle della ventola e dalla caratteristica in figura 99 .

Al fine di un funzionamento ottimale del sistema PEMFC, e pertanto acquisizioni coerenti, è necessario che la membrana presenti una buona umidità, e perciò il sistema verrà fatto lavorare un certo tempo in OCV dopo la prima accensione del sistema, prima di iniziare ad acquisire le misure.

Canali	1,2,3	4	5	6	7	8
Schede	NI9213	NI9221	NI9208	NI9201	NI9221	NI9221
Modulo	CDAQIMod6	CDAQIMod7	CDAQIMod8	CDAQIMod5	CDAQIMod4	CDAQIMod3
Quantità	$T_{stack}, T_{amb}, T_{air,out}$	V_{stack}	$H_2, flow$	I_{stack}	Purge signal	V_{fan}
Range	[-200 1372] °C	[-60 60] V	[4 20] mA	[-10 10] V	[-60 60] V	[-60 60] V
Minima variazione apprezzabile	$9.36 \cdot 10^{-5}$	0.029	$1.9 \cdot 10^{-5}$	0.0049	0.029	0.029
Tipo Misura	Thermocouple K	Voltage	Current	Voltage	Voltage	Voltage
ID	ai0, ai1, ai2	ai0	ai1	ai0	ai0	ai0
Terminal configuration	single ended	single ended	single ended	single ended	single ended	single ended
Risoluzione (bit)	24	12	24	12	12	12
Frequenza	100	500	500	500	500	10000
Conversione			$125 \cdot (x - 0.004) \frac{MHz}{22.4 \cdot 60}$	$10 \cdot x$		

Tabella 19: Organizzazione acquisizione misure

10 Elaborazione dei dati e calibrazione dei modelli

10.1 Reagenti

Con l'ausilio dei modelli all'anodo e al catodo sono state modellate le portate e le pressioni dei reagenti in ingresso allo stack. Più in dettaglio, tra le grandezze citate l'unica che potrà essere confrontata con quella reale è la portata d'idrogeno misurata a monte del sistema.

- portata d'idrogeno

Nella figura 93, che rappresenta la portata d'idrogeno reale misurata a monte del sistema confrontata con i consumi teorici calcolati con la relazione di Faraday, nel caso dello stepping di corrente tra 0-10 A con gradini di 1 A in figura 92, è possibile constatare che il sistema in termini di idrogeno lavora praticamente con rapporto stechiometrico unitario, pertanto la quantità di idrogeno che in realtà fluisce è pari a quella consumata, necessaria per il funzionamento del sistema. Lo stepping in figura 92 presenta degli spike in corrispondenza di alcuni gradini, in quanto durante alcuni test ad alte correnti (9,10 A) subito dopo lo step, il controller riavviava il sistema.

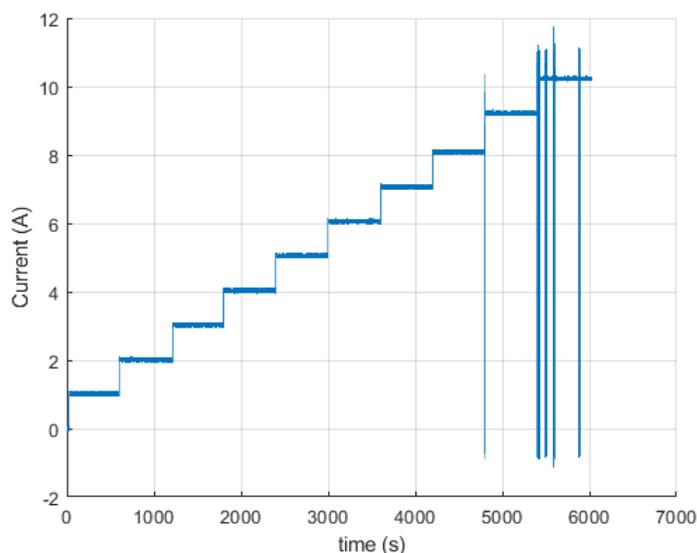


Figura 92: Stepping di corrente da 0-10 A

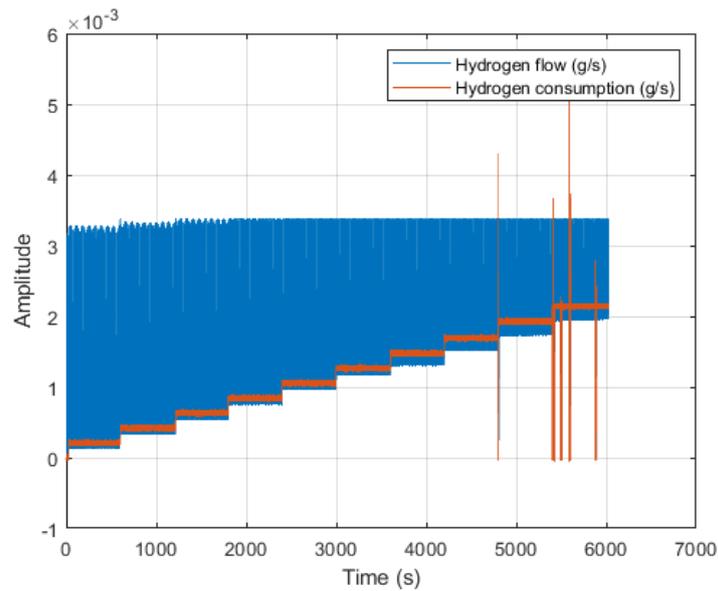


Figura 93: Portata d'idrogeno fluente e consumata nel caso di stepping 0-10A

Tuttavia, a differenza dei consumi la portata a monte dello stack presenta dei picchi periodici rappresentativi dello spurgo in cui la valvola di spurgo ogni 10 secondi per 500 ms apre in modo tale da rimuovere l'idrogeno non reagito e parte dell'acqua prodotta. Questo fenomeno porta la pressione del sistema pari a quella ambiente e pertanto la portata a monte del sistema in questi istanti raggiungerà il fondoscala di circa 0.003 g/s.

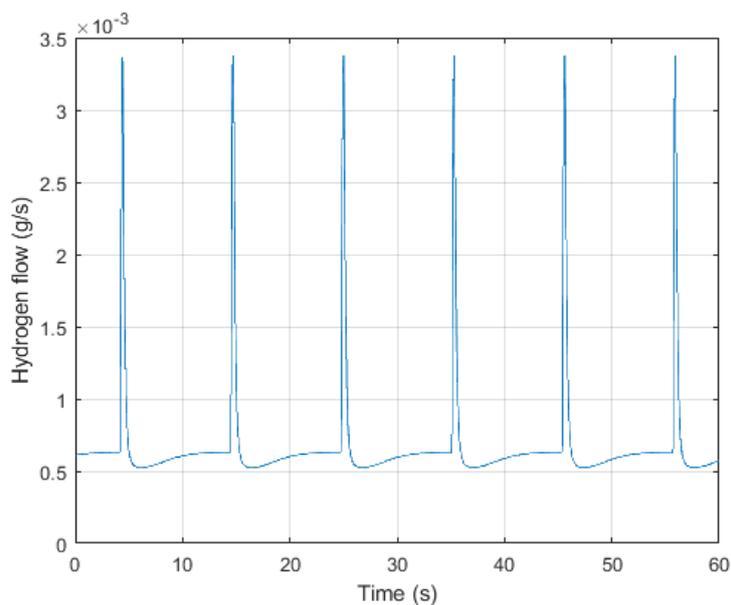


Figura 94: Dettaglio fenomeno spurgo del flusso di idrogeno misurato

Considerando che la maggior parte delle prove svolte sono relative all'applicazione di gradini di corrente, ed essendo quest'ultima correlata alla quantità d'idrogeno è importante osservare la dinamica di variazione della portata d'idrogeno in seguito

alla variazione di carico che è rappresentata in figura 95. Tale dinamica di variazione è rapida ed è relativa al tempo di adattamento della pressione fine a riassetarsi sul nuovo valore di portata, in quanto essendo un sistema low cost non è presente un sistema avanzato di controllo dell'idrogeno avente una valvola controllata a sezione variabile.

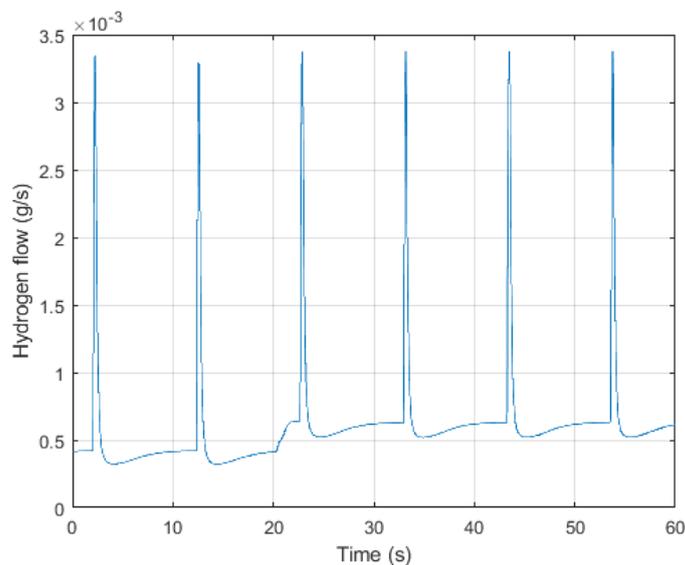


Figura 95: Dettaglio della dinamica di variazione della portata di idrogeno

Durante le prove svolte si è verificato il problema di mancanza di idrogeno, tale fenomeno conseguenza della riduzione di pressione all'interno del serbatoio di idrogeno a monte.

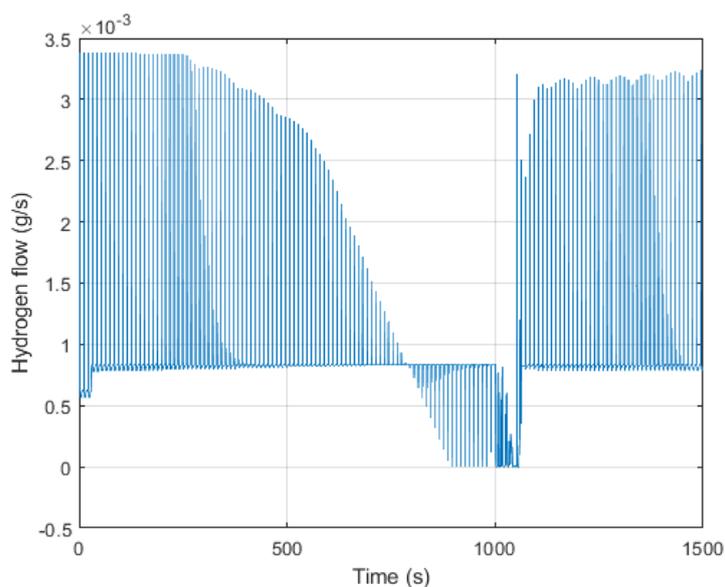


Figura 96: Dettaglio prova con quantità di idrogeno insufficiente

Il risultato, mostrato in figura 96, definisce il transitorio che conduce ad una insufficiente quantità di idrogeno nel sistema.

Più in dettaglio, quello che accade è che la pressione a monte del sistema inizia ridursi fino a raggiungere un livello che risulta insufficiente per fare circolare anche solamente la portata stechiometrica e pertanto lo stack attiva la protezione del dispositivo in quanto non fluisce la portata d'idrogeno per un corretto funzionamento.

Tali grandezze misurate sono state modellate in Simulink con il modello in figura 62. In particolare, sono stati modellati i flussi di idrogeno a monte, consumato e spurgato sulla base delle osservazioni sperimentali considerando lo stepping descritto in precedenza in figura 92.

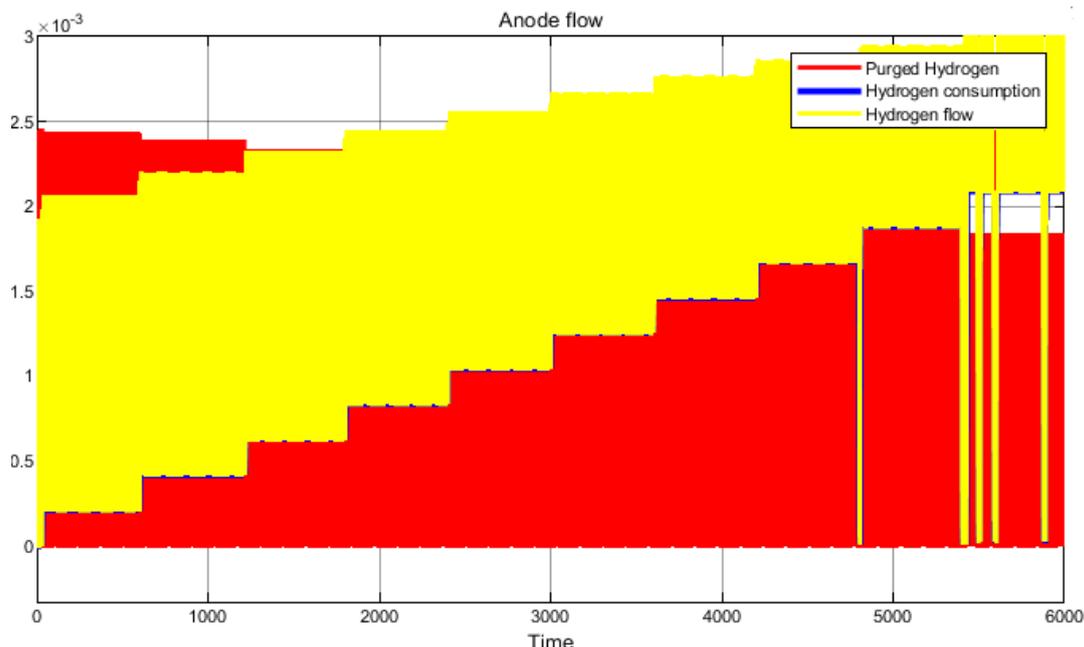


Figura 97: Portate d'idrogeno modellate all'anodo

Nella figura 97 la portata d'idrogeno misurato a monte è costituita dai consumi e da una componente spurgata; ed è stata modellata considerando il rapporto stechiometrico unitario constatato dalle misure sperimentali. La portata d'idrogeno spurgata nel modello, che invece non è stata misurata, risulta essere nelle prime fasi maggiore rispetto a quella comandata dal controllo in quanto è stata impostata la condizione iniziale relativa al fatto che il serbatoio a volume costante, modellante lo stack, abbia una pressione iniziale pari ad 1.5 bar (somma della pressione ambiente e Δp di monte) pertanto risulti essere pieno d'idrogeno, e dunque nella fase di spurgo quando la valvola apre, la portata spurgata avrà una componente anche relativa all'idrogeno che è all'interno dello stack (accumulo).

La pressione all'anodo misurata tra valvola e serbatoio presenta il trend descritto in figura 98.

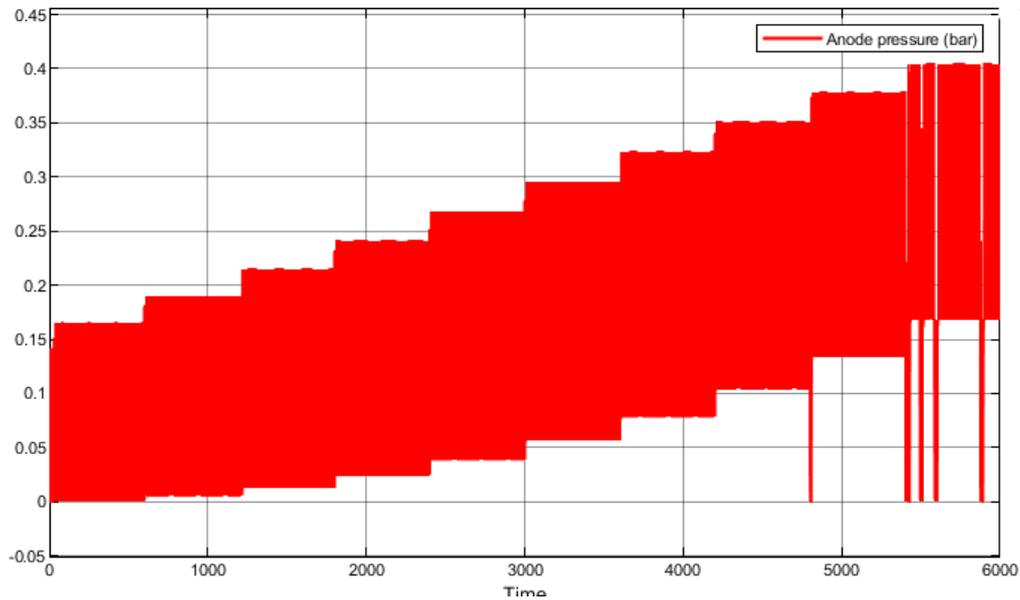


Figura 98: Pressione anodo tra valvola solenoide e stack

La pressione all'anodo risulta essere dipendente dalla valvola solenoide, disposta a valle del riduttore di pressione, la quale è caratterizzata da una caratteristica $q-\Delta p$ lineare, ed infatti all'aumentare del Δp tra monte e valle consegue una portata d'idrogeno superiore e ciò accade in corrispondenza delle variazioni di carico. Inoltre un altro aspetto importante da considerare è la caduta di pressione dovuta alla valvola, legata al fattore K_v e questo è visibile in particolare anche durante gli spurghi in cui la pressione risulterebbe essere pari a quella ambiente ma per tale ragione è inferiore.

- portata d'ossigeno

La portata d'ossigeno che fluisce nello stack invece non è stata misurata ma risulta funzione della ventola collegata a quest'ultimo, ed è stata ottenuta come risultato dalla caratteristica descritta in [1], che correla il duty cycle della ventola alla velocità in m/s dell'aria che fluisce nello stack, e pertanto, misurando la tensione ai capi della ventola è possibile dunque ricavare il duty cycle e ottenere la portata d'aria che fluisce all'interno dello stack.

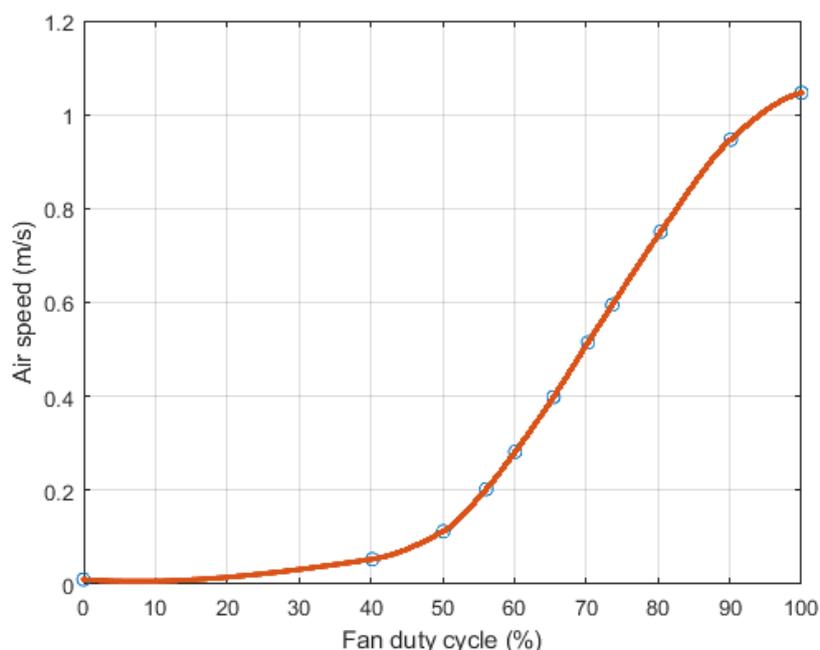


Figura 99: Caratteristica duty - velocità aria [1]

Applicando la relazione 28, essendo nota la velocità dell'aria in uscita, si ricava l'effettiva portata d'ossigeno.

$$m_{O_2} = 0.21 \cdot \rho_{air} \cdot A_{inlet} \cdot v_{air} \quad (28)$$

in cui la densità dell'aria $\rho_{air} = 1.225 \text{ kg/m}^3$, e l'area di ingresso lato anodo $A_{inlet} = 8.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$.

Tipicamente essendo uno stack di limitata potenza senza l'ausilio di compressore, la portata d'aria è determinata dalla ventola la quale fornirà una stechiometria tale da garantire un corretto funzionamento e raffreddamento dello stack ma allo stesso tempo la ventola dovrà presentare una limitata potenza assorbita al fine di mantenere un'elevata efficienza del sistema. Nel caso in questione è stato considerato lo stepping di corrente in figura 92 e, una volta determinato il duty cycle della ventola, attraverso una LUT è stata ottenuta la portata d'aria che fluisce al catodo ed è stata confrontata con i consumi teorici di ossigeno calcolati secondo la relazione di Faraday.

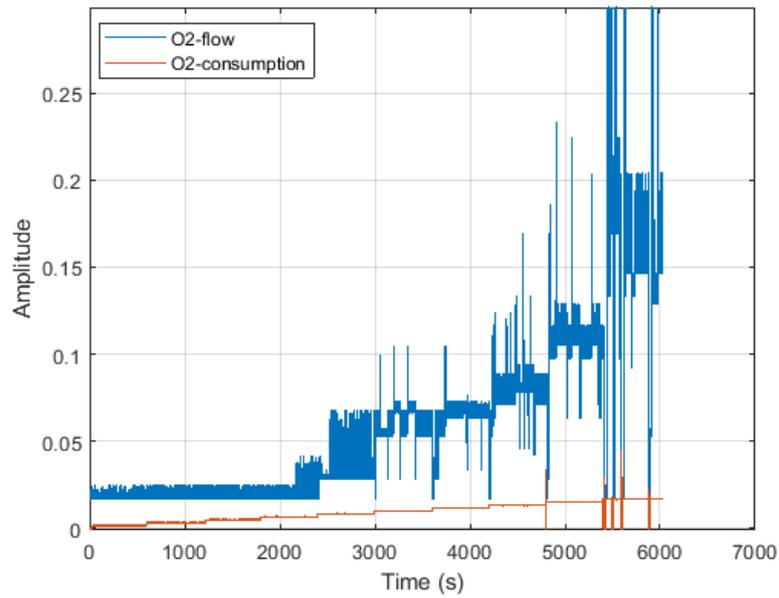


Figura 100: Portata d'ossigeno misurata e consumata durante lo stepping di corrente

Da tale grafico è possibile notare che la portata d'ossigeno risulta essere compresa tra 0.015 - 0.18 g/s, con valori crescenti all'aumentare della corrente per via della logica di controllo implementata per la ventola. Il trend rappresentante la portata d'aria contiene alcuni spike, in quanto è direttamente ottenuta dal duty cycle, ed anche in esso sono presenti.

Inoltre, è determinabile il valore di stechiometria d'aria come rapporto tra la portata d'ossigeno fluente e quella consumata.

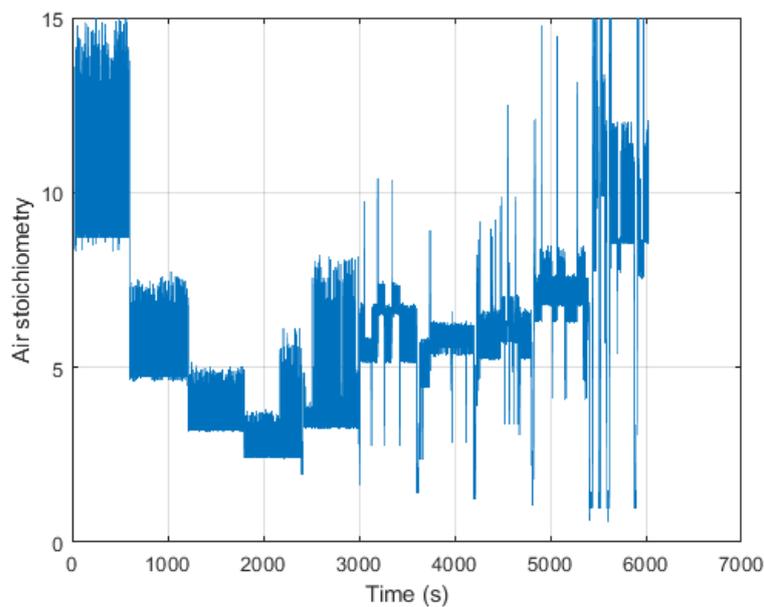


Figura 101: Rapporto stechiometrico durante lo stepping di corrente

Il rapporto stechiometrico quando la corrente è compresa tra 0-4 A risulta essere decrescente partendo da circa 12 fino ad arrivare a 4 per via della caratteristica in figura 99 che presenta un primo tratto a pendenza limitata, mentre oltre a 4 A continua ad aumentare fino a tornare a circa 12 per una corrente di 10 A per via del controllo di velocità della ventola. Pertanto, da tali trend è possibile giungere a conclusione che in termini di ossigeno è impedito il fenomeno della fuel starvation con un opportuno controllo della velocità della ventola che determinerà una certa velocità dell'aria in uscita, e la dinamica di essa risulta essere correlata al ritardo di attuazione della ventola.

In termini di pressione, il percorso dell'ossigeno è rappresentato esclusivamente dai channels lato catodo e dalla ventola, pertanto, sono state considerate trascurabili le variazioni di pressione in questo percorso.

10.2 Prove statiche elettrica

10.2.1 Descrizione dei risultati sperimentali

Per la modellazione elettrica statica a partire dal modello raffigurato in figura 65, verranno trascurati gli effetti dinamici lavorando con un circuito puramente resistivo. Per la realizzazione delle suddette prove, sono stati applicati al sistema diversi valori di corrente compresi tra 0 – 10 A, attraverso prove di durata compresa tra 20 - 60 minuti, in modo tale che la tensione e la temperatura raggiungano entrambe un valore di regime.

Correnti imposte durante i test statici														
0	0.1	0.25	0.5	0.75	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Tabella 20: Lista delle prove statiche svolte in laboratorio

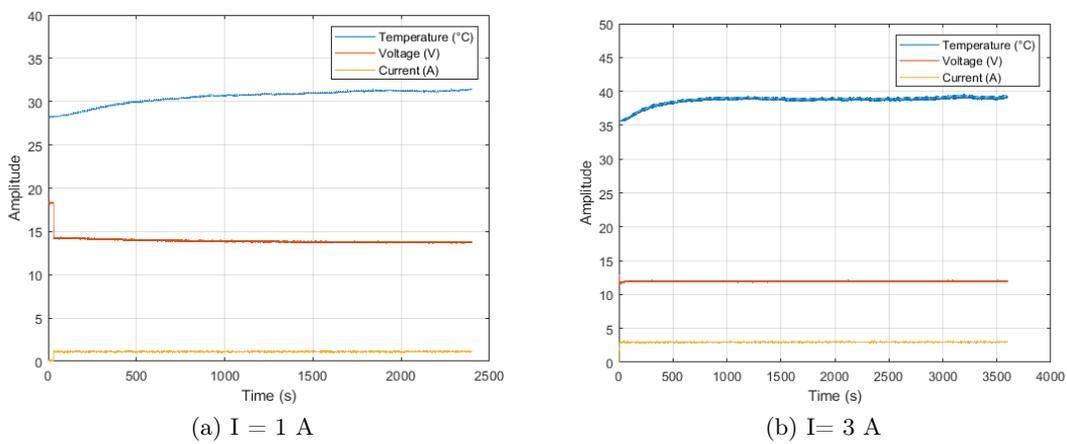


Figura 102: Risultati test statici

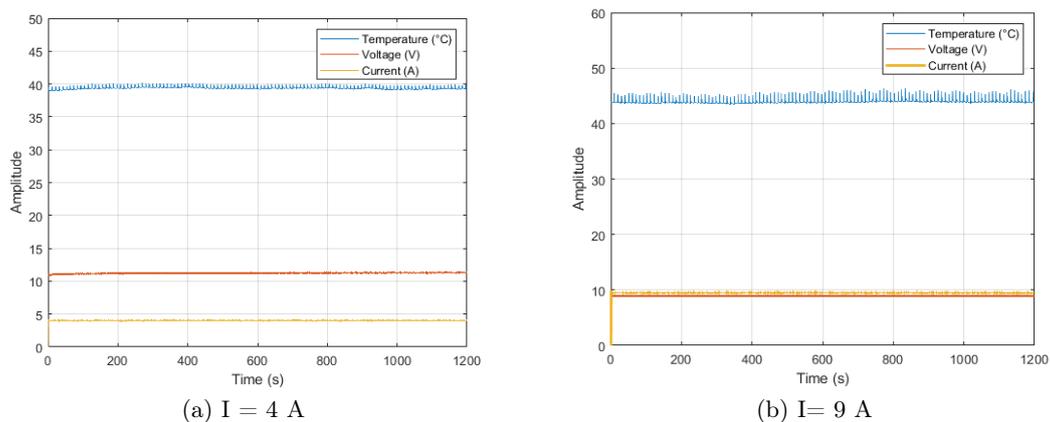


Figura 103: Risultati test statici

Dalle figure 102-103 è possibile fare alcune considerazioni sulle forme d'onda di tensione ottenute nonostante il fatto che per i test statici sia di interesse solamente il valore di regime raggiunto. Nelle diverse prove sono apprezzabili dei fenomeni transitori di diversa durata che verranno analizzati nella sezione relativa alla dinamica, in particolare in corrispondenza della variazione della corrente.

In particolare, nelle figure 102a-103a esiste un transitorio di durata elevata (20 - 30 minuti) rispetto al transitorio comune ottenuto applicando un gradino di corrente caratterizzato da un undershoot con successivo ristabilimento, che risulta essere correlato strettamente con la temperatura. In figura 102a tale transitorio decrescente di tensione passa da $V = 14.16 V$ per $t = 30 s$ a $V = 13.75 V$ per $t = 2400 s$ partendo da $28.3^\circ C$ e raggiungendo $31.2^\circ C$ a regime, mentre in figura 103a l'evoluzione della tensione è crescente ma di entità inferiore in termini di ΔV (pari a $0.2 V$) ed infatti anche la temperatura varia in modo maggiormente limitato tra 39.15 e $39.3^\circ C$.

Le altre due prove rappresentate, invece, presentano una tensione pressochè costante con l'evoluzione della temperatura. Questo aspetto relativo al transitorio di tensione correlato alla temperatura risulta essere definito in relazione alla temperatura di inizio della prova e alla condizione operativa applicata, tuttavia le variazioni di tensione ottenute al termine di tali transitori risultano essere molto limitate.

10.2.2 Caratterizzazione stack

Le misure sperimentali permetteranno di interpolare una caratteristica di polarizzazione, considerando per ciascun valore di corrente imposto, il valor medio della tensione nella parte finale della prova quando risulta presentare un trend maggiormente piatto.

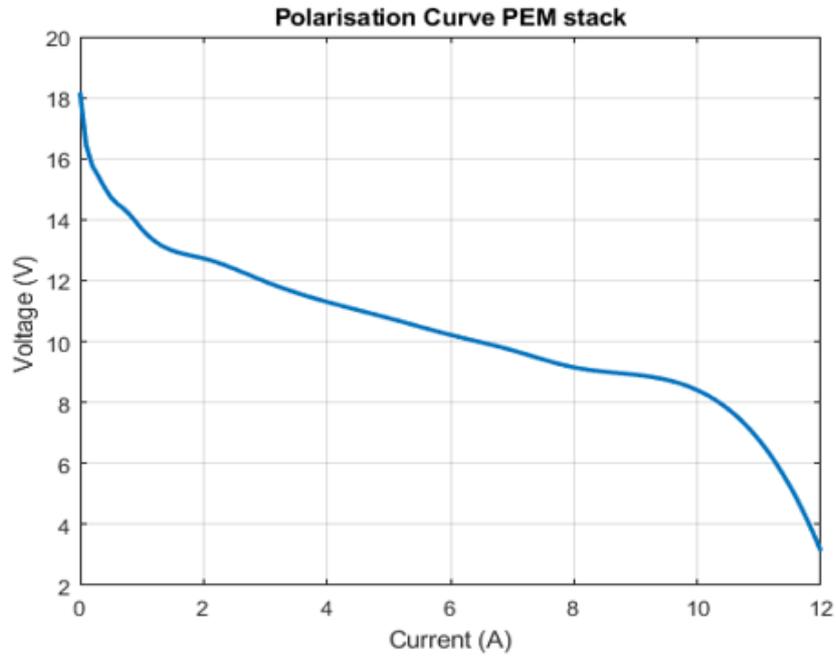


Figura 104: Caratteristica di polarizzazione stack PEM H100

Nella curva di polarizzazione in figura 104 si possono notare le tre regioni descritte in precedenza, una brusca riduzione della tensione tra 0-1 A corrispondente alle perdite di attivazione, la parte centrale con correnti tra 1-10 A, dove lo stack presenta un comportamento prevalentemente resistivo ed infine si ha una brusca riduzione della tensione per via delle perdite di concentrazione tra 10-12 A.

Le prove statiche, inoltre, permettono di definire le caratteristiche principali dello stack reperibili su datasheet.

- La curva di potenza dello stack, è ottenuta semplicemente dal prodotto di tensione e corrente, considerando per la prima i valori stabilizzati della curva di polarizzazione.

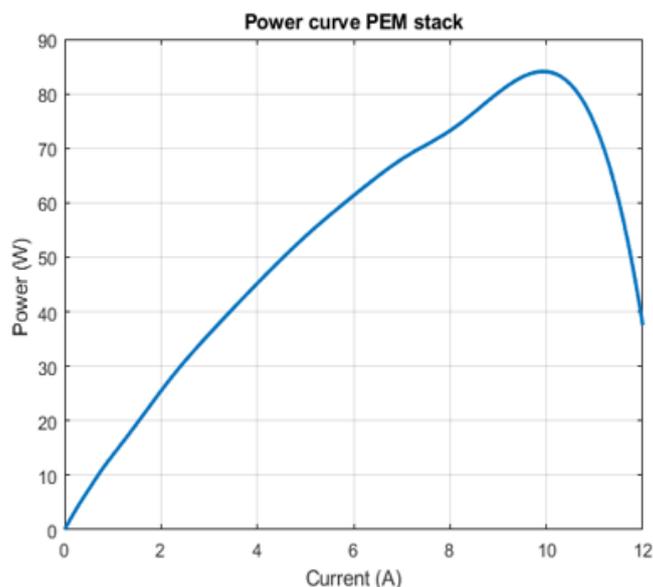


Figura 105: Curva di potenza stack PEM H100

Tale caratteristica presenta il picco di potenza di 85 W in corrispondenza di 10 A , questo per via del fatto che a correnti superiori le perdite di concentrazione conducono ad una drastica riduzione della tensione. La potenza massima raggiunta risulta essere inferiore a quella indicata sul datasheet in relazione al fatto che le prove statiche sono state le prime svolte ed essendo lo stack rimasto inadoperato per parecchio tempo il livello di umidità e di conseguenza la tensione risultano inferiori rispetto al caso di un continuo utilizzo dello stack.

- La curva dei consumi è ottenuta considerando per ogni prova ad una determinata corrente i consumi in corrispondenza della parte finale della prova quando la tensione risulta essere praticamente piatta. La quantità di idrogeno consumata è pari a:

$$\text{consumi} - \text{idrogeno} = \int_0^T H_{2,flow} \cdot dt \quad (29)$$

e ad ogni valore di corrente sarà associata una determinata quantità di consumi secondo il trend lineare rappresentato in figura 106. La curva dei consumi, inoltre, in corrispondenza di 0 A non risulta nulla per via della presenza degli spurghi che conducono inevitabilmente ad una determinata quantità di idrogeno che fluirà anche a vuoto.

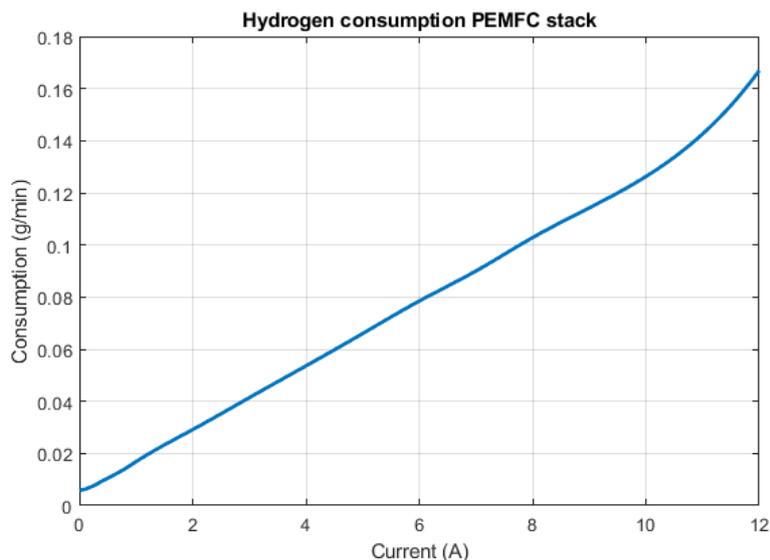


Figura 106: Curva consumi stack PEM H100

- La curva di efficienza è stata ricavata sfruttando il rapporto:

$$\eta = \frac{P_{el} - P_{aux}}{n_{H_2} \cdot LHV} \quad (30)$$

dove la P_{el} rappresenta la potenza elettrica netta fornita dallo stack, LHV (Low heating value) è un indicatore dell'energia termica ottenibile dalla combustione dell'idrogeno per il caso in analisi è pari a 241820 kJ/mol ed infine n_{H_2} tiene conto delle moli di idrogeno consumate per le reazioni elettrochimiche necessarie al funzionamento dello stack.

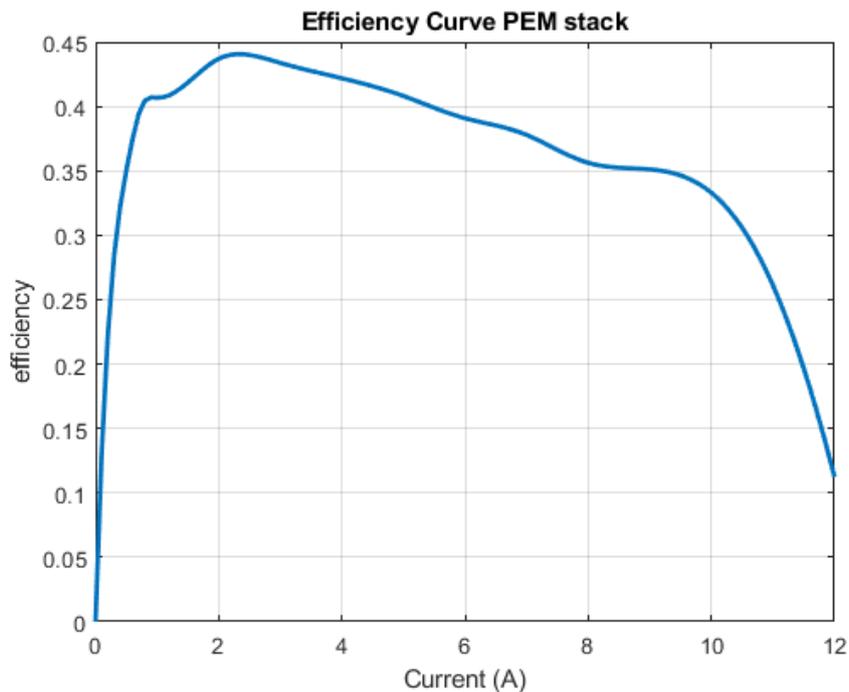


Figura 107: Curva efficienza stack PEM H100

In tale curva è osservabile che nella parte centrale corrispondente alla zona ohmica l'efficienza è maggiore ed in particolare, il punto di maggior efficienza è tra 2-3 A con un valore di circa il 45 %.

10.2.3 Consumo ausiliari

Nel calcolo dell'efficienza è necessario considerare la potenza netta ovvero la differenza tra la potenza erogata dallo stack e quella consumata dagli ausiliari necessari al funzionamento dello stack stesso. In particolare, l'unità di controllo che gestisce tali componenti è alimentata a 13 V costanti, ed è pertanto necessario considerare l'assorbimento di corrente relativo a ciascuno di essi:

- valvola solenoide a due vie che una volta alimentato il sistema richiede una corrente di circa 0.4 A,
- valvola di spurgo, i cui consumi dipendono dal controllo implementato su essa
- ventola che è l'elemento i cui consumi risultano essere variabili in relazione alla velocità di quest'ultima.

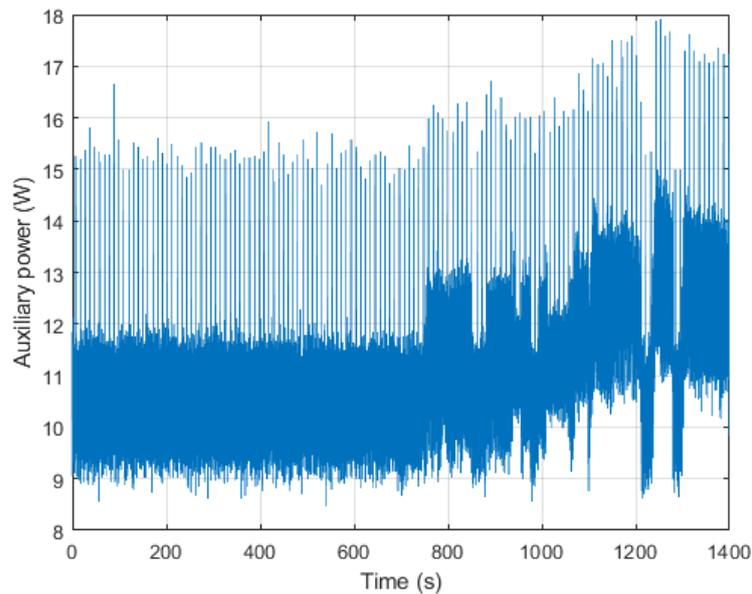


Figura 108: Corrente assorbita dagli ausiliari in seguito ad uno stepping-up corrente

Nella figura 108 è rappresentato l'andamento dei consumi in seguito ad uno stepping a salire della corrente. In particolare, è possibile notare che tali consumi ammontano all'inizio a circa 10 W, tuttavia sono presenti anche dei picchi periodici che si ripetono ogni 10 secondi rappresentativi dell'attività della valvola di spurgo ed inoltre a partire da 800 secondi i consumi iniziano ad aumentare e questo è relativo alla logica di controllo della ventola che in corrispondenza di correnti superiori a 4 A aumenta il numero di giri e pertanto assorbirà una corrente maggiore.

10.3 Parametri equivalenti modello statico

Per determinare i parametri del circuito equivalente del modello statico sono stati considerati otto coppie di punti tensione-corrente in tabella 21 della caratteristica di polarizzazione dello stack. In particolare, sono stati adoperati dati maggiormente concentrati nella fascia a basse correnti, al fine di rappresentare al meglio il tratto dell'attivazione, essendo la parte centrale lineare e quindi richiedente un numero inferiori di punti.

$I_{applied} (A)$	$V_{measured} (V)$
0	18.1819
0.1	16.4422
0.25	15.5836
0.5	14.7285
0.75	14.2800
2	13.3046
5	11.3519
10	8.5485

Tabella 21: Punti di tensione per il calcolo dei parametri empirici

Inserendo tali valori di tensione e corrente nell'equazione di maglia del circuito equivalente si otterrà un sistema di 8 equazioni con $j=1,2,\dots,8$:

$$V_{FC,j} = E_{OCV} - A \cdot \ln \frac{I_{FC,j}}{I_0} - V_{act2,j} - V_{conc,j} - V_{ohm,j} \quad (31)$$

che risolto, permetterà di ricavare i coefficienti empirici del modello descritti in precedenza:

$E_{OCV} (V)$	A	$I_0 (A)$	C	D	M	P	$R_{ohm} (\Omega)$
18.1819	1.2326	0.4487	1.7675	-0.0581	1.75	-0.5680	0.4218

Tabella 22: Parametri empirici modello statico per lo stack H100

In questo caso la tensione ottenuta presenta le caratteristiche di un circuito puramente resistivo.

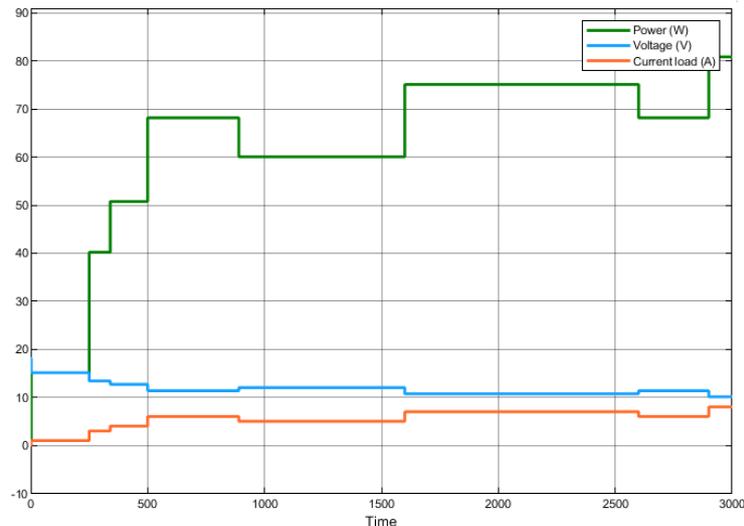


Figura 109: Risposta del modello statico dello stack PEM H100

10.4 Prove dinamiche

Le prove dinamiche svolte presso il laboratorio consistono nell'applicazione di gradini di corrente di differente ampiezza aventi slew rate pari a $0.001 \text{ A}/\mu\text{s}$ al fine di comprendere l'evoluzione dei parametri caratteristici dello stack quali tensione e temperatura. Tali prove risultano essere di due diverse tipologie, ovvero elettriche e termiche, in cui le prove svolte risultano essere le medesime, la differenza principale è relativa alla durata, tale per cui quelle elettriche sono di qualche minuto (5 min), mentre quelle termiche presentano una durata di 30 minuti al fine di permettere il raggiungimento della temperatura di regime. Nella modellazione la tipologia di prove analizzate comprendono sia gradini di corrente di ampiezza limitata (1 A) e gradini di ampiezza superiore ($> 1 \text{ A}$), al fine di includere nel modello la sensibilità sia a piccole che ampie variazioni di carico, come descritto in tabella 23.

<i>Prove con piccoli step di corrente (A)</i>	<i>Prove con maggiori step di corrente (A)</i>
0-1 / 1-0	/
1-2 / 2-1	0-2 / 2-0
2-3 / 3-2	0-3 / 3-0
3-4 / 4-3	0-4 / 4-0
4-5 / 5-4	0-5 / 5-0
5-6 / 6-5	0-6 / 6-0
6-7 / 7-6	0-7 / 7-0
7-8 / 8-7	0-8 / 8-0
8-9 / 9-8	0-9 / 9-0
9-10 / 10-9	0-10 / 10-0

Tabella 23: Lista delle prove dinamiche svolte in laboratorio

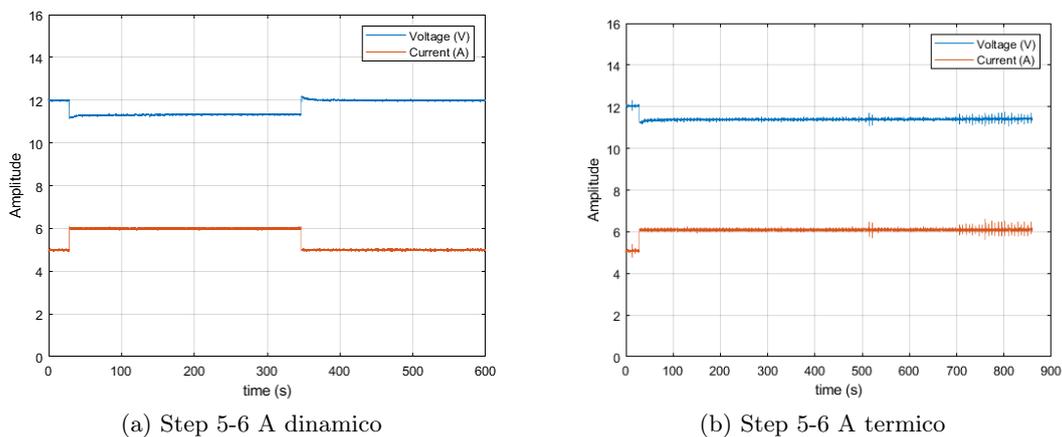


Figura 110: Tipologie di test svolti in laboratorio

10.5 Procedura analisi dei test dinamici

L'obiettivo dei test dinamici è sia quello di osservare e comprendere l'evoluzione dinamica dei parametri elettrici e termici e allo stesso tempo determinare i parametri dei circuiti equivalenti descritti in precedenza. La metodologia che è stata adoperata durante tali test dinamici è il **Current switching**, che è molto utilizzato per per l'analisi dei transistori di tensione in seguito ad una variazione di carico, e si distingue in:

- current interruption, in cui a partire da una condizione di carico, la corrente è improvvisamente interrotta,
- current loading, dove a partire da una condizione a vuoto, il carico viene attivato
- current step load variation in cui la corrente a partire da una determinata condizione operativa (non a vuoto) viene portata con uno step ad un nuovo valore superiore o inferiore

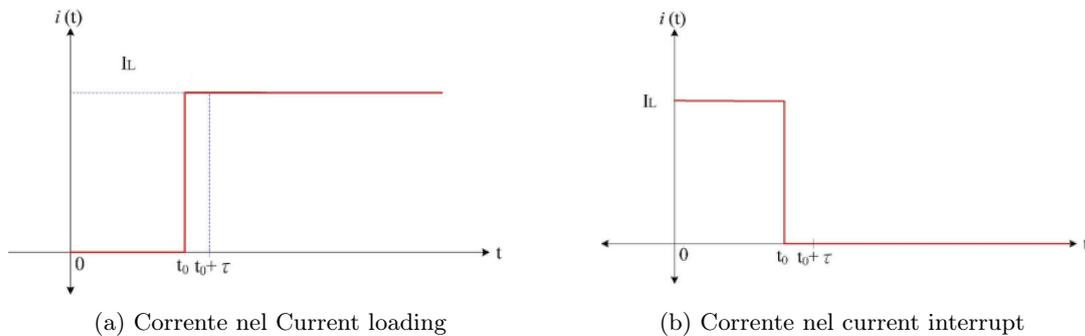


Figura 111: Esempi di Current switching

Terminate le misure sperimentali ed elaborati i circuiti equivalenti descritti nella sezione precedente in Simulink, i parametri dei modelli dinamici sono stati stimati attraverso il Parameters estimator di Simulink. Per tale elaborazione è necessario selezionare i parametri del circuito equivalente da determinare assegnando inizialmente per ciascuno un valore di tentativo.

Fornendo poi la forma d'onda sperimentale di tensione/temperatura il software permetterà di andare a ricavare i parametri del circuito equivalente minimizzando la somma dei quadrati residui (SSE) tra le curve sperimentali e quelle fornite dal modello.

$$SSE = \sum_{i=0}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (32)$$

con y_i, \hat{y}_i rispettivamente punti sperimentali e punti ottenuti dal modello.

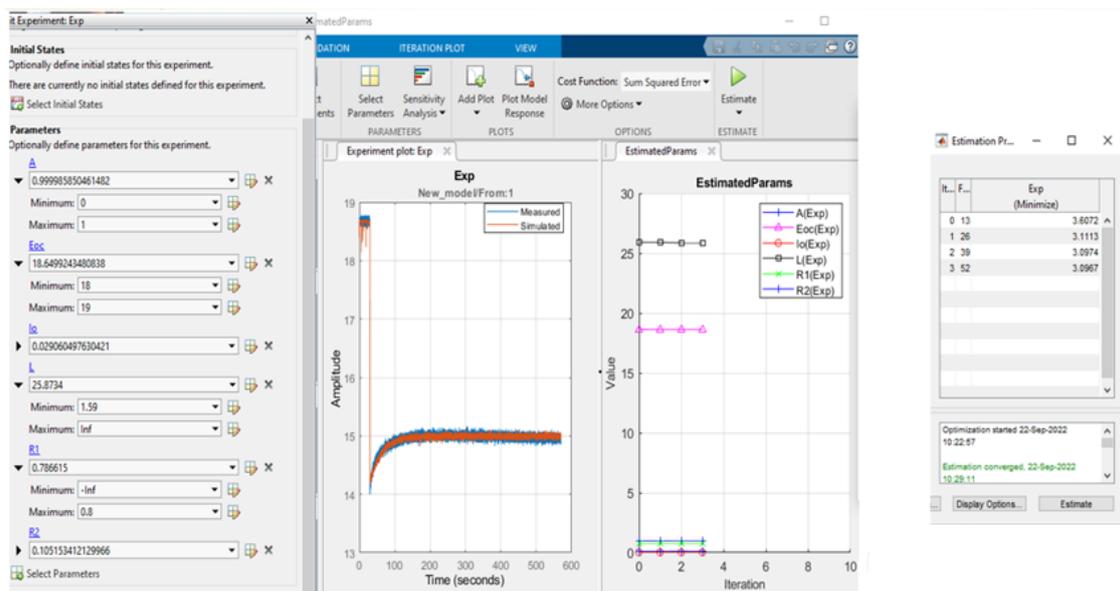


Figura 112: Esempio processo di elaborazione dei dati

Nella figura 112 è possibile notare un template per la determinazione dei parametri del circuito equivalente, in cui nella parte sinistra è presente la lista dei parametri ottimizzati con la loro evoluzione nella figura a destra.

Nel riquadro a destra è indicato il numero di iterazioni e il valore della funzione obiettivo ovvero la SSE per giungere ai valori finali ottenuti.

10.6 Modello dinamico elettrico

10.6.1 Descrizione dei risultati sperimentali

Per quanto riguarda i gradini di ampiezza 1 A, i trend di tensione ottenuti risultano presentare il medesimo andamento caratterizzato da un undershoot seguito da un ristabilimento della tensione. Questa evoluzione risulterebbe essere maggiormente connessa con il fenomeno del cortocircuito descritto in precedenza con possibile sovrapposizione degli effetti di fenomeni di umidità e termici, che con il set sperimentale a disposizione non sono distinguibili. I fenomeni relativamente alla double layer capacity non sono ritrovabili nei trend sperimentali e allo stesso tempo la portata d'aria fornita dalla ventola risulta essere abbondantemente sovrastechiometrica e pertanto non sono osservabili fenomeni di fuel starvation. Nella figura 114 sono rappresentate le risposte in tensione in seguito all'applicazione di diversi step di corrente.

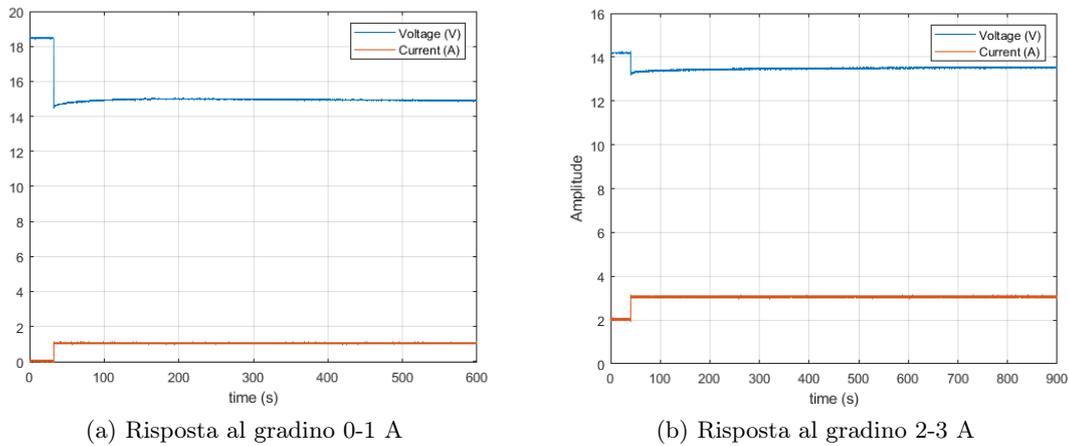


Figura 113: Risposta dinamica di tensione per piccole variazioni

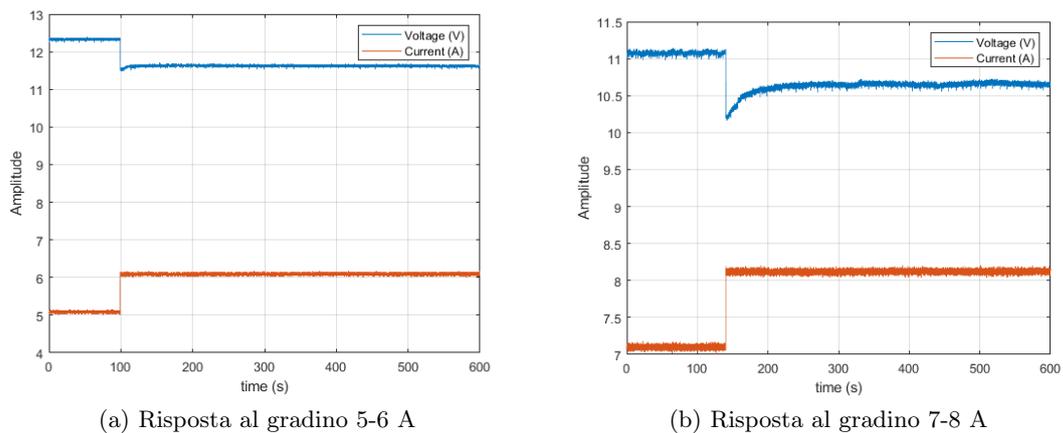


Figura 114: Risposta dinamica di tensione per piccole variazioni

Per l'analisi degli step di ampiezza superiore, le forme d'onda sperimentali di tensione presentano risultati ben descritti dal modello fino allo step 0-6 A.

All'aumentare dell'ampiezza del gradino di corrente accade che si manifestano fenomeni che non vengono ben intercettati dal modello. In particolare, dopo il caratteristico undershoot di tensione, visto nel caso delle piccole variazioni, è presente un successivo overshoot di tensione che risulta poter essere riconducibile ad un modello del 2° ordine che successivamente si stabilizza sul valore di regime. Tale comportamento con la strumentazione a disposizione non è ben caratterizzabile, tuttavia potrebbe essere legato, dopo la parte iniziale relativa al cortocircuito, all'umidità, tale per cui l'aumento della corrente porta ad un aumento della produzione dell'acqua e ciò in contemporanea con l'aumento di temperatura può condurre ad un'evaporazione di parte dell'acqua prodotta e pertanto ad una riduzione della tensione dopo il transitorio di cortocircuito. Tali transienti per gradini più elevati come visibile in figura 116b, divengono oscillazioni. Inoltre durante tali test in corrispondenza di gradini elevati (> 0.6 A) si sono verificate spesso delle complicazioni nel partire dalla temperatura ambiente che non hanno permesso di ottenere la dinamica della tensione in quanto il controller riavviava il sistema immediatamente dopo la variazione di carico.

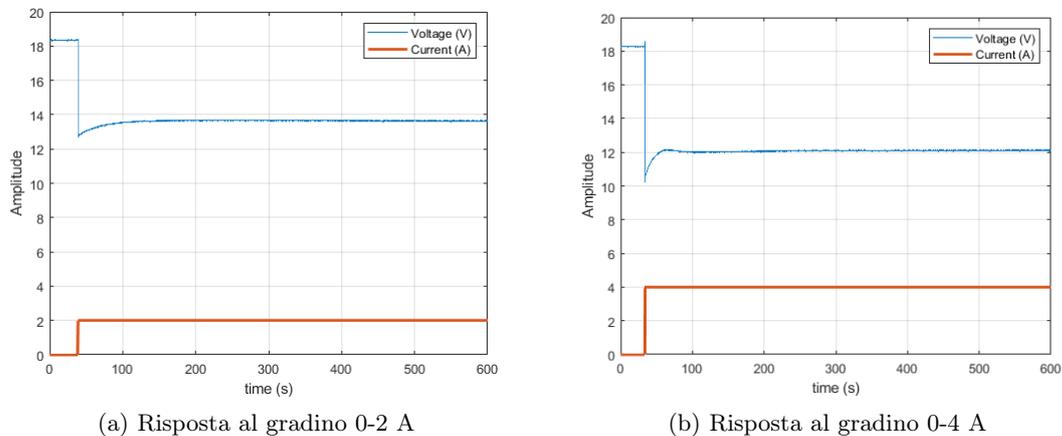


Figura 115: Risposta dinamica di tensione per grandi variazioni

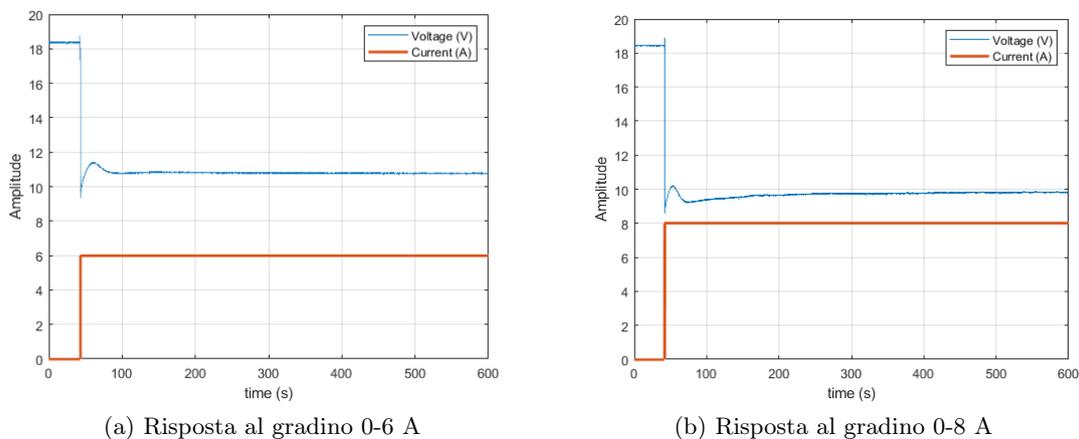


Figura 116: Risposta dinamica di tensione per grandi variazioni

Relativamente alle misure, tuttavia, è importante specificare che sono state svolte più

serie dei medesimi test ma non essendo le condizioni di temperatura e umidità del set sperimentale controllate è venuta a mancare la ripetibilità dei risultati, come è possibile constatare dalle figure 117-118 che presentano diverso valore di undershoot e di regime tra loro, nonostante la medesima corrente, e pertanto anche i parametri del circuito equivalente in figura 73 nei diversi test risulteranno avere un determinato indice di dispersione. Per risolvere tale problema sono stati designati degli intervalli in cui tali parametri variano e sono stati considerati per il modello alle piccole variazioni solamente le ultime quattro serie di test che risultano avere una temperatura di partenza comune compresa tra 25-26 °C. Mentre per quanto riguarda invece i gradini di ampiezza superiore sono stati analizzati le prime due sequenze di test svolti che garantiscono una miglior interpolazione con il modello adoperato, mentre gli ultimi, invece hanno condotto a curve difficilmente riconducibili al modello a causa di fenomeni dinamici relativi all'umidità, tali test partono invece da una temperatura iniziale tra 27 - 29° C.

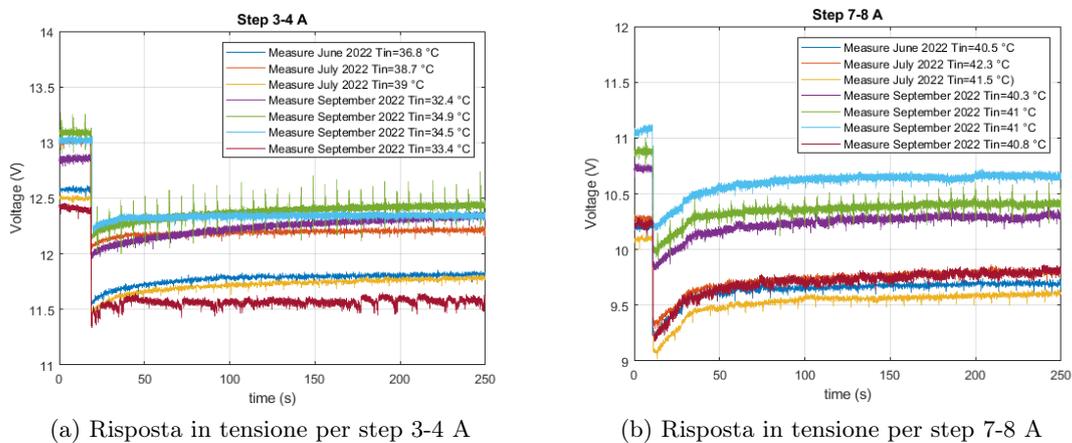


Figura 117: Evoluzione dei trend di tensione per medesimi test alle piccole variazioni

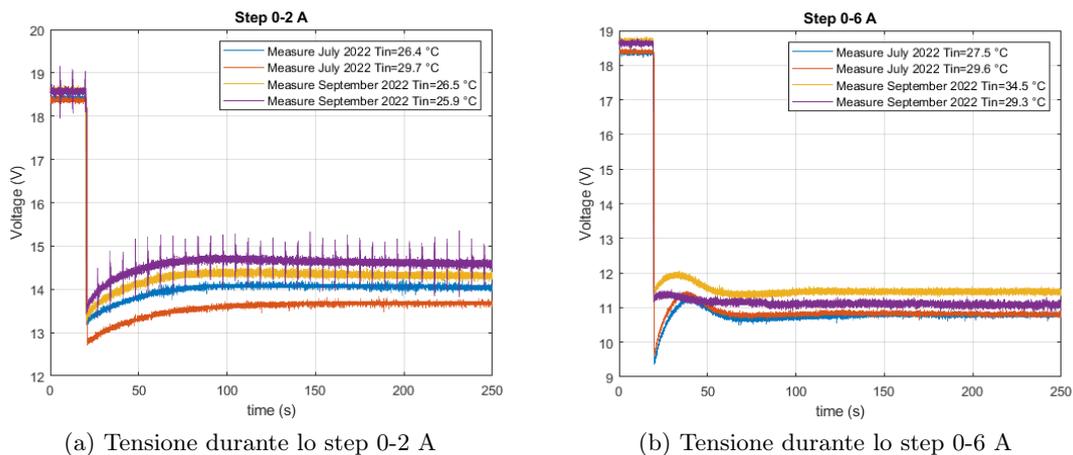


Figura 118: Evoluzione dei trend di tensione per medesimi test alle grandi variazioni

Inoltre, le prove sono state svolte partendo da uno stack che era inutilizzato da tempo e i test sono durati qualche mese pertanto è possibile distinguere sia nel caso di piccole e

grandi variazioni che con il progredire delle prove è avvenuto un aumento della tensione ottenuta a regime rappresentativa dell' incremento del grado di umidità delle membrane.

10.6.2 Determinazione del modello dinamico elettrico

L'obiettivo principale è quello attraverso il Parameters estimators e le misure sperimentali di determinare i parametri del circuito equivalente in figura 119 con buona precisione, adoperando delle Lookup table (LUT) che associano per ciascun parametro un diverso valore sulla base del gradino di corrente applicato.

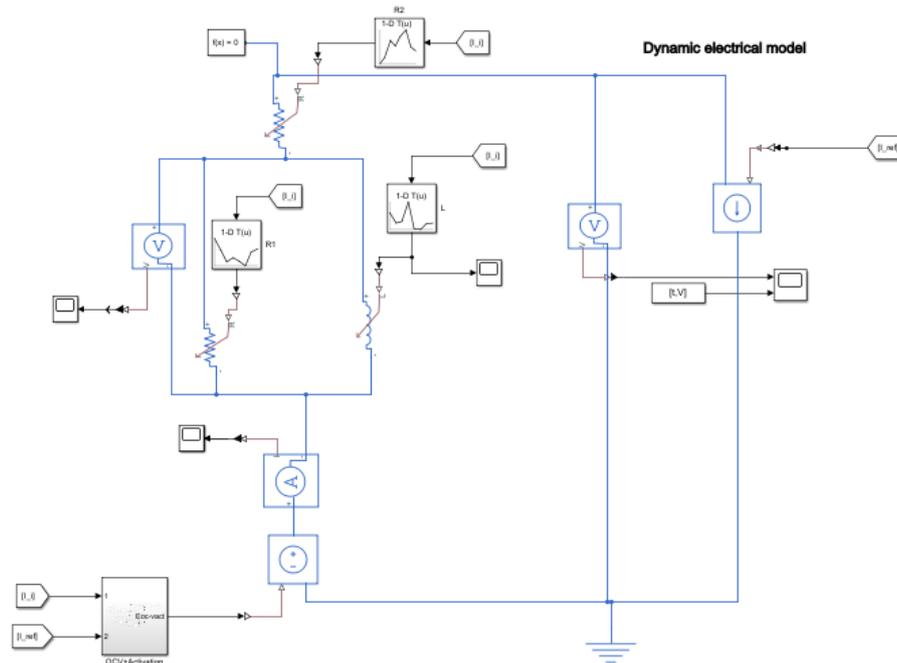


Figura 119: Circuito equivalente elettrico implementato in Simulink

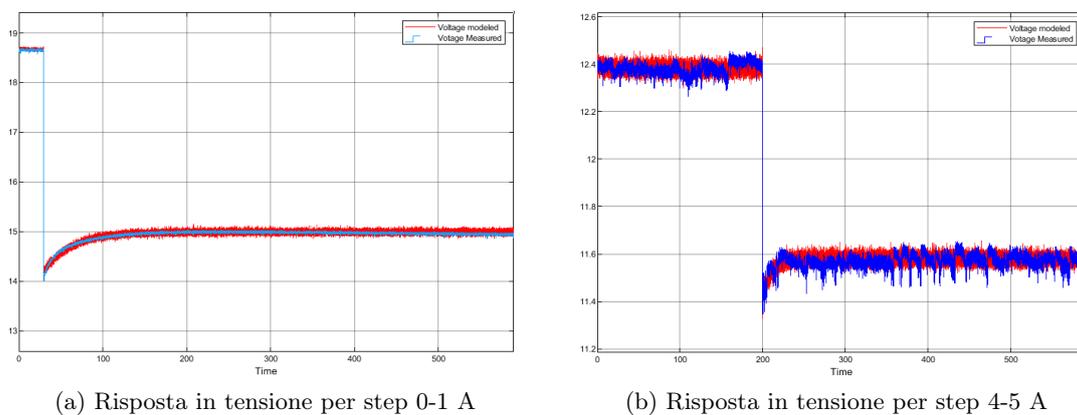


Figura 120: Risultati interpolazione modello elettrico alle piccole variazioni

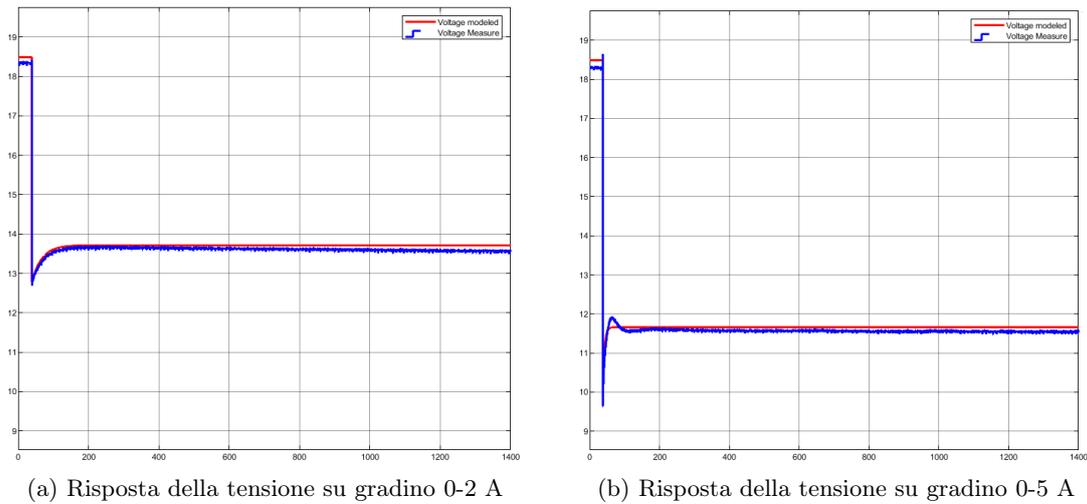


Figura 121: Risultati interpolazione modello alle grandi variazioni

In base alle figure 120-121 si nota che il modello scelto segue in modo corretto l'andamento della tensione in seguito al gradino di corrente per piccole variazioni di corrente mentre per le grandi variazioni il modello non è in grado di simulare l'overshoot che si verifica ad esempio in figura 121b.

Per determinare i range di variazione di ciascuno dei parametri del circuito equivalente è stato calcolato il polinomio fittante i parametri dei test svolti con l'intervallo di previsione al 95%; considerando un polinomio avente grado tale da minimizzare la norma dei residui. Attraverso queste operazioni pertanto verrà determinato un valor medio per ciascun parametro del circuito equivalente per ogni variazione di corrente ed annesso intervallo in cui è molto probabile che successivi dati ricadano al suo interno.

- E_{OCV} , ovvero la Open Circuit Voltage.

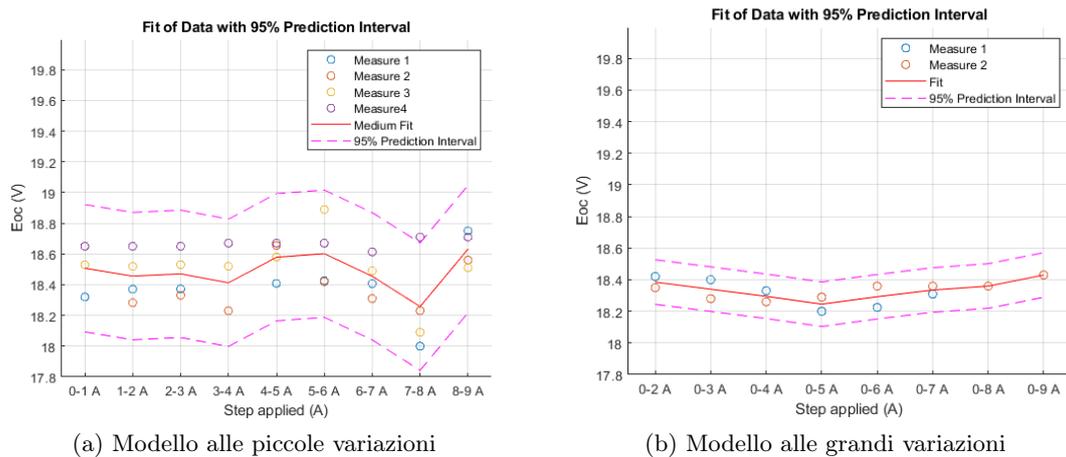


Figura 122: Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro E_{oc}

La maggior parte dei punti è compresa tra 18.3 – 18.7 V. A livello fisico il trend di E_{OC} , considerando la relazione teorica risulta essere collegata sia alle pressione

parziali dei reagenti le quali si riducono ad alte correnti per via dei maggiori consumi e conducono ad una riduzione della tensione, che alla temperatura la quale aumentando incrementa il valore della tensione.

- A, I_0 parametri empirici descrittivi dell'attivazione

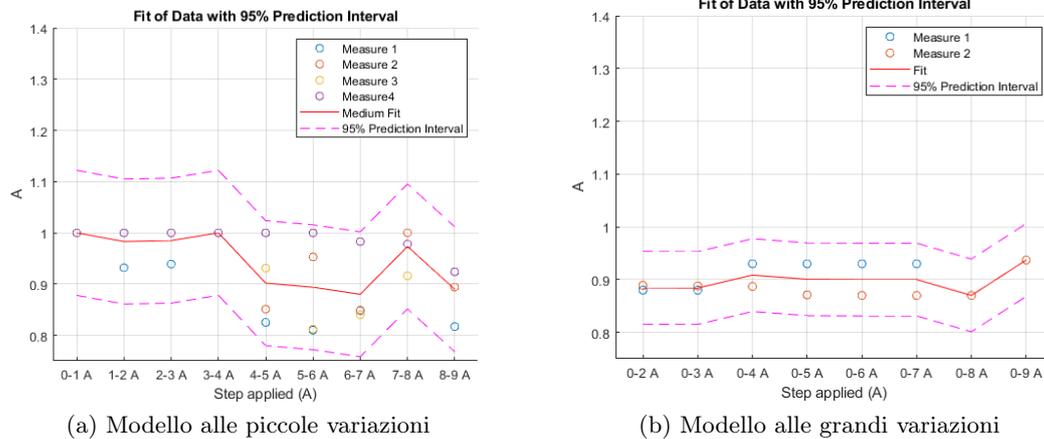


Figura 123: Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro A

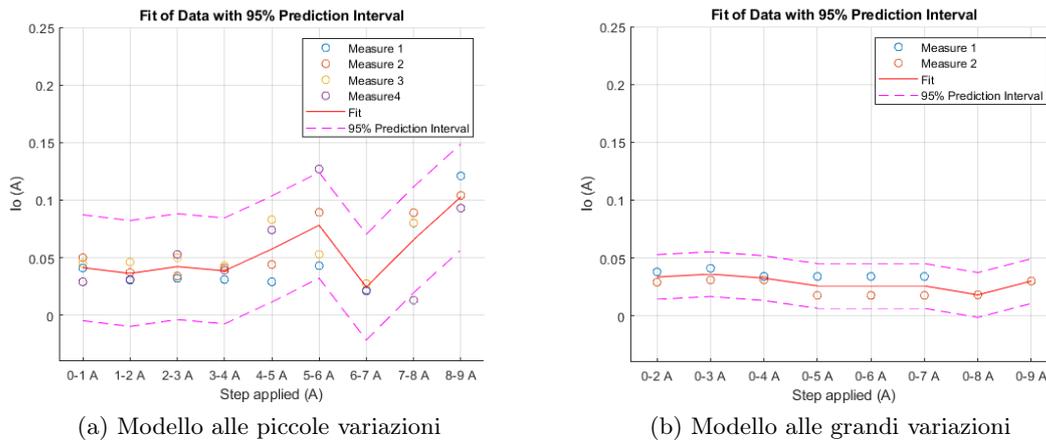
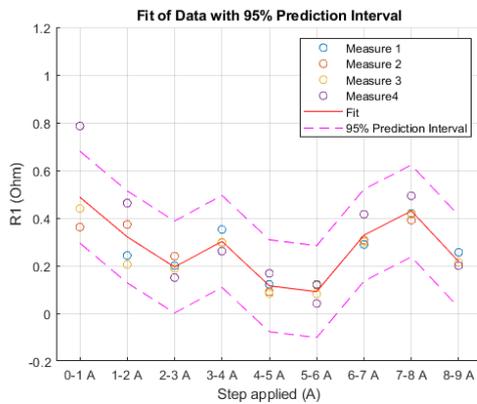


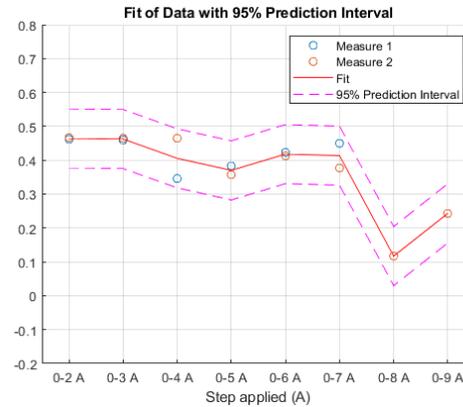
Figura 124: Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro I_0

Il range di variazione di tali parametri è limitato pertanto risulterebbe una buona approssimazione l'utilizzo di un unico valore per tutti i gradini. Più in dettaglio, il parametro A contiene al suo interno una dipendenza dalle pressioni parziali dei reagenti e dunque avrà un andamento decrescente con l'aumentare della corrente in quanto aumentano sia i consumi di idrogeno che la produzione d'acqua e ciò porta ad una riduzione della pressione parziale dell'idrogeno. Mentre il termine I_0 risulta essere correlato con la temperatura e pertanto a correnti maggiori e quindi temperature maggiori avrà un trend crescente.

- R_1 , L ovvero i parametri utilizzati per descrivere i fenomeni transitori correlati al cortocircuito

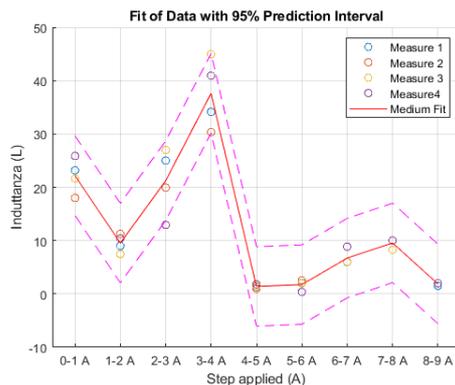


(a) Modello alle piccole variazioni

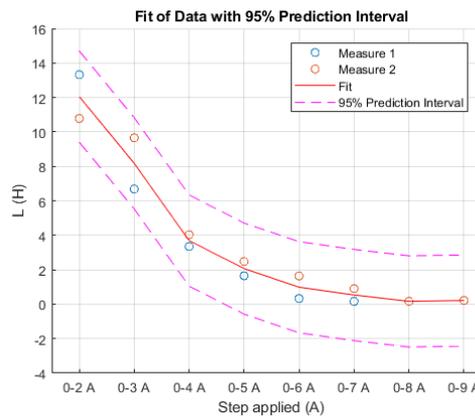


(b) Modello alle grandi variazioni

Figura 125: Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro R_1



(a) Modello alle piccole variazioni



(b) Modello alle grandi variazioni

Figura 126: Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro L

Da questi parametri è determinabile una costante di tempo elettrica media di tali fenomeni per ogni step di corrente che risulta essere maggiore per correnti inferiori e ciò potrebbe essere riconducibile all'azione combinata di umidità e temperatura. Dalle figure 125 - 126 è inoltre possibile notare che i risultati sono maggiormente dispersi in corrispondenza di bassi valori di corrente. Tali parametri derivando da un circuito equivalente non sono direttamente connessi, per i test svolti, ad un determinato fenomeno fisico ma permettono di descrivere con buona precisione il fenomeno del cortocircuito che si verifica in seguito all'applicazione del gradino. In ragione di ciò, infatti l'induttanza assume dei valori compresi tra 1-40 H, che nelle applicazioni elettriche reali sono valori che non trovano alcun riscontro in quanto le induttanze effettive sono di ordini di grandezza inferiori.

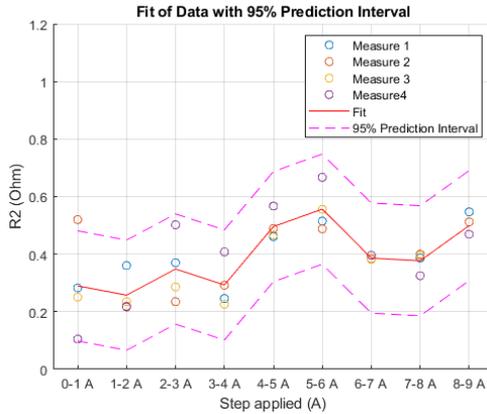
Step corrente (A)	τ (s)
0-1	45.48
1-2	29.7
2-3	109.12
3-4	124.5
4-5	12.02
5-6	19.14
6-7	20.43
7-8	22.26
8-9	8.63

Tabella 24: Costante di tempo elettrica dello stack per piccole variazioni

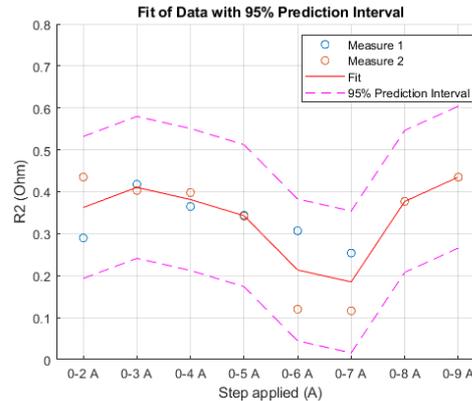
Step corrente (A)	τ (s)
0-2	25.94
0-3	17.68
0-4	9.09
0-5	5.58
0-6	2.352
0-7	1.28
0-8	1.38
0-9	0.88

Tabella 25: Costante di tempo elettrica dello stack per grandi variazioni

- R_2 rappresentativo della resistenza complessiva dello stack che comprende i diversi fenomeni descritti nella sezione relativa alle prove statiche.



(a) Modello alle piccole variazioni



(b) Modello alle grandi variazioni

Figura 127: Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro R_2

Il trend ottenuto presenta una caratteristica crescente e rappresenta i risultati dell'interpolazione, tuttavia nel caso in cui si consideri la relazione:

$$R_2 = \frac{E_{OC} - V_{meas}}{I_{FC}} \quad (33)$$

si ottiene un andamento decrescente descrivibile da un' iperbole a simboleggiare la predominanza del fenomeno di attivazione rispetto agli altri.

In generale, dall'analisi svolta è possibile notare che i parametri del circuito equivalente ottenuti presentano un range di variazione molto limitato ad eccezione dell'induttanza che che invece varia in modo importante durante i diversi gradini di corrente. La precisione dei risultati ad alti step di corrente è inferiore per via dei trend ottenuti che si discostano dal modello implementato.

10.7 Modello termico

10.7.1 Descrizione dei risultati sperimentali

Per l'analisi termica dello stack verranno utilizzati i profili di temperatura dello stack ottenuti dall'applicazione dei diversi gradini di corrente, e come già fatto per il modello dinamico elettrico, tali misure verranno inserite nel Parameters estimators di Simulink al fine di ricavare per i diversi gradini di corrente, i parametri del circuito equivalente quali: C_{th} , R_{th} e P_{diss} .

Il trend di temperatura per le piccole variazioni di corrente è mostrato complessivamente in figura 128, dove è rappresentata l'evoluzione della temperatura in seguito ad uno stepping di corrente tra 0- 10 A con step di 1A, aventi un andamento tipico esponenziale per ciascun step di corrente. In figura 128 è possibile notare che in corrispondenza di alcuni gradini, ad esempio 5-6 A, l'incremento di temperatura conseguente è limitato e ciò è riconducibile all'effetto della ventola in particolare all'aumento di velocità della ventola in corrispondenza di alcuni valori di corrente che determina un miglior raffreddamento dello stack.

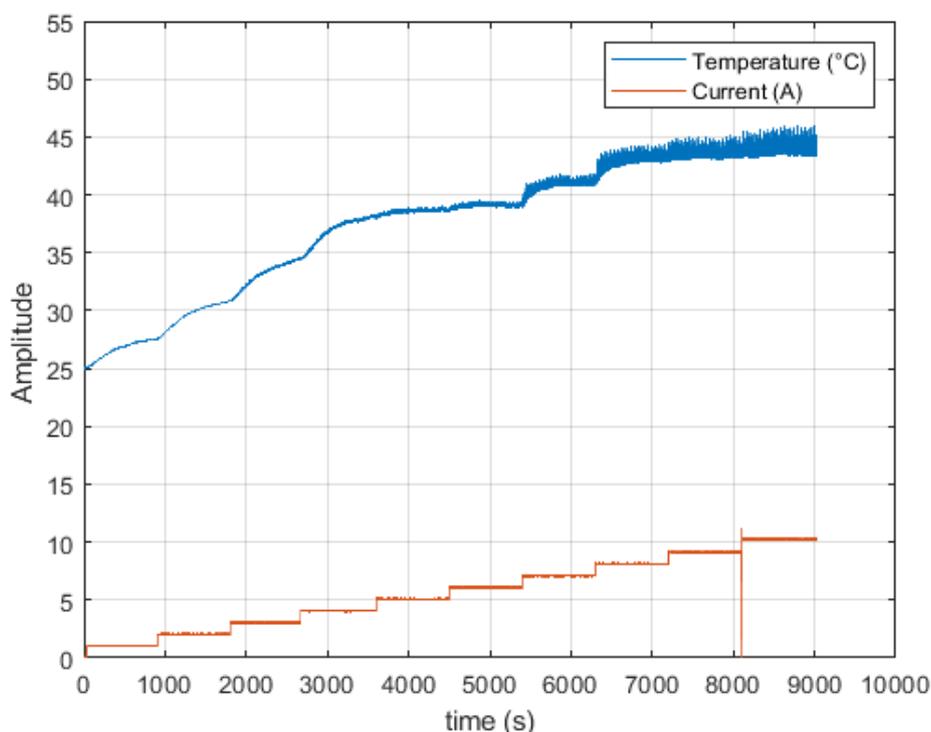


Figura 128: Temperatura dello stack durante lo stepping di corrente

Nel caso di step di ampiezza maggiore sono stati ottenuti i risultati rappresentati in figura 129. Tali prove sono state eseguite partendo da una condizione di temperatura ambiente compresa tra 29-30° C. Tuttavia, come nel caso delle piccole variazioni di corrente l'andamento caratteristico è di tipo esponenziale, e anche qui è constatabile che il ΔT tra alcune prove successive come 0-5 A e 0-6 A risulta essere molto limitato.

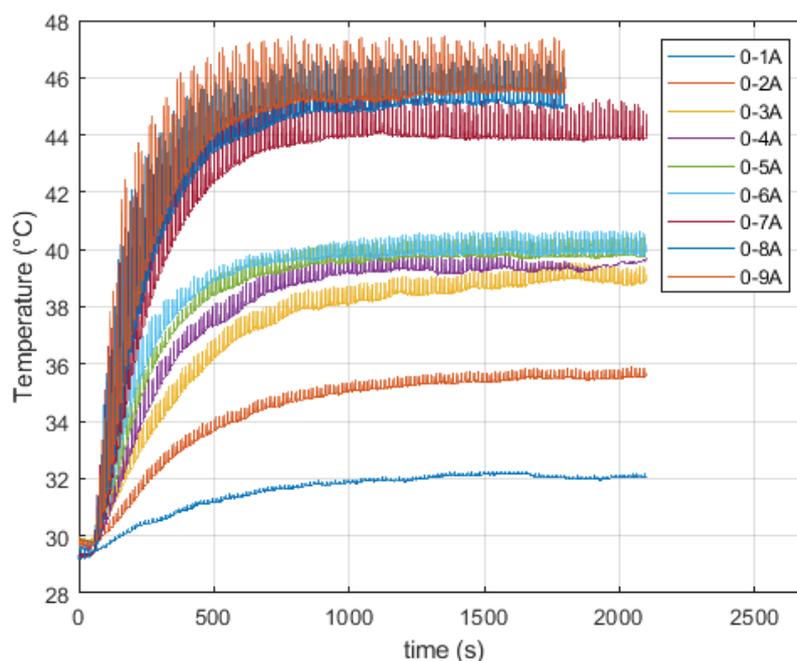


Figura 129: Temperatura dello stack per i test a grandi variazioni

In entrambe le tipologie di prova sono osservabili delle oscillazioni di temperatura che sono maggiori a temperature superiori, ciò non rappresenta un fenomeno relativo alla temperatura dello stack ma è connesso allo spurgo per via del fatto che la temperatura non è misurata direttamente nello stack ma all'uscita del canale di spurgo.

10.7.2 Determinazione del modello termico

Il circuito equivalente descritto nella sezione precedente, è stato implementato in Simulink e dal Parameters estimators sono state definite delle LUT che permettono di associare il corretto valore dei parametri per ciascuno step di corrente.

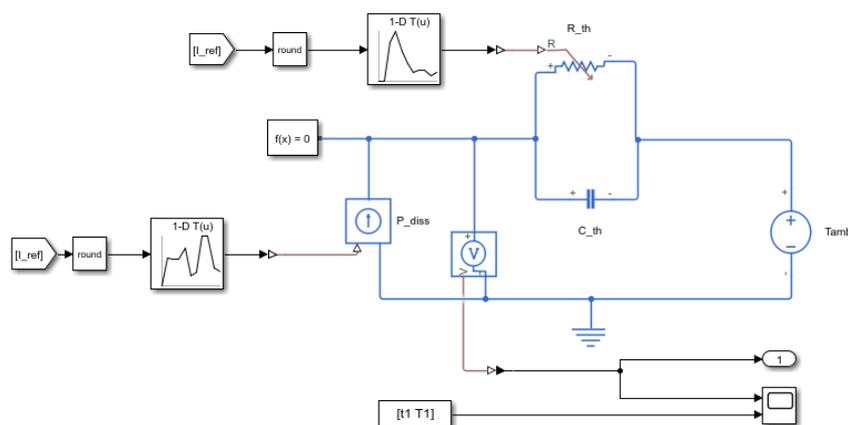


Figura 130: Circuito equivalente termico in Simulink

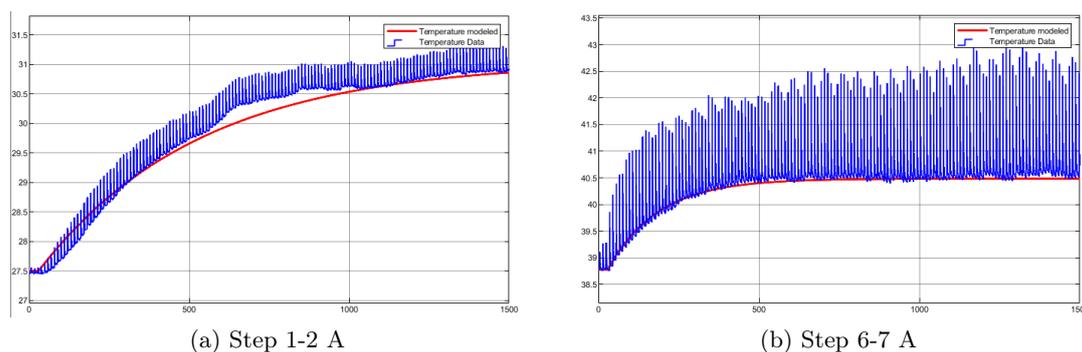


Figura 131: Risultati dell'interpolazione del circuito equivalente alle piccole variazioni

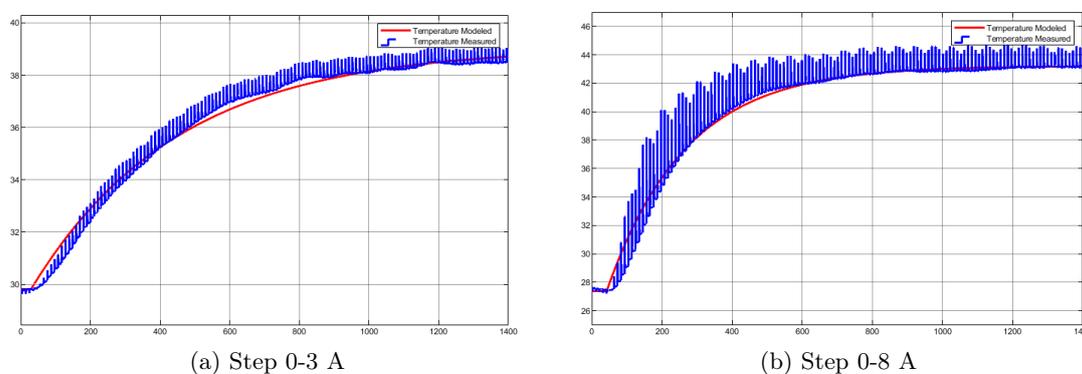


Figura 132: Risultati dell'interpolazione del circuito equivalente alle grandi variazioni

Il risultato che è possibile constatare è quello per cui il modello riesce a seguire con buona precisione l'andamento della temperatura, l'aspetto che risulta essere maggiormente complesso da considerare è relativo all'inerzia termica immediatamente successiva all'applicazione del gradino di corrente tale per cui la temperatura inizia ad aumentare con un po' di ritardo rispetto alla variazione di carico.

Allo stesso modo del modello elettrico, anche per quello termico sono stati determinati per ciascun parametro l'intervallo di predizione al 95 % e il polinomio interpolante i vari test avente grado tale da minimizzare la norma dei residui, ad eccezione per la capacità termica:

- la capacità termica dello stack C_{th} è un valore univoco rappresentativo di tutti i materiali che lo costituiscono, ed essendo i valori ottenuti dal Parameters estimators compresi tra $1400 < C_{th} < 1500$ J/K, è stato scelto il valore medio totale pari a 1420 J/K.

- la resistenza termica R_{th}

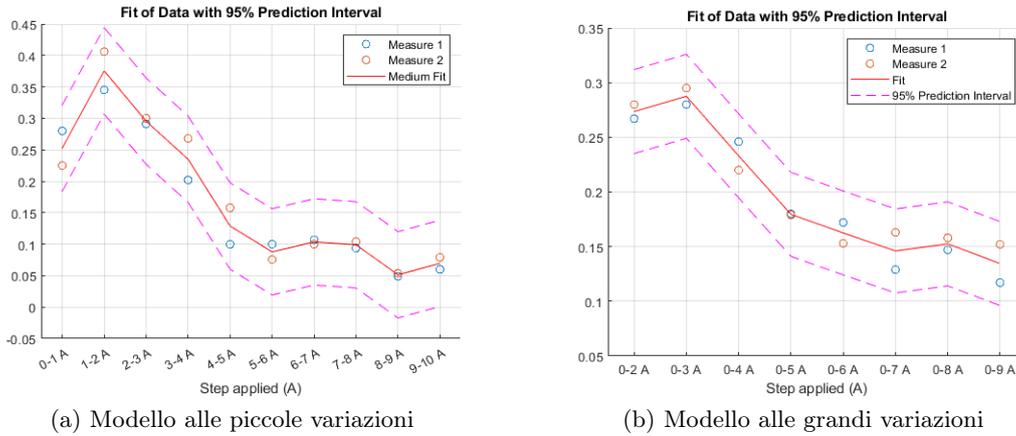


Figura 133: Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro R_{th}

Tale parametro presenta per entrambi i casi un trend decrescente e questo è relativo alla logica di controllo della ventola in particolare all'aumentare della corrente, si avrà una maggiore velocità della ventola ovvero una migliore convezione forzata e pertanto una più facile dissipazione del calore. Come nel caso del modello elettrico è determinabile una costante di tempo termica τ_{th} superiore rispetto a quella elettrica.

Step corrente (A)	τ_{th} (s)
0-1	358.6
1-2	533.2
2-3	419.6
3-4	333.7
4-5	183.04
5-6	124.7
6-7	147
7-8	140.6
8-9	98.7

Tabella 26: Costante di tempo elettrica dello stack per piccole variazioni

Step corrente (A)	τ_{th} (s)
0-2	398.31
0-3	387
0-4	334
0-5	258.4
0-6	225.07
0-7	201.6
0-8	210.9
0-9	180.3

Tabella 27: Costante di tempo elettrica dello stack per grandi variazioni

- P_{diss} rappresentativo del flusso termico risultante dello stack

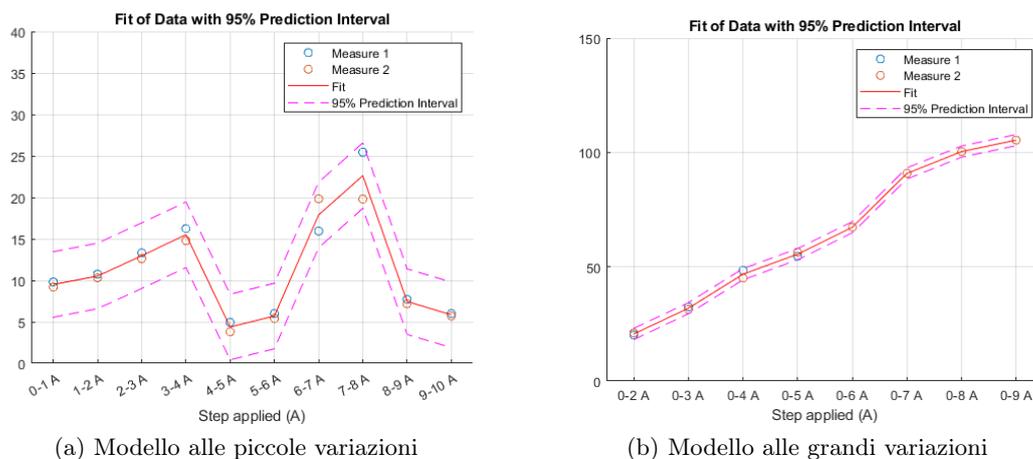


Figura 134: Trend medio ed intervallo di predicibilità al 95% per il parametro P_{diss}

Da tali trend è possibile osservare che per le piccole variazioni la potenza dissipata diminuisce in corrispondenza dei gradini 4-5 A/ 5-6 A ma anche per i gradini 8-9 A / 9-10 A. Questo è rappresentativo del fatto che in corrispondenza di questi gradini il flusso termico freddo aumenta in modo maggiore rispetto a quanto incrementa il flusso termico caldo in seguito alla variazione di corrente, e questo si ripercuote su un ΔT inferiore durante i test. Mentre nel caso di grandi variazioni di corrente partendo a fare i test da temperatura ambiente la potenza dissipata presenta un andamento quadratico essendo il riscaldamento dovuto all' effetto Joule.

10.7.3 Coefficiente di scambio termico

Il coefficiente di scambio convettivo h definisce l'attitudine dello stack ad essere percorso da potenza termica e pertanto fornirà un'indicazione relativa alla qualità del sistema di raffreddamento. Il coefficiente di scambio convettivo è stato calcolato sfruttando l'equilibrio in termini di portata d'aria nello stack:

$$Q_{fans} = m_{air,in} \cdot c_{p,air} \cdot (T_{air,out} - T_{amb}) = hA \cdot LMTD \quad (34)$$

in cui la portata d'aria m_{air} è stata calcolata nella sezione precedente, $c_{p,air}$ pari a $1.005 J/(g \cdot K)$ è il calore specifico dell'aria, $T_{air,out}$ e T_{amb} rappresentano rispettivamente la temperatura dell'aria in uscita dalla ventola e la temperatura dell'aria non influenzata dalla presenza dello stack, A è definita come area di scambio ed è pari a 22.5 cm^2 [1] ed infine LMTD (logarithmic mean temperature difference) è descritto dalla relazione:

$$LMTD = \frac{(T_{stack} - T_{amb}) - (T_{stack} - T_{air})}{\log\left(\frac{T_{stack} - T_{amb}}{T_{stack} - T_{air}}\right)} \quad (35)$$

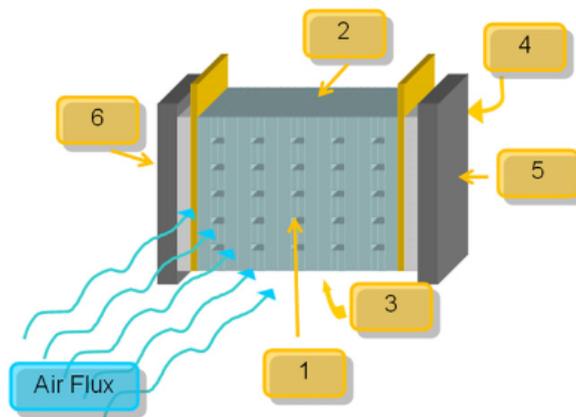


Figura 135: Flusso d'aria rispetto alle superfici dello stack [64]

Il coefficiente di scambio termico che verrà calcolato è quello relativo alla convezione forzata che descrive le performance della ventola e che a livello teorico deve essere compreso tra $10 - 100 \text{ W}/(m^2 \cdot K)$. Nel caso dello stack di laboratorio H100, il calcolo del coefficiente h è stato svolto sullo stepping di corrente con gradini di ampiezza 1 A al fine di mantenere la continuità tra le grandezze termiche (figura 137), e come è possibile vedere dalla figura 136 è compreso tra $3 - 45 \text{ W}/(m^2 \cdot K)$. L'incremento di tale parametro è correlato alla logica di controllo della ventola, in particolare, in determinate condizioni di corrente l'aumento della velocità della ventola porta ad una maggiore portata d'aria e quindi ad un maggior flusso d'aria freddo per il raffreddamento del sistema.

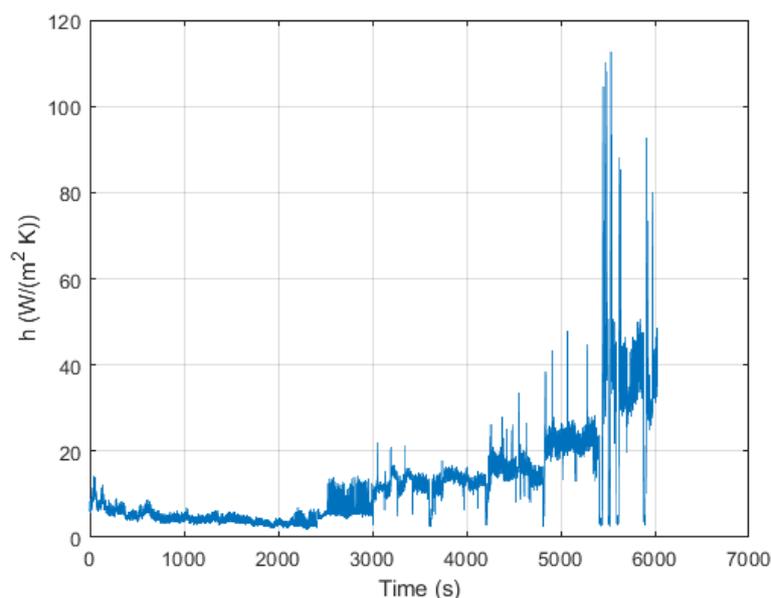


Figura 136: Coefficiente di convezione forzata calcolato su stepping di corrente tra 0-10 A

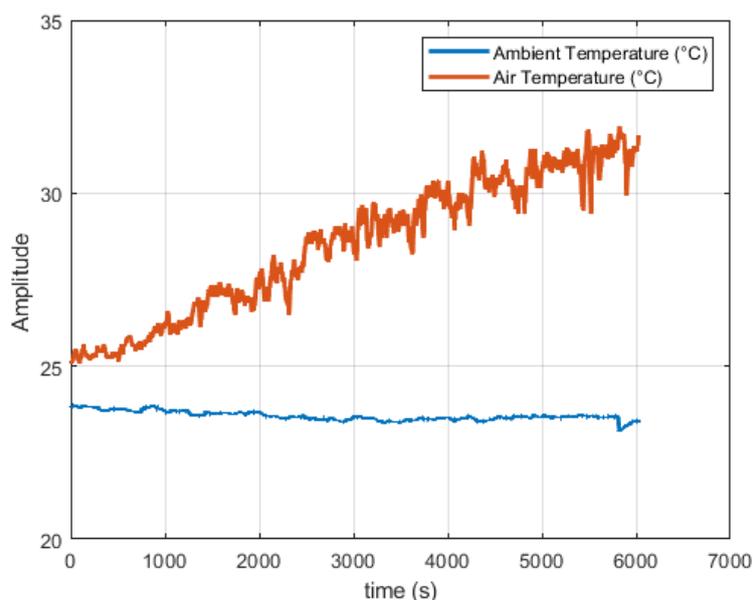


Figura 137: Grandezze termiche misurate per il calcolo del coefficiente di convezione forzata

10.8 Umidità e saturazione dell'acqua

In termini di attività di produzione dell'acqua, nel caso del set sperimentale in questione, l'idrogeno fornito non è umidificato, pertanto la produzione di acqua sarà maggiormente legata all'umidità dell'ambiente esterno. Inoltre, soprattutto ad elevate correnti è possibile constatare la presenza di gocce d'acqua condensate all'uscita dello spurgo questo per via del fatto che la quantità d'acqua prodotta risulta essere direttamente proporzionale alla

corrente che fluisce nello stack secondo la relazione di Faraday, proprio come per i reagenti.

$$m_{H_2O} = M_{H_2O} \frac{n_{cell} \cdot I}{4 \cdot F} \quad (36)$$

L'umidità delle membrane nel set sperimentale a disposizione, nonostante risulti essere un parametro determinante, non è stato misurato ma è stata modellata la saturazione dell'acqua utilizzando la relazione empirica 28 sia sullo stepping di corrente in figura 92 che su un'ampio gradino di corrente.

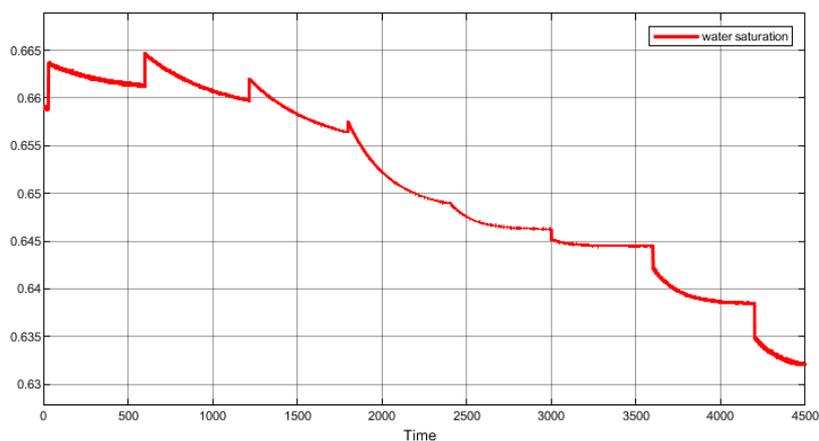


Figura 138: Saturazione dell'acqua durante stepping di corrente

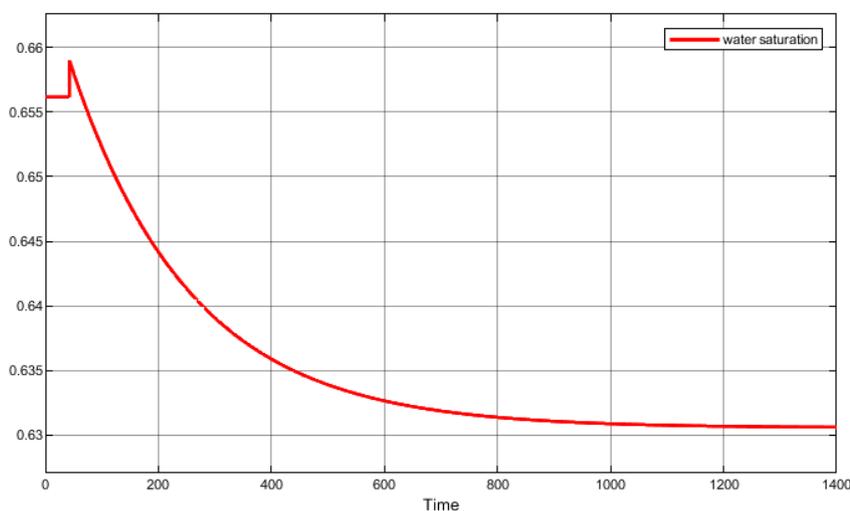


Figura 139: Saturazione dell'acqua durante lo step 0-8 A

Tali trend descrivono l'andamento della saturazione dell'acqua in seguito all'applicazione di gradini di corrente. Quello che è possibile notare è che i tratti crescenti corrispondono alla produzione d'acqua secondo la relazione di Faraday in corrispondenza dei gradini di corrente, mentre il decremento di tale parametro è legato principalmente alla temperatura la quale aumentando determina l'evaporazione di una parte dell'acqua prodotta. Le variazioni del livello di saturazione dell'acqua risultano essere molto limitate.

10.9 Caratterizzazione della ventola

La ventola nello stack è l'elemento imprescindibile che permette di garantire l'opportuna portata d'aria in ingresso al catodo e funge anche da sistema di raffreddamento per lo stack. Al fine di modellare il funzionamento ottimale della ventola e pertanto sia garantita una stechiometria sufficiente anche nel caso di minima portata al catodo, è necessario misurare la tensione relativa alla ventola sui cavi di collegamento tra stack e la sua unità di controllo.

La tensione misurata è un segnale ad onda quadra PWM compreso tra 1.5 -13.2 V, come rappresentato in figura 140, questa tipologia di controllo permette di regolare la velocità della ventola sulla base della condizione operativa del sistema.

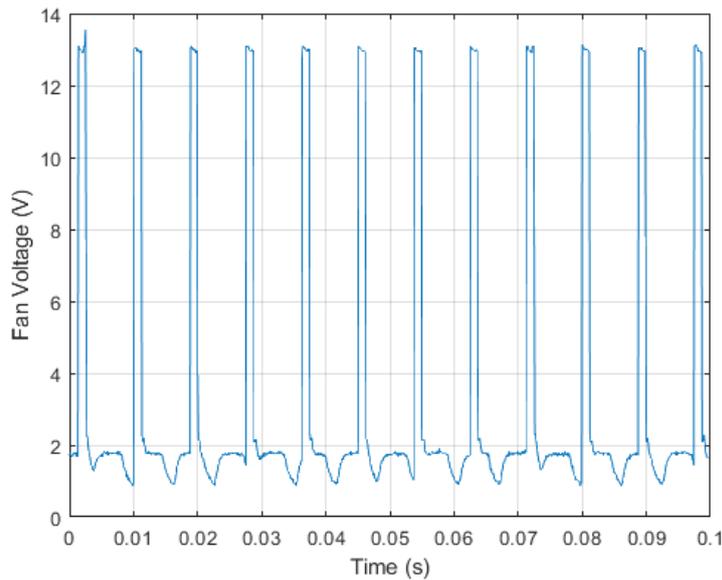


Figura 140: Tensione misurata ai capi della ventola

Dalla figura 140 risulta pertanto possibile determinare il duty cycle della ventola ricavando le posizioni temporali relative a ciascun fronte di salita e discesa della forma d'onda di tensione, da cui calcolare:

- Periodo di campionamento T_s ovvero la differenza tra due fronti di salita successivi
- Periodo di ON T_{ON} ovvero la differenza tra un fronte di salita e uno di discesa successivi

da cui è possibile determinare il duty cycle:

$$d = \frac{1}{T_s} \cdot \int_0^{T_s} V_{fan} \cdot dt = \frac{T_{ON}}{T_s} \cdot 100 \quad (37)$$

In generale, maggiore è il valore di T_{ON} ($\leq T_s$) e maggiore sarà la velocità della ventola. La ventola, in questione, è costituita da 8 pale e presenta dimensioni pari a 70x70x25 mm, da ciò è possibile determinare la velocità nominale di rotazione della ventola dalla relazione:

$$n_{fan} = f_{und} \cdot \frac{60}{n_{pale}} = 862rpm \quad (38)$$

essendo $f_{fund} = \frac{1}{T_s} = 115 \text{ Hz}$ e pertanto $T_s=0.0087 \text{ s}$.

Il duty cycle fornisce l'informazione sulla velocità di rotazione della ventola ed è associato alla corrente e temperatura dello stack. Al fine di determinare la relazione tra duty cycle e corrente sono stati considerati sia lo stepping di corrente in figura 92 che un caso di ampi gradini di corrente.

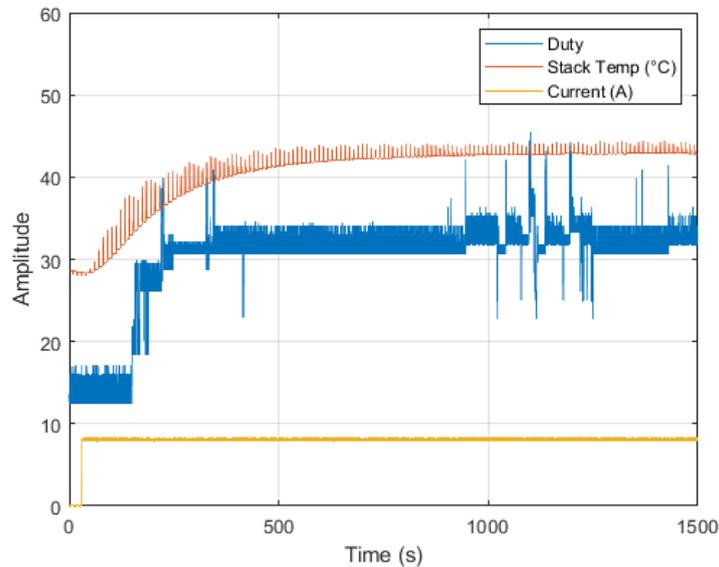


Figura 141: Duty cycle durante lo step 0-8 A

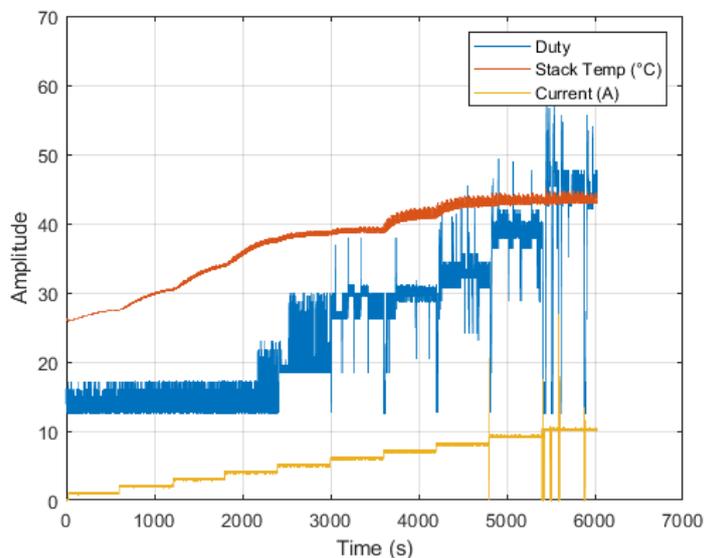


Figura 142: Duty cycle durante uno stepping di corrente

Dal duty cycle ricavato in figura 141 è possibile notare che esso è inferiore al 15% per basse correnti ($<4 \text{ A}$) mentre successivamente aumenta in corrispondenza dei successivi gradini di correnti raggiungendo a 10 A circa un valore pari al 50%. Tali valori indicano in particolare che le prestazioni della ventola non sono sfruttate al massimo, tuttavia questo è sufficiente a mantenere la temperatura dello stack a massimo carico intorno a 45° C .

Inoltre, essendo il sistema in analisi a potenza limitata è probabile che tale logica implementata sia volta a mantenere per la ventola una corrente assorbita minore che impatta in modo inferiore sull'efficienza dello stack ed allo stesso tempo di evitare un raffreddamento eccessivo che avrebbe condotto ad una possibile situazione di allagamento delle membrane. Modificando la logica di controllo, riducendo il duty cycle della ventola, risulterebbe possibile raggiungere temperature superiori a 45° C ma minori del limite termico 60° C che garantirebbero migliori prestazioni per lo stack, a causa di una miglior cinetica delle reazioni, e dunque l'ottimizzazione dell'efficienza. Tuttavia, in figura 141, la variazione di duty cycle della ventola presenta un ritardo rispetto alla variazione di corrente effettuata, ciò potrebbe essere relativo al fatto che la logica di controllo è correlata anche alla temperatura di stack, ma essendo la temperatura misurata non esattamente quella di stack e presentando picchi periodici per via dello spurgo non è stato possibile determinare una relazione correlata alla temperatura ma è stata considerata solamente quella relativa alla corrente.

11 Validazione del modello dinamico elettrico

Nel corso della tesi sono stati calcolati i parametri del circuito elettrico per le prove corrispondenti ad un singolo gradino di corrente partendo da una condizione di 'steady state' della corrente precedente. In generale, i risultati ottenuti per ogni singolo test non sono direttamente applicabili a test con diverse variazioni di corrente, infatti considerando uno stepping con gradini successivi di corrente, la variazione dei parametri in corrispondenza di ogni step di corrente, in particolare una variazione a gradino di corrente sull'induttanza condurrebbe a sovratensioni, che porterebbero ad una non corretta rappresentazione dei dati sperimentali. Pertanto, verranno determinati con il Parameters estimators i parametri del circuito equivalente di un intero stepping di corrente con variazioni a gradino di 1 A.

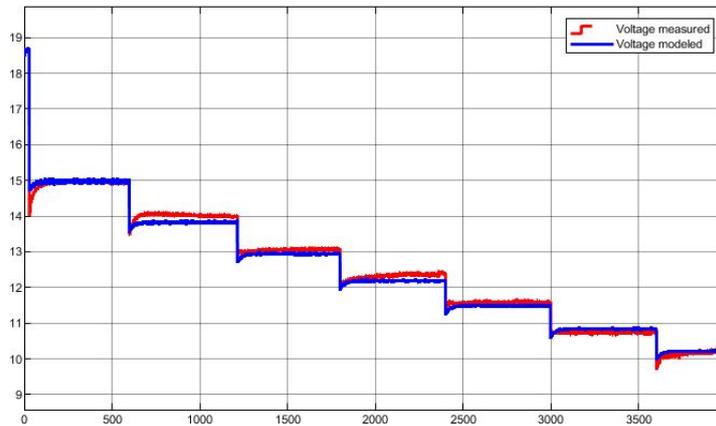


Figura 143: Risultato fittaggio di uno stepping di corrente con gradini di 1A

E_{OCV} (V)	A	I_0 (A)	L (H)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)
18.67	0.995	0.04	6.18	0.241	0.467

Tabella 28: Parametri ottenuti durante la prova dinamica dello stepping

In figura 143 è possibile notare che l'interpolazione è peggiore rispetto ai risultati ottenuti con i singoli gradini ma permette di dare un'interpretazione generale adoperando valori costanti per tutti i set di corrente adoperati, ed inoltre i valori ottenuti, ricadono negli intervalli determinati in precedenza a livello di singoli step.

12 Conclusioni

A partire dall'esperienza eseguita in laboratorio sono state analizzate e modellate le prestazioni dello stack PEM H100 sia in termini di comportamenti elettrici, termici e dei reagenti. I risultati ottenuti hanno permesso di ricavare un limitato range di variazione per quanto concerne i parametri elettrici e termici al variare dei gradini di corrente imposti. Tali circuiti equivalenti implementati e parametri costitutivi non sono modelli fisici che descrivono i fenomeni che avvengono all'interno, ma sono modelli matematici che attraverso alcune semplificazioni forniscono con buona precisione le forme d'onda sperimentali. Tuttavia, in termini di precisione i risultati termici sono maggiormente affidabili in quanto essi risultano esclusivamente correlati alla corrente applicata, geometria dello stack, temperatura ambiente e logica di controllo della ventola, i quali sono aspetti noti a priori o invarianti nei vari test.

Questo esito invece non è riferibile anche al modello dinamico elettrico, per via del fatto che in questo caso entrano in gioco grandezze come l'umidità che non essendo misurate/controllate non permettono di comprendere complessivamente i fenomeni che avvengono e di ottenere risultati ripetibili. In ragione di ciò, infatti, non è stato possibile comprendere chiaramente i fenomeni elettrici che si sono verificati ad alti step ($> 0-6$ A) che hanno presentato una risposta dissimile da quella fornibile dal modello presentando una risposta del 2° ordine con oscillazioni che sono state ricondotte all'umidità per via delle costanti di tempo presentate. Tuttavia, nelle applicazioni pratiche, non è solitamente affrontata la tematica relativa alla dinamica di tensione, in quanto le fuel cells sono adoperate per fornire una tensione costante, la gestione invece dei transistori richiederebbe un controllo molto avanzato. Come già detto, in precedenza durante i test alcuni parametri importanti non sono stati monitorati, in particolare l'aspetto relativo alla produzione dell'acqua e quindi l'umidità delle membrane e le pressioni parziali dei reagenti, tuttavia questi sono stati trattati con modelli semplificati al fine di caratterizzare in termini numerici tutti i parametri dello stack in questione.

Questo percorso di tesi apre la possibilità di sviluppare ulteriori lavori successivi che possono migliorare la precisione di tale modello e/o includere nuovi aspetti che non sono stati trattati:

- inclusione nel set sperimentale di condizioni controllate e sensoristica per la misurazione della quantità d'acqua prodotta nonché l'umidità delle membrane che costituiscono lo stack,
- scalabilità del modello per stack a potenze superiori, ovvero a partire dai dati sperimentali di uno stack con caratteristiche simili a quello analizzato nella tesi e pertanto con potenza nominale compresa tra 4 - 10 volte la potenza nominale dello stack H100, valutarne la variabilità dei parametri a pari condizioni ambientali
- la possibilità di accedere al controllo dello stack PEM in modo tale da modificarne la logica e raggiungere temperature superiori ai 45 °C, ma minori del limite termico (65 °C), che garantiscono migliori prestazioni, ottimizzando l'efficienza dello stack

- sulla base dell'ampliamento del set sperimentale elaborare un modello predittivo dell'umidità dello stack che permetta di valutare l'effetto della produzione interna dell'acqua, essendo l'umidità un parametro determinante nelle prestazioni dello stack
- l'introduzione del fenomeno ageing, ovvero l'inclusione all'interno del modello del deterioramento delle prestazioni dello stack con il passare del tempo,
- un'analisi dell'impedenza attraverso l'EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) che conduce a risultati maggiormente precisi rispetto a quelli ottenuti con il Current switching adottati in questa tesi.

Riferimenti bibliografici

- [1] S. STRAHL, A. HUSAR, P. PULESTON, J. RIERA, *Performance Improvement by Temperature Control of an Open- Cathode PEM Fuel Cell System*, Fuel Cells, 2014.
- [2] J. MACEDO-VALENCIA, J.M. SIERRA, S.J. FIGUEROA-RAMI ´REZ, S.E. DIAZ, M. MEZA, *3D CFD modeling of a PEM fuel cell stack*, Elsevier, 2016.
- [3] STEPHAN STRAHL, ATTILA HUSAR* , JORDI RIERA, *EXPERIMENTAL STUDY OF HYDROGEN PURGE EFFECTS ON PERFORMANCE AND EFFICIENCY OF AN OPEN-CATHODE PEM FUEL CELL SYSTEM*.
- [4] FATIMA ZAHRA BELHAJ, HASSAN EL FADIL, ZAKARIAE EL IDRISI, ABDESSAMAD INTIDAM, MOHAMED KOUNDI FOUAD GIRI, *New Equivalent Electrical Model of a Fuel Cell and Comparative Study of Several Existing Models with Experimental Data from the PEMFC Nexa 1200 W*, micromachines, 2021.
- [5] <https://hycare-project.eu>
- [6] <https://cordis.europa.eu/article/id/170031-innovative-catalysts-for-fuel-cells/it>
- [7] <https://cordis.europa.eu/article/id/169638-lowcost-catalyst-materials-for-fuel-cells/it>
- [8] <https://cordis.europa.eu/project/id/779550/it>
- [9] <https://www.alstom.com/it/press-releases-news/2021/11/alstom-ed-eversholt-rail-firmano-un-accordo-la-prima-flotta-di-treni>
- [10] <https://www.money.it/L-auto-a-idrogeno-non-decolla-ma>
- [11] ICCT , *Effects of battery manufacturing on electric vehicle life-cycle greenhouse gas emissions*,2018.
- [12] S. STRAHL,RAMON COSTA-CASTELLO , *Temperature control of open-cathode PEM fuel cells*
- [13] STUART CHUBBOCK, RALPH CLAGUE, *Comparative Analysis of Internal Combustion Engine and Fuel Cell Range Extender* SAE International.
- [14] ZHOU YANGZICUN LINXIAOBIN ZHANG, *The state of art on energy management strategy for hybrid-powered unmanned aerial vehicle* Chinese Journal of Aeronautics,2019
- [15] <https://blog.maledettabatteria.it/batteria-energia-specifica-densita-energetica-potenza-cella.html>
- [16] DOMENICO FERRERO, *Slides of the course "Power Electronics for E-mobility*.
- [17] <http://www.idrogeno.com/6-cellule-a-combustibile-fuel-cell/storia-delle-fuel-cell/>
- [18] <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/729>
- [19] https://www.enea.it/it/Ricerca_viluppo/documenti/ricerca_-_di_-_sistema_-_elettrico/celle_-_a_-_combustibile/rse193.pdf

-
- [20] HÜSEYİN TURAN ARAT MERYEM GIZEM SÜRER, *State of art of hydrogen usage as a fuel on aviation* ResearchGate,2018 .
- [21] Alex Cottrell, Scott E. Grasman, Mathew Thomas, Kevin Braun Martin, John W. Sheffield, *Strategies for stationary and portable fuel cell markets* International journal of hydrogen energy,2010 .
- [22] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/fuel-cell-market>
- [23] Artem Chesalkin, Petr Kacor, Petr Moldrik , *Heat Transfer Optimization of NEXA Ballard Low-Temperature PEMFC* Energies .
- [24] Marina Ronchetti, *CELLE A COMBUSTIBILE Stato di sviluppo e prospettive della tecnologia* Enea,2008 .
- [25] Sivakumar Pasupathi, T Maiyalagan, *Components for PEM fuel cells: An overview* ResearchGate,2018 .
- [26] Ayşenur ÖztürkRamiz Gültekin AkaySerdar ErkanAyşe Bayrakçeken Yurtcan,, *Introduction to fuel cells* Direct Liquid Fuel Cells, 2021.
- [27] Lina Wang, Xin Wan, Shuangyu Liu, Li Xu, Jianglan Shui, *Fe-N-C catalysts for PEMFC: Progress towards the commercial application under DOE reference*,Journal of Energy Chemistry, 2019.
- [28] Lei Du1, Gaixia Zhang, Shuhui Sun, *Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells with Platinum Group Metal (PGM)-Free Cathode*, Automotive Innovation, 2021.
- [29] Nikhil Jain Anurag Roy Rajat Jain N. C. Karmakar, *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells : Alternative to fossil fuels for power supply to Heavy Earth Moving and Allied Machinery in Mining and Civil Engineering Industry*, 2013.
- [30] Jianlu Zhang, Yanghua Tang, Chaojie Song, Zetao Xia, Hui Li,Haijiang Wang, Jiujun Zhang, *PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures*, Electrochimica Acta, 2008.
- [31] Mahmoud Saleh, Takeoshi Okajima, Masahiko Hayase, Takeo Ohsaka, *Exploring of effects of symmetrical and asymmetrical relative humidity on the performance of H₂/air PEM fuel cell at different temperatures*, Journal of Power Sources, 2007.
- [32] Benjamin BLUNIER, *Air Management in PEM Fuel Cells: State-of-the-Art and Prospectives*.
- [33] Toyota, *Outline of the Mirai*
- [34] Luis Alberto, L.A.M. Riascos, *Controlling Operating Temperature in PEM fuel cells*,2010.
- [35] Simon T. Thompson, Brian D. James, Jennie M. Huya-Kouadio, Cassidy Houchins, Daniel A. DeSantis, Rajesh Ahluwalia, Adria R. Wilson, Gregory Kleend, Dimitrios Papageorgopoulos, *Direct hydrogen fuel cell electric vehicle cost analysis: System and high-volume manufacturing description, validation, and outlook*,Journal of Power Sources,2018.

- [36] Mykhaylo V. Lototskyy, Ivan Tolja, Lydia Pickering, Cordellia Sita, Frano Barbir, Volodymyr Yartysc, *The use of metal hydrides in fuel cell applications*, Progress in Natural Science: Materials International, 2017.
- [37] Erika Michela Dematteis, Jussara Barale, Marta Corno, Alessandro Sciullo, Marcello Baricco, Paola Rizzi, *Solid-State Hydrogen Storage Systems and the Relevance of a Gender Perspective*, Energies, 2021.
- [38] <https://www.thespruce.com/water-pressure-regulator-2718696>
- [39] <https://www.foxvalve.com/air-gas-steam-vacuum-ejectors/fuel-cell-ejectors>
- [40] Magdalena Dudek, Andrzej Razniak, Maciej Rosół, Tomasz Siwek, Piotr Dudek, *Design, Development, and Performance of a 10 kW Polymer Exchange Membrane Fuel Cell Stack as Part of a Hybrid Power Source Designed to Supply a Motor Glider*, Energies, 2020.
- [41] Daoud Rezzak, Farid Khoucha, Mohamed Benbouzid, Abdelaziz Kheloui, Abdeslam Mamoune, Tomasz Siwek, Piotr Dudek, *A DC-DC Converter-Based PEM Fuel Cell System Emulator*, IEEE POWERENG, 2011.
- [42] Alessandro Franco, *Optimization of separate air flow cooling system for Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells*, ResearchGate, 2009.
- [43] EGG Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation, *Fuel Cell Handbook*, ResearchGate, 2002.
- [44] <https://www.cummins.com/it/news/2020/11/16/electrolyzers-101-what-they-are-how-they-work-and-where-they-fit-green-economy>
- [45] Nils Tenhumberg, Karsten Bükler, *Ecological and Economic Evaluation of Hydrogen Production by Different Water Electrolysis Technologies*, Chemie Ingenieur Technik 92, 2020.
- [46] Yifei Wang, Dennis Y.C. Leung, Jin Xuan, Huizhi Wang, review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016.
- [47] Everett Anderson, Development of Reversible Fuel Cell Systems at Proton Energy, Proton Energy Systems, 2011.
- [48] V.N. Nguyen, L. Blum, Reversible fuel cells.
- [49] <https://energycue.it/idrogeno-stoccaggio-mondo-applicazioni-fisse-mobili/19013/>.
- [50] <http://www.sepidangasaria.com>
- [51] <https://www.fuelcell.sg/hydrogen.php>
- [52] Manuale d'uso Sistema di stoccaggio ultracompatto a idruri metallici, H2 planet.
- [53] https://it.wikipedia.org/wiki/Immazzamento_dell'idrogeno
- [54] Valérie Meille, Isabelle Pitault, Liquid Organic Hydrogen Carriers or Organic Liquid Hydrides: 40 Years of History, Reactions 2021.

- [55] <https://vehiculecue.it/veicoli-fuel-cell-toyota-mirai-idrogeno-miti-da-sfatare/25356/>
- [56] Nabil Karami, Rachid Outbib, Nazih Moubayed, A low-cost microcontroller based 500-watt PEM Fuel Cell emulator, ResearchGate 2012.
- [57] Iain Staffell, Daniel Scamman, Anthony Velazquez Abad, Paul Balcombe, Paul E. Dodds, Paul Ekins, Nilay Shahd, Kate R. Warda, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, Energy Environmental Science,2019.
- [58] Xinyu Liu, Krishna Reddi, Amgad Elgowainy, Henning Lohse-Busch, Michael Wang, Neha Rustagi, Comparison of well-to-wheels energy use and emissions of a hydrogen fuel cell electric vehicle relative to a conventional gasoline-powered internal combustion engine vehicle, International journal of hydrogen energy,2019.
- [59] Phatiphat Thounthong, Panarit Sethakul, Stéphane Rael, Bernard Davat, Design and implementation of 2-phase interleaved boost converter for fuel cell power source,IEEE Xplore, 2008.
- [60] Saad Khan,Hussain Shareef, Ammar Hussein Mutlag, Dynamic temperature model for proton exchange membrane fuel cell using online variations in load current and ambient temperature,International Journal of Green Energy, 2019.
- [61] Florian Grumm, Marc Schumann ,Carsten Cosse, Maik Plenz,Arno Lücken e Detlef Schulz , Short Circuit Characteristics of PEM Fuel Cells for Grid Integration Applications ,Electronics 2020.
- [62] Caizhi Zhang, , Hao Liu , Tao Zeng , Jiawei Chen , Pengfeng Lin , Bo Deng, Fujian Liu , Yifeng Zheng , Systematic study of short circuit activation on the performance of PEM fuel cell,International Journal of Hydrogen Energy, 2020.
- [63] M.L. Machesky,M.V. Fedkin , Electrical Double Layer Theory, Fundamentals of Interface and Colloid Science, 2005
- [64] Fabio Musio, Fausto Tacchi, Luca Omati, Paola Gallo Stampino, Giovanni Dotelli, Stefano Limonta, Davide Brivio, Paolo Grassini, PEMFC system simulation in MATLAB-Simulink environment, International journal of hydrogen energy, 2011