Università Politecnica delle Marche

Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

Tesi di Laurea magistrale

Studio delle prestazioni di una PEMFC tramite modellazione termo-elettrochimica in ambiente Aspen HYSYS

Performance study of a PEMFC by thermo-electrochemical modeling in the Aspen HYSYS environment

Candidato:

Angelo Di Domenico

Relatore:

Prof. Ing. Gabriele Comodi

Correlatore:

Dott. Ing. Mosè Rossi

Anno Accademico 2021/2022

Sommario

Introduzione 5

1. Fuel Cell 8

1.1 Celle a Combustibile **8**

1.1.1 Principio di Funzionamento **10**

1.1.2 Componentistica **12**

1.2 Principali parametri caratteristici delle Fuel Cells **19**

1.2.1 La legge di Hess **19**

1.2.2 Elettrochimica **20**

1.2.3 Termodinamica della trasformazione energetica **21**

1.2.4 Equazione di Nernst **23**

1.2.5 Termodinamica irreversibile **25**

1.2.6 Perdite di attivazione **27**

1.2.7 Crossover del carburante e correnti interne **30**

1.2.8 Perdite Ohmiche **33**

1.2.9 Trasporto di massa o Perdite di concentrazione **33**

1.2.10 Combinazione delle Irreversibilità **34**

1.2.11 Il doppio strato di carica **36**

1.2.12 Polarizzazione degli elettrodi **37**

1.2.13 Rendimenti della cella **37**

1.3 PEMFC **40**

1.3.1 Reazioni elettrochimiche **40**

1.3.2 Principali caratteristiche **41**

1.3.3 Componenti di una PEM **42**

1.3.4 L'elettrolita Polimerico **43**

1.3.5 Struttura degli elettrodi **45**

1.3.6 Gestione dell'acqua nella PEMFC **45**

1.3.7 Raffreddamento e alimentazione dell'aria **47**

1.3.8 Piatto Bipolare **48**

1.3.9 Applicazioni **49**

2. Approccio metodologico 50

2.1 Ricerca dati sperimentali **51**

2.2.1 Equazione di Kim **56**

2.2.2 Modello di Fraser e Hacker **58**

3. Modello Matlab 61

3.1 Regressione parametri **61**

3.2 Implementazione del modello **64**

4. Implementazione in Aspen HYSYS 68
4.1 Properties **70**
4.2 Flowsheet **71**
4.3 Spreadsheet **75**
4.3.1 Singola cella **76**
4.3.2 "Stack" **81**
4.4 Risultati prestazioni "Fuel Cell" **87**
5. Risultati e commenti 89
5.1 Confronto modello singola cella – dati sperimentali **89**
5.1.1 Potenziale di cella **92**
5.1.2 Potenza elettrica **94**
5.1.3 Potenza termica **96**
5.1.4 Rendimento di voltaggio **98**
5.1.5 Rendimento elettrico HHV di cella **100**
5.1.6 Rendimento elettrico LHV di cella **102**
5.2 Risultati della modellazione dello "stack" **104**
5.2.1 Potenziale elettrico di "stack" **104**
5.2.2 Potenza elettrica netta **107**
5.2.3 Potenza elettrica totale **111**
5.2.4 Potenza termica da smaltire **113**
5.2.5 Rendimento di voltaggio **116**
5.2.6 Rendimento elettrico LHV – HHV **119**
5.2.7 Rendimento elettrico netto **124**
6. Conclusioni 128

Introduzione

Negli ultimi anni il tema della sostenibilità ambientale ha assunto un'importanza sempre maggiore; le conferenze di Kyoto (1997) e di Parigi (2015) hanno denunciano una progressiva destabilizzazione degli equilibri climatici del pianeta. I problemi legati all'inquinamento e al riscaldamento globale hanno spinto la comunità internazionale a dedicare maggiore attenzione alla ricerca di nuove tecnologie per la produzione di energia attraverso lo sfruttamento di risorse rinnovabili. Il concetto di sostenibilità energetica è strettamente connesso a quello di servizio energetico; con servizio energetico s'intende la forma finale in cui l'energia è utilizzata dalla società per soddisfare i propri bisogni. I sistemi di conversione di energia che utilizzano combustibili fossili sono notoriamente i maggiori responsabili delle emissioni di anidride carbonica in atmosfera. Nell'ambito della transizione ecologica un ruolo fondamentale può essere rivestito dall'idrogeno come vettore energetico. I governi e le aziende hanno puntato su questo combustibile per aiutare il processo di decarbonizzazione perché possiede una densità energetica superiore a quella dei combustibili fossili. L'idrogeno può essere ottenuto tramite elettrolisi dell'acqua a partire da fonti di energia rinnovabile ottenendo così il cosiddetto "*green hydrogen*". Quindi, ha l'importante funzione di accumulare energia rinnovabile la cui disponibilità non sempre coincide con la domanda, in tal senso, può essere utilizzato anche per ottenere flessibilità energetica della rete elettrica. L'idrogeno non è una fonte di energia; infatti, sebbene sia l'elemento più abbondante nell'Universo, è molto raro trovarlo sulla Terra al suo stato di aggregazione elementare. L'idrogeno è quindi un vettore energetico, ossia una sostanza in grado di trasportare energia chimica. Industrialmente è prodotto dal reforming degli idrocarburi, dalla fermentazione anaerobica

delle biomasse e dalla gassificazione del carbon fossile. Per le sue proprietà rappresenta una valida posizione per lo stoccaggio di energia e, insieme alle celle a combustibile, permette di produrre energia elettrica senza emissioni di inquinanti. La tecnologia delle celle a combustibile, denominata "fuel cell", trova impiego in settori che vanno dalla generazione distribuita per le aziende elettriche alla cogenerazione residenziale e industriale, fino alla generazione portatile e alla trazione. Queste ricevono notevole attenzione in quanto costituiscono, per la capacità di utilizzare l'idrogeno, la tecnologia chiave per lo sviluppo di questo vettore energetico. Le celle a combustibile sono sistemi elettrochimici capaci di convertire l'energia chimica dell'idrogeno direttamente in energia elettrica con rendimenti che si attestano intorno al 40-50% per la generazione elettrica e al 60-85% per quella elettrica più termica. Per comprendere meglio i fenomeni alla base del funzionamento della "fuel cell" una strategia consolidata è quella delle indagini sperimentali a cui si affianca la modellazione computazionale, strumento indispensabile nel campo dello studio e sviluppo di sistemi energetici. Il presente elaborato di tesi ha come obiettivo la realizzazione di un modello nell'ambiente di simulazione Aspen HYSYS di una "fuel cell" a membrana polimerica (PEMFC) basato, sull'analisi dei dati sperimentali effettuati dalla Mississippi State University [12] su una singola cella di area di 25 cm^2, esistente realmente, a condizioni operative di temperatura, pressione e densità di corrente variabili. Il modello è stato validato dall'analisi e dalla regressione di dati sperimentali, ottenuti in letteratura tramite Matlab, ambiente di programmazione. Il modello, in un secondo momento, è stato modellato in ambiente Aspen HYSYS, simulatore di processi termochimici. Lo scopo ultimo del lavoro consiste nel valutare il comportamento di un sistema FC di 5 kW, individuandone area e numero di celle partendo dalle caratteristiche di una singola cella avente le stesse caratteristiche di quella descritta in letteratura [12]. In questo contesto, il

modello può costruire un importante strumento di ottimizzazione per la produzione di energia elettrica perché consente di prevedere il comportamento della macchina al variare delle condizioni operative e di individuare le condizioni ottimali di processo. Il lavoro svolto durante il periodo di tirocinio ha portato alla stesura di questa tesi che può essere non solo il proseguo della ricerca già effettuata nel campo della tecnologia dell'elettrolisi, processo utilizzato per produrre idrogeno come combustibile per la "fuel cell" e dello storage dell'idrogeno, ma anche un possibile punto di partenza per futuri approfondimenti sulla modellazione termo elettrochimica della tecnologia PEMFC.

1. Fuel Cell

1.1 Celle a Combustibile

Le celle a combustibile sono sistemi promettenti per la produzione di energia elettrica per caratteristiche energetiche ed ambientali e per le possibili applicazioni; queste costituiscono, per la loro capacità di utilizzare l'**idrogeno**, la tecnologia chiave per l'utilizzo di questo vettore energetico. Si tratta di sistemi elettrochimici che convertono energia chimica in energia elettrica senza l'intervento intermedio di un ciclo termico, a differenza delle macchine tradizionali per la produzione di energia che per questa ragione sono soggette a una perdita molto consistente di efficienza. Alla base del funzionamento delle celle ci sono solo reazioni elettrochimiche; queste funzionano in modo analogo ad una batteria in quanto producono energia elettrica attraverso un processo elettrochimico; tuttavia, a differenza di quest'ultima, né l'elettrolita né gli elettrodi vengono consumati durante la reazione quindi, in sede ideale, l'autonomia di funzionamento dipende dal consumo di combustibile (idrogeno) ed ossidante (ossigeno), che vengono immagazzinati all'esterno della cella; quindi, la "fuel cell" è in grado di funzionare senza interruzioni. La reazione chimica è una *ossidoriduzione* nella quale l'idrogeno è l'elemento riducente e l'ossigeno, presente nell'aria ambiente, è l'elemento ossidante. Tale funzionamento comporta che le celle producano energia senza emissione di sostanze inquinanti perché presenta come prodotto H_2O.

Con le celle a combustibile è quindi possibile realizzare dei generatori elettrici in modo da ottenere:

- **Impatto ambientale nullo** sia dal punto di vista delle emissioni gassose che di quelle acustiche; ciò consente di avere un sistema particolarmente adatto alla produzione di energia elettrica distribuita;
- **Elevate efficienze anche per sistemi di bassa potenza**, quindi il rendimento delle celle è poco sensibile alle variazioni del carico elettrico;
- **Rendimento elettrico elevato** con valori che vanno dal 40-48% per gli impianti con celle a bassa temperatura fino a superare il 60% per quelli con celle ad alta temperatura;
- **Tempi di vita molto lunghi**, 10000 – 150000 ore;
- **Modularità** che, permette di accrescere la potenza installata via via che cresce la domanda di energia elettrica;
- **Possibilità di cogenerazione,** quindi il calore generato può essere disponibile a diversa temperatura ed impiego.

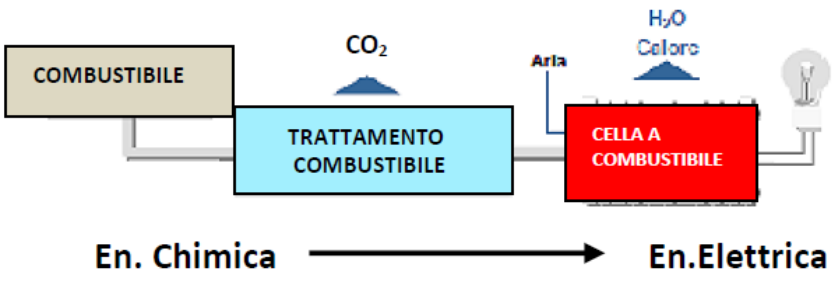


Figura 1.1 Sistema Cella a Combustibile, conversione di energia (ENEA,2008) [10].

1.1.1 Principio di Funzionamento

Le singole celle formano il nucleo del sistema, questi dispositivi convertono l'energia chimica contenuta nell'idrogeno in energia elettrica per via elettrochimica. Una tipica cella a combustibile è costituita da uno strato di elettrolita in contatto con due elettrodi in materiale poroso che fungono da siti catalitici per le reazioni di cella. L'alimentazione avviene in maniera continua verso l'*anodo* (elettrodo negativo) e un ossidante (ossigeno preso dall'aria) viene inviato in continuità al *catodo* (elettrodo positivo); la cella a combustibile produce energia finché viene flussato il combustibile.

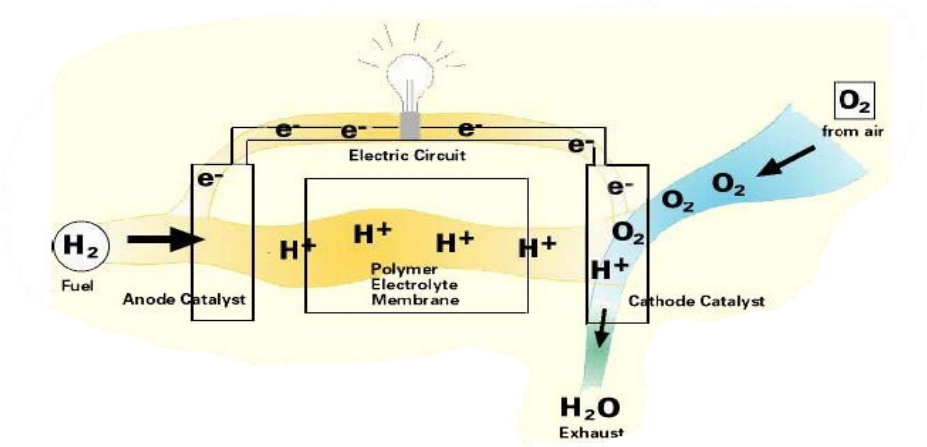


Figura 1.2 Schema "fuel cell". Nella parte anodica è presente la reazione di ossidazione,colore arancione, nella parte catodica quella di riduzione, colore azzurro.(UNIBG,2003)[4].

Le reazioni elettrochimiche avvengono agli elettrodi che hanno una struttura porosa a base di carbone su cui è disperso un catalizzatore costituito da leghe di platino. Negli elettrodi avvengono due reazioni separate [13]; all'elettrodo negativo avviene la *reazione di ossidazione* in cui l'idrogeno si scinde in protoni H^+ ed elettroni grazie all'azione del catalizzatore mentre all'elettrodo positivo avviene la *reazione di riduzione* nella quale l'ossigeno acquista elettroni e^- formando 2 ioni di ossigeno negativi (O^{--}). Quest'ultimi di conseguenza reagiscono con i protoni H^+ per formare una molecola di acqua

H_2O. L'elettrolita ha la funzione di condurre gli ioni prodotti da una reazione e consumata dall'altra chiudendo in questo modo il circuito elettrico all'interno della cella. Le reazioni di ossidazione e di riduzione devono avvenire contemporaneamente; si parla di **reazione di ossidoriduzione** o di **reazioni redox.** La trasformazione elettrochimica è accompagnata da produzione di calore, che è necessario estrarre per mantenere la temperatura di funzionamento della cella.

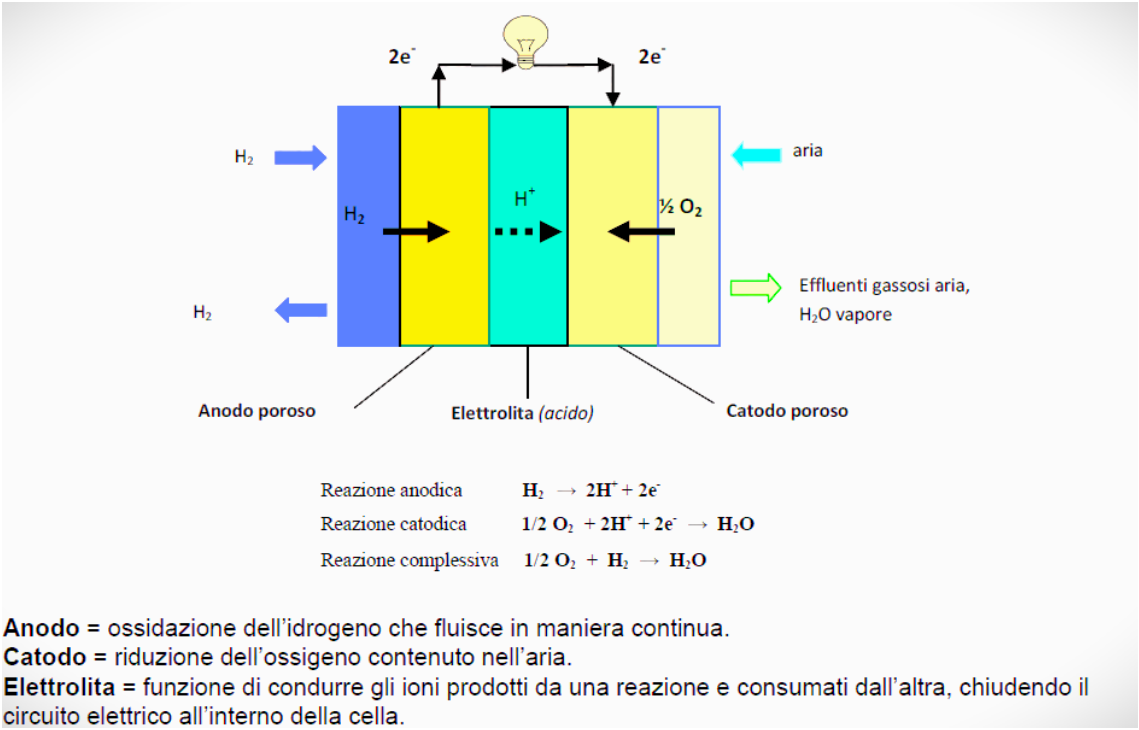


Figura 1.3 Reazione di Ossidoriduzione "Fuel Cell" (UNIBG, 2003) [4].

1.1.2 Componentistica

La maggior parte dei sistemi a celle a combustibile presentano i seguenti componenti:

- **Singola cella** in cui avvengono le reazioni elettrochimiche;
- **Stack** in cui le singole celle sono collegate elettricamente (o in serie o in parallelo) per formare un'unità compatta;
- **Balance of System (BOS),** ovvero la componentistica che consente il funzionamento, stoccaggio, linee di adduzione, compressori e trattamenti combustibile come quello di umidificazione.

Gli elettrodi, della **singola cella** sono in materiale poroso e fungono da siti catalitici per le reazioni di cella che consumano idrogeno e ossigeno, con produzione di acqua e passaggio di corrente elettrica nel circuito esterno. Per favorire le reazioni elettrodiche e accelerarne le cinetiche è necessario ricorrere all'uso di un catalizzatore efficace per il processo di ossidazione dell'idrogeno; a tal fine vengono utilizzati i metalli nobili quali il platino, il palladio o il rutenio, mentre per il processo di riduzione dell'ossigeno, oltre al platino e al palladio, possono essere usati sotto regimi di alta temperatura il nickel e i suoi ossidi. L'elevato costo di questi catalizzatori contribuisce a condizionare il costo globale di una cella a combustibile. Estremamente importante per il buon funzionamento di una cella a combustibile è la prevenzione dalla contaminazione dell'elettrodo con impurezze che potrebbero avvelenare il catalizzatore. Tra le sostanze dannose vanno citati i composti solforati e, soprattutto, il monossido di carbonio che, se presente, può avvelenare il catalizzatore rendendone inattivi i siti superficiali. Una

singola cella produce normalmente una tensione di circa 0,6-0,7 V e correnti comprese tra 300 e 800 mA/cm^2.

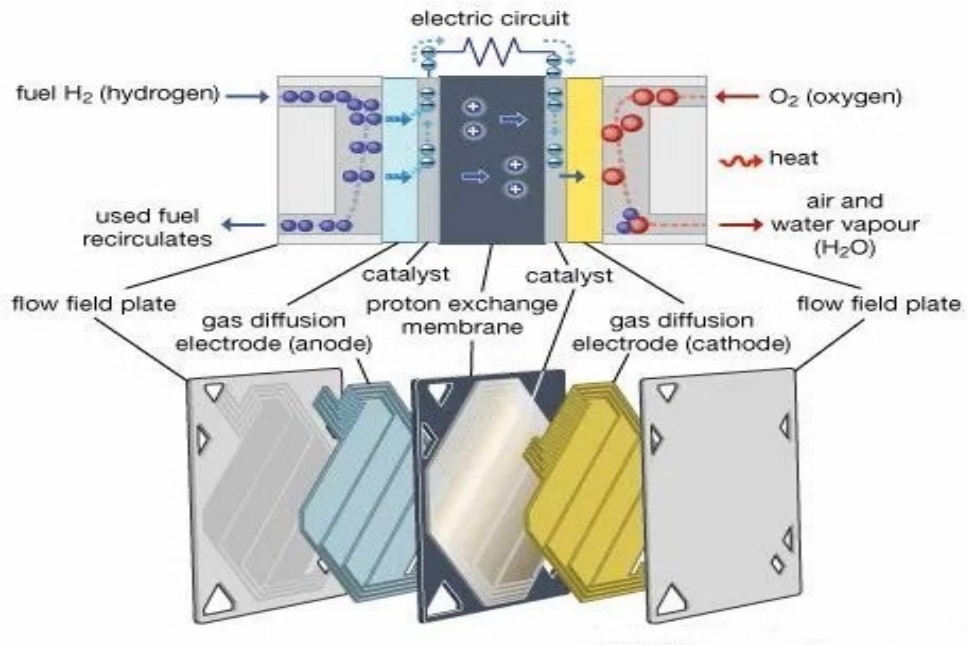


Figura 1.4 Schema Singola Cella, (università degli studi di Napoli Federico II) [19].

Le celle a combustibile sono classificate in base alla scelta dell'elettrolita e del combustibile che a loro volta determinano le reazioni all'elettrodo e il tipo di ioni che consentono lo sviluppo della corrente in base alla natura dei materiali costruttivi, alla modalità di smaltimento dei prodotti di reazione e alla durata della cella.

La classificazione più comune di celle a combustibile è:

- Celle a combustibile a membrana polimerica (**PEMFC**), elettrolita ad elevata conducibilità protonica. La temperatura di funzionamento è compresa normalmente nell'intervallo 50-100°C. Queste sono

sviluppate soprattutto per la trazione e la generazione/cogenerazione di piccola taglia (1-250 kW);

- Celle a combustibile alcaline (AFC), elettrolita idrossido di potassio. La temperatura è normalmente compresa nell'intervallo 60-120°C. La tecnologia è destinata ad usi speciali quali applicazioni militari e spaziali;

- Celle a combustibile ad acido fosforico (PAFC), elettrolita immobilizzato in uno strato poroso di carburo di silicio. La temperatura di esercizio è intorno ai 200°C, funziona con aria a pressione atmosferica e permette l'impiego per usi stazionari. E' commercializzabile per applicazioni di cogenerazione in settori residenziali terziario autobus e camion (100-200 kW);

- Celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC), elettrolita contenuto in una matrice ceramica porosa. Con una temperatura di esercizio intorno ai 650°C, queste sono adatte per la generazione di energia elettrica e la cogenerazione (taglie da qualche centinaio di kW ad alcune decine di MW);

- Celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC), elettrolita costituito da materiale ceramico (ossido di zirconio drogato con ossido di ittrio). Con una temperatura di esercizio particolarmente elevata (900-1000°C), queste sono specializzate per generazione di energia elettrica e cogenerazione (taglia da qualche kW ad alcune decine di MW).

Tabella 1.1: Reazioni agli elettrodi per differenti tipologie di celle a combustibile. (Università degli studi di Roma "La Sapienza", 1998-1999) [18].

Tipo di cella	Reazione all'anodo	Reazione al catodo
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^= \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^=$
	$CO + CO^=_3 \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	
SOFC	$H_2 + O^= \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^=$
	$CO + O^= \rightarrow CO_2 + 2e^-$	
	$CH_4 + 4O^= \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	

Le celle a combustibile possono trovarsi in due configurazioni, ovvero monopolare e bipolare [10]. Nel caso della configurazione *monopolare* i singoli elettrodi sono connessi l'uno all'altro, lungo i propri lati, attraverso dei puntali (*tab*) che assicurano i contatti esterni; questa configurazione viene scelta per la fabbricazione di moduli (*stack*) per garantire elevate correnti. La configurazione *bipolare* viene scelta per lo sviluppo di moduli ad elevato potenziale; in questo caso gli elettrodi delle singole celle son connessi in serie e la connessione riguarda l'intera superficie di un catodo e quella dell'anodo della cella successiva.

Come già precisato, per raggiungere il livello di tensione e potenza necessaria le singole celle devono essere combinate in maniera modulare in uno **"stack".** Le celle vengono interconnesse tra loro mediante piatti bipolari

che svolgono la funzione di realizzare una connessione elettrica in serie, costruire una barriera che separa il gas combustibile e l'ossidante tra le celle adiacenti e veicolare i gas reagenti verso gli elettrodi.

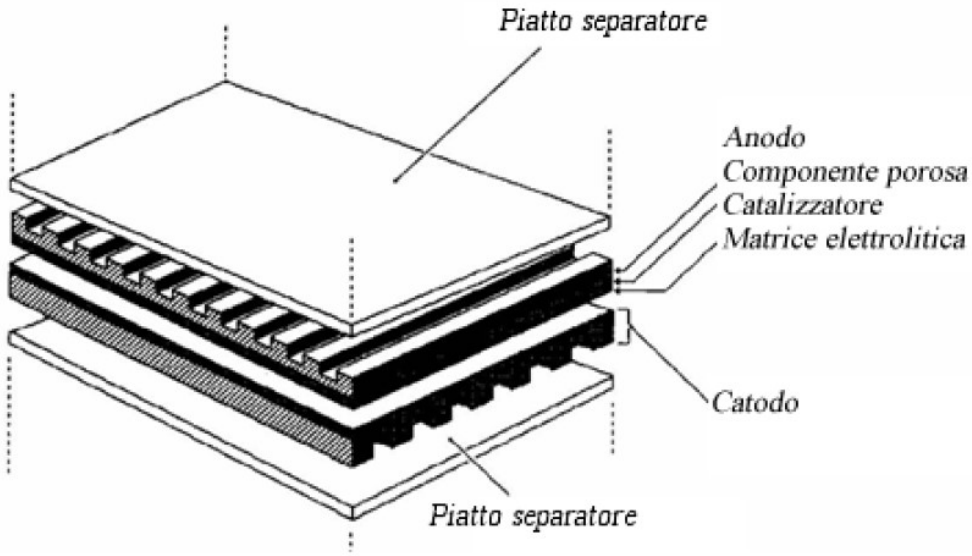


Figura 1.5 Schematizzazione di una cella a combustibile in cui vengono messi in evidenzia gli elementi costitutivi. (Università degli studi di Roma "La Sapienza",1998-1999) [18].

Nelle piastre bipolari sono ricavati i canali di distribuzione del flusso di gas nelle celle.

I piatti bipolari vengono differenziati in base al regime di flusso:

- Cross-flow in cui aria e combustibile corrono perpendicolarmente tra loro;
- Co-flow in cui aria e combustibile corrono parallelamente nella stessa direzione;
- Counter-flow in cui aria e combustibile corrono parallelamente ma in direzioni opposte;
- Serpentine di flusso in cui aria e combustibile seguono un percorso a zig-zag.

La scelta del regime di flusso dipende dal tipo di applicazione a cui è destinata la cella a combustibile.

Figura (1.6) mostra la realizzazione di uno “stack”.

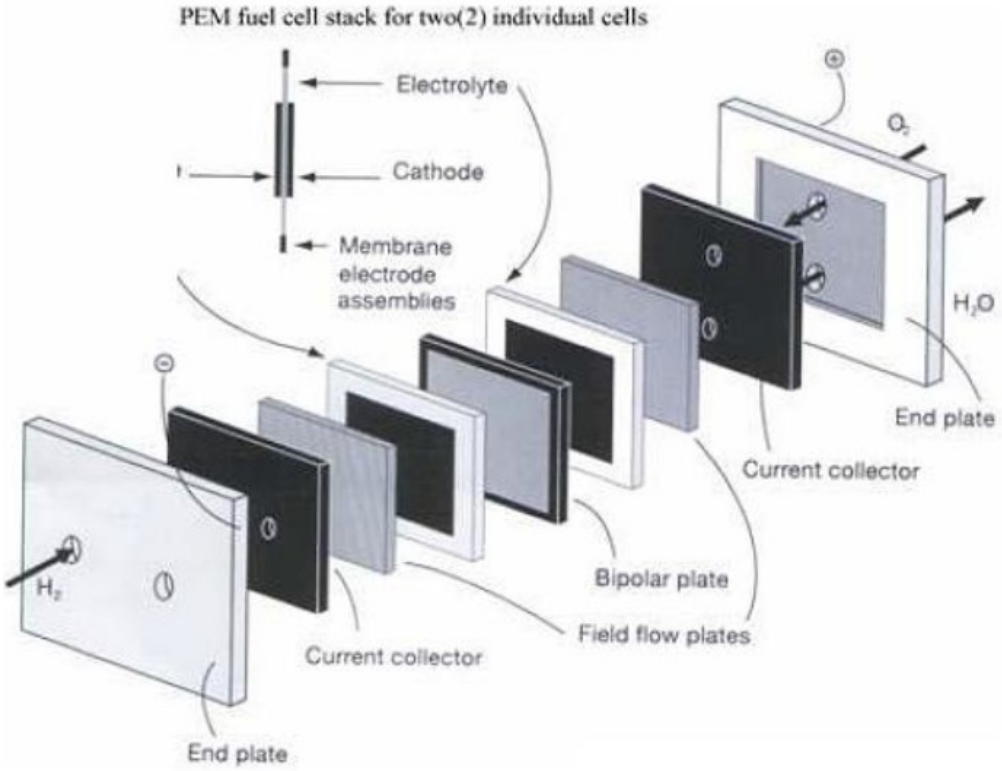


Figura 1.6 Schematizzazione “stack” PEMFC [4].

Oltre allo “stack”, i sistemi di celle a combustibile richiedono diversi altri sottosistemi e componenti ossia il **Balance of System** [10].

La maggior parte degli impianti a celle a combustibile è costituito dalle seguenti sezioni:

- *Sezione di trattamento del combustibile* in cui il trattamento converte il combustibile in gas di sintesi contenente idrogeno. Il processo normalmente impiegato, in cui si utilizzano gli idrocarburi leggeri, è quello di reforming catalitico con vapore seguito da conversione dell'ossido di carbonio:

$$\mathbf{C_nH_n + nH_2O \rightarrow nCO + \left(^{m}/_{2} + n\right)H_2} \qquad (1.1)$$

$$\mathbf{nCO + nH_2O \rightarrow nCO_2 + \mathit{n}H_2} \qquad (1.2)$$

- *Sezione elettrochimica che è* costituita dalle celle che producono energia elettrica;

- *Aria di condizionamento costituita da* compressori o ventilatori e filtri per l'aria;

- *Sistema di regolazione della potenza elettrica dove* gli "stack" di celle a combustibile forniscono una corrente continua in uscita e, quindi sono necessari i sistemi (inverter) di conversione in corrente alternata;

- *Sistema di regolazione e di recupero di calore:* quest'ultimo può essere utilizzato sia all'interno dell'impianto che per utenze esterne di cogenerazione.

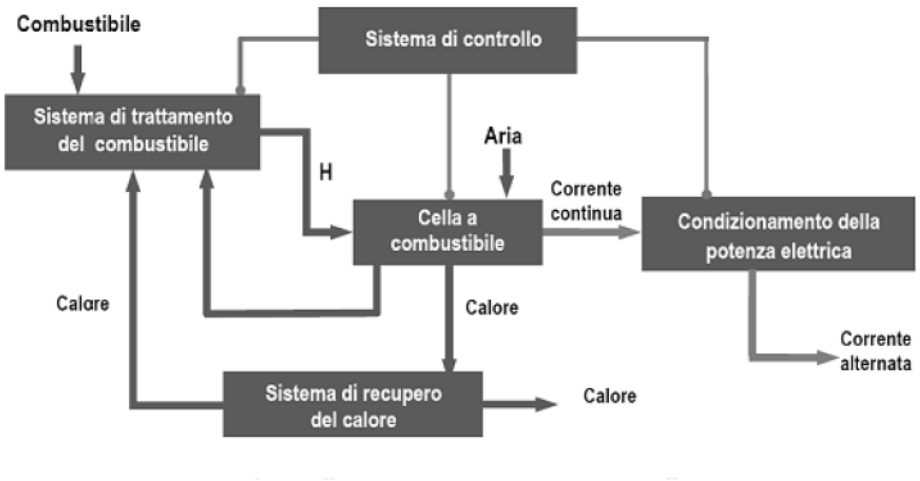


Figura 1.7 Schema di un impianto con celle a combustibile (ENEA, 2008) [10].

1.2 Principali parametri caratteristici delle Fuel Cells

1.2.1 La legge di Hess

La termochimica è una branca della chimica il cui campo di indagine consiste negli scambi di energia sotto forma di calore che accompagnano le reazioni chimiche. Questa riguarda tutte le reazioni di combustione (reazione con ossigeno O_2). L'energia si può trasmettere da un sistema ad un altro sotto le due forme di CALORE e LAVORO; è una funzione di stato, ovvero dipende solo dagli stati iniziali e finali del sistema indipendentemente dalla trasformazione avvenuta [15]. Quando una trasformazione che va da A a B viene effettuata a pressione costante, il calore scambiato è uguale alla variazione, fra gli stati A e B della funzione di stato ENTALPIA H [15]:

$$H = E + PV \qquad (1.3)$$

quindi:

$$\Delta H = q_p \qquad \textit{Calore scambiato a pressione costante} \qquad (1.4)$$

Per ΔH di *formazione* di una sostanza s'intende la variazione di entalpia connessa con la formazione di tale sostanza a partire dagli elementi puri nel loro stato standard. La sua variazione è data dalla differenza fra il contenuto entalpico totale dello stato di arrivo e quello di partenza.

L'equazione matematica che descrive la variazione di entalpia associata ad una reazione chimica è nota come **LEGGE DI HESS** [15]:

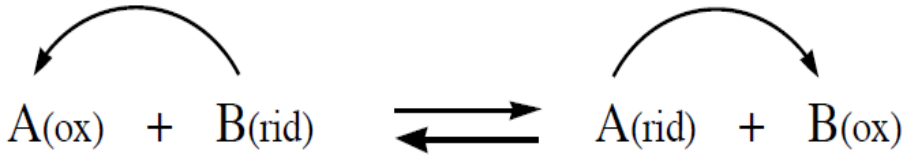
$$\Delta H°_{reazione} = \sum n\Delta H°_{formazione(prodotti)} - \sum n\Delta H°_{formazione(reagenti)} \qquad (1.5)$$

Quando ΔH° di una reazione è positivo significa che quella reazione, avvenendo in condizioni standard, assorbe calore dall'esterno (ENDOTERMICA); viceversa, se è negativo la reazione emette calore (ESOTERMICA). La rottura di un legame richiede energia mentre la sua formazione ne libera.

$$H_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H° = -\ 285{,}8\ kJ \qquad (1.6)$$

1.2.2 Elettrochimica

L'elettrochimica si occupa della relazione esistente tra l'energia elettrica e l'energia chimica, interessandosi delle trasformazioni energetiche nei due sensi. Nei processi elettrochimici sono implicate reazioni di ossidoriduzione, ossia reazioni nelle quali si verificano dei trasferimenti elettronici che producono variazioni dello stato di ossidazione di alcune sostanze che partecipano alla reazione stessa [15-18].



(1.7)

Le frecce indicano il trasferimento di elettroni da una specie all'altra. Per ottenere un flusso di elettroni ordinato in una certa direzione (corrente elettrica) è necessario assemblare un dispositivo che viene indicato come elemento galvanico o cella galvanica. Questo permette lo sfruttamento della diminuzione di energia libera del sistema ossidoriduttivo con lo sviluppo di una forza elettromotrice. La differenza di potenziale elettrico (d.d.p.) che si può ottenere è strettamente correlata alla differenza di energia libera.

1.2.3 Termodinamica della trasformazione energetica

Il lavoro utile che una cella a combustibile può compiere idealmente, operando a temperatura e pressione costante, è dato dalla variazione di energia libera di Gibbs connessa alla reazione $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ [4].

$$-\Delta G = L_{utile} \qquad (1.8)$$

in cui:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (1.9)$$

Una forma di lavoro utile è il lavoro elettrico:

$$L_{utile} = nF\Delta E \qquad (1.10)$$

ovvero

$$-\Delta G = nFE \qquad (1.11)$$

dove:

n = numero di elettroni coinvolti nella reazione

E = f.e.m. [V]

F = Costante di Faraday (96439 C/mole)

Conseguentemente la quantità di calore prodotta è pari a:

$$Q = T\Delta S = \Delta H - \Delta G \qquad (1.12)$$

in cui H ed S rappresentano le funzioni di stato di Entalpia ed Entropia. A temperatura e pressione costanti il lavoro compiuto da un sistema è minore, o al limite uguale se il processo è condotto reversibilmente, alla diminuzione di energia libera del sistema stesso:

$$|\,(\Delta G_{sistema})_{T,P}\,| \geq \text{Lavoro}$$

Il lavoro che si compie su una carica elettrica **dq** è pari al prodotto della carica per la differenza di potenziale tra il punto di partenza e quello di arrivo. Questo lavoro viene fatto dal sistema e secondo la convenzione sarà negativo:

$$dG = dW' = -\,dqdV \qquad (1.13)$$

Il segno di ΔE sarà sempre opposto a quello di ΔG. Consideriamo adesso una generica semi-reazione per il generico equilibrio:

$$\alpha A + \beta B \overset{\leftarrow}{\rightarrow} \gamma C + \delta D$$

è possibile tramite l'equazione di **Nernst,** calcolare la variazione di potenziale della cella al variare della pressione [14].

1.2.4 Equazione di Nernst

Ricordando che la variazione di energia libera di una mole di gas, che a temperatura costante passa da pressione P_1 a pressione P_2, è [18]:

$$\boldsymbol{\Delta G = RTln(\frac{P2}{P1})} \qquad (1.14)$$

Si può scrivere per ogni elemento:

$$\mathbf{\Delta G_A = \alpha G_A - \alpha G°_A = \alpha RTln(\frac{P2}{P1})}$$

$$\mathbf{\Delta G = \gamma G°C + \delta G°D - \alpha G°A - \beta G°B + RT\ ln\ \frac{P_C^{\gamma}\cdot P_D^{\delta}}{P_A^{2}\cdot P_B^{\beta}}\left(\frac{1}{P_0}\right)^{\sigma}} \qquad (1.15)$$

con

$$\boldsymbol{\sigma = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)}$$

All'equilibrio $\Delta G=0$ dove ΔG^0=energia libera di Gibbs in condizioni Standard (P=760 mmHg; T=25°C)

$$\mathbf{\Delta G^0 = -RT \cdot \ln \cdot \frac{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}} = -RT \ln KP_0} \qquad (1.16)$$

Dove K_0 è la costante termodinamica di equilibrio della reazione. Ad una semireazione o reazione *redox* è associato un potenziale elettrico. Il valore del potenziale è correlato al valore della costante di equilibrio.

In conclusione, l'energia libera della reazione può essere espressa dalla seguente espressione:

$$\boldsymbol{\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q} \qquad (1.17)$$

La reazione si svolgerà spontaneamente sino al raggiungimento dell'equilibrio Q=K_0 con Q (quoziente di reazione). Sostituendo la (1.17) nella (1.11) otteniamo l'equazione di **Nernst**

$$\mathbf{E = E_{rev}^0 + \frac{RT}{nF} l_n \cdot \frac{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}}{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}} \cdot \left(\frac{1}{P_0}\right)^{1/2}} \qquad (1.18)$$

che nel caso della trasformazione elettrochimica in esame diventa:

$$\mathbf{E = E_{rev}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2} P_{o_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \cdot \left(\frac{1}{P_0}\right)^{1/2}} \qquad (1.19)$$

"E" rappresenta la differenza di potenziale di una singola cella;

"E^0" rappresenta la differenza di potenziale della cella quando le attività sono tutte unitarie (log [1] =0).

In condizioni standard, $E=E^0$, ossia la tensione massima termodinamicamente ottenibile da una cella a idrogeno che produce acqua in forma liquida è pari a 1.229V.

$$E_{rev} = -\Delta G / nF = 1.229\,V.$$

(1.20)

La differenza di potenziale tra gli elettrodi è massima (E_{rev}) quando non si ha il passaggio di corrente nel circuito esterno, quindi nel momento in cui questa comincia a circolare insorgono fenomeni di polarizzazione che danno luogo alle cosiddette sovratensioni. Si ha quindi una diminuzione del potenziale elettrico di cella con corrispondente aumento del calore prodotto [15],[18].

1.2.5 Termodinamica irreversibile

La potenza elettrica erogata dalla cella è data dal prodotto della differenza di potenziale agli elettrodi per la corrente che attraversa il circuito; tuttavia, nel momento in cui il circuito ed il flusso di ioni idrogeno comincia ad attraversare la cella si manifestano dei *fenomeni irreversibili* che provocano una diminuzione del potenziale elettrico, ovvero che la tensione è inferiore a quella a circuito aperto: tali fenomeni prendono il nome di *polarizzazioni* o *sovratensioni* e sono generalmente [1]:

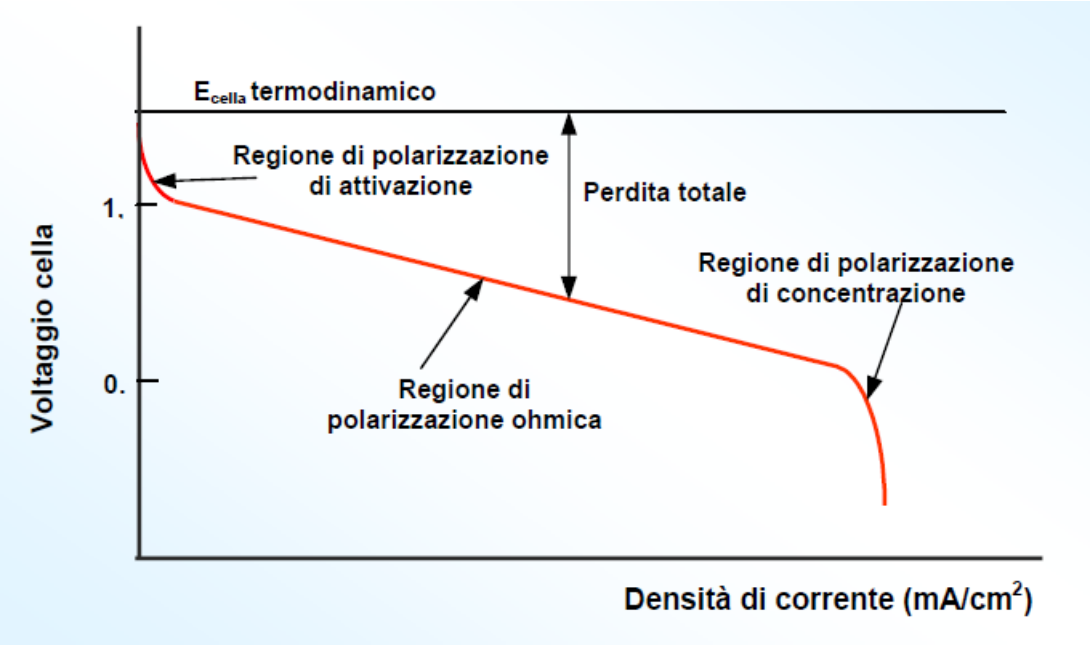


Figura 1.8 Curva caratteristica tensione/densità di corrente (UniBg, 2002-2003) [4].

- **Perdite di attivazione** che sono causate dalla lentezza delle reazioni che si svolgono sulla superficie degli elettrodi; questa determina un impedimento di trasferimento di carica tra l'elettrodo stesso e l'elettrolita. Una parte della tensione generata viene persa nel guidare la reazione chimica che trasferisce gli elettroni dall'elettrodo;

- **Crossover carburante e correnti interne:** questa perdita di energia deriva dallo spreco di combustibile che passa attraverso l'elettrolita e, in misura minore, dalla conduzione degli elettroni attraverso l'elettrolita anche sé quest'ultimo dovrebbe trasportare solo ioni;

- **Perdite ohmiche:** questa caduta di tensione è vista come la resistenza diretta al flusso di elettroni attraverso il materiale degli elettrodi e alla resistenza della membrana elettrolitica al flusso degli ioni, nonché proporzionale alla densità di corrente;

- **Trasporto di massa o Perdite di concentrazione** che è dovuta al fatto che in prossimità di un elettrodo esiste un gradiente di concentrazione poiché il reagente viene rapidamente consumato dalla reazione. Le cause di questo fenomeno sono legate all'insufficiente porosità dell'elettrodo che non permette un'efficace diffusione del gas. Il mancato trasporto di un reagente, dovuto anche alla diffusione attraverso l'elettrolita, permette di chiamare questo tipo di perdita come "trasporto di massa".

Le perdite di concentrazione o di trasporto di massa sono importanti solo a correnti più elevate. Nelle celle a combustibile a bassa temperatura la sovratensione di attivazione è importante, soprattutto a basse correnti, ma anche le perdite ohmiche giocano un ruolo importante.

1.2.6 Perdite di attivazione

Tafel osservò che la sovratensione alla superficie di un elettrodo seguiva uno schema simile in una grande varietà di reazioni elettrochimiche [1]. Questo schema generale è mostrato in figura (1.9):

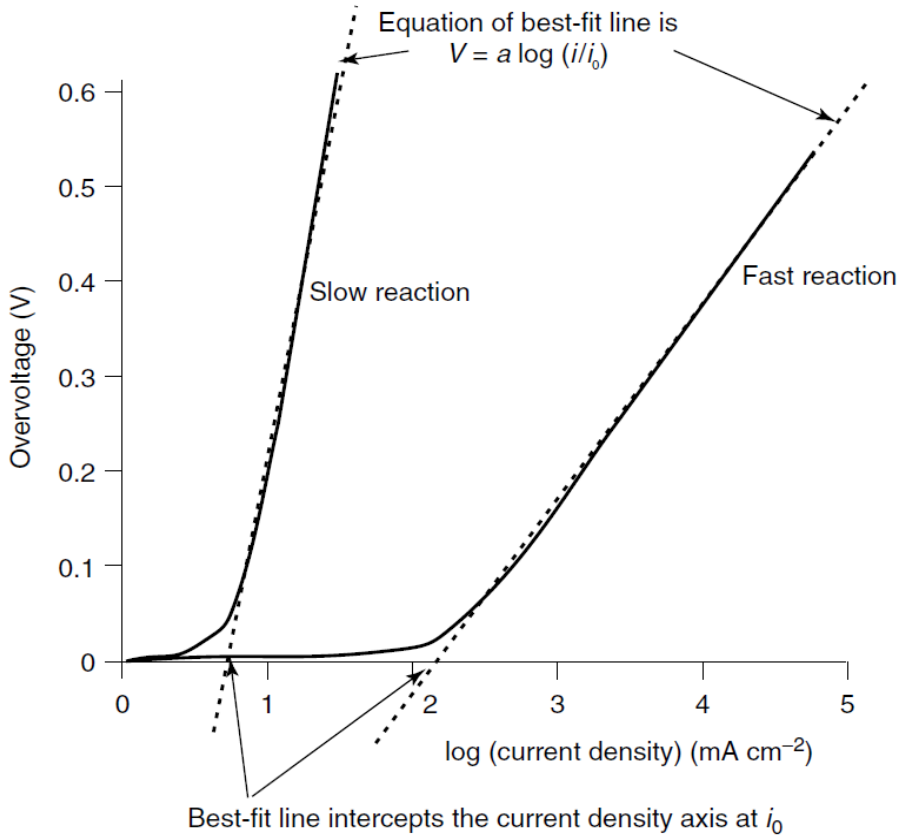


Figura 1.9 Grafico di Tafel per reazioni elettrochimiche lente o veloci (Fuel Cell System Explained) [1].

Il grafico della sovratensione è tracciato in funzione del logaritmo della densità di corrente e, per valori crescenti di quest'ultima, la curva si avvicina ad una linea retta fino a sovrapporsi ad essa. L'equazione di tale retta è nota come equazione di Tafel (Equazione 1.21) che può essere espressa in molte forme, tra cui quella normalmente più utilizzata che consiste nell'usare il logaritmo naturale invece della base dieci:

$$\mathbf{\Delta V_{act}} = \boldsymbol{A\, ln}\left(\frac{\boldsymbol{i}}{\boldsymbol{i_0}}\right) \qquad (1.21)$$

Per una cella a combustibile a idrogeno con due elettroni trasferiti per mole, la costante A è data da:

$$\boldsymbol{A} = \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{2\alpha F}} \qquad (1.22)$$

la costante α è chiamata coefficiente di trasferimento della carica. La costante A assume valori più alti per una reazione elettrochimica che è lenta. La costante i_o assume valori più alti se la reazione è più veloce. È importante ricordare che l'equazione di Tafel vale solo quando $i > i_o$. Questa densità di corrente i_o è solitamente chiamata *densità di corrente di scambio* e può variare di diversi ordini di grandezza. Se i_o è elevata allora la superficie dell'elettrodo è più attiva ed è più probabile che una corrente in una particolare direzione incominci a scorrere. L'equazione di Tafel si può riorganizzare in modo da fornire la densità di corrente in funzione della tensione, dando luogo a quella che si chiama "equazione di Butler – Volmer".

$$\boldsymbol{i = i_0 \exp\left(\frac{2\alpha F \Delta V_{act}}{RT}\right)} \qquad (1.23)$$

dove α è chiamata coefficiente di trasferimento della carica ed è la porzione dell'energia elettrica applicata che viene sfruttata per modificare la velocità di reazione elettrochimica. Il suo valore dipende dalla reazione coinvolta e dal materiale dell'elettrodo ed è sempre compreso tra 0 e 1. Per l'elettrodo a idrogeno il suo valore è di circa 0,5. Immaginando una cella a combustibile che non abbia alcuna perdita, ad eccezione della sovratensione di attivazione, la sua tensione sarebbe data dalla seguente equazione:

$$\boldsymbol{V = E - A \ln\left(\frac{i}{i_0}\right)} \qquad (1.24)$$

più piccolo è i_o e maggiore sarà la caduta di tensione. Un fattore cruciale per migliorare le prestazioni delle celle a combustibile è:

- L'aumento del valore di i_o; questo può essere fatto aumentando la temperatura di cella;
- Utilizzando dei catalizzatori più efficaci;
- Aumentando la rugosità degli elettrodi;
- Aumentando la concentrazione del reagente, (ad esempio utilizzando O_2 puro al posto dell'aria);
- Aumentando la pressione di esercizio.

Nelle celle a combustibile a bassa e media temperatura, la sovratensione di attivazione è la più importante irreversibilità e si verifica principalmente al catodo. A temperature e pressioni più elevate invece diventa meno importante.

1.2.7 Crossover del carburante e correnti interne

Sebbene l'elettrolita di una cella a combustibile venga scelto per le sue proprietà di conduzione ionica, questo sarà sempre in grado di trasportare quantità molto piccole di elettroni e anche una parte del combustibile può diffondersi dall'anodo attraverso l'elettrolita fino al catodo. Grazie al catalizzatore reagisce direttamente con l'ossigeno senza produrre corrente. Questa piccola quantità di combustibile che migra attraverso l'elettrolita è nota come "fuel crossover". Il passaggio di una molecola d'idrogeno dall'anodo al catodo dove reagisce, sprecando due elettroni, equivale esattamente a due elettroni che attraversano internamente la membrana elettrolitica anziché percorrere il circuito esterno. Il flusso di combustibile e di elettroni è piccolo, in genere equivalente a pochi $mAcm^{-2}$. In termini di perdita di energia, questa irreversibilità non è molto importante. Nel caso di

celle a bassa temperatura, come le celle PEM, se funzionano con aria a pressione ambiente la tensione sarà di solito inferiore di almeno 0.2 V rispetto a 1.2 V.

Current density (mA cm^{-2})	Voltage (V)
0	1.2
0.25	1.05
0.5	1.01
1.0	0.97
2.0	0.92
3.0	0.90
4.0	0.88
5.0	0.87
6.0	0.86
7.0	0.85
8.0	0.84
9.0	0.83

Tabella 1.2 Voltaggio di cella a basse densità di corrente (Fuel Systems Explained, 2003) [1].

Dalla Tabella (1.2) si può notare che, a causa della densità di corrente interna, la densità di corrente della cella non è nulla anche se il circuito è aperto; per questa ragione, se la densità di corrente interna è di 1 $mAcm^{-2}$, allora la tensione di circuito aperto sarebbe di 0.97 V, ossia il 20% in meno rispetto all'OVC teorico [1]. È possibile definire una densità di corrente i_n che rappresenta il totale della densità di corrente equivalente al carburante perso a causa del crossover e della densità di corrente interna effettiva i_n. A questo punto l'equazione per la tensione di cella precedentemente mostrata (Equazione 1.21) può essere aggiornata nel modo seguente:

$$\mathbf{V = E - A\,ln\left(\frac{i+i_n}{i_0}\right)} \qquad (1.25)$$

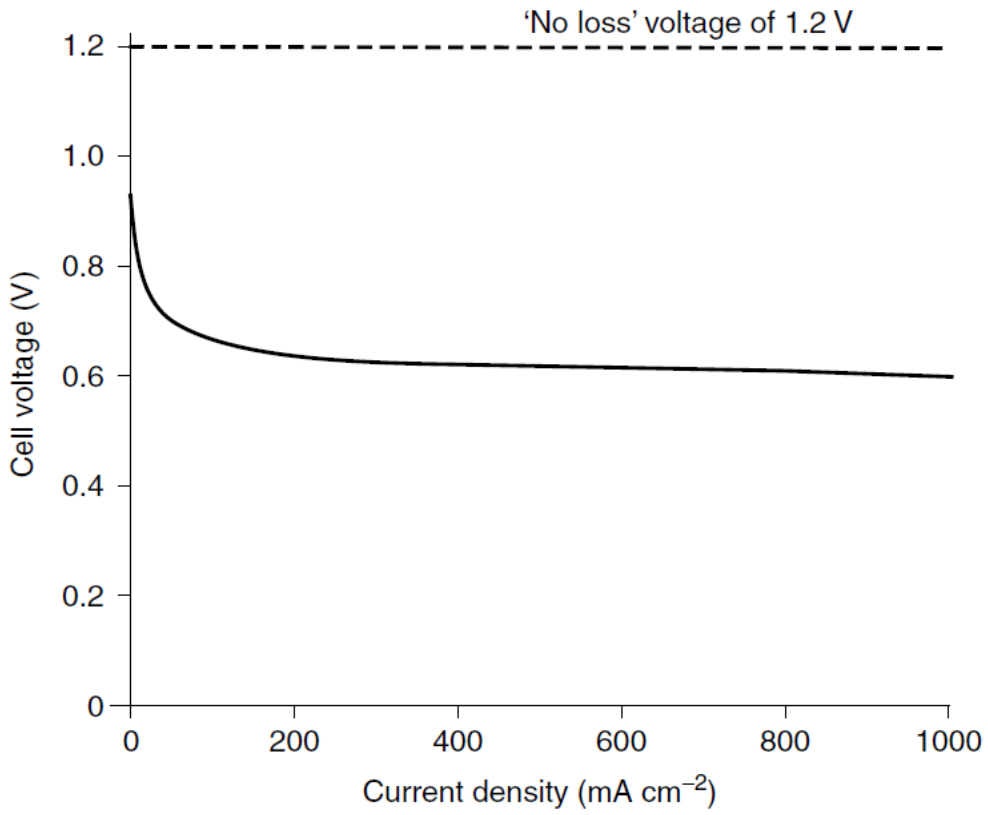


Figura 1.10 Grafico che mostra la tensione della cella a combustibile modellata utilizzando solo le perdite di attivazione, di corrente interna e di crossover del combustibile. (Fuel Cell Systems Explained) [1].

L'importanza della corrente interna è molto minore nel caso di una cella a temperatura più elevate poiché la densità di scambio i_o è molto più elevata e quindi la caduta iniziale della tensione non è così marcata. In sintesi, la corrente interna nel caso di cella a combustibile a bassa temperatura ha un impatto molto marcato sulla tensione a circuito aperto.

1.2.8 Perdite Ohmiche

Le perdite dovute alla resistenza elettrica degli elettrodi e la resistenza al flusso di ioni nell'elettrolita sono le più semplici da capire e da modellare. L'entità della caduta di tensione è semplicemente proporzionale alla corrente:

$$\mathbf{V = IR} \tag{1.26}$$

La resistenza è causata principalmente dall'elettrolita. L'equazione (1.23) deve essere espressa in termini di densità di corrente. Per far ciò, si deve introdurre l'idea della resistenza corrispondente a 1 cm^2 della cella (r).

$$\mathbf{\Delta V_{ohm} = \mathit{i}r} \tag{1.27}$$

Per ridurre la resistenza interna è possibile utilizzare elettrodi con la massima conduttività possibile, materiali appropriati per le piastre bipolari e rendere l'elettrolita il più sottile possibile mantenendo sempre un certo livello di robustezza fisica.

1.2.9 Trasporto di massa o Perdite di concentrazione

Se l'ossigeno al catodo di una cella a combustibile viene fornito sotto forma di aria è evidente che durante il funzionamento della cella a combustibile si verificherà una leggera riduzione della concentrazione di ossigeno nella regione dell'elettrodo a mano a mano che l'ossigeno reagisce. L'entità di questa variazione dipenderà dalla corrente assorbita dalla cella a combustibile e dalla capacità di circolazione dell'aria intorno al catodo. La riduzione di concentrazione determina una riduzione della pressione parziale

dell'ossigeno. Allo stesso modo all'anodo si verifica una leggera caduta di pressione nel momento in cui l'idrogeno viene consumato a seguito di un prelievo di corrente dalla cella a causa della resistenza al moto del fluido opposta lungo i condotti di alimentazione. In entrambi i casi, la riduzione della pressione del gas si tradurrà in una riduzione della tensione. Per descrivere la caduta di potenziale legata alle perdite di concentrazione è possibile fare riferimento alla seguente relazione empirica:

$$\mathbf{\Delta V_{trans}} = \boldsymbol{m}\,\mathbf{exp}(\boldsymbol{ni}) \qquad (1.28)$$

Il valore di m è tipicamente di circa $3*10^{-5}$V; n di circa 8*10-3 cm^2mA^{-1}

1.2.10 Combinazione delle Irreversibilità

È possibile ricostruire un'equazione che riunisca tutte queste irreversibilità.

$$\mathbf{V = E - \Delta v_{ohm} - \Delta v_{act} - \Delta v_{trans}} \qquad (1.29)$$

$$\mathbf{V = E - ir - A\,ln\left(\frac{i+i_n}{io}\right) - m\,exp(ni)} \qquad (1.30)$$

dove:

- E è il potenziale reversibile;
- in è la densità di corrente equivalente interna e di crossover del carburante;

- A è la pendenza della linea di Tafel;

- i_O è la densità di corrente di scambio al catodo se la sovratensione catodica è molto maggiore della anodica oppure è funzione di entrambe le densità di corrente di scambio;

- m e n sono le costanti dell'equazione della sovratensione di trasferimento di massa;

- r è la resistenza specifica dell'area.

Considerando che il potenziale di circuito aperto può esprimersi attraverso l'Equazione (1.28),

$$\mathbf{E_{oc}} = \mathbf{E} + \boldsymbol{A\, ln(i_0)} \tag{1.31}$$

si può ottenere sostituendo quest'ultima nell' (1.30) un'equazione più semplice della tensione di cella:

$$\mathbf{V} = \mathbf{E_{oc}} - \boldsymbol{i}\mathbf{r} - \boldsymbol{A\, ln(i)} + \boldsymbol{m}\,\mathbf{exp}(\boldsymbol{ni}) \tag{1.32}$$

1.2.11 Il doppio strato di carica

Il doppio strato di carica è importante per comprendere il comportamento elettrico dinamico delle celle a combustibile. Ogni volta che due materiali diversi sono in contatto tra loro si verifica un accumulo di carica sulle superfici o un trasferimento di carica da uno all'altro. Il doppio strato di carica si forma a causa delle reazioni tra elettroni negli elettrodi e gli ioni nell'elettrolita, ma anche a causa delle tensioni applicate. La probabilità che la reazione abbia luogo dipende dalla densità di cariche, elettroni e ioni H^+, sulle superfici dell'elettrodo e dell'elettrolita. Maggiore è la carica, maggiore sarà la corrente. In questo caso la tensione è la "sovratensione di attivazione" e dimostra che è necessaria la presenza di un doppio strato di carica perché si verifichi una reazione. Pertanto, la sovratensione di attivazione non segue immediatamente la corrente come la caduta di tensione ohmica. Se la corrente cambia improvvisamente, la tensione di esercizio subisce una variazione immediata a causa della resistenza interna, ma si sposta abbastanza lentamente verso il suo valore di equilibrio finale.

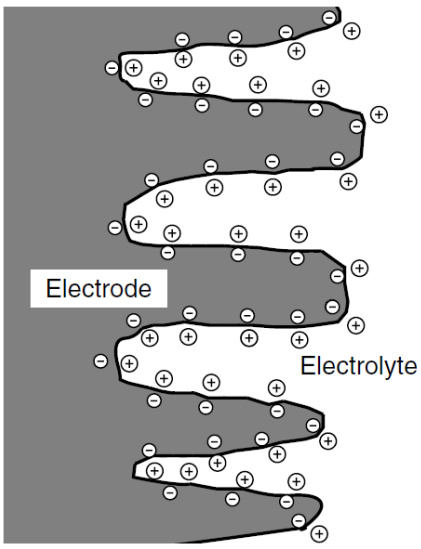


Figura 1.11 Doppio strato di carica sula superficie di un catodo (Fuel Cell Systems Explained) [1].

1.2.12 Polarizzazione degli elettrodi

Le polarizzazioni di attivazione e di concentrazione agiscono sempre nel senso di elevare il potenziale dell'elettrodo sul quale avviene la reazione di ossidazione (anodo) e di abbassare il potenziale dell'elettrodo sul quale avviene la reazione di riduzione (catodo).

$$V_{anodo} = E_{anodo} + |E_{anodo}| \qquad (1.33)$$

$$V_{catodo} = E_{catodo} - |E_{catodo}| \qquad (1.34)$$

Il risultato complessivo delle polarizzazioni è una diminuzione della tensione agli elettrodi della cella:

$$V_{cella} = V_{catodo} - V_{anodo} - iR \qquad (1.35)$$

1.2.13 Rendimenti della cella

Il *rendimento termodinamico* di una cella è pari al rapporto tra il massimo lavoro elettrico ottenibile e l'energia totale disponibile [4]:

$$\eta_T = \Delta G / \Delta H \qquad (1.36)$$

tale valore dipende dalla reazione, oltre che dalla temperatura e pressione in cui si opera.

Il *rendimento di tensione* è il rapporto tra la tensione sotto carico e quella teorica [4]:

$$\boldsymbol{\eta_V = V / E_{rev}}$$

(1.37)

Il *rendimento di corrente* è definito dal rapporto [10]:

$$\boldsymbol{\eta_I = I / I_{max} = U}$$

(1.38)

dove I_{max} la corrente elettrica prodotta da una reazione può essere definita dalla legge di Faraday [10]:

$$\boldsymbol{I_{max} = nF(df / dt)}$$

(1.39)

in cui df/dt è la velocità teorica con cui si consumano le specie reagenti (numero di moli di reagente consumate al secondo). La corrente effettivamente erogata dalla cella è minore di I_{max} ed è collegata alla quantità di combustibile realmente consumato [10]:

$$\boldsymbol{I = nF(df / dt)_{cons}}$$

(1.40)

Il rendimento elettrico della cella, che opera con gas contenenti solo le specie elettrochimicamente attive o specie inerti, è dato dal prodotto dei singoli rendimenti (termodinamico, tensione, corrente):

$$\epsilon_{el} = \epsilon_T \, \epsilon_V \, \epsilon_l \qquad (1.41)$$

Il rendimento è esprimibile come rapporto tra il lavoro elettrico per mole di idrogeno [J/mole] e LHV [J/mole combustibile] [4]:

$$n = \frac{L_{el}}{LHV} = \frac{L_{el} \, / \, F}{LHV \, / \, nF} = \frac{E}{E_{LHV}} \qquad (1.42)$$

il termine E_{LHV} rappresenta il potenziale di cella in riferimento al potere calorifero inferiore del combustibile.

I reagenti introdotti nella cella possiedono un loro grado di utilizzo che influiscono fortemente sull'efficienza della cella stessa. Si definisce utilizzazione U la frazione totale di reagente introdotto in cella che reagisce elettrochimicamente:

$$U_f = \frac{m_{H_2,consumato}}{m_{H_2,in}}$$

$$U_a = \frac{m_{O_2,consumato}}{m_{O_2,in}} \qquad (1.43)$$

ne deriva che:

$$\eta = \frac{V_{cell} U_f}{E_{LHV}} \qquad (1.44)$$

1.3 PEMFC

Le celle ad ELETTROLITA POLIMERICO (PEMFC o anche PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell) [4] utilizzano una membrana polimerica ad elevata conducibilità protonica e operano a temperature comprese tra 50 e 100°C. Gli elettrodi sono strutture porose a base di carbone che supportano il catalizzatore che può essere di platino o sue leghe. Lo sviluppo delle PEMFC ha avuto inizio in ambito spaziale a partire dagli inizi degli anni '60 per essere utilizzata dalla NASA sui primi veicoli spaziali con equipaggio. Grazie alla caratteristica di operare a temperature relativamente basse, alla capacità di realizzare partenze a freddo rapide e alla elevata densità di potenza, dalla metà degli anni Ottanta le "fuel cells" sono diventate oggetto di crescente interesse anche per applicazioni nel campo della trazione, mentre in campo residenziale sono per lo più limitate ad applicazioni di piccola potenza (circa 250 kW). Le celle PEM, in virtù delle basse temperature dei prodotti allo scarico, non consentono la realizzazione d' impianti integrati con recupero di calore come altre tipologie di celle a combustibile. Numerose sono invece le applicazioni delle celle PEM in sostituzione di piccoli generatori per potenze dell'ordine di 5 kW.

1.3.1 Reazioni elettrochimiche

Le reazioni che avvengono in una cella ad elettrolita polimerico sono:

reazione anodica: $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$

reazione catodica: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

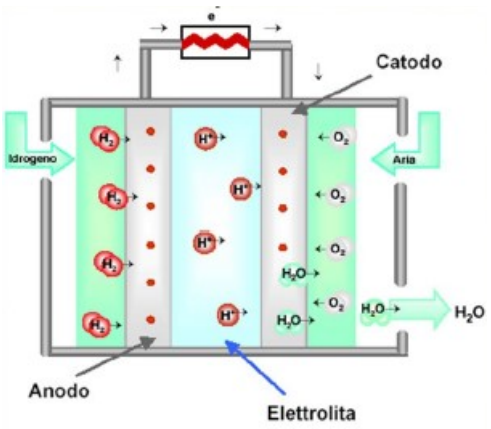


Figura 1.12 Reazione elettrochimica PEMFC (Celle a Combustibile, ENEA, 2008) [10].

L'acqua viene prodotta nella camera catodica e poi espulsa sotto forma di vapore miscelato all'aria che, avendo reagito nella camera stessa, risulta povera di ossigeno. Al processo partecipa l'idrogeno; se si utilizzassero gas di sintesi, sarebbe necessario convertire il monossido di carbonio eventualmente presente in anidride carbonica ed idrogeno. La presenza in tracce di CO nel gas alimentato all'anodo comporta un avvelenamento del catalizzatore elettrodico. Il tenore di CO ammesso dalla cella è inferiore a 10 ppm.

1.3.2 Principali caratteristiche

Tra i vantaggi nell'impiego delle PEMFC vi sono:

- l'elevata densità di potenza di "stack";
- la rapidità di avviamento a freddo dell'ordine del minuto;
- l'assenza dei problemi di corrosione tipici delle celle ad elettrolita liquido;
- relativa semplicità costruttiva;

La bassa temperatura operativa pone alcuni limiti quali:

- necessità di utilizzare metalli nobili (Pt e Ru) come catalizzatori;
- scarsa tolleranza al CO che avvelena il catalizzatore;
- difficile integrazione termica fra sistema di trattamento del combustibile e "stack".

Per ovviare a questi svantaggi sono in atto alcune ricerche orientate allo sviluppo di membrane in grado di lavorare a temperature più elevate (fino a 200°C).

1.3.3 Componenti di una PEM

I componenti all'interno di una tipica cella PEM sono:

- la membrana a scambio protonico;
- uno strato conduttivo poroso;
- un elettro-catalizzatore all'interfaccia tra lo strato di supporto e la membrana;
- cella di interconnessione e "flowplates" dal quale flussano il combustibile e l'ossidante che collegano elettricamente le celle (piastre bipolari).

1.3.4 L'elettrolita Polimerico

Il materiale standard dell'elettrolita in una PEM è composto normalmente da fluoropolimeri solfonati (generalmente fluoroetilene). Il più noto e consolidato è il Nafion, sviluppato in diverse varianti a partire dagli anni Sessanta. Il punto di partenza della costruzione del materiale elettrolitico è il polimero più semplice prodotto dall'uomo ovvero il polietilene. La sua struttura è illustrata in Figura (1.13).

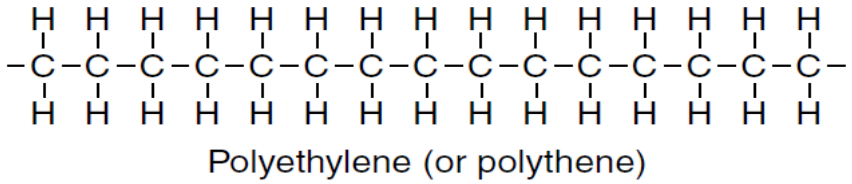


Figura 1.13 Struttura del polietilene (Fuel Cell Systems Explained) [1].

Questo polimero di base viene modificato sostituendo il fluoro all'idrogeno, ottenendo quindi il politetrafluoroetilene attraverso un processo chiamato perfluorurazione. Il polimero modificato è venduto come Teflon, molto importante per lo sviluppo delle celle a combustibile.

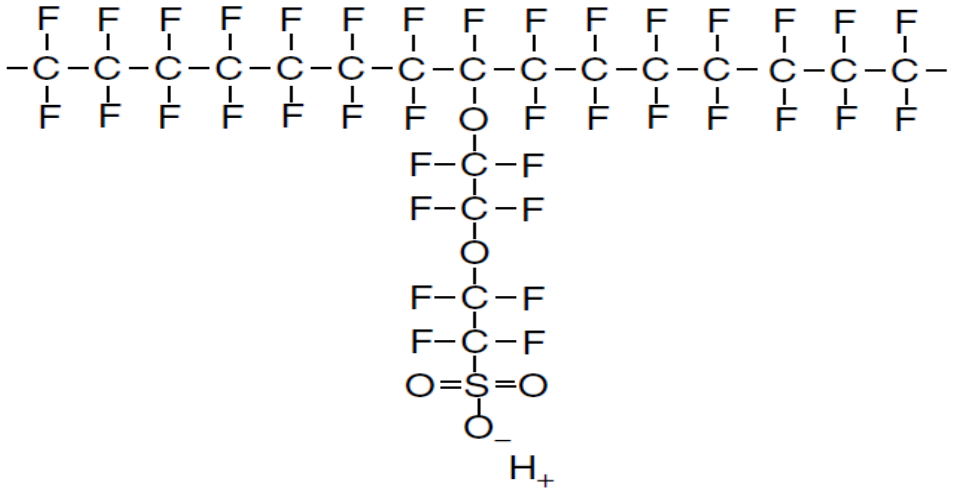


Figura 1.14 Struttura del Fluoroetilene solfonato (copolimero di PTFE dell'acido perfluorosolfonico), (Fuel Cell Systems Explained) [1].

Il polimero di base del PTFE viene solfonato, ossia viene aggiunta una catena laterale che termina con l'acido solfonico HSO_3. I forti legami tra il fluoro e il carbonio lo rendono durevole e resistente agli attacchi chimici. Proprietà importante è quella di essere fortemente idrofobico, per cui viene utilizzato negli elettrodi delle celle a combustibile per spingere l'acqua prodotta fuori dall'elettrodo evitando così l'allagamento. Queste membrane mostrano una notevole stabilità chimica e termica, ed in particolare contrastano bene le basi, gli ossidi forti e gli acidi riducenti lavorando con temperature fino a 125°C. Le membrane di Nafion hanno mostrato una lunga durata, sia in applicazioni stazionarie che mobili, per diverse condizioni di funzionamento ed elettrochimiche. L'industria si sta muovendo per realizzare membrane con uno strato interno di sostegno per aumentare la resistenza meccanica della stessa vista la tendenza di riduzione dello spessore stesso. Le funzioni fondamentali della membrana sono quelle di fornire un percorso conduttivo agli ioni idronio e allo stesso tempo separare i gas reagenti. La membrana polimerica è posta tra due strati porosi che hanno incorporato lo strato di sostegno di carbonio che ha la funzione di agire come un diffusore di gas, fornire un supporto meccanico, fornire un percorso elettrico per gli elettroni e catalizzare l'acqua prodotta lontano dagli elettrodi. In contatto con la membrana e lo strato di supporto c'è lo strato di catalizzatore che costituisce l'elettrodo.

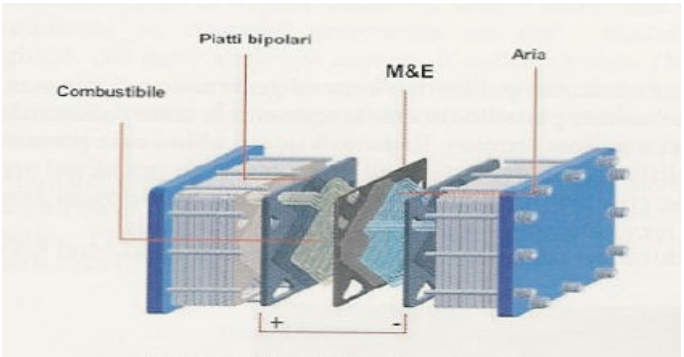


Figura 1.15" Stack" di celle ad elettrolita polimerico (Celle a combustibile, Principi di funzionamento) (UNIBG ,2002-2003) [4].

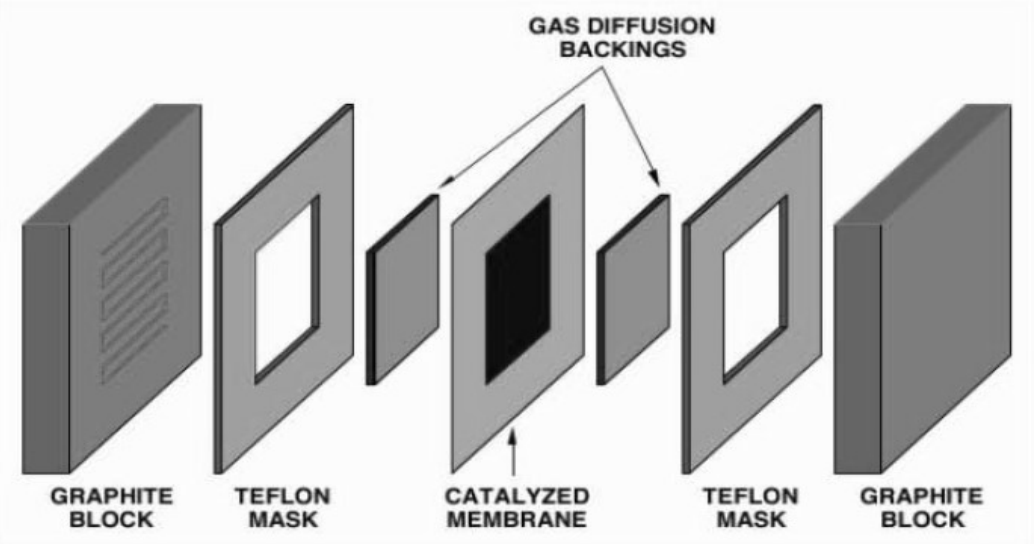


Figura 1.16 Schematizzazione di una PEM (Fuel Cell System Explained) [1].

1.3.5 Struttura degli elettrodi

Il miglior catalizzatore sia per l'anodo che per il catodo è il platino. Il catalizzatore è costituito da particelle di platino molto piccole sulla superficie di particelle più grandi di polveri di carbonio finemente suddivise. A causa delle spese del catalizzatore al platino ci sono stati numerosi sforzi per ridurre al minimo l'uso nel catalizzatore. La dimensione delle particelle di platino è stata ottimizzata con l'introduzione del sostegno di carbonio. In fase di assemblaggio il catalizzatore supportato da carbonio viene fissato su ciascun lato di un pezzo della membrana elettrolitica polimerica realizzando il cuore della cella a combustibile che è *l'assieme elettrodo-membrana*.

1.3.6 Gestione dell'acqua nella PEMFC

Un aspetto da tenere in considerazione in una membrana a scambio protonico è che non tutta l'acqua generata dalla reazione chimica deve essere asportata in quanto potrebbero insorgere fenomeni di secchezza dell'elettrolita; infatti,

la sua conducibilità protonica è direttamente proporzionale al contenuto d' acqua. Allo stesso tempo però l'acqua non deve essere così tanta che gli elettrodi legati all'elettrolita si allaghino. Idealmente nella PEMFC, dove l'acqua si forma al catodo, poiché l'elettrolita a membrana è sottile l'acqua si diffonderebbe dal lato catodo all'anodo e in tutto l'elettrolita si raggiungerebbe un adeguato stato di idratazione senza particolare difficoltà. Questa situazione può essere realizzata, ma richiede un buon progetto ingegneristico. Una delle diverse complicazioni che possono insorgere durante il funzionamento della cella consiste nel fatto che gli ioni H^+ che si muovono dall'anodo al catodo attirano le molecole d'acqua dando luogo ad un processo chiamato *trascinamento elettro-osmotico*. Ciò significa che, soprattutto ad alte densità di corrente, il lato anodico dell'elettrolita può seccarsi anche se il catodo è ben idratato. Altro problema importante è l'effetto essiccante dell'aria ad alte temperature; raggiunti gli oltre 60°C, l'aria asciugherà gli elettrodi sempre più velocemente di quanto l'acqua venga prodotta dalla reazione H_2/O_2. Un modo comune per risolvere questi problemi è quello di umidificare l'aria, l'idrogeno o entrambi prima che entrino nella cella a combustibile. Cosa importante è che il bilancio idrico dell'elettrolita deve essere corretto in tutta la cella. Tranne il caso particolare delle celle a combustibile PEM alimentate con ossigeno puro è prassi comune rimuovere l'acqua prodotta utilizzando l'aria che attraversa la cella. L'aria immessa nella cella con una portata superiore a quella necessaria per fornire l'ossigeno stechiometrico può essere secca; tuttavia, quando questa raggiunge l'uscita può essere talmente satura da non riuscire ad asciugare l'acqua in eccesso. I movimenti dell'acqua nella cella sono prevedibili e controllabili anche attraverso una pre-umidificazione dei gas reagenti. In parallelo alla gestione dell'acqua va considerata anche la gestione termica della cella. Le temperature all'interno dello "stack" devono essere mantenute

in un intervallo ristretto al fine di evitare la disidratazione: ciò è particolarmente difficile quando si presenta una differenza di temperatura relativamente piccola tra quella di funzionamento della cella e quella ambiente.

1.3.7 Raffreddamento e alimentazione dell'aria

Il modo in cui il calore, prodotto dalla reazione viene rimosso dipende molto dalle dimensioni della cella a combustibile. Con celle a combustibile di potenza inferiore a 100 W è possibile utilizzare l'aria puramente immessa per raffreddare la cella senza ricorrere ad alcun ventilatore. Tuttavia, per una cella a combustibile più grande si possono usare piccoli ventilatori per soffiare il reagente e l'aria di raffreddamento, anche se la maggior parte del calore sarà così disperso per convenzione naturale e irraggiamento. Il modo abituale di raffreddare le celle di potenza compresa tra circa 100 e 1000 W consiste nel creare canali supplementari nelle piastre bipolari attraverso i quali si può soffiare l'aria di raffreddamento. Il raffreddamento ad aria è più semplice, ma diventa sempre più difficile garantire che l'intera cella a combustibile sia raffreddata a una temperatura opportuna man mano che le dimensioni del sistema aumentano. Inoltre, i canali dell'aria rendono la pila di celle a combustibile più grande del necessario. Il raffreddamento ad acqua è più indicato quando le prestazioni sono maggiormente influenzate dalle variazioni di temperatura. In conclusione, le celle a combustibile PEM di potenza superiore a 5 kW sono normalmente raffreddate ad acqua, mentre quelle al di sotto dei 2 kW raffreddate ad aria. Nel caso il calore deve essere recuperato, ad esempio in un piccolo sistema di cogenerazione domestico, il raffreddamento ad acqua diventa molto più interessante.

1.3.8 Piatto Bipolare

La maggior parte delle PEMFC sono costruite secondo lo schema di celle multiple collegate in serie con piastre bipolari. Il piatto bipolare ha la funzione di collettore elettrico tra due celle adiacenti di uno "stack". Le caratteristiche che si richiedono ad un buon piatto bipolare sono [1]:

- elevata conducibilità termica (> 50 W/m °C);
- elevata conducibilità elettrica (>200 S/cm);
- leggerezza;
- resistenza meccanica;
- resistenza agli agenti ossidanti ed alla corrosione;
- impermeabilità ai reagenti.

La piastra bipolare deve raccogliere e condurre la corrente dall'anodo di una cella al catodo della successiva, distribuendo uniformemente il gas combustibile sulla superficie dell'anodo e l'aria sulla superficie del catodo. Spesso deve trasportare un fluido di raffreddamento attraverso lo "stack" e tenere separati tutti i gas reagenti e i fluidi di raffreddamento.
I materiali impiegati nella realizzazione dei piatti sono generalmente grafite o composti polimerici della stessa, leghe di metalli ferrosi e non ferrosi, leghe di titanio. I piatti vengono generalmente ottenuti tramite l'utilizzo di stampi a compressione oppure mediante stampaggio a iniezione. Altri costruttori sembrano preferire piatti bipolari metallici o piatti di diverso materiale uniti tramite sigillanti conduttori.

1.3.9 Applicazioni

Nei settori richiedenti un regime di funzionamento stazionario, le PEM hanno diverse taglie di potenza a seconda del loro utilizzo quale residenziale (2-5 kW), commerciale (250-500 kW) e portatile [4]. Le PEM presentano ottime caratteristiche energetiche e d'impatto ambientale. Nel settore della generazione di potenza stazionaria queste richiedono costi del sistema nell'intervallo 1.000-1.500 €/kW di potenza installata e sono caratterizzate da tempi di vita dell'ordine delle 40.000 ore. Per impieghi nel settore del trasporto, le celle ad elettrolita polimerico sono quelle su cui si sono concentrate le attenzioni dei maggiori costruttori. Le maggiori case automobilistiche hanno già realizzato diversi veicoli a celle a combustibile come mostra la Figura (1.17).

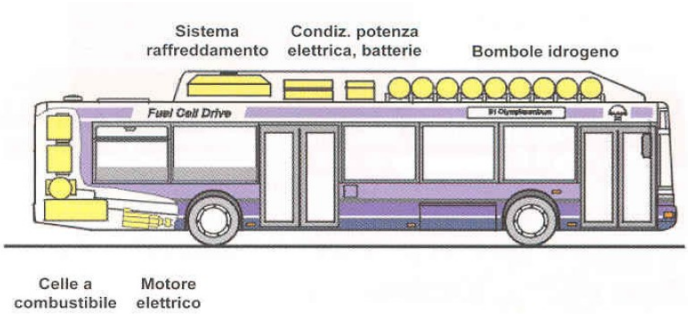


Figura 1.17 Autobus alimentato da celle a idrogeno (Principi di funzionamento, 2002-2003) [4].

2. Approccio metodologico

Il presente lavoro di tesi ha lo scopo di proporre una modellazione termo-elettrochimica di uno "stack" di una PEMFC mediante l'utilizzo del software di simulazione di processi termochimici Aspen HYSYS. Parte del lavoro si è concentrato sulla consultazione di diversi articoli scientifici, di modelli sperimentali che descrivono il comportamento termo-elettrochimico di una cella a combustibile ad elettrolita polimerico. La ricerca delle fonti da prendere come riferimento ha portato alla luce numerose proposte bibliografiche. La comprensione dei fenomeni che stanno alla base di una fuel cell richiede lo studio dei fondamenti della chimica generale e della termodinamica [3-13]. In seguito, parte della ricerca ha riguardato un'attenta comprensione delle nozioni generali sulle "fuel cell" attraverso articoli scientifici che descrivono le PEMFC da un punto di vista sia chimico che matematico. Quest'ultimi propongono relazioni matematiche di fondamentale importanza come: equazione del potenziale reversibile di cella, equazioni empiriche, passando per modelli di cinetica e termodinamica chimica. La modellazione della "fuel cell" vede coinvolte relazioni matematiche risultate da analisi empiriche o semi-empiriche su singole celle: molteplici sono le pubblicazioni che si focalizzano sulla determinazione del potenziale elettrico di cella al variare della densità di corrente. Approfondendo gli aspetti teorici del potenziale di cella si è proseguito con la razionalizzazione dei dati trovati in letteratura in modo da determinare i coefficienti delle relazioni semiempiriche attraverso regressioni non lineari operate in Matlab. L'implementazione dei modelli in Matlab ha comportato la scrittura di script e funzioni. In Aspen HYSYS, prendendo spunto dalla letteratura, è stata realizzata una modellazione costituita da componenti che nel loro insieme e con l'ausilio dello "spreadsheet" simulassero il

comportamento di una singola cella e di uno "stack" composto da 72 celle. Lo scopo della simulazione è di rappresentare l'andamento delle grandezze caratteristiche dello "stack" al variare delle condizioni operative temperatura, pressione e densità di corrente. La ricerca dei dati sperimentali ha visto la consultazione di molteplici fonti di cui solo una alla fine è stata presa in considerazione come base su cui costruire il modello qui sviluppato ed utilizzato nelle simulazioni.

2.1 Ricerca dati sperimentali

La fonte bibliografica da cui estrarre i dati sperimentali che ha suscitato il maggior interesse è stata "Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes" [12]. La ricerca fornisce una chiara descrizione delle curve di polarizzazione effettuata su una singola cella di area di 25 cm^2 operando a temperatura e pressione variabili.

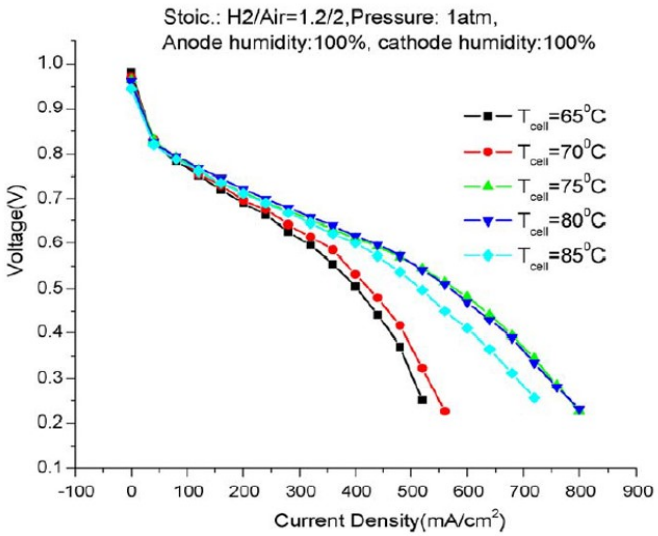


Figura 2.1 Curve di polarizzazione T variabile P=cost [12].

Figura (2.1) mostra le curve di polarizzazione per diverse temperature della cella a combustibile. La pressione è mantenuta costante a 1 atm.

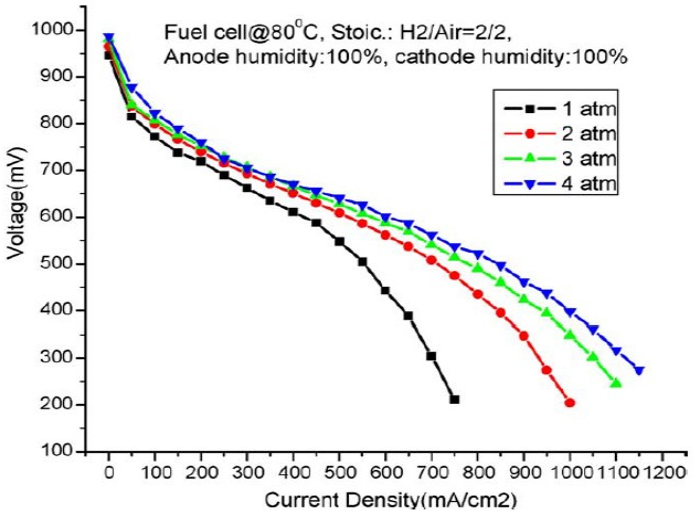


Figura 2.2 Curve di polarizzazione P variabile T=cost [12].

Figura (2.2) mostra le curve di polarizzazione per diverse pressioni della cella a combustibile. La temperatura è mantenuta costante a 80°C.

In questo articolo, come possiamo vedere nelle Figure (2.1) e (2.2), le curve di polarizzazione sono ben evidenziate tra loro con colori diversi; ciò, oltre a consentire una più facile interpretazione del fenomeno, ha anche permesso nella fase di estrapolazione dati un'acquisizione dei valori precisa ed affidabile.

L'estrapolazione è un processo che permette di calcolare il valore di grandezze esterne da un insieme discreto di dati noti al fine di poter analizzare meglio il fenomeno. Partendo dai grafici mostrati nelle Figure (2.1) e (2.2) si estrapola con l'ausilio del programma WebplotDigitizer, il valore corrispondente di densità di corrente (I) e potenziale (E) dei punti di ciascuna curva di polarizzazione. I valori ottenuti per quanto riguarda il grafico a temperature variabili e pressione a 1 atm sono:

Tabelle 2.1 Valori di potenziale e densità di corrente al variare delle temperature.

TEMPERATURA 65°C [338,15 K]	
E [V]	I [A/Cm^2]
0,9817	0,0003
0,8424	0,0392
0,78	0,0803
0,7505	0,1183
0,7177	0,1594
0,6884	0,199
0,6627	0,2401
0,6242	0,2797
0,5967	0,3177
0,5509	0,3572
0,5051	0,3984
0,4409	0,4395
0,3695	0,4791
0,254	0,5186

TEMPERATURA 70°C [343,15 K]	
E [V]	I [A/Cm^2]
0,9707	0,0018
0,835	0,0392
0,7819	0,0803
0,7525	0,1183
0,7251	0,1594
0,6957	0,2006
0,6756	0,2386
0,6426	0,2797
0,6151	0,3193
0,5857	0,3572
0,5326	0,4
0,4794	0,4379
0,4171	0,4791
0,3218	0,517
0,2265	0,5598

TEMPERATURA 75°C [348,15 K]	
E [V]	I [A/Cm^2]
0,9615	0,0003
0,8332	0,0392
0,79	0,0803
0,7672	0,1215
0,7379	0,1594
0,7141	0,2006
0,6921	0,2401
0,6719	0,2781
0,6517	0,3193
0,6297	0,3588
0,6096	0,3984
0,5912	0,4379
0,5711	0,4775
0,5436	0,5186
0,5143	0,5582
0,4831	0,5977
0,4428	0,6389
0,3951	0,6784
0,3456	0,718
0,287	0,7591
0,2246	0,7987

TEMPERATURA 80°C [353,15 K]	
E [V]	I [A/Cm^2]
0,9597	0,0003
0,8259	0,0392
0,7929	0,0787
0,769	0,1199
0,747	0,1579
0,7214	0,199
0,6994	0,2386
0,6811	0,2781
0,6591	0,3193
0,6407	0,3588
0,6169	0,4
0,5986	0,4379
0,5729	0,4791
0,5418	0,5186
0,5069	0,5582
0,4684	0,5993
0,4299	0,6373
0,3896	0,68
0,3346	0,7196
0,2778	0,7575
0,2338	0,7987

TEMPERATURA 85°C [358,15 K]	
E [V]	I [A/Cm^2]
0,9432	0,0012
0,8185	0,0392
0,7874	0,0787
0,7617	0,1167
0,7324	0,1594
0,7104	0,199
0,6902	0,2386
0,6682	0,2781
0,6462	0,3177
0,6206	0,3588
0,6004	0,4015
0,5692	0,4395
0,5381	0,4775
0,4959	0,517
0,4501	0,5582
0,4116	0,5993
0,364	0,6373
0,3108	0,6768
0,2558	0,718

Per quanto riguarda i valori ottenuti al variare della pressione di esercizio, mantenendo costante la temperatura operativa a 80°C, si ha:

Tabelle 2.2 Valori di potenziale e densità di corrente al variare delle pressioni.

PRESSIONE 1 atm	
E [V]	I [A/Cm^2]
0,9448	0,0019
0,7724	0,1003
0,7414	0,1486
0,7207	0,1987
0,6914	0,2489
0,6638	0,2990
0,6362	0,3473
0,6121	0,3974
0,5897	0,4476
0,5483	0,4997
0,5034	0,5498
0,4431	0,5981
0,3897	0,6463
0,3052	0,6984
0,2138	0,7447

PRESSIONE 2 atm	
E [V]	I [A/Cm^2]
0,9621	0,0019
0,8310	0,0502
0,8000	0,1003
0,7672	0,1486
0,7414	0,2006
0,7155	0,2489
0,6931	0,3010
0,6707	0,3473
0,6517	0,3974
0,6310	0,4457
0,6103	0,4977
0,5862	0,5479
0,5621	0,5961
0,5379	0,6482
0,5103	0,6965
0,4776	0,7466
0,4345	0,7949
0,3966	0,8489
0,3483	0,8952
0,2776	0,9453
0,2052	0,9955

PRESSIONE 3 atm	
E [V]	I [A/Cm^2]
0,9776	0,0019
0,8103	0,1003
0,7776	0,1524
0,7500	0,2006
0,7328	0,2489
0,7103	0,2990
0,6862	0,3473
0,6655	0,3974
0,6448	0,4495
0,6310	0,4997
0,6103	0,5460
0,5897	0,6000
0,5707	0,6463
0,5431	0,6965
0,5172	0,7486
0,4914	0,7949
0,4621	0,8469
0,4276	0,8971
0,3966	0,9434
0,3500	0,9955
0,3017	1,0437
0,2483	1,0958

PRESSIONE 4 atm	
E [V]	I [A/Cm^2]
0,9828	0,0019
0,8759	0,0502
0,8190	0,1003
0,7862	0,1486
0,7603	0,2006
0,7241	0,2508
0,7017	0,3010
0,6845	0,3511
0,6707	0,3994
0,6586	0,4495
0,6431	0,4958
0,6259	0,5479
0,6034	0,5981
0,5897	0,6463
0,5621	0,6984
0,5397	0,7447
0,5241	0,7949
0,4983	0,8489
0,4621	0,8990
0,4414	0,9434
0,3983	0,9955
0,3621	1,0476
0,3138	1,0958
0,2759	1,1479

Facendo riferimento alla Figura (2.1) si nota che le prestazioni della cella a combustibile migliorano all'aumentare della temperatura. La pendenza della parte lineare della curva diminuisce all'aumentare della temperatura della cella a combustibile; ciò è dovuto all'aumentare della conducibilità protonica e della densità di corrente di scambio. Anche la densità di corrente limite aumenta all'aumentare della temperatura a causa del miglioramento del trasporto di massa.

La pressione nella camera anodica è pari alla pressione nella camera catodica. Le prestazioni della cella a combustibile migliorano all'aumentare della pressione. La tensione reversibile più elevata alle pressioni più alte può essere spiegata dall'equazione di Nernst (1.17). La ragione dell'aumento delle prestazioni all'aumentare della pressione alle densità di corrente più elevate può spiegarsi con il miglioramento dei fenomeni di trasporto di massa agli elettrodi.

2.2 Analisi dei modelli di curve di polarizzazione

La curva di polarizzazione che descrive la relazione tra tensione di uscita e densità di corrente è un buon indicatore delle prestazioni di una "fuel cell". Per questa ragione è stata sviluppata una varietà di modelli matematici empirici della curva di polarizzazione delle celle a combustibile. I modelli empirici delle celle a combustibile vengono applicati principalmente per riprodurre i dati sulle prestazioni della cella a combustibile ricavati sperimentalmente.

2.2.1 Equazione di Kim

L'equazione empirica di Kim_et_al.[7] (2.1) risulta essere adatta ai dati sperimentali del potenziale di cella (E) rispetto alla densità di corrente (I) delle celle a combustibile a membrana a scambio protonico a diverse temperature e pressioni [17].

$$\mathbf{V_{cell}} = \mathbf{E_0} - \eta_{\mathbf{act}} - \eta_{\mathbf{ohm}} - \eta_{\mathbf{trans}} \qquad (2.1)$$

dove E_0 rappresenta la tensione a circuito aperto e η rappresentano i fenomeni irreversibili della cella. La sovratensione di attivazione η_{act} è più evidente a basse densità di corrente ed è causata dalla velocità limitata di trasferimento della carica e da altri processi tra cui la riduzione dell'ossigeno.

$$\eta_{act} = b\, ln(i)$$

La sovratensione ohmica $\eta ohm = Ri$ relativa alla resistenza della membrana dipende fortemente dal livello di umidificazione della membrana stessa.

L'eccesso di trasporto di massa $\eta_{trans} = m \exp(ni)$ è direttamente correlato alla caduta di concentrazione dei gas reagenti, quindi V_{cell} diventa:

$$V_{cell} = E_0 - b\,ln(i) - Ri - m\,exp(ni) \quad (2.2)$$

Riassumendo:

- E_0 è il potenziale di circuito aperto;
- b è il parametro di Tafel per la riduzione dell'ossigeno;
- R rappresenta la resistenza che provoca una variazione lineare di E con *i*, il contributo predominante alla R riguarda la resistenza ohmica della membrana di scambio protonico, mentre gli altri contributi sono la resistenza di trasferimento di carica della reazione di ossidazione dell'idrogeno, la resistenza elettronica della cella e la resistenza al trasporto di massa nella regione di densità di corrente intermedia;
- I parametri *m* ed *n* descrivono le limitazioni del trasporto di massa, quindi ci si aspetta una dipendenza di *m* e *n* da parametri fisico-chimici come la temperatura e la pressione;
- Il parametro *n* contribuisce alle limitazioni del trasporto di massa, ossia nella rapida diminuzione di E con l'aumento di *i* a densità di corrente più elevate;
- Il parametro *m* è responsabile dell'aumento della pendenza della regione lineare del grafico (E;*i*) che è causato dalle limitazioni del trasporto di massa.

2.2.2 Modello di Fraser e Hacker

Fraser e Hacker [16] hanno eseguito alcune modifiche alla relazione di Kim (2.2) con lo sviluppo del seguente modello:

$$E_{cell} = E_{rev} - b\,log\left(\frac{i+i_{int}}{i_0}\right) - Ri - m\,exp(ni)$$

(2.3)

La tensione reversibile può essere stimata con la temperatura di funzionamento della cella a combustibile e con la pressione parziale di ossigeno e idrogeno. Ulteriori parametri di adattamento rispetto all'equazione di Kim et al [7], introdotti nel termine logaritmico, sono i_{int} e i_0, ovvero parametri di fitting legati alla sovratensione di trasferimento di carica; di conseguenza questa equazione fornisce un adattamento accurato con piccole densità di corrente.

Nel caso di una cella a combustibile idrogeno/aria, la tensione termodinamica reversibile, Erev viene calcolata dall'equazione di Nernst modificata che considera sia la dipendenza dalla temperatura che dalla pressione [5].

$$E_{rev} = E^0 \cdot \frac{\Delta\hat{s}}{n_e R}(T - T_0) - \frac{R_g T}{nF}\,ln\left(\frac{a_{H_2 0}}{a_{H_2} a_{02}^{1/2}}\right)$$

(2.4)

$E^0 = 1.229$ V

ΔS = Entropia di reazione (indipendente dalla temperatura) ed è pari a

-163.28 J $mol^{-1}k^{-1}$

a_x = è l'attività di x che per un gas ideale diventa $\mathbf{a_x = p_x / p_O}$, con P_X (pressione parziale di x), P_O (pressione standard 1 atm)

Sostituendo nell'Equazione (2.4) i parametri noti appena citati, la tensione reversibile può essere descritta in funzione della temperatura e della pressione come segue:

$$\boldsymbol{E_{rev} = 1.229 - 8.46 \cdot 10^{-4}(T - 298.15) - 4.31 \cdot 10^{-5} T\, ln\left(\frac{1}{p_{H2} p_{O2}^{1/2}}\right)} \quad (2.5)$$

Prendendo in considerazione i nostri dati sperimentali, per ogni curva di polarizzazione è stato calcolato il potenziale reversibile (E_{rev}) in funzione della temperatura e delle pressioni parziali delle specie attive secondo l'Equazione (2.5).

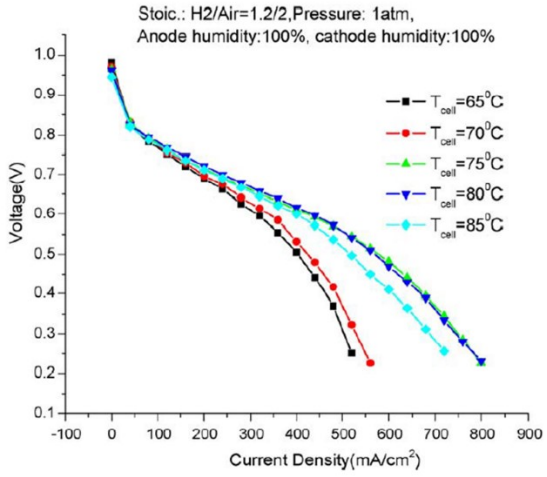


Figura 2.3 Temperatura variabile- Pressione costante

Tabella 2.3 Temperatura variabile- Pressione costante, calcolo potenziale reversibile.

	Pressione	
H_2	1	atm
AIR	1	atm
O_2	0,2096	atm

TEMPERATURA		Erev [v]
65°C	338,15K	1,1837
70°C	343,15K	1,1793
75°C	348,15K	1,1749
80°C	353,15K	1,1705
85°C	358,15K	1,1661

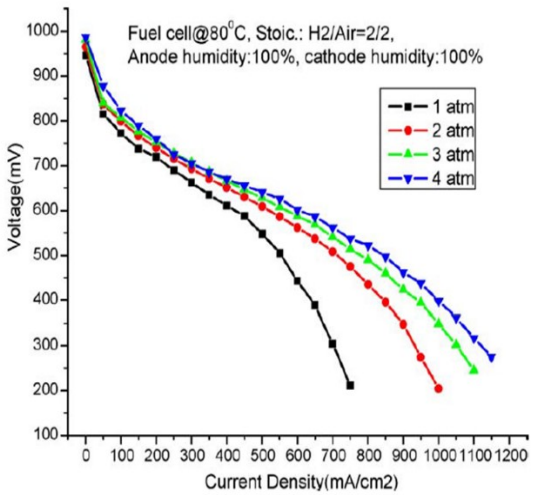


Figura 2.4 Pressione variabile- Temperatura costante

Tabella 2.4 Pressione variabile- Temperatura costante, calcolo potenziale reversibile.

	Pressione	
H_2	1	atm
AIR	1	atm

Temperatura =80°C [353K]		
Pressione AIR [atm]	Pressione O2 [atm]	Erev [v]
1	0,2096	1,1705
2	0,4192	1,1758
3	0,6288	1,1789
4	0,8384	1,1811

3. Modello Matlab

Questo capitolo tratta dell'utilizzo di Matlab per la regressione delle curve sperimentali ai fini delle simulazioni del modello della PEMFC svolte in Aspen HYSYS. Matlab è una piattaforma di programmazione e calcolo numerico; le sue operazioni vengono effettuate attraverso il calcolo matriciale. È un ambiente di lavoro utile per le operazioni di studio delle prestazioni, modifica dei parametri operativi e visualizzazione grafica dei risultati. L'uso di Matlab è consistito nel ricavare i coefficienti dell'Equazione (2.3) attraverso il "curve fitting tool" e nell'analisi, nonché visualizzazione grafica dei dati ottenuti attraverso le simulazioni nell'ambiente Aspen HYSYS. Con Matlab è stato possibile anche valutare la qualità delle regressioni che danno forma alla funzione del potenziale di cella e alle funzioni ad essa correlate attraverso l'implementazione di Scripts e "Matlab function" [11].

3.1 Regressione parametri

L'analisi di regressione è una tecnica usata per analizzare una serie di dati che consistono in una variabile dipendente e una o più variabili indipendenti. Lo scopo è stimare un'eventuale relazione funzionale esistente tra la variabile dipendente e le variabili indipendenti. La variabile dipendente nell'equazione di regressione è una funzione delle variabili indipendenti più un termine d'errore. Quest'ultimo è una variabile casuale e rappresenta una variazione non controllabile e imprevedibile nella variabile dipendente. Per ottenere la regressione dei parametri di adattamento dell'equazione di Fraser et al.[16] rioperata in (2.3) al variare di temperature e pressioni operative, si

è utilizzata l'applicazione "cftool" (Curve Fitting Tool) presente in Matlab. La funzione "cftool" consente di eseguire un'analisi per l'adattamento di curve ai dati di input, consentendo di condurre un'analisi di regressione specificando le proprie equazioni personalizzate. La libreria fornisce condizioni iniziali e parametri del solutore ottimizzati per migliorare la qualità degli adattamenti.

L'equazione empirica di Fraser et al.[16] viene scritta nella seguente formula che prende in considerazione la sola dipendenza del potenziale elettrico dalla densità di corrente. Questa equazione di adattamento modificata può essere applicata per riprodurre le caratteristiche della curva di polarizzazione delle celle a combustibile sull'intera gamma di densità di corrente con specifiche condizioni di temperatura e pressione.

$$\boldsymbol{V = E_{rev} - \left(b_t + b_p\right) \cdot log\, 10 \frac{(i_c + i_l t + i_l p)}{(i_0 t + i_0 p)} - (Rt + Rp) \cdot i_c - (mt + mt) * \exp\left((nt + np) * ic\right)}$$

(3.1)

La regressione dei dati tiene in considerazione la condizione di continuità che consiste nel porre uguale a zero i parametri dipendenti dalla pressione quando questa è pari a 1 atm, nella regressione dei parametri dipendenti dalla temperatura, ottenendo così per ogni curva di polarizzazione i parametri (b_t, il_t, i_{ot}, R_t, m_t, n_t). A seguito di varie prove di adattamento delle curve con i dati (i, V) estrapolati nella prima fase, si è fissato sia il valore di il_t e n_t invarianti per ogni temperatura. I valori di $\boldsymbol{il_t}$ e $\boldsymbol{n_t}$ nascono da una media di varie prove di adattamento. Nella Tabella (3.1) sono riportati i valori dei parametri empirici di Fraser:

Tabella 3.1 Parametri empirici Temperatura.

T[°C]	P[atm]	bt	iot	il	Rt	mt	nt	Erev
65	1	0,1280	0,0004422	0,004011844	2,262E-14	0,07535	3,33	1,1837
70	1	0,1087	0,0002435		1,52E-11	0,0766		1,1793
75	1	0,1279	0,0001544		0,04015	0,02581		1,1749
80	1	0,1153	0,0001006		0,083	0,02537		1,1705
85	1	0,1152	0,0001144		0,05218	0,03467		1,1661

In questo caso, nell'Equazione (3.1) si sostituiscono ai parametri dipendenti dalla temperatura, i valori corrispondenti trovati alla temperatura di 80°C. Nella Tabella (3.2) sono riportati i parametri empirici dell'equazione di Fraser al variare della pressione:

Tabella 3.2 Parametri empirici Pressione.

P[atm]	T[°C]	bp	iop	il	Rp	mp	np	Erev
1	80	0,0001633	1,96E-05	0	2,34E-14	0,004606	0	1,1705
2	80	0,00978	4,45E-05		0,03155	-0,01459		1,1758
3	80	0,004516	3,87E-05		0,1003	-0,01999		1,1789
4	80	0,01089	9,52E-05		0,09309	-0,02142		1,1811

3.2 Implementazione del modello

Successivamente, con la scrittura della funzione "Tensione" (Appendice 1) sono stati calcolati i vari potenziali al variare della densità di corrente in uscita assegnando ai parametri empirici e al potenziale reversibile i valori corrispondenti. Nell'Equazione (3.1) compare la variabile densità di corrente (*ic*); questa viene definita nello Script sotto forma di vettore dove, per ogni componente di *ic* (densità di corrente), viene calcolato il rispettivo potenziale per dare luogo ad un vettore potenziale elettrico della stessa dimensione di quello di *ic*. Step successivo al calcolo del potenziale è stato quello di realizzare il grafico dell'andamento delle curve di polarizzazione calcolate da Matlab sovrapposte a quelle ottenute dai dati estrapolati da [12]. In Appendice 2 si riporta lo script.

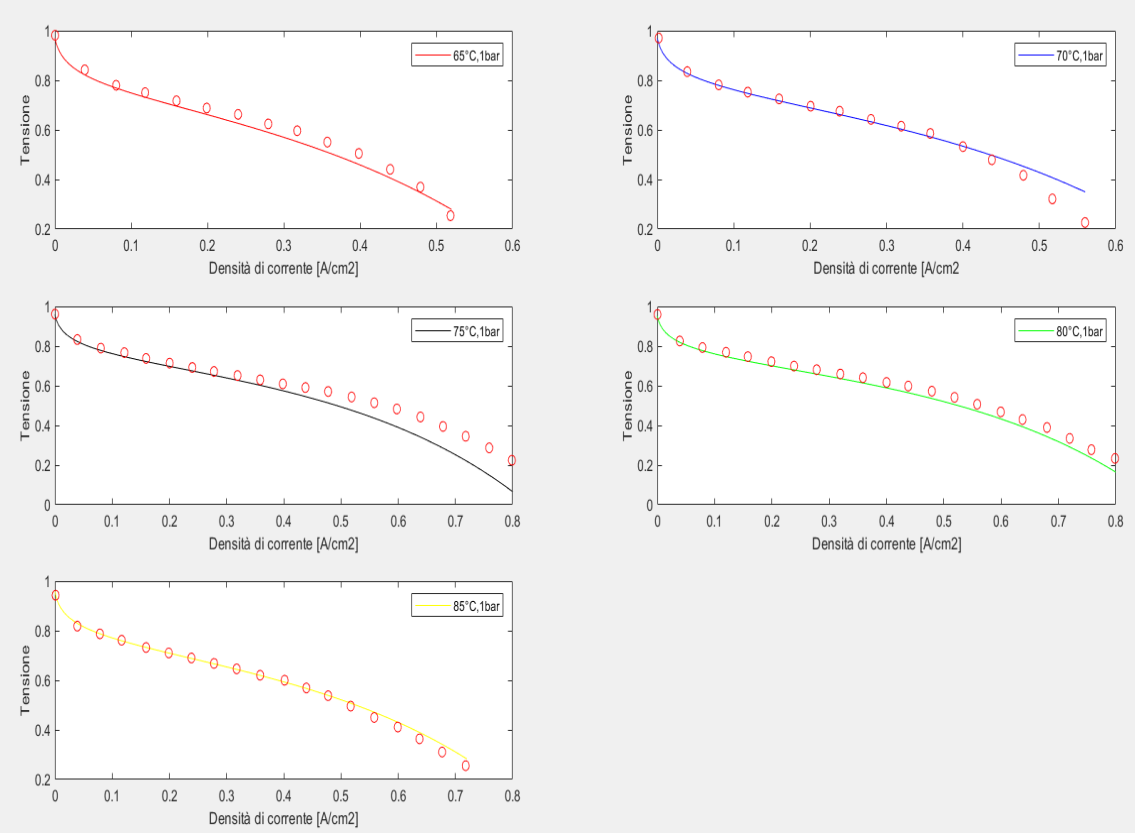


Figura 3.1 Curve di polarizzazione al variare della Temperatura.

Le linee continue sono il risultato delle regressioni effettuate in Matlab mentre i marcatori sono i dati estrapolati. Come si nota a 70 e 75°C, le curve di polarizzazione elaborate non seguono perfettamente l'andamento dei dati sperimentali per densità di corrente elevate; tale errore risiede sia nell'estrapolazione dei dati sperimentali che nella regressione dei parametri empirici perché tali operazioni comportano sempre errori sistematici di calcolo durante il loro sviluppo. Per le altre temperature, le curve di polarizzazione seguono con maggior accuratezza l'andamento dei dati sperimentali. Gli scostamenti dei valori del potenziale calcolati dal modello rispetto ai dati sperimentali vengono complessivamente valutati attraverso l'RMSE (errore quadratico medio, Root Mean Squared Error), che è la deviazione standard dei residui (errori di previsione). I residui sono una misura di quanto sono lontani dai punti dati dalla linea di regressione. La formula è $RMSE = \frac{\sqrt{\sum(Xth-Xexp)2}}{\mathrm{N}-1}$ *(3.2)*

Tabella 3.3 Valori dell'RMSE al variare della temperatura.

Temperatura [°C]	RMSE
65	0,032291
70	0,041679
75	0,075293
80	0,034679
85	0,013466

Come si riscontra dal calcolo del RMSE, nella Tabella 3.3 a 70 e 75°C si evidenzia un valore ben più alto rispetto alle altre temperature. Alle elevate densità di corrente la differenza $(X_{th} - X_{ex})^2$ riporta risultati sempre più crescenti.

Identiche operazioni sono state svolte, sia per la scrittura delle funzioni "potenziale" sia per gli "Script" per quanto riguarda l'elaborazione delle curve di polarizzazione al variare della pressione. I risultati ottenuti sono riportati di seguito:

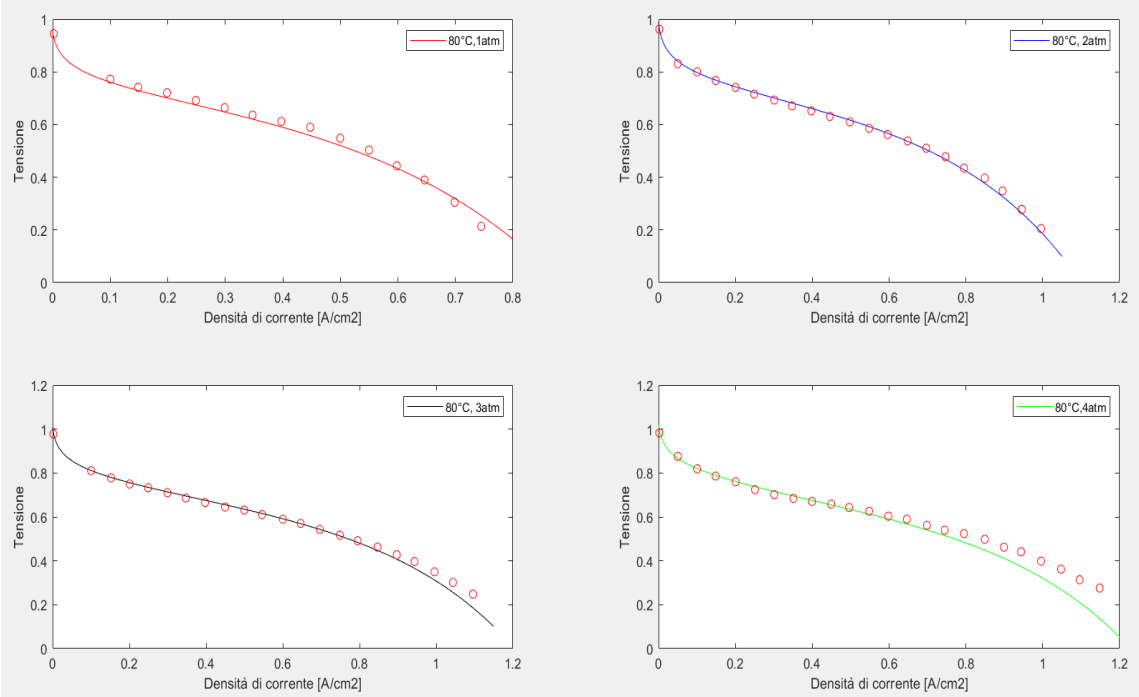


Figura 3.2 Curve di polarizzazione al variare della Pressione.

La curva di polarizzazione risultante dalle regressioni che più si discosta dai dati sperimentali è relativa alla pressione di 4 atm. Dalla Figura è evidente una sottostima del potenziale elettrico a densità di corrente elevate. Nota importante è che per densità di corrente elevate, in tutti i casi, vi è sempre una buona approssimazione dei dati sperimentali. Il fatto che il modello non

riesca bene ad approssimare i dati sperimentali oltre un certo valore di *i* è solo un limite del modello stesso e della regressione che è stata operata.

Tabella 3.4 Valori dell'RMSE al variare della pressione.

Pressione [atm]	RMSE
1	0,01789
2	0,013288
3	0,0337
4	0,052838

I valori ottenuti dal calcolo del RMSE mostrano da un punto di vista quantitativo i risultati visualizzabili graficamente. In sintesi, il lavoro svolto in questi steps ha consentito di realizzare un modello della "fuel cell" applicando un'equazione di adattamento empirica su dati registrati sperimentalmente al fine di ottenere curve di polarizzazione continue e non più ottenute per interpolazione come registrate nella fonte bibliografica. Tale modello realizzato in Matlab sarà poi implementato in Aspen HYSYS.

4. Implementazione in Aspen HYSYS

Questo lavoro di tesi si focalizza nella valutazione del comportamento di un sistema FC di 5 kW, individuando prima di tutto area e numero delle celle. Pertanto, la simulazione di processo dell'intero sistema è stata sviluppata utilizzando il software commerciale Aspen HYSYS. Aspen è un software che, oltre al motore di simulazione contiene al suo interno [2]:

- Un'interfaccia utente per l'inserimento dei dati e la consultazione dei risultati;
- Un database con le proprietà termo-fisiche degli elementi/composti;
- Una serie di equazioni numeriche per il calcolo delle proprietà termo-fisiche dei fluidi.

Aspen consente di progettare l'impianto avvalendosi dei componenti messi a disposizione dal programma stesso; esso fornisce già componenti pronti per i processi più comuni (scambiatori di calore, compressori, turbine, reattori chimici, etc…). Per l'attuazione del modello, è necessario identificare:

- Gli elementi ed i composti chimici che andranno a costituire i flussi dell'impianto;
- I componenti che compongono il processo;
- Il metodo per calcolare le proprietà termofisiche dei flussi.

In seguito è possibile collegare i vari componenti tra loro con flussi materiali ("material streams") e configurare i componenti opportunamente.

Ogni componente o modulo consiste in un modello numerico che calcola i flussi in uscita sfruttando i dati sui flussi in ingresso. Il foglio di lavoro definito dall'interconnessione dei componenti si chiama "*flowsheet*" (vedere Figura 4.1).

La Figura (4.1) mostra il "*flowsheet*" realizzato per modellare l'intero processo di una PEMFC.

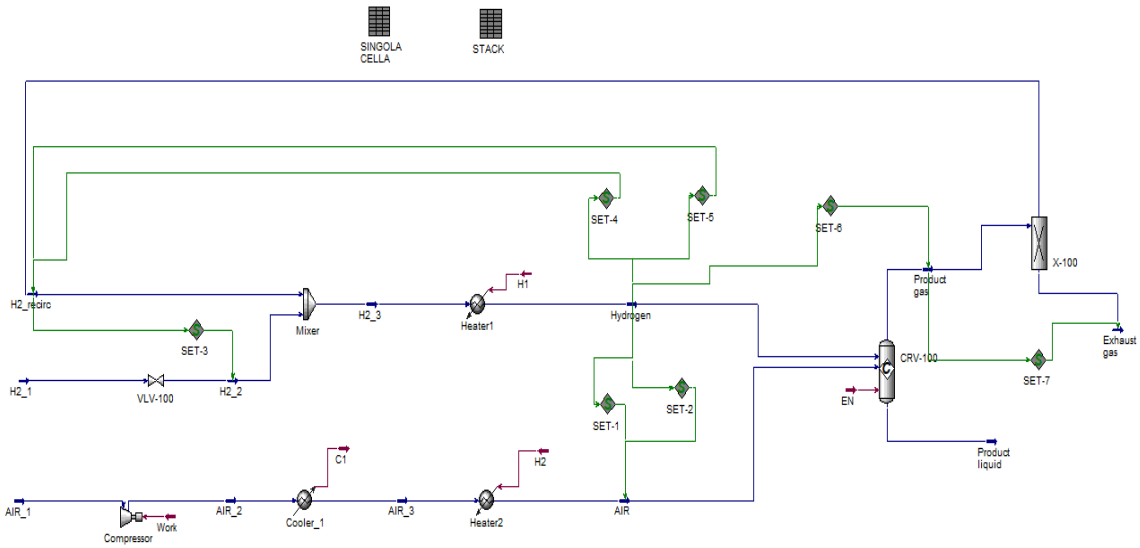


Figura 4.1 Flowsheet del modello di stack di una PEMFC. È possibile riconoscere ciascun componente e le operazioni sui "material stream".

Aspen HYSYS non permette di condurre modellazioni di tipo elettrochimico; il modello è personalizzato con gli strumenti che Aspen mette a disposizione per essere riconducibile ad una cella a combustibile a membrana a scambio protonico. Infine, sono state condotte simulazioni al variare delle condizioni operative per ottenere grafici tridimensionali che descrivessero l'andamento delle grandezze prestazionali [2].

4.1 Properties

Affinché Aspen possa risolvere il "*flowsheet*" è necessario definire i flussi in entrata nel sistema in termini di composizione, portata e stato termodinamico. Il combustibile scelto è idrogeno puro, mentre per l'aria si è considerata la composizione naturale. Considerazioni importanti vengono elaborate nella scelta del "*Fluid Package*", ovvero l'insieme delle equazioni di stato che permettono la risoluzione delle grandezze del fluido di calcolare le proprietà, in particolare, gli equilibri vapore-liquido. Il *"Fluid Package"* selezionato è il "*Peng-Robinson*" che consente di valutare le proprietà di stato di una grande varietà di sistemi; è particolarmente indicato per sistemi dove tutti gli elementi sono non polari (molecole dove gli elettroni sono condivisi in modo uguale tra gli atomi di una molecola biatomica) e allo stato gassoso. Il passaggio successivo consiste nella determinazione della reazione chimica; in questo caso, quella presente è quella di *ossidoriduzione*, che in ambiente Aspen viene definita come "reazione di conversione" perché l'idrogeno si scinde in elettroni e protoni. Questi migrano verso il catodo dove reagendo con l'ossigeno portano alla formazione di una molecola d'acqua. La cella di [12] viene alimentata con un lambda (eccesso di idrogeno) pari a 1.2 quindi da questa informazione si è dedotto che l'efficienza di conversione è appunto 0.833.

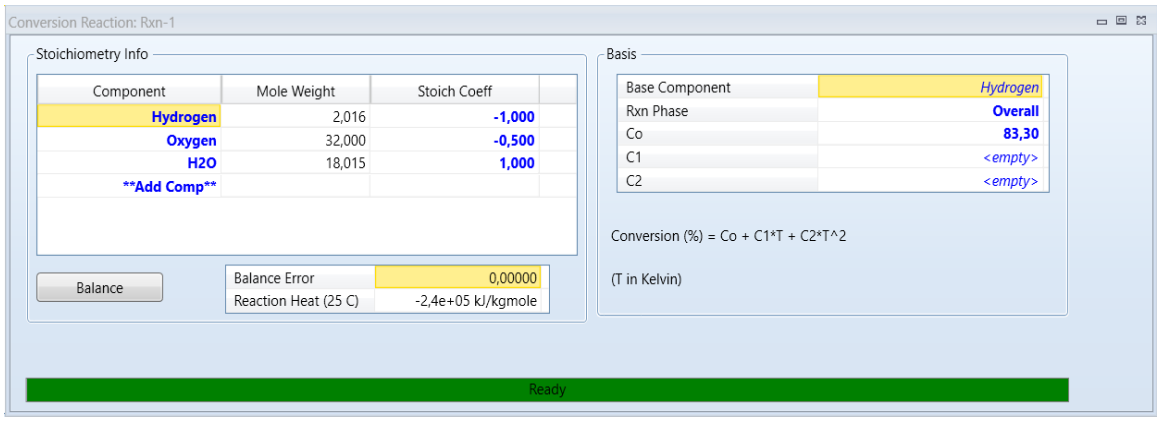


Figura 4.2 Conversion Reaction "Co".

4.2 Flowsheet

L'implementazione del modello di una PEMFC in ambiente Aspen HYSYS è raffigurato nella Figura (4.1) rappresentante il "*flowsheet"* dove è possibile visualizzare l'intero processo di produzione di energia elettrica e calore. Una volta realizzati i collegamenti fra i vari componenti e definiti i parametri di ciascuno di essi, è possibile avviare la simulazione. L'insieme degli elettrodi ai quali avviene la reazione di *ossidoriduzione* vengono rappresentati da un "reattore di conversione". I due rami di flussi di materia entranti a sinistra del reattore rappresentano simbolicamente i flussi in entrata nella PEMFC, uno dal lato anodico e l'altro dal lato catodico. Nella parte anodica il flusso entrante è costituito semplicemente da idrogeno puro le cui condizioni termodinamiche (temperatura e pressione) devono essere specificate dall'utente. In questo caso, lo stream "H2_1" viene rilasciato da un serbatoio di stoccaggio ad idruri metallici, a condizioni di pressione e temperatura compatibili con le fonti di calore disponibili dalla cella a combustibile [6-9]. La temperatura e pressione del flusso "H2_1" dal serbatoio ad idruri metallici sono importate dallo "*spreadsheet*". Queste vengono determinate nel foglio di calcolo, ricorrendo al modello espresso dall'Equazione (4.1) [9]:

$$ln \cdot \frac{P_{eq}}{P_0} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta s}{R} \qquad (4.1)$$

La valvola riduttrice di pressione "VLV-100" realizza un ΔP tale da portare il flusso di idrogeno "H2_2" nelle condizioni operative della "fuel cell". La cella a combustibile presa in considerazione presenta la parte anodica costituita da una entrata e una uscita; quest'ultima è attraversata dal flusso di idrogeno che non viene consumato durante il funzionamento, realizzando così il cosiddetto idrogeno di ricircolo "H2_recirc". Attraverso l'imposizione

del vincolo termodinamico "SET-3" si obbliga ad avere la stessa pressione ai flussi "H2_2" e "H2_recirc". Il mixer miscela il flusso di idrogeno di ricircolo e quello di idrogeno di alimentazione ottenendo così un flusso in uscita "H2_3" che alimenta lo "stack" la cui temperatura è ottenuta da una media dei precedenti. Questo flusso ha una temperatura che è più bassa di quella di settaggio dello "stack". L'"HEATER 1" rappresenta la quantità di calore che viene fornito al flusso di idrogeno, per riportarlo alla temperatura operativa di simulazione, dal calore prodotto dalle irreversibilità di processo. Il flusso trattato termicamente viene denominato "Hydrogen" le cui pressione e temperatura saranno uguali a quelle di settaggio della simulazione che si vuole realizzare.

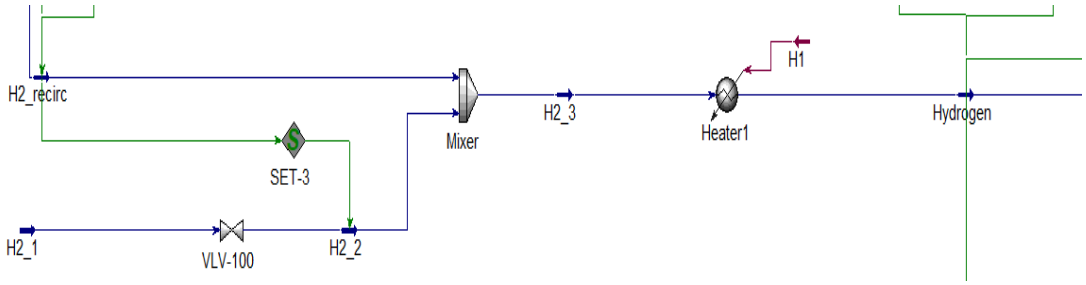


Figura 4.3 Trattamento del flusso di idrogeno – anodo.

Analogamente dal lato anodico, il flusso caratteristico è quello dell'aria. Lo stream "AIR_1" è caratterizzato dalla seguente composizione: 20.95% O_2, 78.09% N_2, 0.94% Ar e 0.03% CO_2. Il compressore è alimentato con l'energia elettrica prodotta dalla "fuel cell". Il passaggio del flusso di aria nel compressore realizza un aumento di temperatura e lo stream "AIR_2" viene raffreddato da un "COOLER" per riportarlo a temperatura ambiente;

dopodiché, per simulare la quantità di calore fornita all'aria, prodotta dalle irreversibilità di processo, viene posto un "HEATER".

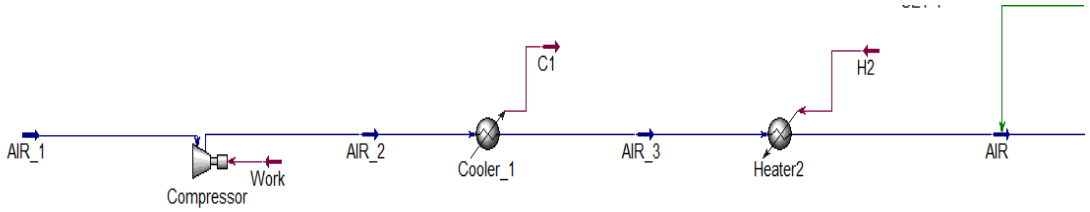


Figura 4.4 Trattamento ARIA- catodo.

Le condizioni termodinamiche dei flussi "Hydrogen" e "AIR" vengono vincolati dai "SET" ad avere entrambi gli stessi valori di temperatura e pressione, analogamente a quelli del reattore di conversione. Il "SET-1" vincola i valori di temperatura mentre il "SET-2" vincola il valore di pressione. La cella a combustibile è simulata utilizzando il reattore di conversione "CRV-100" al quale viene assegnata la reazione di *ossidoriduzione* dell'idrogeno e dell'ossigeno presente nell'aria. Il reattore di conversione, parte centrale del modello, permette di simulare le reazioni agli elettrodi al variare delle condizioni operative temperatura e pressione. Aspen HYSYS permette di calcolare automaticamente il "calore di reazione" una volta definite le condizioni termodinamiche dei gas in uscita.

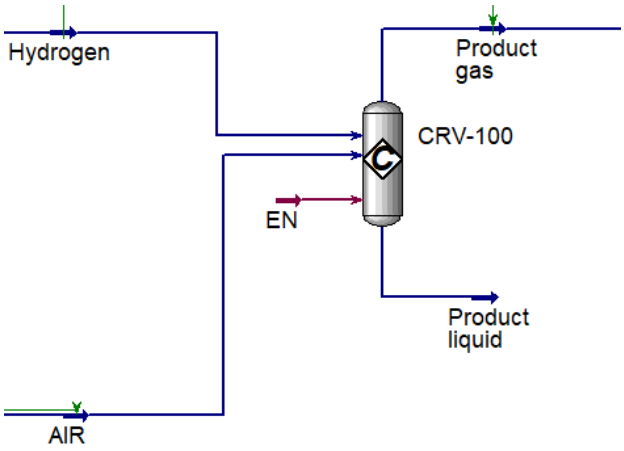


Figura 4.5 Reattore di Conversione.

La reazione di *ossidoriduzione* è esotermica; pertanto, il calore di reazione è sempre un valore negativo. Il reattore presenta due uscite "Gas Product" e "Liquid Product": quest'ultimo flusso è caratterizzato, per termodinamica di processo di interesse, da portate nulle mentre il primo è caratterizzato da una miscela di idrogeno residuo, acqua e aria esausta che nelle condizioni operative possono essere in forma gassosa. Questa miscela denominata "Product Gas" viene convogliata nel componente fittizio, ovvero il "component splitter".

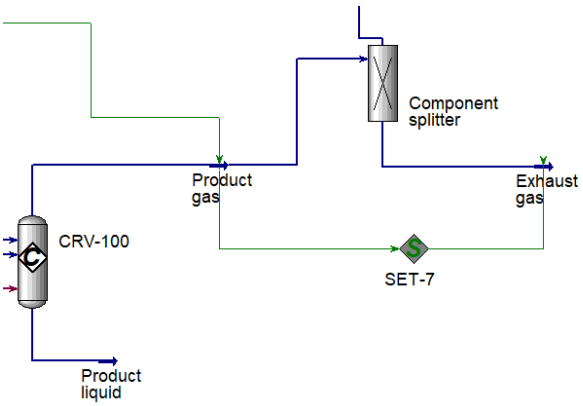


Figura 4.6 Component splitter.

Il “component splitter” contribuisce alla simulazione di separare le semi-reazioni di ossidazione e riduzione rispettivamente nella camera anodica e nella camera catodica. Il separatore viene impostato in modo che i flussi siano rispettivamente idrogeno di ricircolo e gas esausti. Mediante l’utilizzo dei SET si vincolano le condizioni termodinamiche degli “streams” in uscita a quelle dei flussi in entrata. Aspen HYSYS determina automaticamente le portate dei flussi in uscita dal reattore così come la portata di “H2_recirc” (idrogeno di ricircolo) secondo le equazioni definite nello *“spreadsheet”*. Nella possibilità di modellare il sistema della PEMFC e di conoscere il valore di ogni grandezza, al variare della temperatura e pressione, si realizza uno “*spreadsheet”* specifico per una **singola cella** al quale parallelamente sarà integrato lo **stack**.

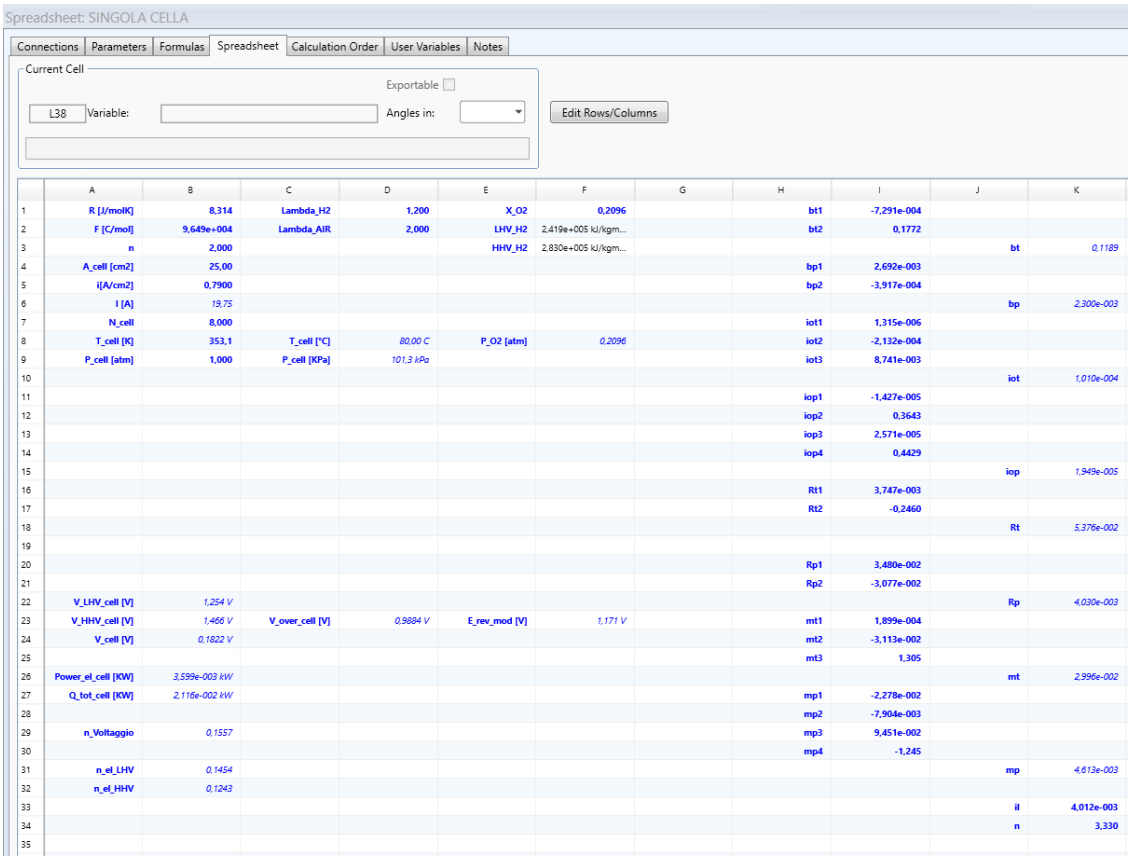
4.3 Spreadsheet

Lo “*spreadsheet”* o foglio elettronico di calcolo, è un potente strumento che consente all’utente di implementare equazioni personalizzate ed integrarle nella simulazione. Il foglio elettronico di Aspen, strutturato in celle, è uno strumento molto potente nell’ambiente di simulazione perché permette di definire nuove variabili di processo e rende semplice l’importazione e l’esportazione tra l’ambiente di simulazione ed il foglio di calcolo stesso. Qualsiasi modifica nel *“flowsheet”* si riflette immediatamente nello “*spreadsheet”* e viceversa. Lo spreadsheet è stato utilizzato per:

- Eseguire operazioni matematiche di calcolo;
- Importare/esportare parametri di un singolo componente;
- Integrare equazioni di natura termoelettrochimica nella simulazione.

Questo è stato uno strumento fondamentale per la modellazione di una singola cella inserita successivamente nell'insieme di 72 celle per formare lo "stack" di una PEMFC.

4.3.1 Singola cella

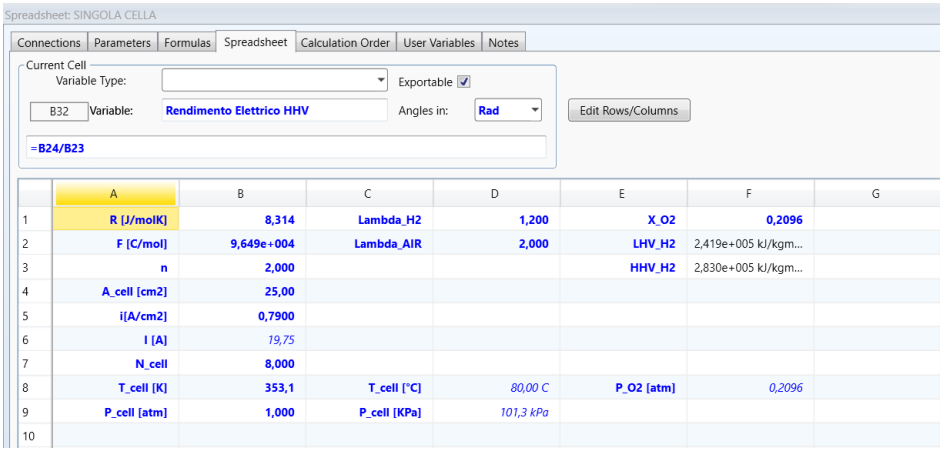


	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	R [J/molK]	8,314	Lambda_H2	1,200	X_O2	0,2096		bt1	-7,291e-004		
2	F [C/mol]	9,649e+004	Lambda_AIR	2,000	LHV_H2	2,419e+005 kJ/kgm...		bt2	0,1772		
3	n	2,000			HHV_H2	2,830e+005 kJ/kgm...				bt	0,1189
4	A_cell [cm2]	25,00						bp1	2,692e-003		
5	i[A/cm2]	0,7900						bp2	-3,917e-004		
6	I [A]	19,75								bp	2,300e-003
7	N_cell	8,000						iot1	1,315e-006		
8	T_cell [K]	353,1	T_cell [°C]	80,00 C	P_O2 [atm]	0,2096		iot2	-2,132e-004		
9	P_cell [atm]	1,000	P_cell [KPa]	101,3 kPa				iot3	8,741e-003		
10										iot	1,010e-004
11								iop1	-1,427e-005		
12								iop2	0,3643		
13								iop3	2,571e-005		
14								iop4	0,4429		
15										iop	1,949e-005
16								Rt1	3,747e-003		
17								Rt2	-0,2460		
18										Rt	5,376e-002
19											
20								Rp1	3,480e-002		
21								Rp2	-3,077e-002		
22	V_LHV_cell [V]	1,254 V								Rp	4,030e-003
23	V_HHV_cell [V]	1,466 V	V_over_cell [V]	0,9884 V	E_rev_mod [V]	1,171 V		mt1	1,899e-004		
24	V_cell [V]	0,1822 V						mt2	-3,113e-002		
25								mt3	1,305		
26	Power_el_cell [KW]	3,599e-003 kW								mt	2,996e-002
27	Q_tot_cell [KW]	2,116e-002 kW						mp1	-2,278e-002		
28								mp2	-7,904e-003		
29	n_Voltaggio	0,1557						mp3	9,451e-002		
30								mp4	-1,245		
31	n_el_LHV	0,1454								mp	4,613e-003
32	n_el_HHV	0,1243									
33										il	4,012e-003
34										n	3,330
35											

Figura 4.7 "spreadsheet" della singola cella.

Tra le prime righe vengono definite tutte le grandezze costanti, per esempio la costante dei gas, costante di Faraday, area della cella, numero di elettroni scambiati [mol/H2]. Tra le prime righe delle colonne C/D/E vengono descritti i coefficienti relativi alle proprietà dell'idrogeno, tra cui il potere calorifico inferiore "LHV_H2" e il potere calorifico superiore "HHV_H2"

entrambi calcolati automaticamente dal software e sono importati dallo stream “Hydrogen”.



	A	B	C	D	E	F	G
1	R [J/molK]	8,314	Lambda_H2	1,200	X_O2	0,2096	
2	F [C/mol]	9,649e+004	Lambda_AIR	2,000	LHV_H2	2,419e+005 kJ/kgm...	
3	n	2,000			HHV_H2	2,830e+005 kJ/kgm...	
4	A_cell [cm2]	25,00					
5	i[A/cm2]	0,7900					
6	I [A]	19,75					
7	N_cell	8,000					
8	T_cell [K]	353,1	T_cell [°C]	80,00 C	P_O2 [atm]	0,2096	
9	P_cell [atm]	1,000	P_cell [KPa]	101,3 kPa			
10							

Figura4.8 Prima parte dello “spreadsheet”.

Segue l’importante sezione in cui vengono definite le variabili dipendenti della simulazione (es. numero di celle, corrente elettrica) e quelle indipendenti (es. temperatura, pressione, densità di corrente), completi delle unità di misura in parentesi quadre. I valori definiti vengono ripresi nelle equazioni che seguono facendo riferimento alla cella a cui appartengono. I valori di temperatura e pressione di cella, espressi rispettivamente in [°C] e [kPa] sono esportati per definire la “stream condition” del flusso “Hydrogen”. In questo modo, con i relativi collegamenti effettuati nel “*flowsheet*”, tramite i SET si impone che anche lo stream “AIR” abbia questi valori di pressione e temperatura consentendo di settare le variabili termodinamiche della cella. A destra dello “*spreadsheet*” sono fissati i valori dei parametri del modello di Fraser ottenuti dall’analisi di regressione descritta nel **Capitolo 3.1;** una volta determinati i valori dei coefficienti del modello, delle grandezze termodinamiche e delle costanti è possibile implementare il modello stesso. Nella Figura (4.9) vengono mostrati i parametri del modello di Fraser:

H	I	J	K
bt1	-7,291e-004		
bt2	0,1772		
		bt	0,1189
bp1	2,692e-003		
bp2	-3,917e-004		
		bp	2,300e-003
iot1	1,315e-006		
iot2	-2,132e-004		
iot3	8,741e-003		
		iot	1,010e-004
iop1	-1,427e-005		
iop2	0,3643		
iop3	2,571e-005		
iop4	0,4429		
		iop	1,949e-005
Rt1	3,747e-003		
Rt2	-0,2460		
		Rt	5,376e-002
Rp1	3,480e-002		
Rp2	-3,077e-002		
		Rp	4,030e-003
mt1	1,899e-004		
mt2	-3,113e-002		
mt3	1,305		
		mt	2,996e-002
mp1	-2,278e-002		
mp2	-7,904e-003		
mp3	9,451e-002		
mp4	-1,245		
		mp	4,613e-003
		il	4,012e-003
		n	3,330

Figura 4.9 Celle dello "spreadsheet" relative ai parametri del modello di Fraser.

Nella Figura (4.10) è possibile visualizzare la determinazione dei potenziali di cella; "V_over_cell" indica il sovra voltaggio di cella calcolato secondo l'equazione di Fraser e Hacker modificata, Equazione (3.1), mentre il potenziale di cella è calcolato come:

$$\mathbf{V_{-cell}[V] = E_{rev_mod}[V] - v_{_over_cell}[V]} \qquad (4.2)$$

Successivamente viene operato il calcolo della potenza elettrica associata al processo elettrochimico di funzionamento di una cella a combustibile. Il

calcolo della potenza elettrica risulta dal prodotto della corrente elettrica, definita in [A], e del potenziale di cella, definito in [V], che è funzione a sua volta della corrente elettrica, della temperatura e della pressione. Il calcolo della potenza termica generata è stato effettuato considerando il potenziale elettrico LHV [riga 22 Figura 4.10]:

$$\boldsymbol{Q_tot_cell\ [kW]} = \frac{(\mathbf{V_{LHV}[V]} - \mathbf{V_{cell}}[V]) * \mathbf{I[A]}}{\mathbf{1000}} \tag{4.3}$$

Si considera il potenziale V_LHV perché si assume che l'acqua prodotta dalla reazione lasci la PEMFC sotto forma di vapore, per cui parte del calore generato dal processo è servito a far evaporare l'acqua.

21						
22	V_LHV_cell [V]	1,254 V				
23	V_HHV_cell [V]	1,466 V	V_over_cell [V]	0,9884 V	E_rev_mod [V]	1,171 V
24	V_cell [V]	0,1822 V				
25						
26	Power_el_cell [KW]	3,599e-003 kW				
27	Q_tot_cell [KW]	2,116e-002 kW				
28						
29	n_Voltaggio	0,1557				
30						
31	n_el_LHV	0,1454				
32	n_el_HHV	0,1243				
33						

Figura 4.10 celle relative ai potenziali ed ai rendimenti – "spreadsheet".

Le ultime righe dello *"spreadsheet"* sono destinate al calcolo delle prestazioni della cella a combustibile in termini di rendimenti energetici. Viene calcolato il rendimento di voltaggio:

$$\boldsymbol{n_Voltaggio = \frac{V_{cell}[V]}{E_{rev}[V]}}$$

(4.5)

ed i rendimenti elettrici riferiti ai due poteri calorifici:

$$\boldsymbol{n_el_LHV = \frac{V_{cell}[V]}{V_{LHV}[V]}}$$

(4.6)

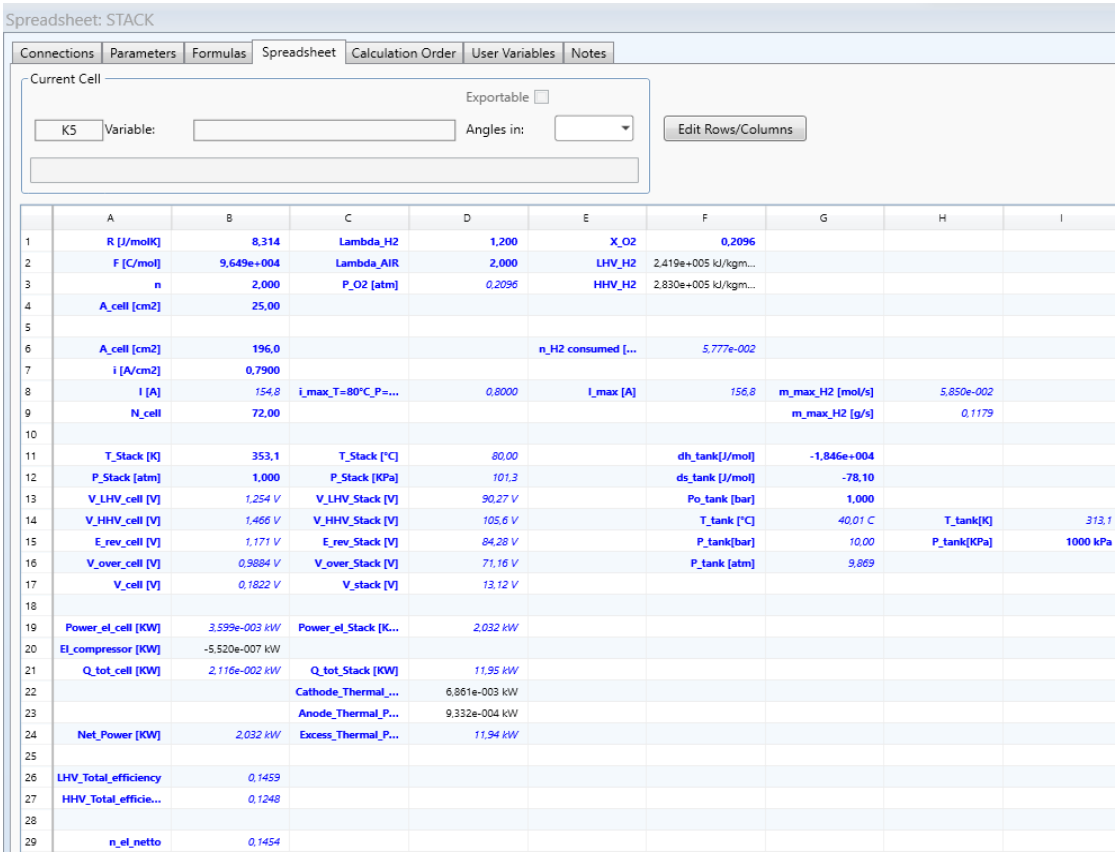
$$\boldsymbol{n_el_HHV = \frac{V_{cell}[V]}{V_{HHV}[V]}}$$

(4.7)

Ogni qualvolta che vengono definite nuove condizioni termodinamiche, i valori relativi ai rendimenti e alle potenze elettriche e di calore vengono modificati automaticamente.

4.3.2 "Stack"

Il secondo "*spreadsheet*" presente nel "*flowsheet*", si riferisce allo "stack" composto da 72 celle di area 196 cm^2. L'individuazione dell'area e del numero di celle permette di simulare il comportamento della FC di 5 kW.



	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	R [J/molK]	8,314	Lambda_H2	1,200	X_O2	0,2096			
2	F [C/mol]	9,649e+004	Lambda_AIR	2,000	LHV_H2	2,419e+005 kJ/kgm...			
3	n	2,000	P_O2 [atm]	0,2096	HHV_H2	2,830e+005 kJ/kgm...			
4	A_cell [cm2]	25,00							
5									
6	A_cell [cm2]	196,0			n_H2 consumed [...	5,777e-002			
7	i [A/cm2]	0,7900							
8	I [A]	154,8	i_max_T=80°C_P=...	0,8000	I_max [A]	156,8	m_max_H2 [mol/s]	5,850e-002	
9	N_cell	72,00					m_max_H2 [g/s]	0,1179	
10									
11	T_Stack [K]	353,1	T_Stack [°C]	80,00		dh_tank[J/mol]	-1,846e+004		
12	P_Stack [atm]	1,000	P_Stack [KPa]	101,3		ds_tank [J/mol]	-78,10		
13	V_LHV_cell [V]	1,254 V	V_LHV_Stack [V]	90,27 V		Po_tank [bar]	1,000		
14	V_HHV_cell [V]	1,466 V	V_HHV_Stack [V]	105,6 V		T_tank [°C]	40,01 C	T_tank[K]	313,1
15	E_rev_cell [V]	1,171 V	E_rev_Stack [V]	84,28 V		P_tank[bar]	10,00	P_tank[KPa]	1000 kPa
16	V_over_cell [V]	0,9884 V	V_over_Stack [V]	71,16 V		P_tank [atm]	9,869		
17	V_cell [V]	0,1822 V	V_stack [V]	13,12 V					
18									
19	Power_el_cell [KW]	3,599e-003 kW	Power_el_Stack [K...	2,032 kW					
20	El_compressor [KW]	-5,520e-007 kW							
21	Q_tot_cell [KW]	2,116e-002 kW	Q_tot_Stack [KW]	11,95 kW					
22			Cathode_Thermal_...	6,861e-003 kW					
23			Anode_Thermal_P...	9,332e-004 kW					
24	Net_Power [KW]	2,032 kW	Excess_Thermal_P...	11,94 kW					
25									
26	LHV_Total_efficiency	0,1459							
27	HHV_Total_efficie...	0,1248							
28									
29	n_el_netto	0,1454							

Figura 4.11 "spreadsheet" rappresentante lo "stack".

In modo analogo a quello realizzato per la singola cella, nelle prime righe del foglio di calcolo vengono fissati i valori delle costanti e delle proprietà dei flussi dell'idrogeno e dell'aria. La temperatura e la pressione sono importate dallo *"spreadsheet"* della singola cella realizzando un collegamento simultaneo tra cella e "stack", attuando in questo modo una forma di vincolo termodinamico. Nota importante da approfondire interessa il calcolo operato per la variabile i_max. Da un'analisi condotta, anche con il

supporto dei grafici estratti al termine della simulazione, che verranno descritti nel **Capitolo 5**, si è riscontrato che il massimo della densità di corrente elaborato dal sistema di "stack" si ottiene alla temperatura di 80°C ed alla pressione di 4 atm. Infatti, come già anticipatamente accennato, tra i vari componenti che costituiscono uno "stack" si assume che vi sia un sistema di controllo, il quale garantisce che vi sia un'esecuzione efficiente dell'esercizio della macchina. Oltre alla densità di corrente massima pari a 0.8 [A/cm^2], alla quale corrisponde una corrente massima "I_max" pari a 156.8 [A], si avrebbe uno scadimento in termini di potenza elettrica del sistema (Figura 4.12). Assumendo che un adeguato sistema di controllo eviti il funzionamento della PEMFC a basse efficienze si determina massima densità di corrente alla quale è convenevole operare, cioè i_max pari a 0.8 A/cm^2.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	R [J/molK]	8,314	Lambda_H2	1,200	X_O2	0,2096		
2	F [C/mol]	9,649e+004	Lambda_AIR	2,000	LHV_H2	2,419e+005 kJ/kgm...		
3	n	2,000	P_O2 [atm]	0,2096	HHV_H2	2,830e+005 kJ/kgm...		
4	A_cell [cm2]	25,00						
5								
6	A_cell [cm2]	196,0			n_H2 consumed [mol/s]	5,777e-002		
7	i [A/cm2]	0,7900						
8	I [A]	154,8	i_max_T=80°C_P=4atm	0,8000	I_max [A]	156,8	m_max_H2 [mol/s]	5,850e-002
9	N_cell	72,00					m_max_H2 [g/s]	0,1179

Figura 4.12 Prima parte dello "spreadsheet" dello stack.

Considerando sempre la condizione di esercizio relativa alla densità di corrente legata alla condizione di massima potenza elettrica, è possibile calcolare il picco di portata idrogeno in [g/s] che la PEMFC consuma durante la semi-reazione all'elettrodo anodico.

$$m_\max_H2\ [\frac{mol}{s}] = \frac{I_{max}[A] * N_cell}{2 * F[\frac{C}{mol}]}$$

(4.8)

$$m_\max\ _H2[\frac{g}{s}] = m_{maxH2} * 2 * 1.008$$

(4.9)

A partire dalla riga F11 dello *"spreadsheet"*, secondo l' Equazione (4.1), vengono svolti i calcoli relativi alle variabili termodinamiche del serbatoio di idrogeno dal quale viene prelevato il flusso di alimentazione.

	F			
11	dh_tank[J/mol]	-1,846e+004		
12	ds_tank [J/mol]	-78,10		
13	Po_tank [bar]	1,000		
14	T_tank [°C]	40,01 C	T_tank[K]	313,1
15	P_tank[bar]	10,00	P_tank[KPa]	1000 kPa
16	P_tank [atm]	9,869		
17				

Figura 4.13 Parte dello "spreadsheet" relativo al serbatoio ad idruri metallici.

Successivamente, viene realizzata una sezione dedicata alla determinazione dei potenziali elettrici, organizzata in due coppie di colonne: una dedicata al potenziale di cella, l'altra al potenziale di "stack"; quest'ultima colonna è in relazione alla prima con un fattore moltiplicativo 72 pari al numero di celle.

11	T_Stack [K]	353,1	T_Stack [°C]	80,00
12	P_Stack [atm]	1,000	P_Stack [KPa]	101,3
13	V_LHV_cell [V]	1,254 V	V_LHV_Stack [V]	90,27 V
14	V_HHV_cell [V]	1,466 V	V_HHV_Stack [V]	105,6 V
15	E_rev_cell [V]	1,171 V	E_rev_Stack [V]	84,28 V
16	V_over_cell [V]	0,9884 V	V_over_Stack [V]	71,16 V
17	V_cell [V]	0,1822 V	V_stack [V]	13,12 V

Figura 4.14 Parte centrale dello "spreadsheet" dove sono presenti le variabili termodinamiche e la determinazione dei potenziali.

Si procede con il calcolo della potenza elettrica di "stack" e della potenza termica generata:

$$\boldsymbol{Power_el_{stack}[KW]} = \frac{\mathbf{V_{stack}}[\boldsymbol{V}] * \boldsymbol{I}[\boldsymbol{A}]}{\mathbf{1000}}$$

(4.10)

$$\boldsymbol{Q_{tot_{stack}}[KW]} = \frac{\left(\mathbf{V_{LHV_{stack}}}[\mathbf{V}] - \mathbf{V_{stack}}[\boldsymbol{V}]\right) * \mathbf{I}[\mathbf{A}]}{\mathbf{1000}}$$

(4.11)

L' Equazione (4.11) si riferisce al calore totale generato senza considerare l'effetto fisico dell'asportazione, di una parte di calore, dai flussi entranti nella camera anodica (Anode_Thermal_Power) e catodica (Cathode_Thermal_Power). L'utilizzo del potenziale riferito al potere calorifero inferiore è stato già trattato nell' Equazione (4.3).

	A	B	C	D
14	V_HHV_cell [V]	1,466 V	V_HHV_Stack [V]	105,6 V
15	E_rev_cell [V]	1,171 V	E_rev_Stack [V]	84,28 V
16	V_over_cell [V]	0,9884 V	V_over_Stack [V]	71,16 V
17	V_cell [V]	0,1822 V	V_stack [V]	13,12 V
18				
19	Power_el_cell [KW]	3,599e-003 kW	Power_el_Stack [KW]	2,032 kW
20	El_compressor [KW]	-5,520e-007 kW		
21	Q_tot_cell [KW]	2,116e-002 kW	Q_tot_Stack [KW]	11,95 kW
22			Cathode_Thermal_Power [KW]	6,861e-003 kW
23			Anode_Thermal_Power [KW]	9,332e-004 kW
24	Net_Power [KW]	2,032 kW	Excess_Thermal_Power [KW]	11,94 kW
25				
26	LHV_Total_efficiency	0,1459		
27	HHV_Total_efficie...	0,1248		
28				
29	n_el_netto	0,1454		

Figura 4.15 Parte conclusiva dello "spreadsheet" dove sono indicati le potenze elettrica e termica, la potenza elettrica netta e i rendimenti energetici.

Tali valori assorbiti si possono ottenere tramite i componenti "fittizi" presenti nel modello della "fuel cell" ovvero i due "HEATER", che simulano il riscaldamento dei reagenti che avviene all'interno dello "stack". A questo punto, come indicato nella cella D24 in Figura (4.15), è possibile calcolare la potenza termica da smaltire. Considerando la costruzione del modello Aspen HYSYS della cella e tenendo conto della funzione di ogni singolo componente, la potenza elettrica netta di "stack" è calcolata come:

$$\mathbf{Net_Power[kW] = Power_{stack}[kW] + El_{_compressor}[kW]} \tag{4.12}$$

Parte della potenza elettrica prodotta dalla PEMFC viene direttamente utilizzata per movimentare il compressore; infatti, la variabile

"El_compressor" si riferisce alla potenza elettrica assorbita dal compressore per il suo funzionamento. Lo "*spreadsheet"* si conclude con il calcolo delle prestazioni dello "stack" in termini di rendimenti energetici. In particolare, vengono calcolati il rendimento totale riferito al potere calorifero inferiore e superiore dell'idrogeno ed il rendimento elettrico netto:

$$\eta_LHV_Total = \frac{\left(\dot{P}_{net}[kW] + \dot{Q}_{cathode}[kW] + \dot{Q}_{anode}[kW]\right) * 1000}{LHV_{H2}[\frac{J}{mol}] * \dot{n}_{H2_consumed}[\frac{mol}{s}]}$$

(4.13)

$$\eta_HHV_Total = \frac{\left(\dot{P}_{net}[kW] + \dot{Q}_{cathode}[kW] + \dot{Q}_{anode}[kW]\right) * 1000}{HHV_{H2}[\frac{J}{mol}] * \dot{n}_{H2_consumed}[\frac{mol}{s}]}$$

(4.14)

$$\eta_el_netto = \frac{\dot{P}_{net}[kW] * 1000}{LHV_{H2}[\frac{J}{mol}] * \dot{n}_{H2_consumed}[\frac{mol}{s}]}$$

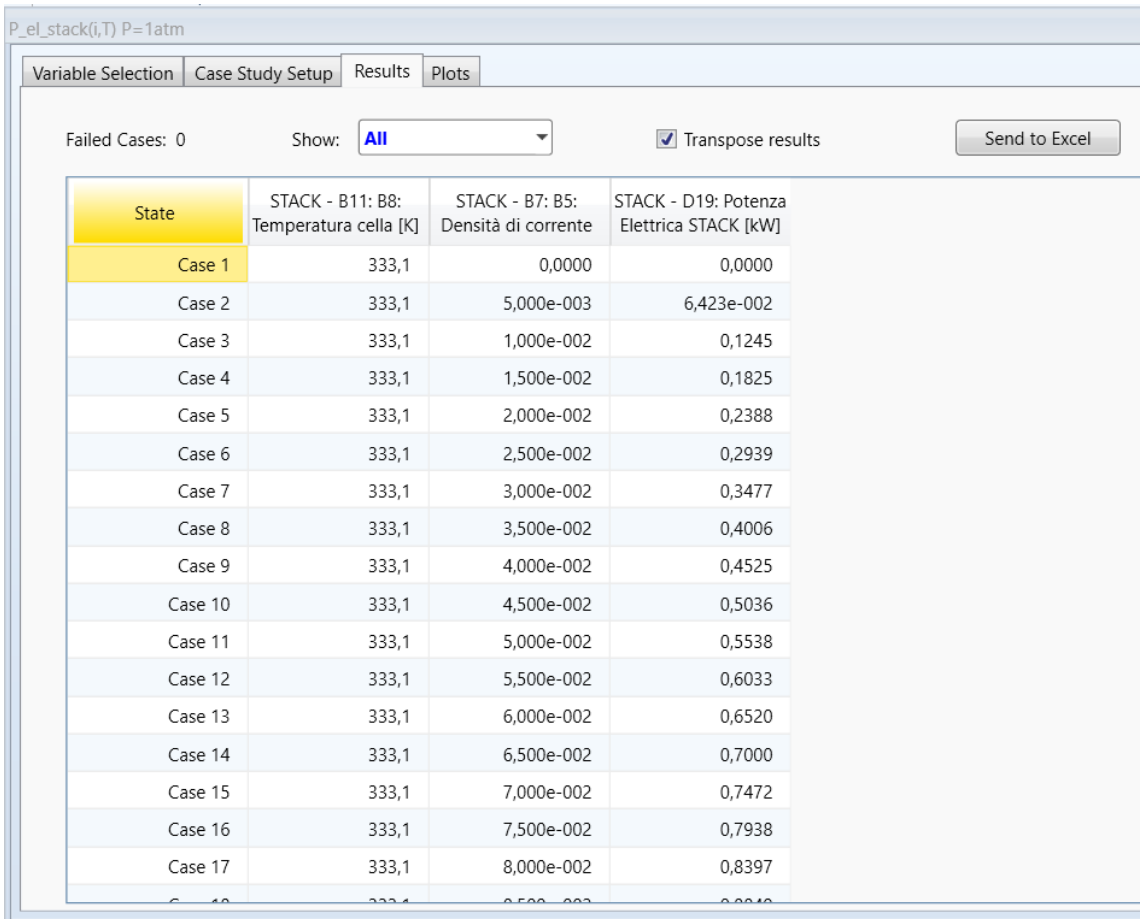
(4.15)

4.4 Risultati prestazioni "Fuel Cell"

Le simulazioni effettuate in Aspen HYSYS hanno determinato l'andamento delle variabili che descrivono le prestazioni della PEMFC in esame. Le variabili analizzate sono state:

- Potenziale elettrico di "stack";
- Potenza elettrica totale;
- Potenza termica da smaltire;
- Potenza elettrica netta;
- Rendimento di voltaggio;
- Rendimento elettrico HHV;
- Rendimento elettrico LHV;
- Rendimento elettrico netto.

Gli andamenti delle variabili prestazionali, al variare delle condizioni termodinamiche di funzionamento, sono stati ottenuti impostando in Aspen HYSYS dei "cicli for", chiamati "nested case studies", che permettono di condurre degli studi sull'andamento di una o più variabili dipendenti in funzione di una o più variabili indipendenti. Nelle seguenti simulazioni il numero delle iterazioni, così come i parametri dell'analisi e le variabili, sono stati fissati dall'utente. Aspen HYSYS riporta gli esiti di ciascuna iterazione in forma tabulare e in forma grafica. La Figura (4.16) mostra un esempio del risultato di un "case studies".



State	STACK - B11: B8: Temperatura cella [K]	STACK - B7: B5: Densità di corrente	STACK - D19: Potenza Elettrica STACK [kW]
Case 1	333,1	0,0000	0,0000
Case 2	333,1	5,000e-003	6,423e-002
Case 3	333,1	1,000e-002	0,1245
Case 4	333,1	1,500e-002	0,1825
Case 5	333,1	2,000e-002	0,2388
Case 6	333,1	2,500e-002	0,2939
Case 7	333,1	3,000e-002	0,3477
Case 8	333,1	3,500e-002	0,4006
Case 9	333,1	4,000e-002	0,4525
Case 10	333,1	4,500e-002	0,5036
Case 11	333,1	5,000e-002	0,5538
Case 12	333,1	5,500e-002	0,6033
Case 13	333,1	6,000e-002	0,6520
Case 14	333,1	6,500e-002	0,7000
Case 15	333,1	7,000e-002	0,7472
Case 16	333,1	7,500e-002	0,7938
Case 17	333,1	8,000e-002	0,8397

Figura 4.16 Esempio di tabella risultante da un case studies, in esso viene simulato la potenza elettrica dello "stack" in funzione della densità di corrente e della temperatura.

È evidente che questo tipo di analisi può essere effettuato su tutte le variabili definite nello "*spreadsheet*". Dato che le potenzialità grafiche di Aspen HYSYS nella visualizzazione dei grafici sull'andamento delle variabili prese in esame non sono così eccellenti, i risultati dei "case studies" sono stati esportati prima in Excel, poi in Matlab in forma matriciale, e per mezzo dello "script" disponibile in APPENDICE 3, sono stati implementati per ottenere grafici più apprezzabili visibilmente.

5. Risultati e commenti

Il capitolo verte sulla presentazione dei risultati delle simulazioni condotte con Aspen HYSYS relative al funzionamento della PEMFC. Lo studio delle prestazioni dello "stack" consiste nella determinazione dell'andamento, con la densità di corrente, temperatura e pressione delle variabili menzionate al Paragrafo 4.4. Si ricorda che, sebbene in Aspen HYSYS sia possibile ottenere i risultati grafici dei "case studies", questi vengono esportati in forma matriciale in Matlab al fine di sfruttarne le superiori potenzialità grafiche; per ciascuna grandezza dello "stack" viene presentato l'andamento in forma parametrica bidimensionale, di più immediata consultazione, e in forma tridimensionale. Prima di procedere con la simulazione dello "stack", si verifica che il modello della singola cella dal punto di vista prestazionale sia coerente con i dati sperimentali. Nello specifico, per la singola cella si sono trovati dati sperimentali indiretti a partire da quelli della letteratura; successivamente tali dati sono stati confrontati con i risultati delle simulazioni per mezzo dell'RMSE.

5.1 Confronto modello singola cella – dati sperimentali

Le grandezze prese in considerazione per il confronto sono:

- Potenziale di cella;
- Potenza termica;
- Potenza elettrica;
- Rendimento elettrico HHV di cella;
- Rendimento elettrico LHV di cella.

Come primo step, dai dati sperimentali diretti, ovvero quelli relativi all'andamento del potenziale di cella con densità di corrente, temperatura e pressione, vengono ricavati, i valori dei dati sperimentali "indiretti" al variare della densità di corrente, della temperatura e della pressione.

Tabelle 5.1 Calcolo variabili indirette -Temperatura variabile Pressione costante pari a 1atm.

T[°C]	65		E_rev	1,1837		
HHV_H2 [KJ/mol]	283		V_HHV_cell [V]	1,4665		
LHV_H2 [KJ/mol]	241,9		V_LHV_cell [V]	1,2535		
I [A/cm2]	V [V]	P_el_cell [W]	Q_cell [W]	η Voltaggio	η_el_LHV_cell	η_el_HHV_cell
0	0,9817	0,0000	0,0000	0,8293	0,7832	0,6694
0,04	0,8424	0,8424	0,4111	0,7117	0,6720	0,5744
0,08	0,78	1,5600	0,9470	0,6590	0,6223	0,5319
0,12	0,7505	2,2515	1,5090	0,6340	0,5987	0,5118
0,16	0,7177	2,8708	2,1432	0,6063	0,5726	0,4894
0,2	0,6884	3,4420	2,8255	0,5816	0,5492	0,4694
0,24	0,6627	3,9762	3,5448	0,5599	0,5287	0,4519
0,28	0,6242	4,3694	4,4051	0,5273	0,4980	0,4256
0,32	0,5967	4,7736	5,2544	0,5041	0,4760	0,4069
0,36	0,5509	4,9581	6,3234	0,4654	0,4395	0,3757
0,4	0,5051	5,0510	7,4840	0,4267	0,4030	0,3444
0,44	0,4409	4,8499	8,9386	0,3725	0,3517	0,3007
0,48	0,3695	4,4340	10,6080	0,3122	0,2948	0,2520
0,52	0,254	3,3020	12,9935	0,2146	0,2026	0,1732

T[°C]	70		E_rev	1,1793		
HHV_H2 [KJ/mol]	283		V_HHV_cell [V]	1,4665		
LHV_H2 [KJ/mol]	241,9		V_LHV_cell [V]	1,2535		
I [A/cm2]	V [V]	P_el_cell [W]	Q_cell [W]	η Voltaggio	η_el_LHV_cell	η_el_HHV_cell
0	0,9707	0,0000	0,0000	0,8231	0,7744	0,6619
0,04	0,835	0,8350	0,4185	0,7080	0,6661	0,5694
0,08	0,7819	1,5638	0,9432	0,6630	0,6238	0,5332
0,12	0,7525	2,2575	1,5030	0,6381	0,6003	0,5131
0,16	0,7251	2,9004	2,1136	0,6149	0,5785	0,4945
0,2	0,6957	3,4785	2,7890	0,5899	0,5550	0,4744
0,24	0,6756	4,0536	3,4674	0,5729	0,5390	0,4607
0,28	0,6426	4,4982	4,2763	0,5449	0,5126	0,4382
0,32	0,6151	4,9208	5,1072	0,5216	0,4907	0,4194
0,36	0,5857	5,2713	6,0102	0,4967	0,4673	0,3994
0,4	0,5326	5,3260	7,2090	0,4516	0,4249	0,3632
0,44	0,4794	5,2734	8,5151	0,4065	0,3824	0,3269
0,48	0,4171	5,0052	10,0368	0,3537	0,3327	0,2844
0,52	0,3218	4,1834	12,1121	0,2729	0,2567	0,2194
0,56	0,2265	3,1710	14,3780	0,1921	0,1807	0,1545

T[°C]	75		E_rev	1,1749		
HHV_H2 [KJ/mol]	283		V_HHV_cell [V]	1,4665		
LHV_H2 [KJ/mol]	241,9		V_LHV_cell [V]	1,2535		
I [A/cm2]	V [V]	P_el_cell [W]	Q_cell [W]	η Voltaggio	η_el_LHV_cell	η_el_HHV_cell
0	0,9615	0,0000	0,0000	0,8184	0,7671	0,6557
0,04	0,8332	0,8332	0,4203	0,7092	0,6647	0,5682
0,08	0,79	1,5800	0,9270	0,6724	0,6302	0,5387
0,12	0,7672	2,3016	1,4589	0,6530	0,6120	0,5232
0,16	0,7379	2,9516	2,0624	0,6281	0,5887	0,5032
0,2	0,7141	3,5705	2,6970	0,6078	0,5697	0,4870
0,24	0,6921	4,1526	3,3684	0,5891	0,5521	0,4719
0,28	0,6719	4,7033	4,0712	0,5719	0,5360	0,4582
0,32	0,6517	5,2136	4,8144	0,5547	0,5199	0,4444
0,36	0,6297	5,6673	5,6142	0,5360	0,5024	0,4294
0,4	0,6096	6,0960	6,4390	0,5189	0,4863	0,4157
0,44	0,5912	6,5032	7,2853	0,5032	0,4716	0,4031
0,48	0,5711	6,8532	8,1888	0,4861	0,4556	0,3894
0,52	0,5436	7,0668	9,2287	0,4627	0,4337	0,3707
0,56	0,5143	7,2002	10,3488	0,4377	0,4103	0,3507
0,6	0,4831	7,2465	11,5560	0,4112	0,3854	0,3294
0,64	0,4428	7,0848	12,9712	0,3769	0,3533	0,3019
0,68	0,3951	6,7167	14,5928	0,3363	0,3152	0,2694
0,72	0,3456	6,2208	16,3422	0,2942	0,2757	0,2357
0,76	0,287	5,4530	18,3635	0,2443	0,2290	0,1957
0,8	0,2246	4,4920	20,5780	0,1912	0,1792	0,1532

T[°C]	80		E_rev	1,1705		
HHV_H2 [KJ/mol]	283		V_HHV_cell [V]	1,4665		
LHV_H2 [KJ/mol]	241,9		V_LHV_cell [V]	1,2535		
I [A/cm2]	V [V]	P_el_cell [W]	Q_cell [W]	η Voltaggio	η_el_LHV_cell	η_el_HHV_cell
0	0,9597	0,0000	0,0000	0,8199	0,7656	0,6544
0,04	0,8259	0,8259	0,4276	0,7056	0,6589	0,5632
0,08	0,7929	1,5858	0,9212	0,6774	0,6325	0,5407
0,12	0,769	2,3070	1,4535	0,6570	0,6135	0,5244
0,16	0,747	2,9880	2,0260	0,6382	0,5959	0,5094
0,2	0,7214	3,6070	2,6605	0,6163	0,5755	0,4919
0,24	0,6994	4,1964	3,3246	0,5975	0,5580	0,4769
0,28	0,6811	4,7677	4,0068	0,5819	0,5434	0,4644
0,32	0,6591	5,2728	4,7552	0,5631	0,5258	0,4494
0,36	0,6407	5,7663	5,5152	0,5474	0,5111	0,4369
0,4	0,6169	6,1690	6,3660	0,5270	0,4921	0,4207
0,44	0,5986	6,5846	7,2039	0,5114	0,4775	0,4082
0,48	0,5729	6,8748	8,1672	0,4894	0,4570	0,3907
0,52	0,5418	7,0434	9,2521	0,4629	0,4322	0,3695
0,56	0,5069	7,0966	10,4524	0,4331	0,4044	0,3457
0,6	0,4684	7,0260	11,7765	0,4002	0,3737	0,3194
0,64	0,4299	6,8784	13,1776	0,3673	0,3430	0,2932
0,68	0,3896	6,6232	14,6863	0,3328	0,3108	0,2657
0,72	0,3346	6,0228	16,5402	0,2859	0,2669	0,2282
0,76	0,2778	5,2782	18,5383	0,2373	0,2216	0,1894
0,8	0,2338	4,6760	20,3940	0,1997	0,1865	0,1594

T[°C]	85		E_rev	1,1661		
HHV_H2 [KJ/mol]	283		V_HHV_cell [V]	1,4665		
LHV_H2 [KJ/mol]	241,9		V_LHV_cell [V]	1,2535		
I [A/cm2]	V [V]	P_el_cell [W]	Q_cell [W]	η Voltaggio	η_el_LHV_cell	η_el_HHV_cell
0	0,9432	0,0000	0,0000	0,8089	0,7525	0,6432
0,04	0,8185	0,8185	0,4350	0,7019	0,6530	0,5581
0,08	0,7874	1,5748	0,9322	0,6752	0,6282	0,5369
0,12	0,7617	2,2851	1,4754	0,6532	0,6077	0,5194
0,16	0,7324	2,9296	2,0844	0,6281	0,5843	0,4994
0,2	0,7104	3,5520	2,7155	0,6092	0,5667	0,4844
0,24	0,6902	4,1412	3,3798	0,5919	0,5506	0,4707
0,28	0,6682	4,6774	4,0971	0,5730	0,5331	0,4557
0,32	0,6462	5,1696	4,8584	0,5542	0,5155	0,4406
0,36	0,6206	5,5854	5,6961	0,5322	0,4951	0,4232
0,4	0,6004	6,0040	6,5310	0,5149	0,4790	0,4094
0,44	0,5692	6,2612	7,5273	0,4881	0,4541	0,3881
0,48	0,5381	6,4572	8,5848	0,4615	0,4293	0,3669
0,52	0,4959	6,4467	9,8488	0,4253	0,3956	0,3382
0,56	0,4501	6,3014	11,2476	0,3860	0,3591	0,3069
0,6	0,4116	6,1740	12,6285	0,3530	0,3284	0,2807
0,64	0,364	5,8240	14,2320	0,3122	0,2904	0,2482
0,68	0,3108	5,2836	16,0259	0,2665	0,2479	0,2119
0,72	0,2558	4,6044	17,9586	0,2194	0,2041	0,1744

Tabelle 5.2 Calcolo variabili indirette - Pressione variabile Temperatura costante pari a 80°C.

P [atm]	1		E_rev	1,1705		
HHV_H2 [KJ/mol]	283		V_HHV_cell [V]	1,4665		
LHV_H2 [KJ/mol]	241,9		V_LHV_cell [V]	1,2535		
I [A/cm2]	V [V]	P_el_cell [W]	Q_cell [W]	η Voltaggio	η_el_LHV_cell	η_el_HHV_cell
0,0000	0,9448	0,0000	0,0000	0,8072	0,7538	0,6443
0,0500	0,7724	0,9655	0,6014	0,6599	0,6162	0,5267
0,1000	0,7414	1,8534	1,2803	0,6334	0,5914	0,5056
0,1500	0,7207	2,7026	1,9980	0,6157	0,5749	0,4914
0,2000	0,6914	3,4569	2,8106	0,5907	0,5516	0,4715
0,2500	0,6638	4,1487	3,6857	0,5671	0,5296	0,4526
0,3000	0,6362	4,7716	4,6297	0,5435	0,5075	0,4338
0,3500	0,6121	5,3556	5,6125	0,5229	0,4883	0,4174
0,4000	0,5897	5,8966	6,6384	0,5038	0,4704	0,4021
0,4500	0,5483	6,1681	7,9337	0,4684	0,4374	0,3739
0,5000	0,5034	6,2931	9,3756	0,4301	0,4016	0,3433
0,5500	0,4431	6,0927	11,1429	0,3786	0,3535	0,3022
0,6000	0,3897	5,8448	12,9576	0,3329	0,3109	0,2657
0,6500	0,3052	4,9591	15,4103	0,2607	0,2435	0,2081
0,7000	0,2138	3,7414	18,1948	0,1827	0,1706	0,1458

P [atm]	2		E_rev	1,1758		
HHV_H2 [KJ/mol]	283		V_HHV_cell	1,4665		
LHV_H2 [KJ/mol]	241,9		V_LHV_cell [	1,2535		
I [A/cm2]	V [V]	P_el_cell [W]	Q_cell [W]	η Voltaggio	η_el_LHV_cell	η_el_HHV_cell
0,0000	0,9621	0,0000	0,0000	0,8182	0,7675	0,6560
0,0500	0,8310	1,0388	0,5281	0,7068	0,6630	0,5667
0,1000	0,8000	2,0000	1,1337	0,6804	0,6382	0,5455
0,1500	0,7672	2,8772	1,8235	0,6525	0,6121	0,5232
0,2000	0,7414	3,7069	2,5606	0,6305	0,5914	0,5056
0,2500	0,7155	4,4720	3,3624	0,6085	0,5708	0,4879
0,3000	0,6931	5,1983	4,2030	0,5895	0,5529	0,4726
0,3500	0,6707	5,8685	5,0996	0,5704	0,5351	0,4573
0,4000	0,6517	6,5172	6,0177	0,5543	0,5199	0,4444
0,4500	0,6310	7,0991	7,0027	0,5367	0,5034	0,4303
0,5000	0,6103	7,6293	8,0394	0,5191	0,4869	0,4162
0,5500	0,5862	8,0603	9,1752	0,4986	0,4677	0,3997
0,6000	0,5621	8,4310	10,3714	0,4780	0,4484	0,3833
0,6500	0,5379	8,7414	11,6280	0,4575	0,4291	0,3668
0,7000	0,5103	8,9310	13,0052	0,4340	0,4071	0,3480
0,7500	0,4776	8,9547	14,5483	0,4062	0,3810	0,3257
0,8000	0,4345	8,6897	16,3803	0,3695	0,3466	0,2963
0,8500	0,3966	8,4267	18,2101	0,3373	0,3164	0,2704
0,9000	0,3483	7,8362	20,3675	0,2962	0,2778	0,2375
0,9500	0,2776	6,5927	23,1779	0,2361	0,2214	0,1893
1,0000	0,2052	5,1293	26,2081	0,1745	0,1637	0,1399

P [atm]	3		E_rev	1,1789		
HHV_H2 [KJ/mol]	283		V_HHV_cell [V]	1,4665		
LHV_H2 [KJ/mol]	241,9		V_LHV_cell [V]	1,2535		
I [A/cm2]	V [V]	P_el_cell [W]	Q_cell [W]	η Voltaggio	η_el_LHV_cell	η_el_HHV_cell
0,0000	0,9776	0,0000	0,0000	0,8292	0,7799	0,6666
0,0500	0,8103	1,0129	0,5539	0,6874	0,6465	0,5526
0,1000	0,7776	1,9440	1,1898	0,6596	0,6203	0,5302
0,1500	0,7500	2,8125	1,8881	0,6362	0,5983	0,5114
0,2000	0,7328	3,6638	2,6037	0,6216	0,5846	0,4997
0,2500	0,7103	4,4397	3,3947	0,6025	0,5667	0,4844
0,3000	0,6862	5,1466	4,2547	0,5821	0,5474	0,4679
0,3500	0,6655	5,8233	5,1448	0,5645	0,5309	0,4538
0,4000	0,6448	6,4483	6,0867	0,5470	0,5144	0,4397
0,4500	0,6310	7,0991	7,0027	0,5353	0,5034	0,4303
0,5000	0,6103	7,6293	8,0394	0,5177	0,4869	0,4162
0,5500	0,5897	8,1078	9,1278	0,5002	0,4704	0,4021
0,6000	0,5707	8,5603	10,2421	0,4841	0,4553	0,3892
0,6500	0,5431	8,8254	11,5439	0,4607	0,4333	0,3703
0,7000	0,5172	9,0517	12,8845	0,4387	0,4126	0,3527
0,7500	0,4914	9,2134	14,2897	0,4168	0,3920	0,3351
0,8000	0,4621	9,2414	15,8286	0,3919	0,3686	0,3151
0,8500	0,4276	9,0862	17,5506	0,3627	0,3411	0,2916
0,9000	0,3966	8,9224	19,2813	0,3364	0,3164	0,2704
0,9500	0,3500	8,3125	21,4581	0,2969	0,2792	0,2387
1,0000	0,3017	7,5431	23,7943	0,2559	0,2407	0,2057
1,0500	0,2483	6,5172	26,3871	0,2106	0,1981	0,1693

P [atm]	4		E_rev	1,1811		
HHV_H2 [KJ/mol]	283		V_HHV_cell	1,4665		
LHV_H2 [KJ/mol]	241,9		V_LHV_cell [	1,2535		
I [A/cm2]	V [V]	P_el_cell [W]	Q_cell [W]	η Voltaggio	η_el_LHV_cell	η_el_HHV_cell
0,0000	0,9828	0,0000	0,0000	0,8321	0,7840	0,6702
0,0500	0,8759	1,0948	0,4720	0,7416	0,6987	0,5973
0,1000	0,8190	2,0474	1,0863	0,6934	0,6533	0,5585
0,1500	0,7862	2,9483	1,7523	0,6657	0,6272	0,5361
0,2000	0,7603	3,8017	2,4658	0,6438	0,6066	0,5185
0,2500	0,7241	4,5259	3,3085	0,6131	0,5777	0,4938
0,3000	0,7017	5,2629	4,1383	0,5941	0,5598	0,4785
0,3500	0,6845	5,9892	4,9789	0,5795	0,5461	0,4668
0,4000	0,6707	6,7069	5,8281	0,5679	0,5351	0,4573
0,4500	0,6586	7,4095	6,6924	0,5576	0,5254	0,4491
0,5000	0,6431	8,0388	7,6299	0,5445	0,5130	0,4385
0,5500	0,6259	8,6056	8,6300	0,5299	0,4993	0,4268
0,6000	0,6034	9,0517	9,7507	0,5109	0,4814	0,4115
0,6500	0,5897	9,5819	10,7874	0,4992	0,4704	0,4021
0,7000	0,5621	9,8362	12,1000	0,4759	0,4484	0,3833
0,7500	0,5397	10,1185	13,3845	0,4569	0,4305	0,3680
0,8000	0,5241	10,4828	14,5872	0,4438	0,4181	0,3574
0,8500	0,4983	10,5884	16,0485	0,4219	0,3975	0,3398
0,9000	0,4621	10,3966	17,8071	0,3912	0,3686	0,3151
0,9500	0,4414	10,4828	19,2878	0,3737	0,3521	0,3010
1,0000	0,3983	9,9569	21,3805	0,3372	0,3177	0,2716
1,0500	0,3621	9,5043	23,4000	0,3066	0,2888	0,2469
1,1000	0,3138	8,6293	25,8419	0,2657	0,2503	0,2140
1,1500	0,2759	7,9310	28,1070	0,2336	0,2201	0,1881

In Matlab, viene confrontato l'andamento dei dati sperimentali diretti ed indiretti con i risultati della modellazione della singola cella ottenuti dalle iterazioni eseguite in Aspen HYSYS mediante l'ausilio dei "case studies".

5.1.1 Potenziale di cella

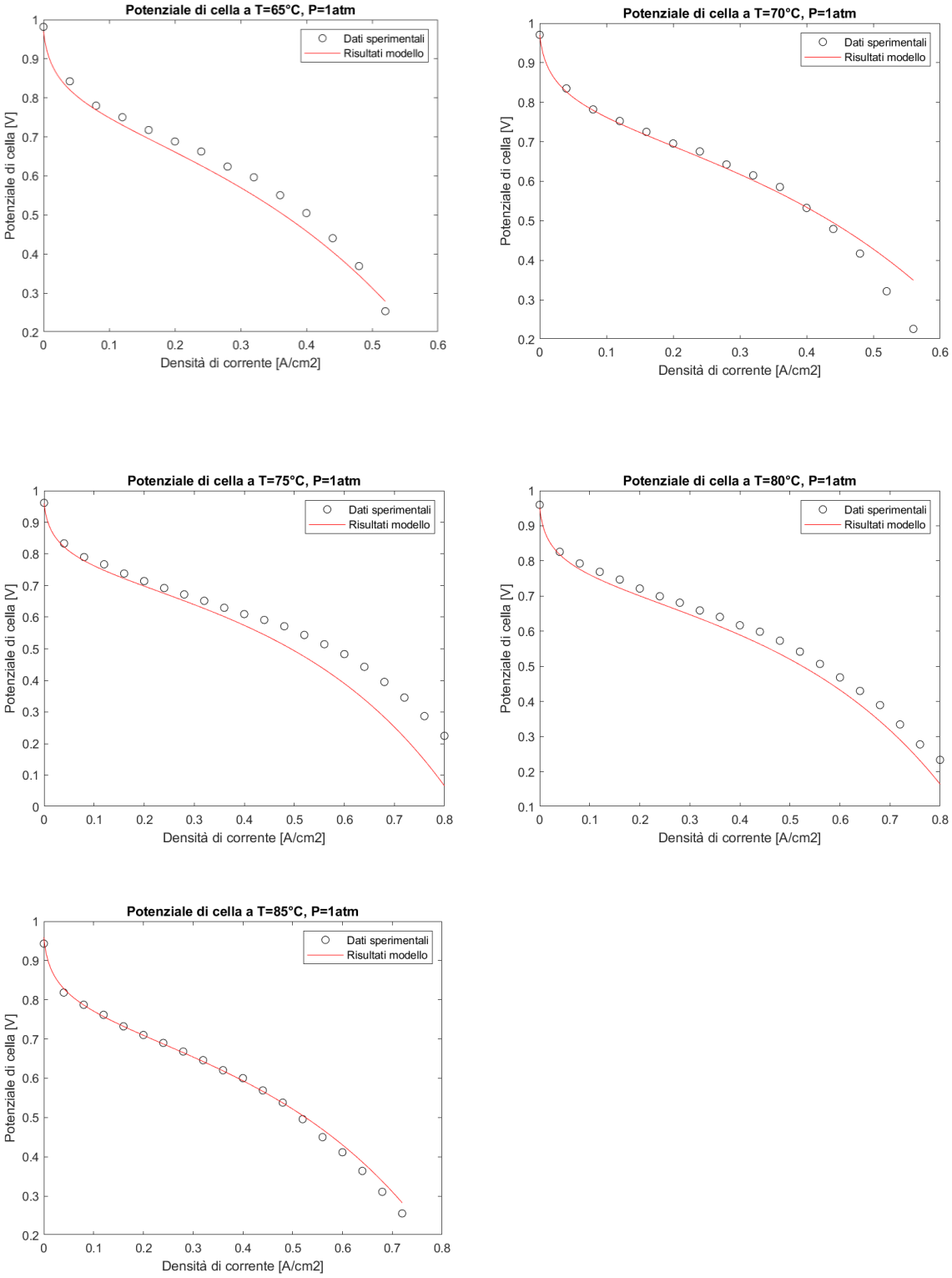


Figura 5.1 Grafici parametrici del potenziale di cella al variare della densità di corrente e della temperatura.

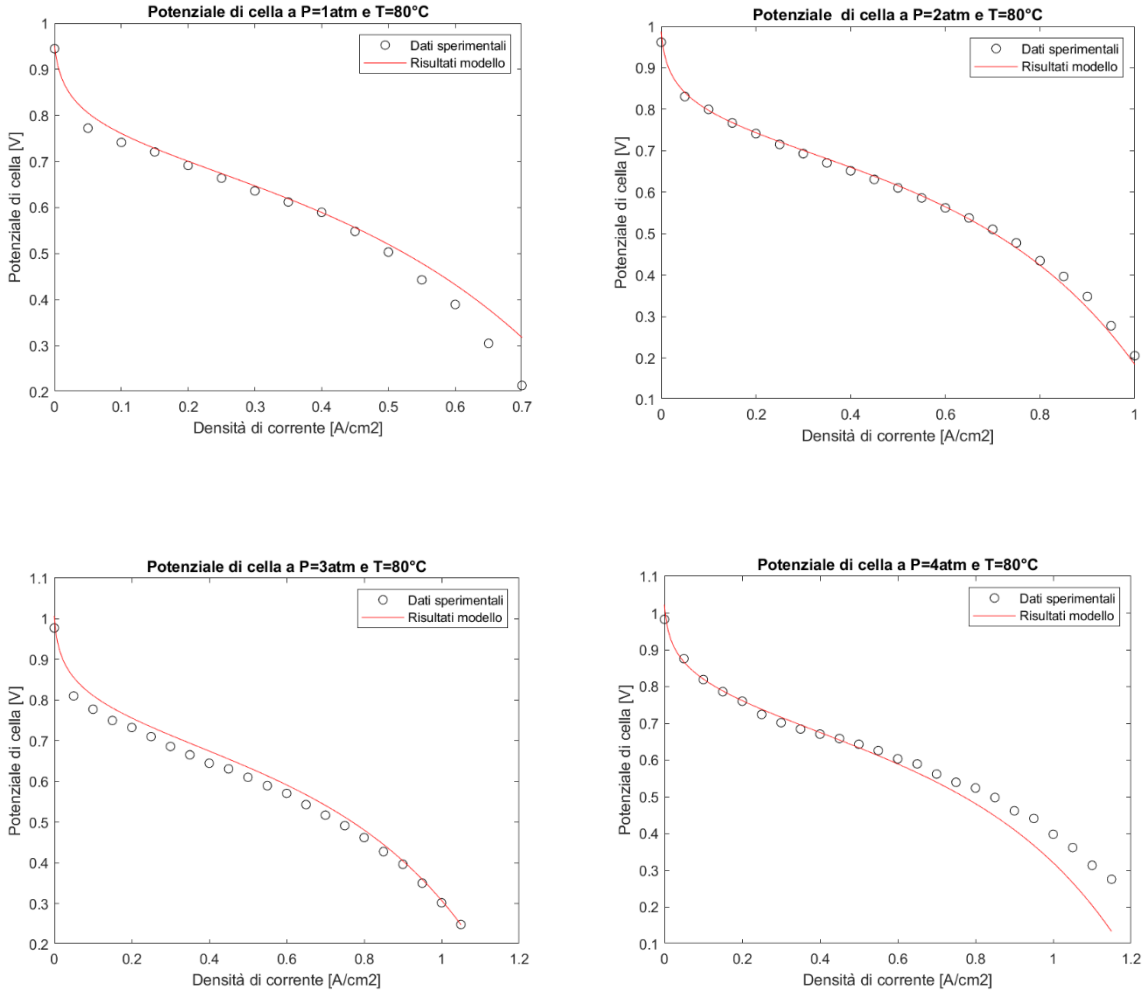


Figura 5.2 Grafici parametrici del potenziale di cella al variare della densità di corrente e della pressione.

Nel caso del potenziale di cella, i risultati mostrano uno scostamento dei dati sperimentali con i risultati della modellazione alle elevate densità di corrente.

5.1.2 Potenza elettrica

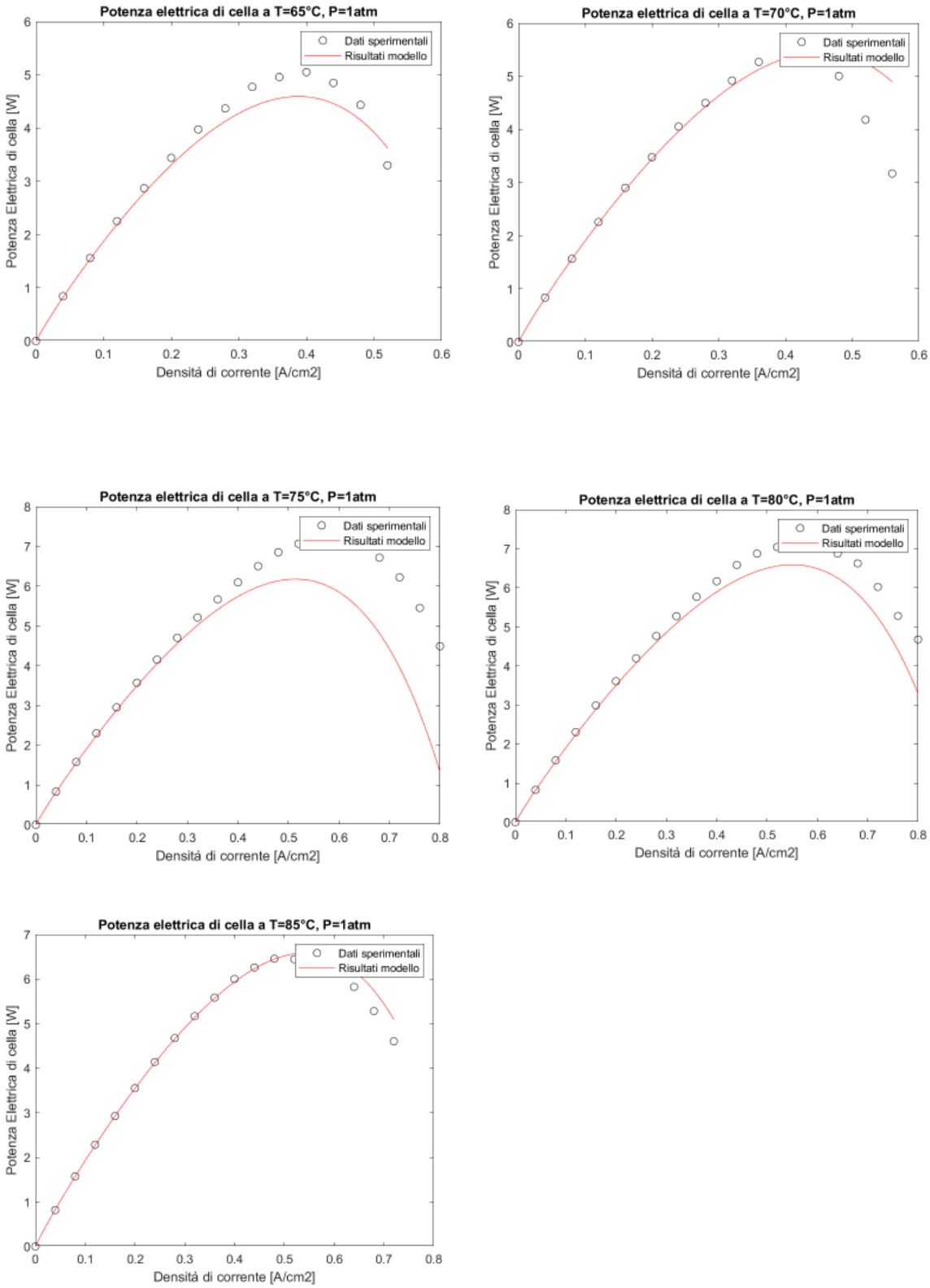


Figura 5.3 Grafici parametrici della potenza elettrica al variare della densità di corrente e della temperatura.

Le figure mostrano i grafici bidimensionali in forma parametrica della potenza elettrica. Come si evince alle alte densità di corrente, il modello sviluppato in Aspen HYSYS si allontana dall'andamento del modello sperimentale; il caso più evidente è associato alla temperatura di 75°C in cui la distanza reciproca tra le due curve varia grossolanamente. Le ragioni associate alla sottostima della potenza elettrica devono ricercarsi nell'errore marginale che si è riscontrato nell'analisi di estrapolazione dati; inoltre, per quanto riguarda la curva associata ad Aspen HYSYS bisogna tenere conto che le iterazioni dei "case studies" tendono conto di tutto il modello implementato nello *"spreadsheet"*.

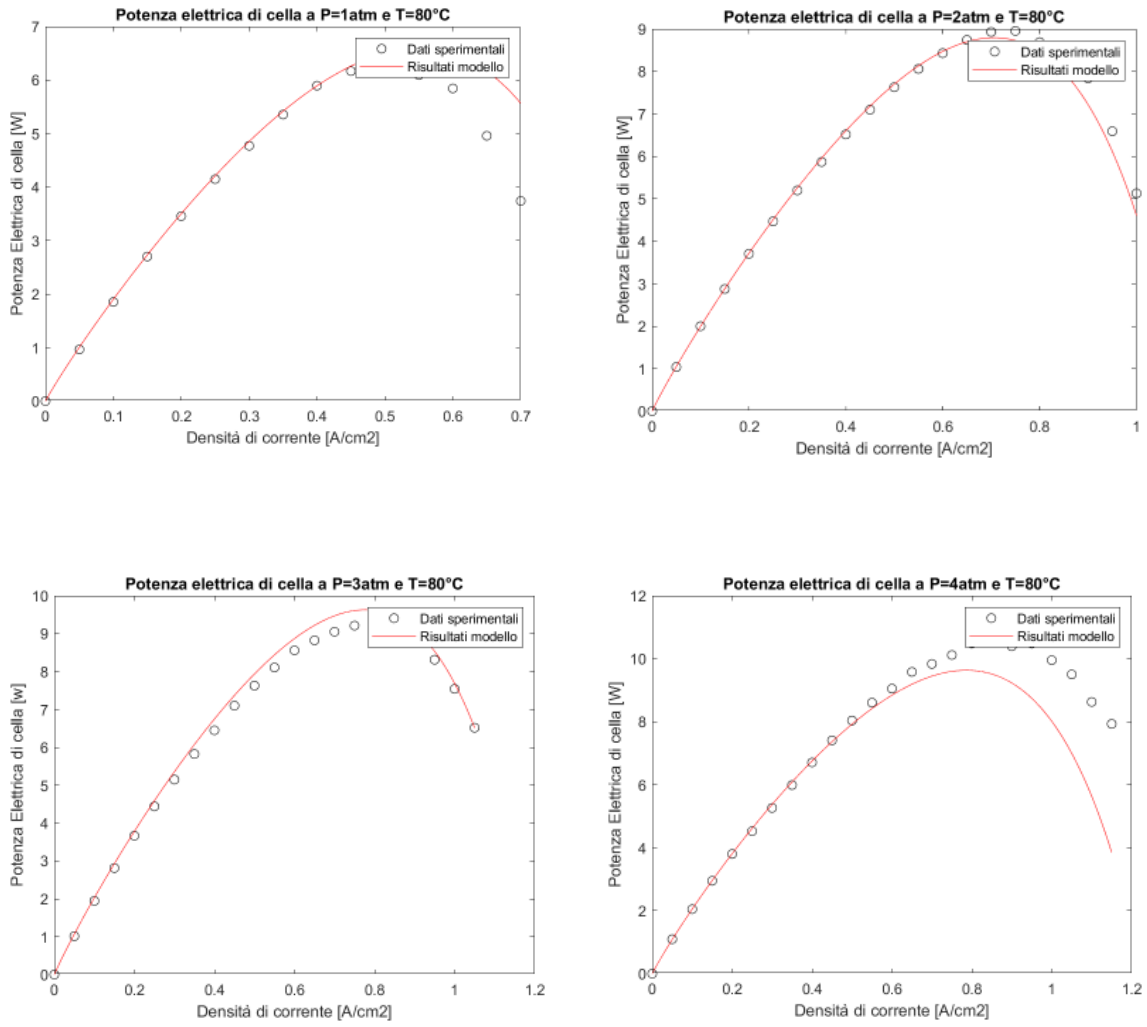
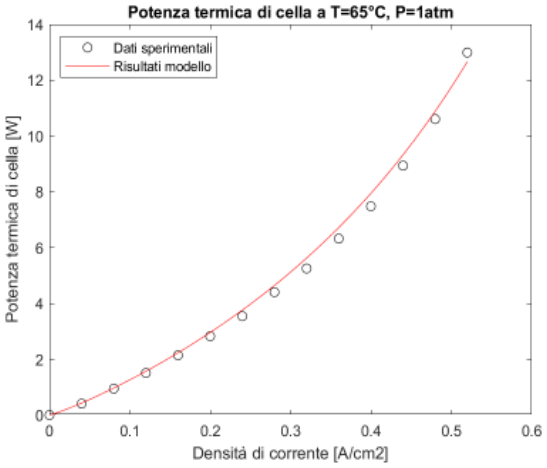
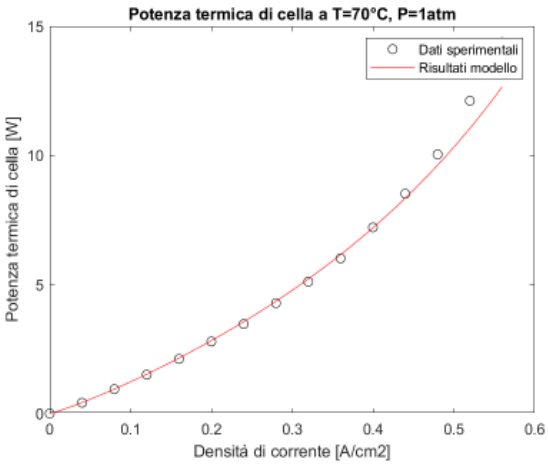


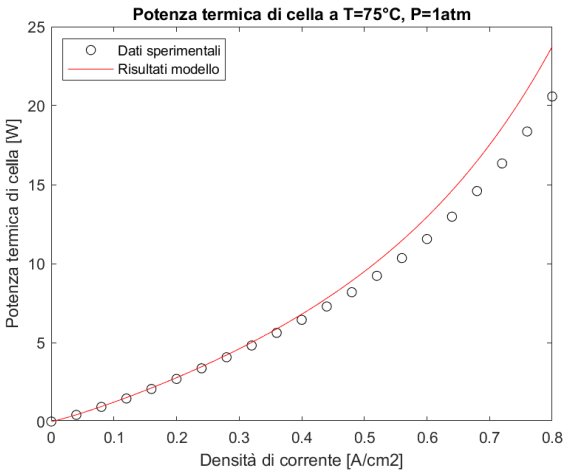
Figura 5.4 Grafici parametrici della potenza elettrica al variare della densità di corrente e della pressione.

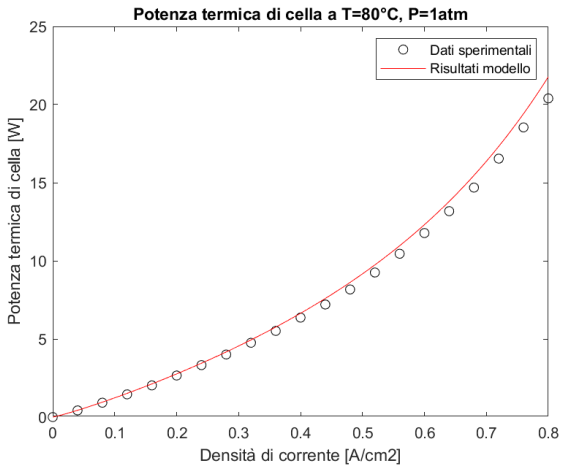
Alla pressione di 4 atm per elevate densità di corrente vi è un netto allontanamento tra i dati sperimentali e i risultati delle simulazioni; tuttavia, si ricorda che oltre la condizione di massima potenza si assume che il sistema di controllo non permette il funzionamento della PEMFC perché non conveniente.

5.1.3 Potenza termica









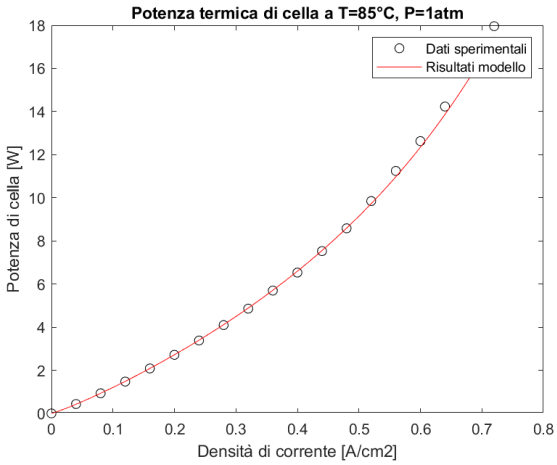


Figura 5.5 Grafici parametrici della potenza termica al variare della densità di corrente e della temperatura.

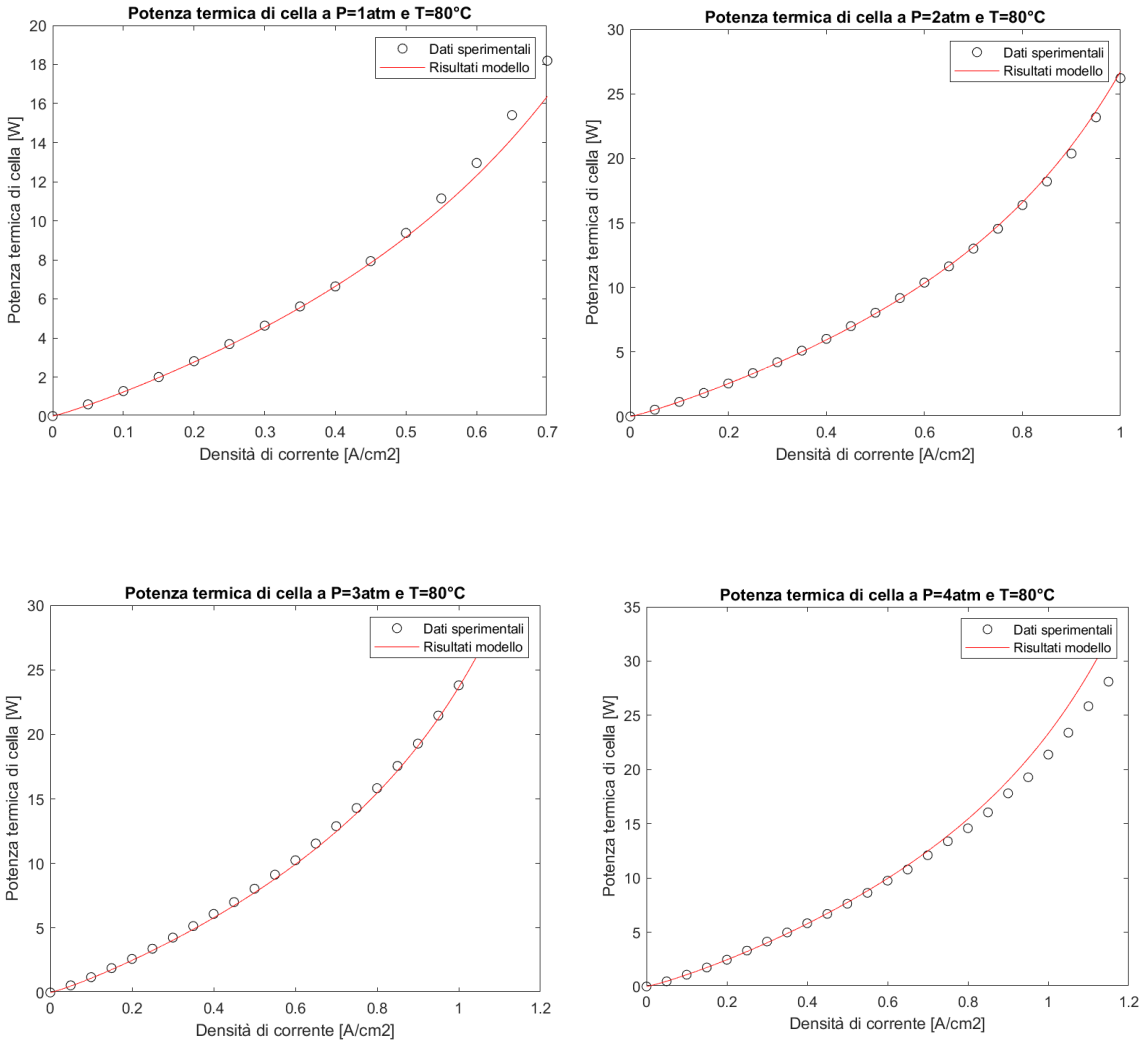
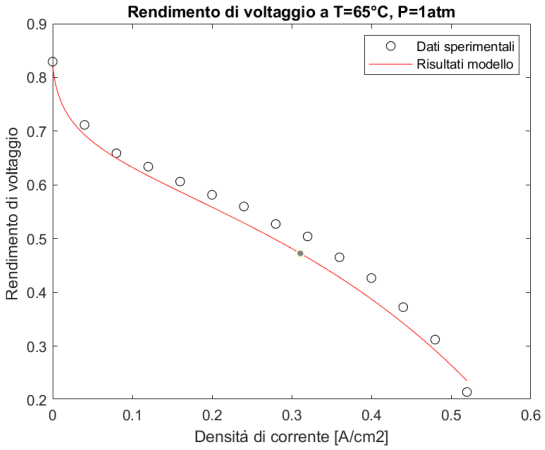
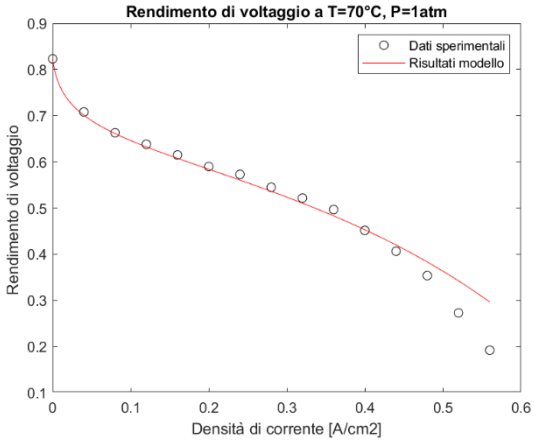


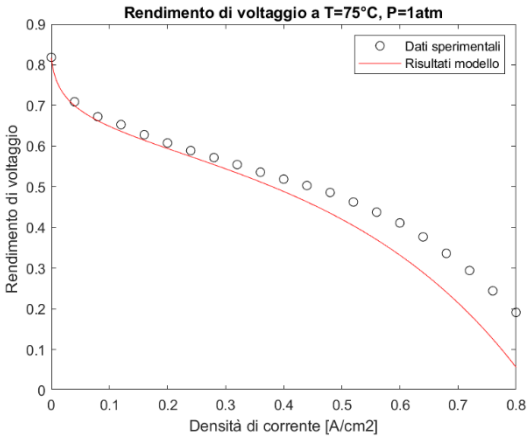
Figura 5.6 Grafici parametrici della potenza termica al variare della densità di corrente e della pressione.

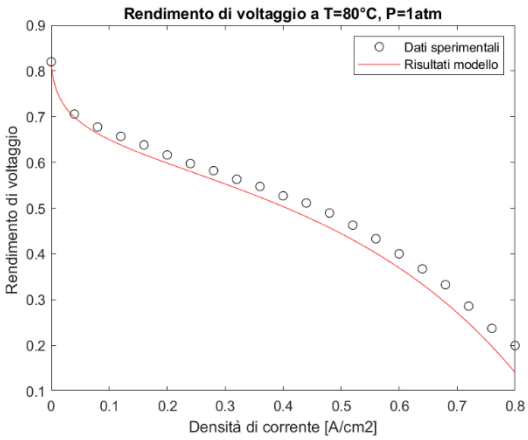
La potenza termica calcolata con il modello implementato in Aspen HYSYS non dimostra complicazioni nel seguire l'andamento rappresentato dai dati sperimentali.

5.1.4 Rendimento di voltaggio









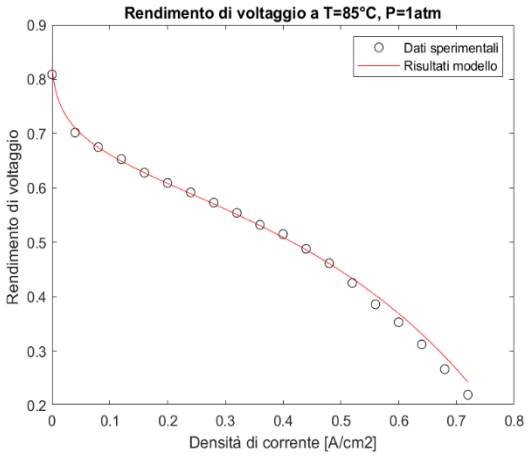


Figura 5.7 Grafici parametrici del rendimento di voltaggio al variare della densità di corrente e della temperatura.

Nei grafici della Figura (5.7) si nota che l'andamento sia dei dati sperimentali che del modello Aspen HYSYS rispecchiano quello riscontrato nel potenziale di cella sebbene il rendimento di voltaggio sia calcolabile come V_cell/E_rev. In modo analogo tale andamento è possibile osservarla anche nei grafici relativi alla variazione di pressione.

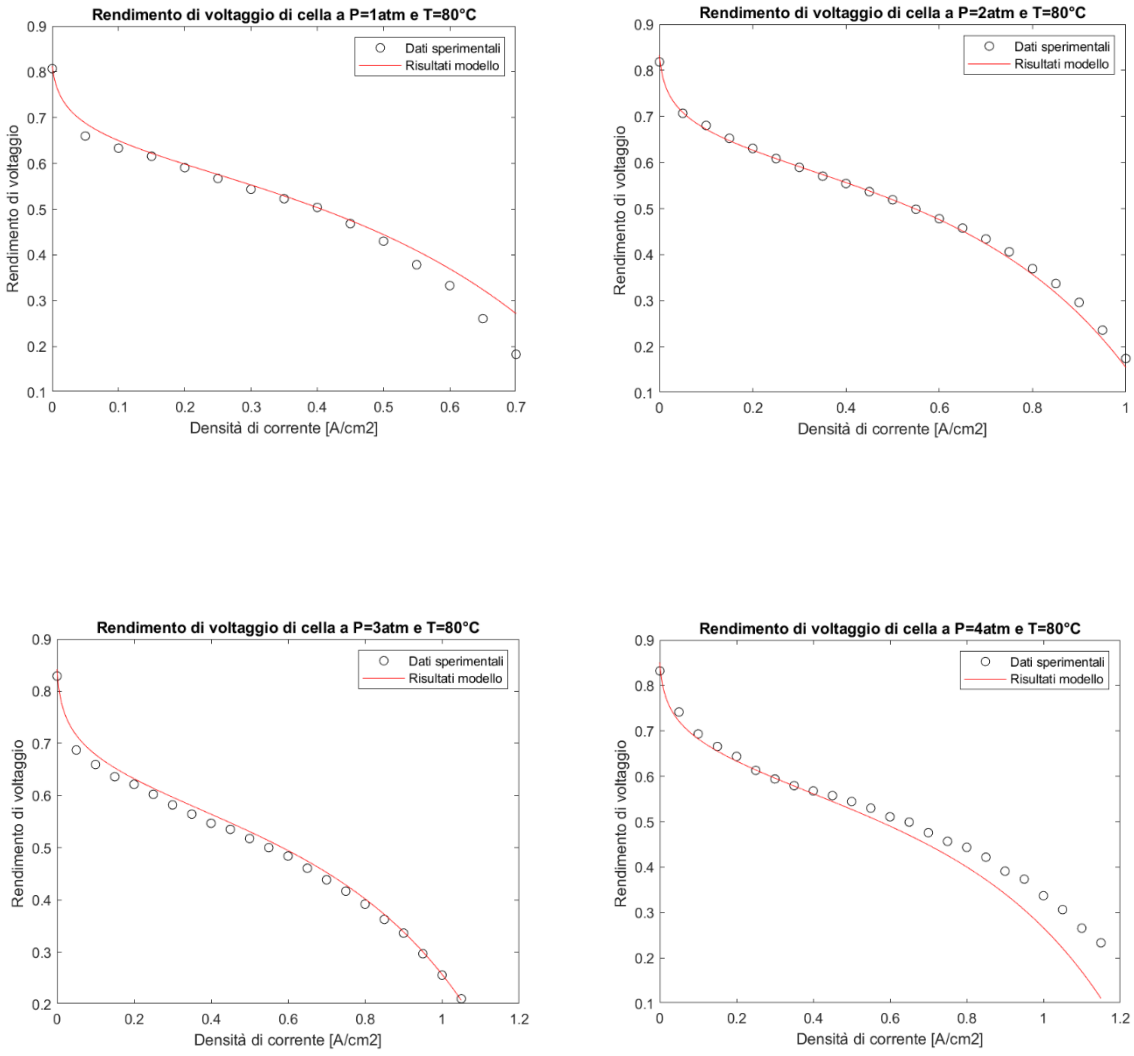


Figura 5.8 Grafici parametrici del rendimento di voltaggio al variare della densità di corrente e della pressione.

5.1.5 Rendimento elettrico HHV di cella

Per realizzare il confronto, la simulazione del modello è stata condotta con lo stesso valore del potere calorifico superiore utilizzato nel calcolo delle variabili indirette ovvero di 283 [KJ/mol].

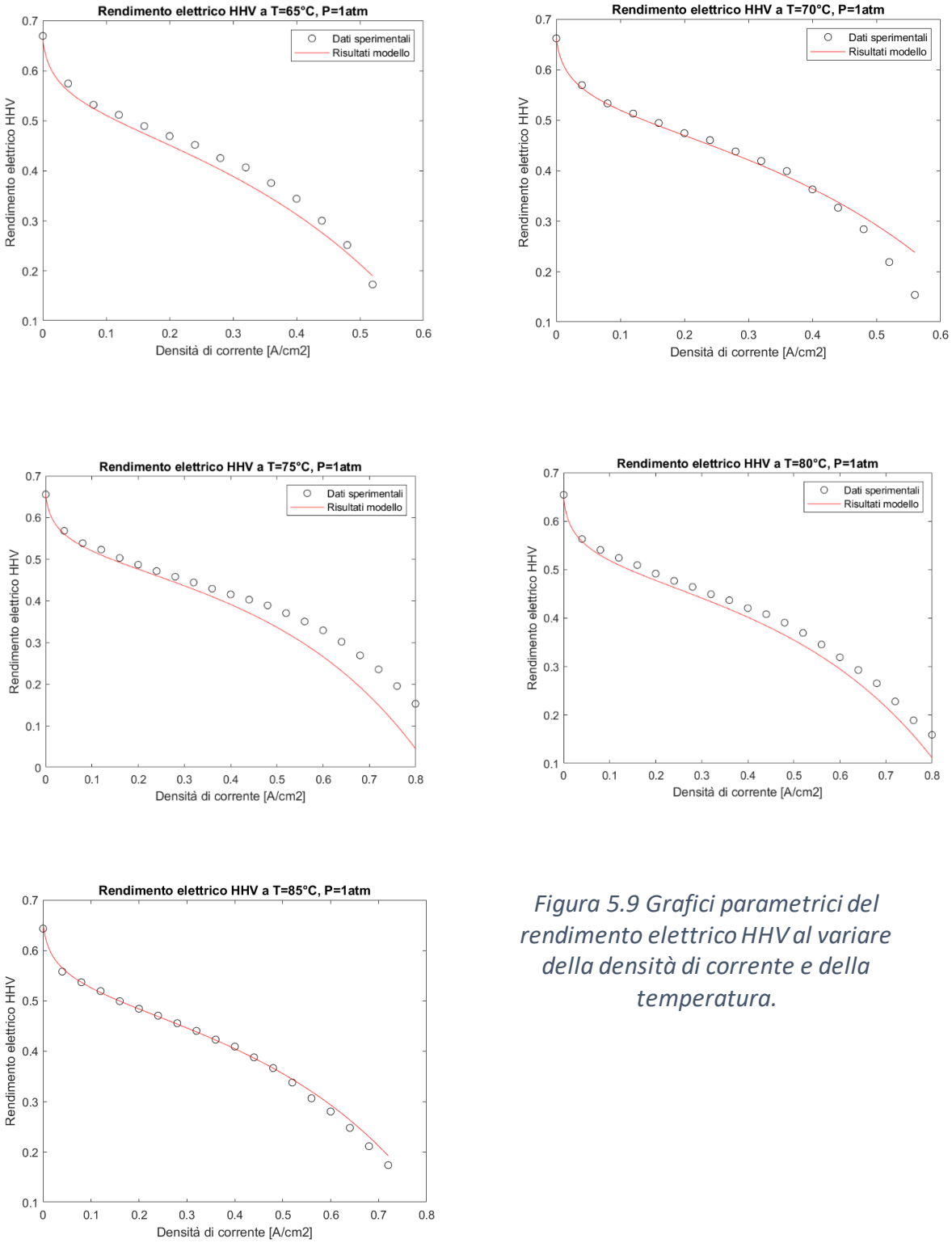


Figura 5.9 Grafici parametrici del rendimento elettrico HHV al variare della densità di corrente e della temperatura.

Alla temperatura di 75 °C il modello evidenzia un rendimento più basso alle elevate densità di corrente, mentre invece a 70°C sovrastima rispetto ai dati sperimentali.

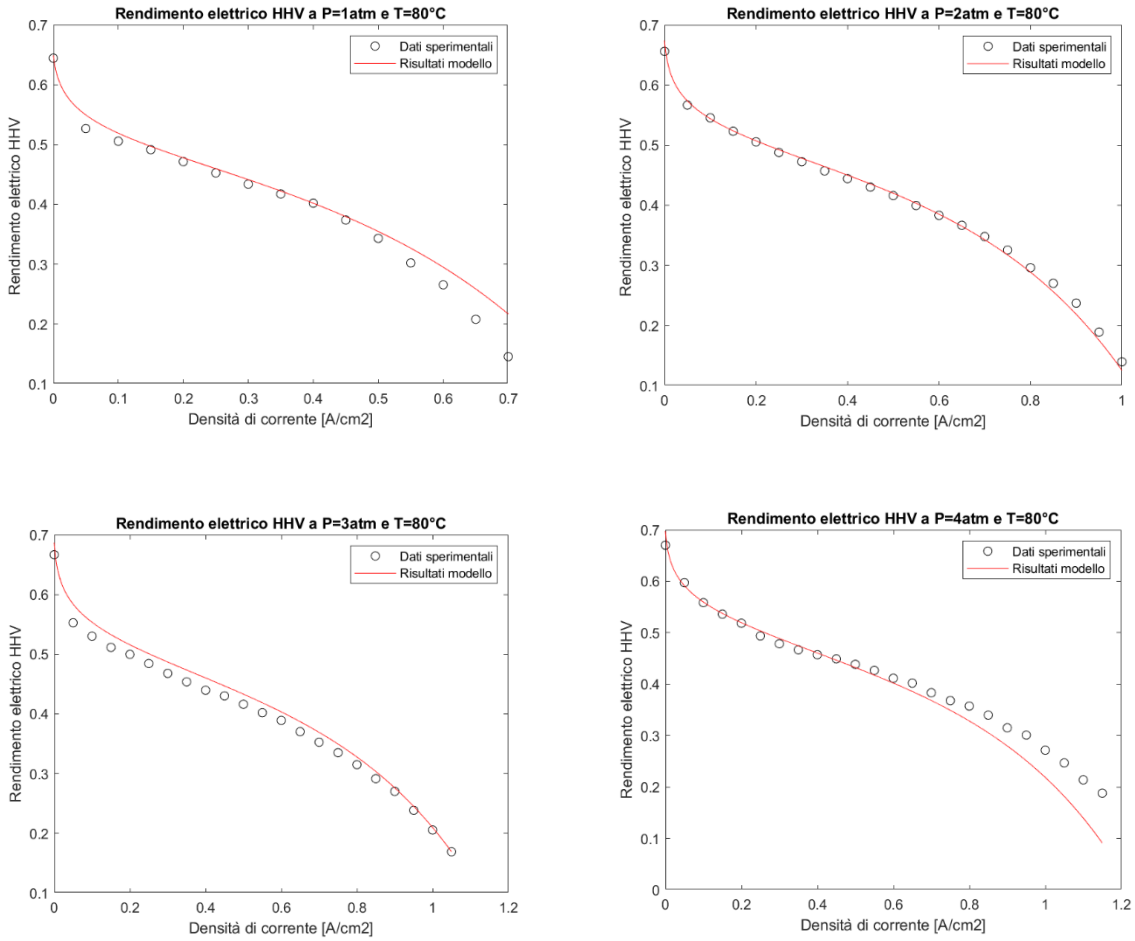


Figura 5.10 Grafici parametrici del rendimento elettrico HHV al variare della densità di corrente e della pressione.

Come mostrano le figure, coerentemente all'andamento del potenziale elettrico ricavato dalla simulazione del modello della cella, quando la pressione operativa è pari a 1 atm il modello tende a sovrastimare il rendimento alle elevate densità di corrente, mentre per la pressione pari a 4 atm il modello tende a sottostimarlo.

5.1.6 Rendimento elettrico LHV di cella

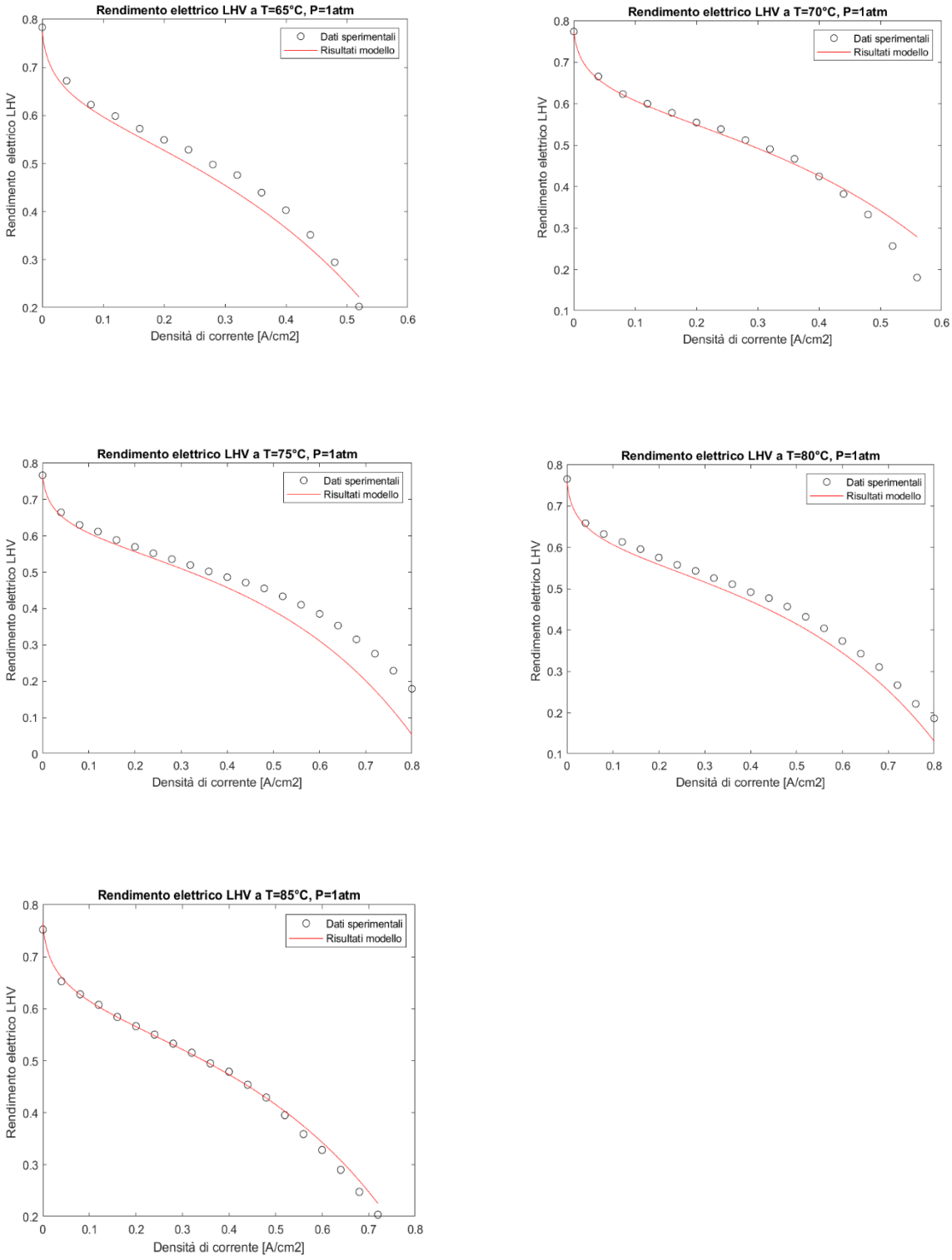


Figura 5.11 Grafici parametrici del rendimento elettrico LHV al variare della densità di corrente e della temperatura.

Nel caso del potere calorifico inferiore il valore adottato è di 241.9 [KJ/mol]. Alla temperatura di 85°C il modello tende a seguire l'andamento tracciato dai dati sperimentali in modo particolarmente accurato.

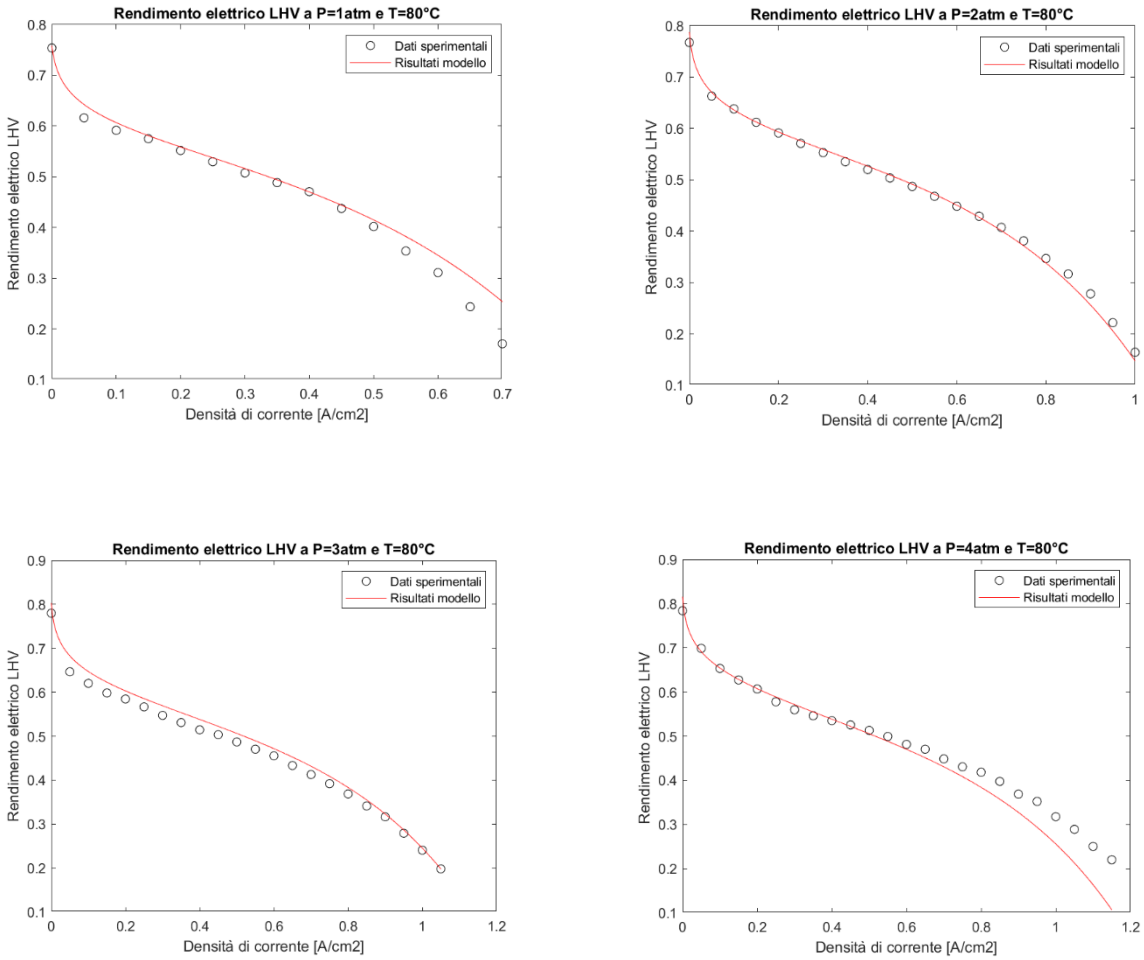


Figura 5.12 Grafici parametrici del rendimento elettrico LHV al variare della densità di corrente e della pressione.

Alla pressione di 2 atm si verifica un buon andamento del modello rispetto ai dati sperimentali, mentre alle altre pressioni si ha sempre un leggero allontanamento della curva dai valori sperimentali.

Dopo aver analizzato i grafici parametrici si riscontra che alle temperature di 70 e 75 °C e alla pressione di 4 atm è presente, per ogni variabile prestazionale, un leggero discostamento dei risultati del modello realizzato in Aspen HYSYS rispetto ai valori dei dati sperimentali. La perdita di accuratezza deve imputarsi alla procedura di regressione dei dati, che è particolarmente delicata e quindi non facile da sviluppare, comportando spesso un errore che poi si ripercuote sui risultati dell'intero modello. Altra considerazione da tenere conto è che per eseguire le simulazioni in Aspen HYSYS è stato impostato il "*fluid package"* più coerente con il nostro modello, il cui pacchetto di equazioni termodinamiche non rispecchia propriamente la termochimica di una FC.

5.2 Risultati della modellazione dello "stack"

Vengono ora presentati i risultati del modello realizzato in Aspen HYSYS relativo alle prestazioni dello "stack" PEMFC in funzione della densità di corrente per diverse assunzioni di temperatura e pressione.

5.2.1 Potenziale elettrico di "stack"

La curva di polarizzazione ha lo scopo di presentare in forma grafica l'andamento del potenziale elettrico di "stack" in funzione della densità di corrente, della temperatura e della pressione. Nelle Figure (5.13) e (5.14) vengono mostrati i grafici parametrici:

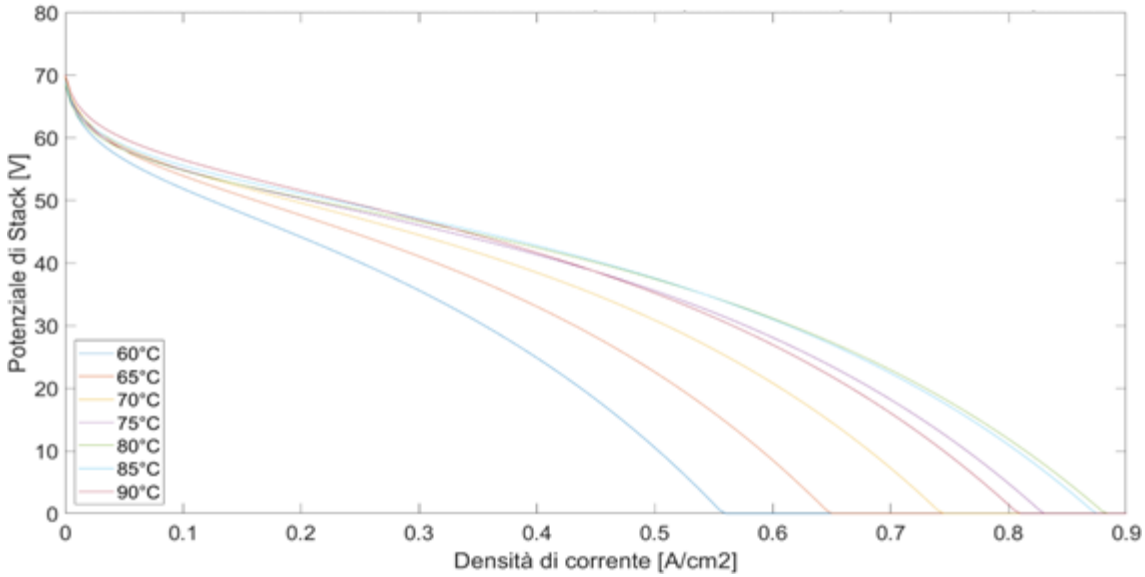


Figura 5.13 Grafico parametrico del potenziale di "stack" al variare della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari a 1atm.

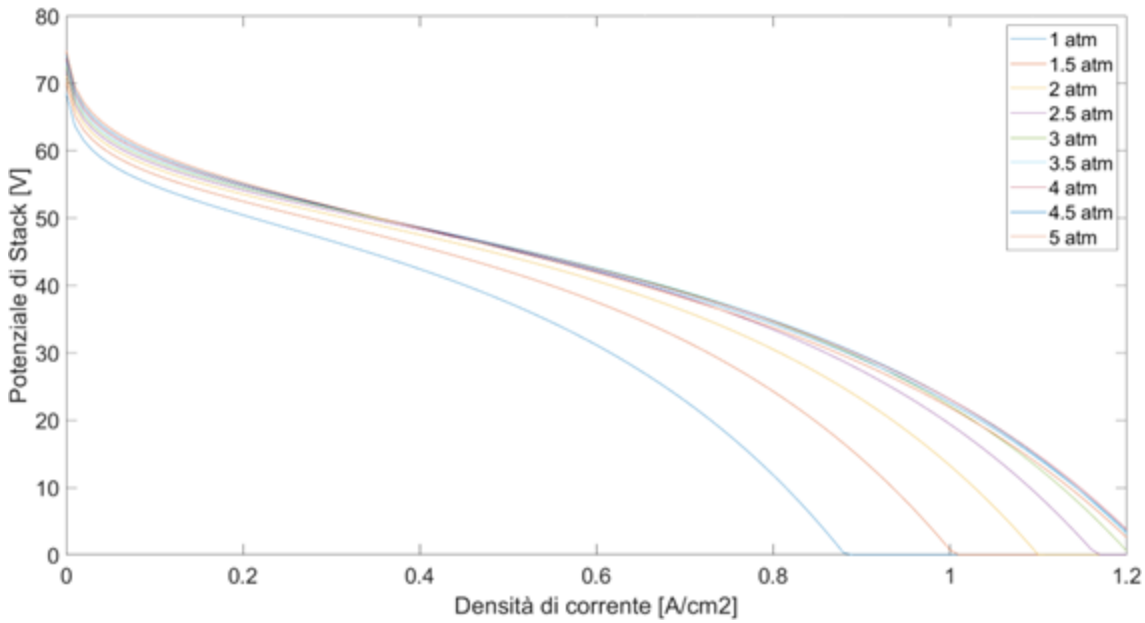


Figura 5.14 Grafico parametrico del potenziale di" stack" al variare della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari a 80°C.

Dei risultati appena mostrati, vengono presentati anche i grafici tridimensionali:

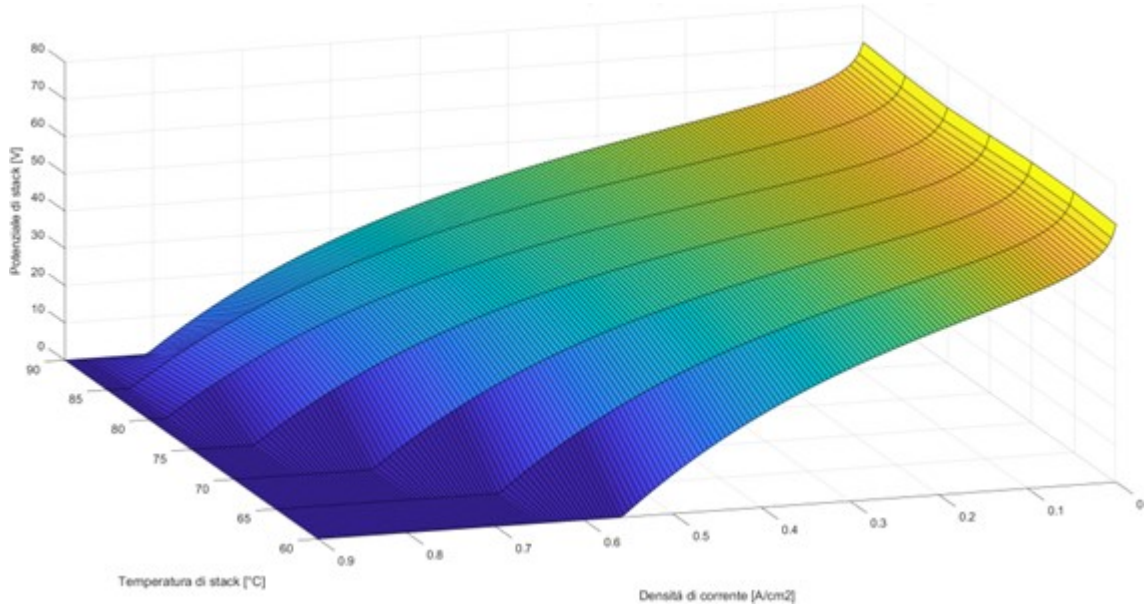


Figura 5.15 Grafico tridimensionale del potenziale di "stack" al variare della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari a 1atm.

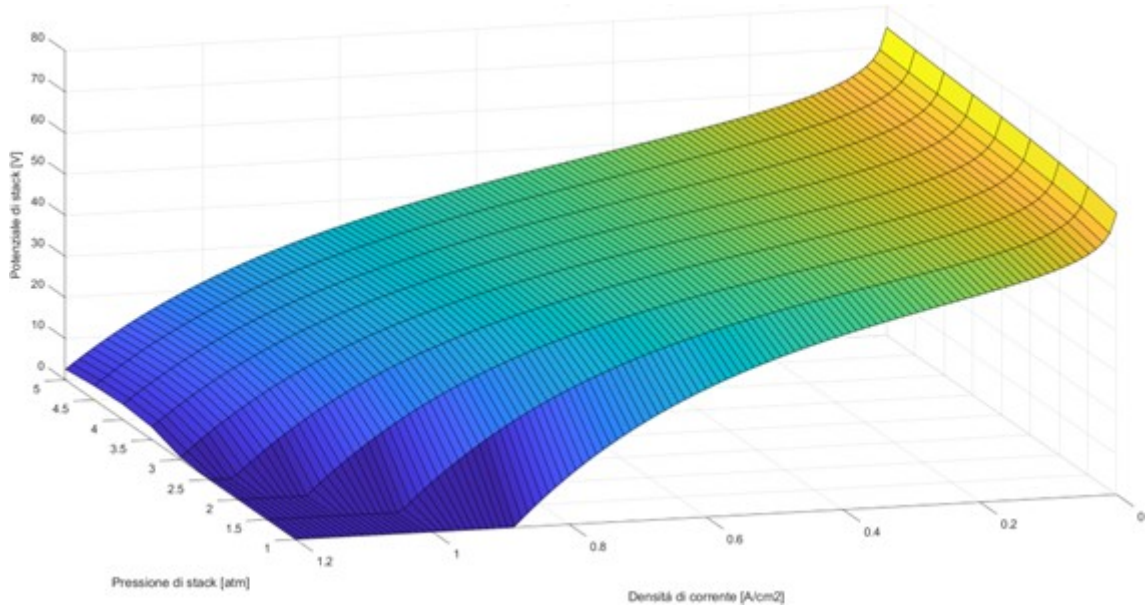


Figura 5.16 Grafico tridimensionale del potenziale di "stack" al variare della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari a 80°C.

L’analisi dei risultati ottenuti conferma l’effetto positivo dell’aumento della pressione e della temperatura sulle prestazioni dello “stack”. Le curve mostrate in Figura (5.13) indicano che le prestazioni della cella migliorano con l’aumento della temperatura fino a 80°C, dopodiché peggiorano per problematiche legate all’idratazione della membrana [1]. Infatti a temperature elevate si verifica una diminuzione dell’umidità relativa dell’ambiente di reazione. Le prestazioni tra 65 e 75°C possono essere spiegate dalla diffusibilità dei gas della cella a combustibile che migliora a temperature più elevate [8]. Le curve di polarizzazione a pressioni operative diverse dimostrano che le prestazioni migliorano con l’aumento della pressione Figura (5.14). I valori elevati della tensione a circuito aperto alle pressioni più alte possono essere spiegati dall’Equazione di Nernst (1.19). Le curve di polarizzazione subiscono un incremento positivo all’aumentare della pressione in quanto produce alte pressioni parziali dei reagenti in prossimità degli elettrodi, migliora i fenomeni di trasporto e migliora la solubilità dei gas nell’elettrolita [16].

5.2.2 Potenza elettrica netta

Di seguito vengono mostrati i risultati delle simulazioni in Aspen HYSYS, ovvero i grafici parametrici tridimensionali e bidimensionali della potenza elettrica netta in funzione della densità di corrente, della temperatura e della pressione.

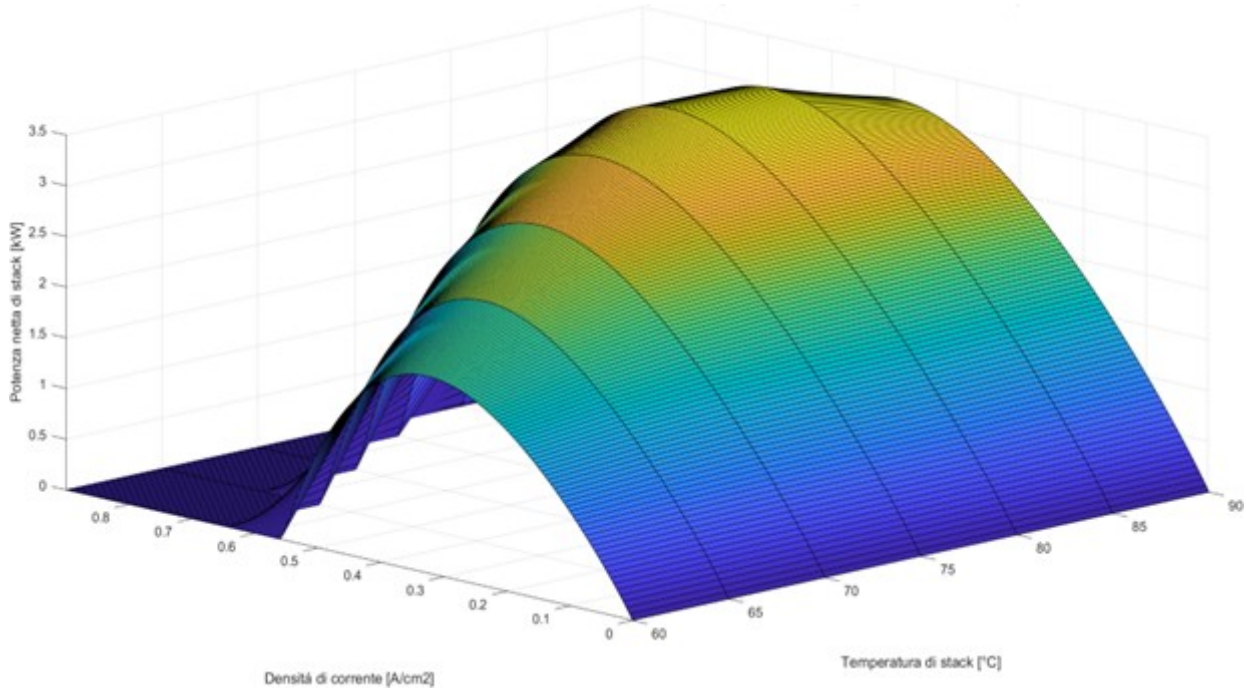


Figura 5.17 Grafico tridimensionale della potenza elettrica netta di "stack" in funzione della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari a 1 atm.

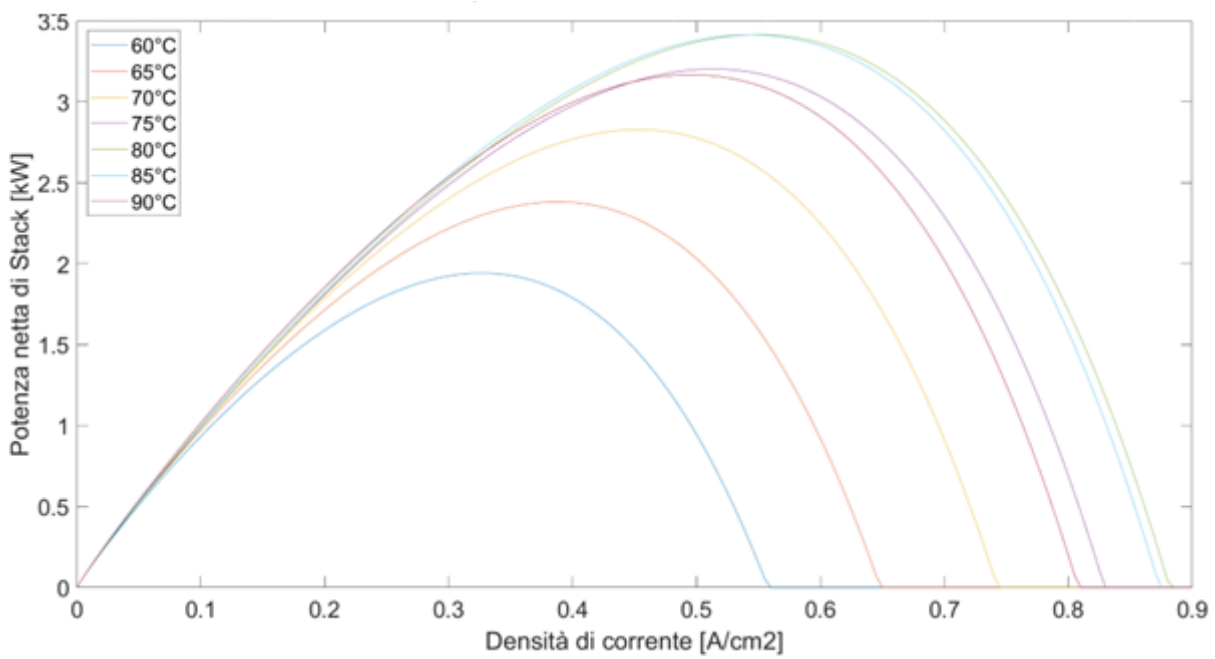


Figura 5.18 Grafico parametrico della potenza elettrica netta di "stack" in funzione della densità di correte e della temperatura a pressione costante pari a 1 atm

Fino a 80°C la potenza elettrica netta aumenta con l'aumento della temperatura, la densità di corrente di scambio aumenta con l'aumento della temperatura della cella a combustibile riducendo le perdite di attivazione. Quando la temperatura supera gli 80°C si evidenzia una diminuzione della potenza elettrica legata al fatto che il materiale della membrana potrebbe non essere correttamente idratato con conseguente diminuzione della sua conducibilità protonica Figura (5.18) [1]. Quando la temperatura della cella viene mantenuta costante e pari a 80°C, con l'aumento della densità di corrente, il tasso di produzione dell'acqua aumenta in proporzione, consentendo di mantenere il materiale della membrana nello stato catalitico meglio idratato, causando l'aumento della superficie attiva degli strati catalitici e porta a un miglioramento della potenza netta.

L'indagine è condotta nell'intervallo 1atm – 5atm con passo di 0.5 atm.

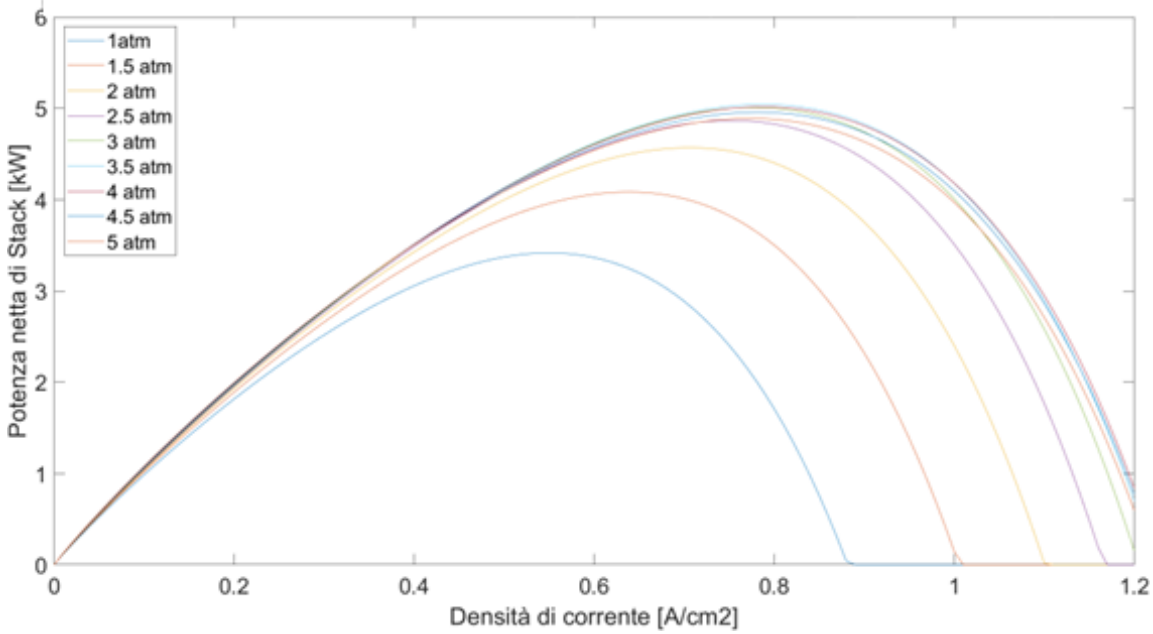


Figura 5.19 Grafico parametrico della potenza elettrica netta di "stack" al variare della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari a 80°C.

La potenza della cella a combustibile aumenta con all'aumentare della pressione grazie all'incremento della densità di corrente e delle pressioni parziali dei gas reagenti; si verifica quindi un aumento della pressione parziale di ossigeno contenuto nell'aria con conseguente aumento della potenza dello "stack" [1].

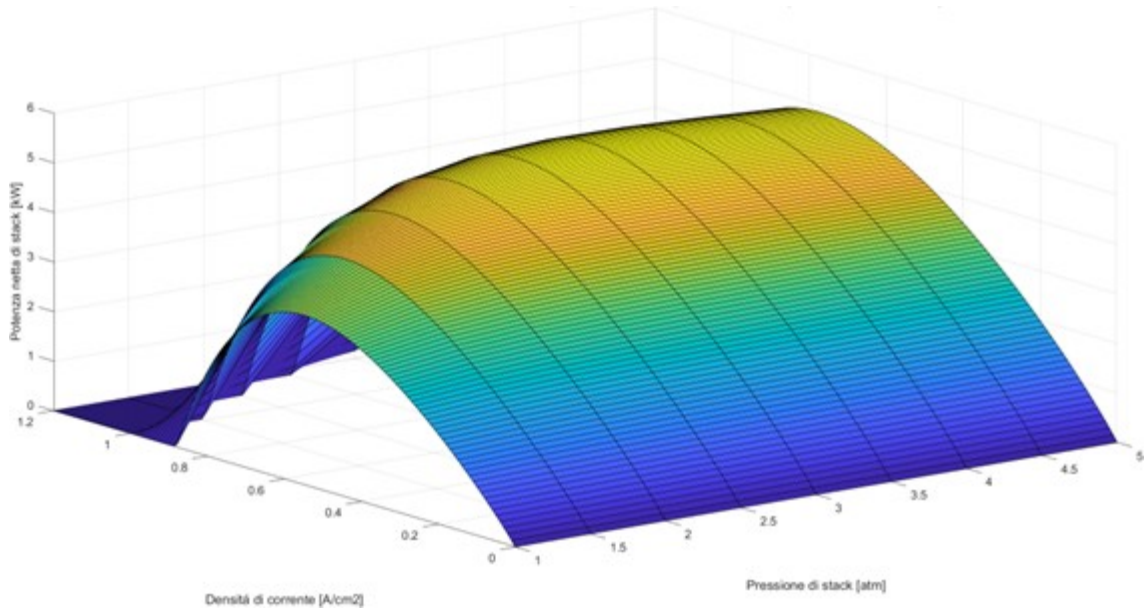


Figura 5.20 Grafico tridimensionale della potenza elettrica netta di "stack" al variare della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari a 80°C.

5.2.3 Potenza elettrica totale

La potenza elettrica totale differisce, dalla potenza elettrica netta dal fatto che non è stata sottratta alla potenza di "stack" la potenza elettrica assorbita dal compressore per comprimere l'aria.

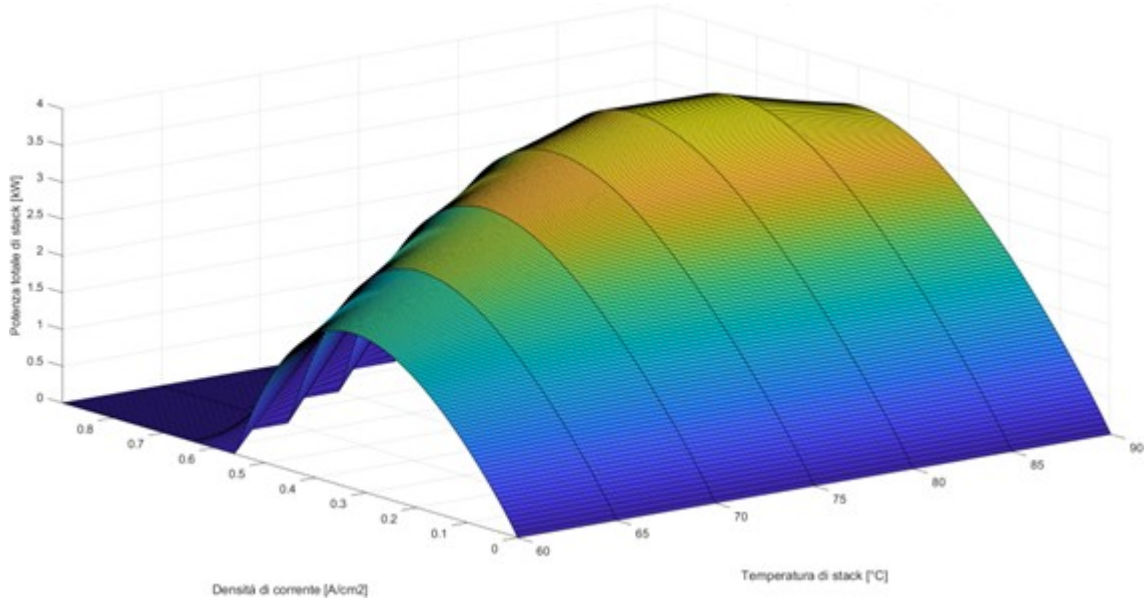


Figura 5.21 Grafico tridimensionale della potenza elettrica totale di "stack" al variare della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari a 1 atm.

Anche nel caso della potenza elettrica totale si evince un aumento della potenza all' aumentare della temperatura con una modesta diminuzione dopo gli 85°C. La potenza elettrica totale risulta sempre maggiore rispetto a quella netta, e tale differenza è sempre più consistente con l'aumentare della potenza elettrica assorbita dal compressore che aumenta con la densità di corrente e la pressione.

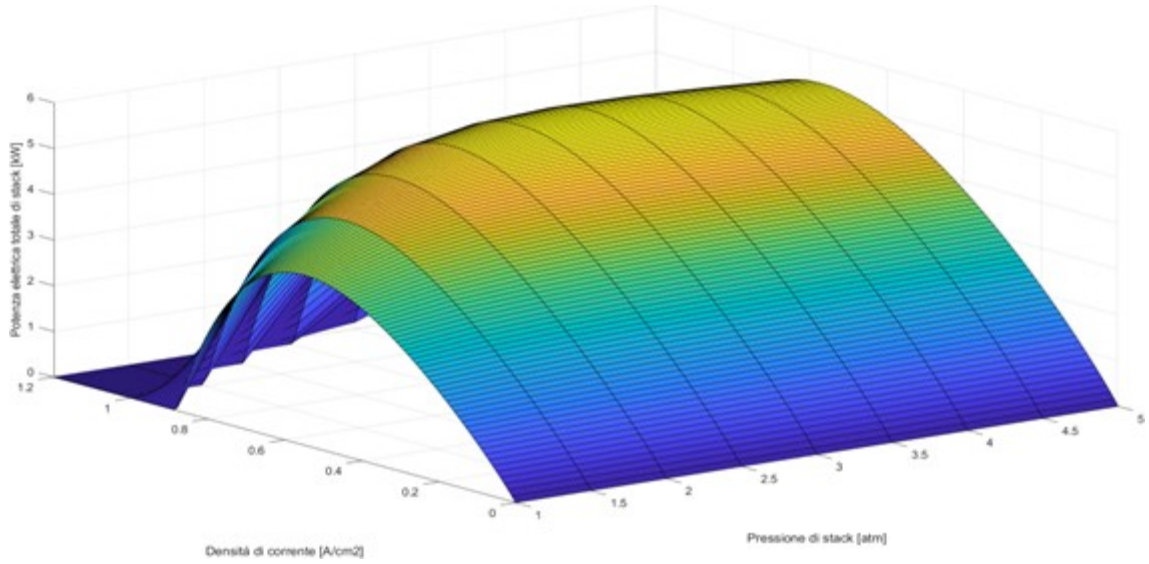


Figura 5.22 Grafico tridimensionale della potenza elettrica totale di "stack" al variare della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari a 80°C.

Con l'aumento di pressione la potenza elettrica totale sale al valore massimo (circa 3 atm) per poi mantenersi ad un valore costante fino a diminuire il suo valore quando viene raggiunta la pressione di 5 atm. Tale comportamento viene mostrato nel grafico di Figura (5.23):

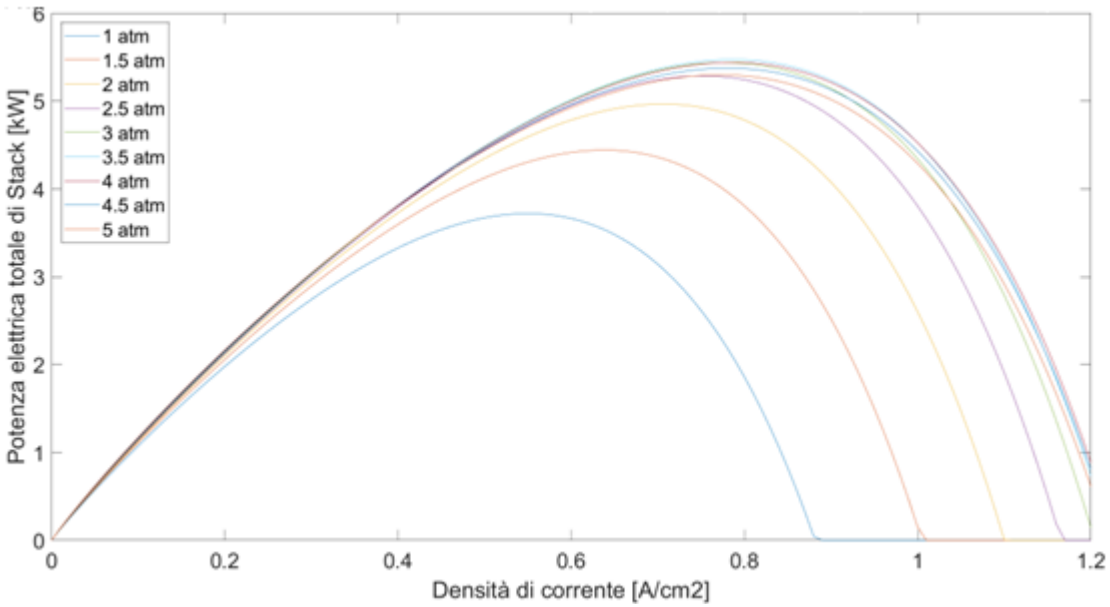


Figura 5.23 Grafico parametrico della potenza elettrica totale al variare della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari a 1 atm.

5.2.4 Potenza termica da smaltire

Di seguito si riportano i risultati, in forma tridimensionale, del modello Aspen HYSYS della potenza termica da smaltire associata allo "stack" in funzione della densità di corrente, della temperatura Figura (5.24) e della pressione Figura (5.25).

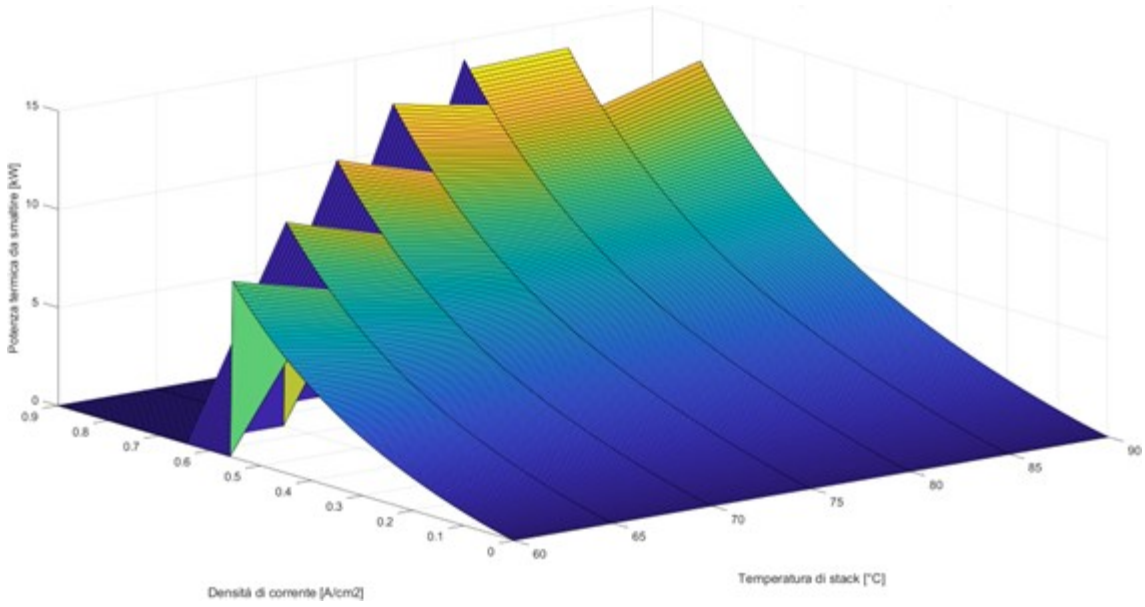


Figura 5.24 Grafico tridimensionale della potenza termica da smaltire al variare della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari a 1atm.

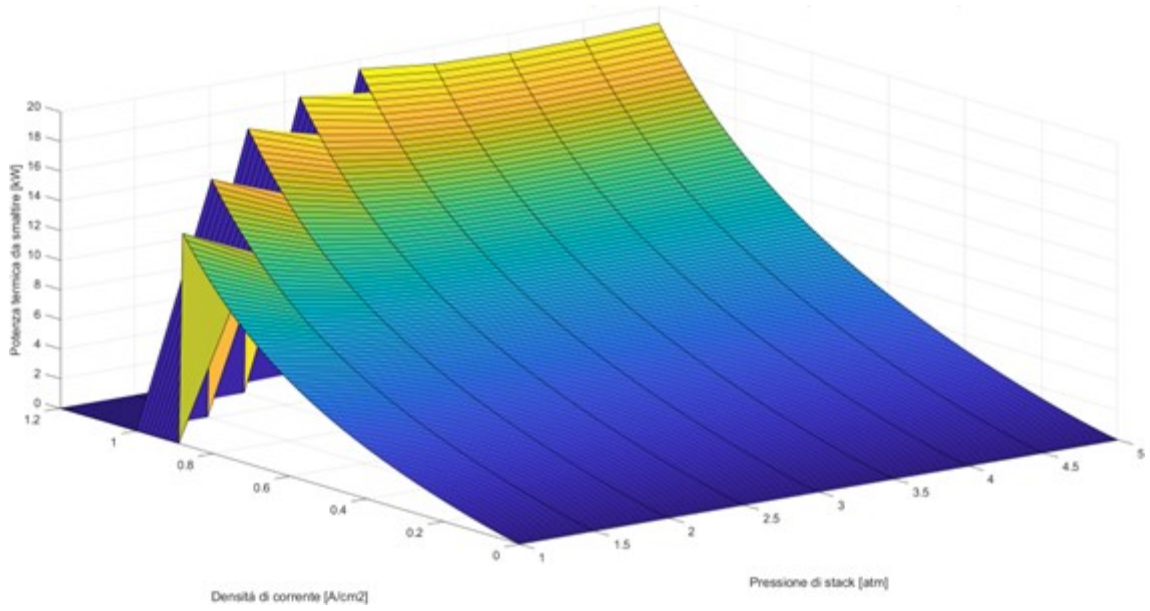


Figura 5.25 Grafico tridimensionale della potenza termica da smaltire in funzione della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari a 80°C.

I grafici mostrano un' importante dipendenza della potenza termica da smaltire dalla densità di corrente. La funzione raggiunge i valori massimi della potenza termica da smaltire in corrispondenza di 0.87 A/cm^2 alla temperatura di 85°C e in corrispondenza di 1.2 A/cm^2 alla pressione di 3 atm. In realtà le curve continuerebbero a crescere, ma non si hanno dati sperimentali per densità di corrente superiori perché il sistema non si spinge oltre. Poiché le condizioni operative non dovrebbero spingersi a pressioni troppo elevate, può ritenersi di interesse la porzione del grafico relativa a pressioni non superiori a 4 atm. Di seguito si riportano i risultati grafici anche in forma parametrica:

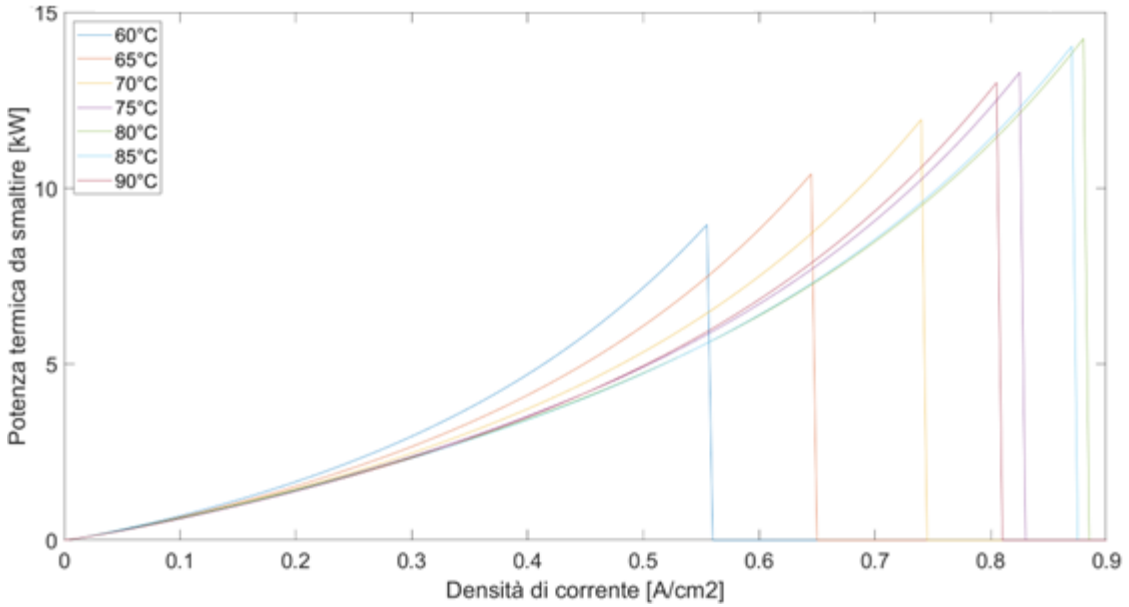


Figura 5.26 Grafico parametrico della potenza termica da smaltire al variare della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari a 1 atm.

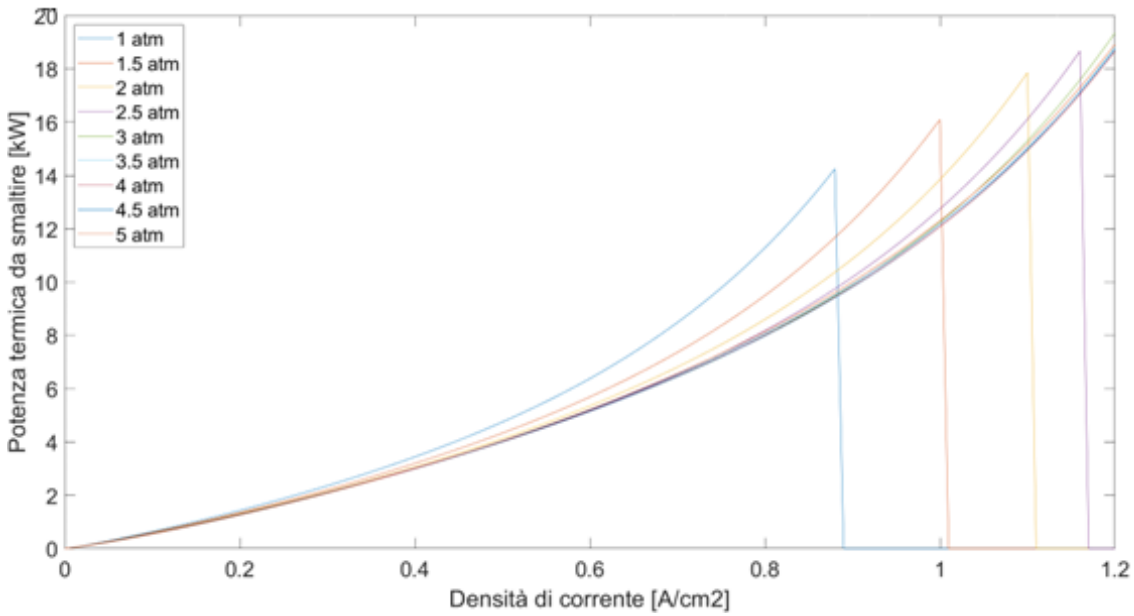


Figura 5.27 Grafico parametrico della potenza termica da smaltire al variare della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari a 80°C.

Alla temperatura di 85°C la potenza in eccesso da smaltire è pari a 14.031 kW, mentre alla pressione di 3 atm il valore corrispondente è di 19.353 kW.

Questo calore prodotto sarà elaborato dal sistema di raffreddamento della cella al fine di garantire il corretto funzionamento isotermo e isobaro della stessa.

5.2.5 Rendimento di voltaggio

La tensione elettrica è direttamente legata al rendimento di voltaggio che è il rapporto tra la tensione di "stack" ed il potenziale reversibile. Come evidenziano le Figure (5.28) e (5.29), al diminuire della densità di corrente si ha un incremento del rendimento di voltaggio.

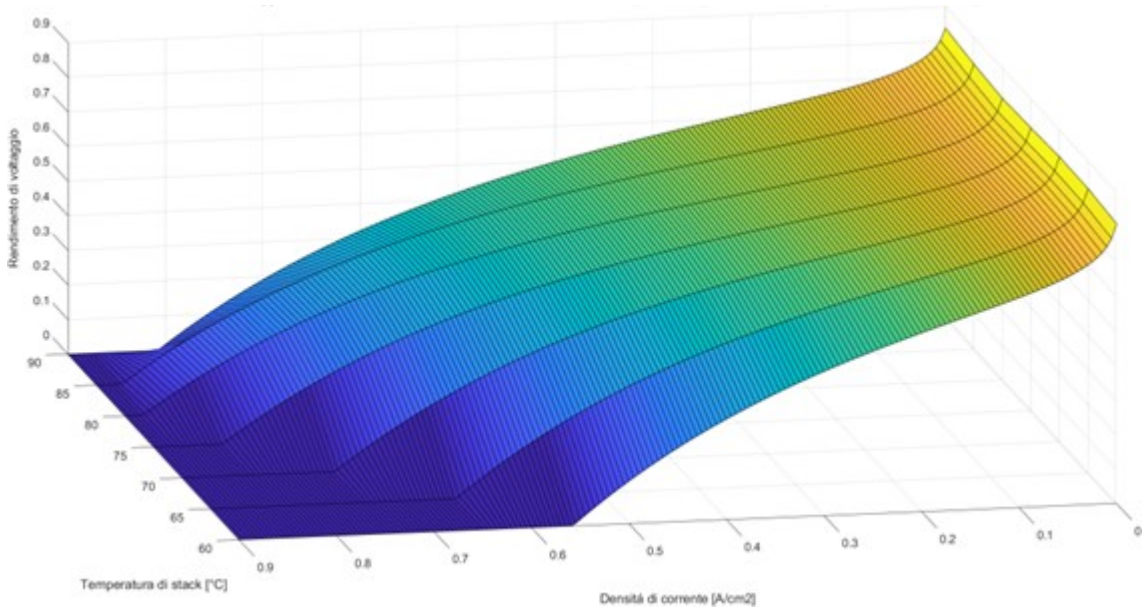


Figura 5.28 Grafico tridimensionale del rendimento di voltaggio di "stack" al variare della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari a 1atm.

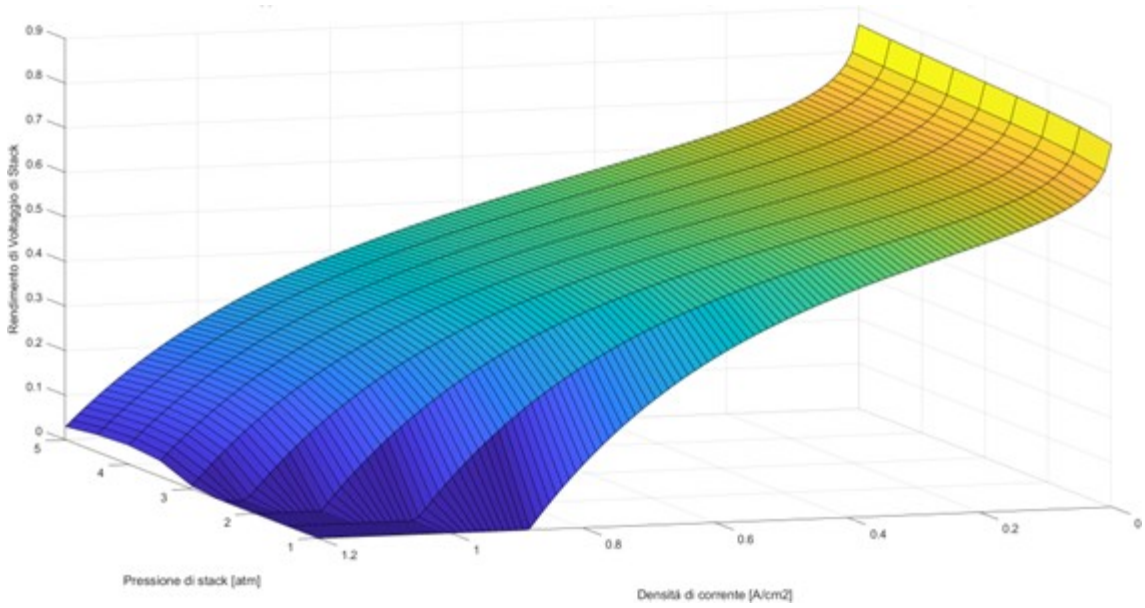


Figura 5.29 Grafico tridimensionale del rendimento di voltaggio della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari a 80°C.

Dal Grafico (5.28) si evince che a partire da 0.8 A/cm^2, a differenza delle basse temperature, tra i 75 e 85°C il rendimento assume valori intorno al 10%. Nella Figura (5.31) relativa al grafico a pressione variabile si mostra come ad elevata densità di corrente (1.1 A/cm^2) e pressione assoluta di 1 e 2 atm il rendimento di voltaggio risulta essere nullo. A parità di densità di corrente e pressione maggiore di 2 atm il rendimento di voltaggio incrementa il suo valore; infatti, la curva del rendimento di voltaggio altro non è che la curva di polarizzazione scalata di un fattore pari all'inverso della tensione reversibile.

Di seguito vengono mostrati anche i risultati grafici in forma bidimensionale, a temperatura variabile Figura (5.30) e a pressione variabile Figura (5.31):

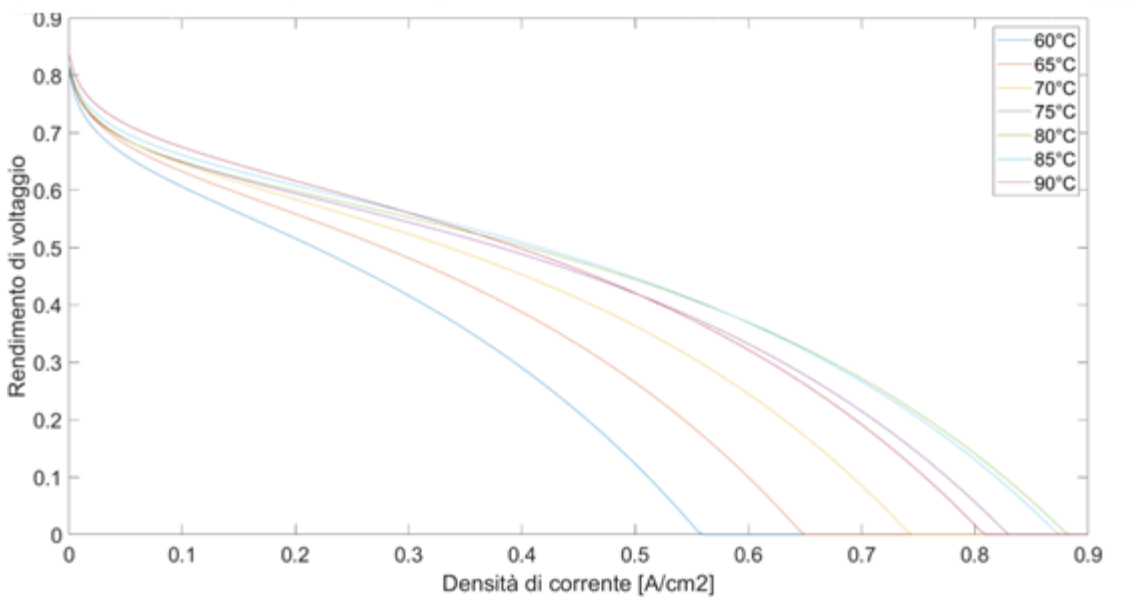


Figura 5.30 Grafico parametrico del rendimento di voltaggio al variare della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari a 1atm.

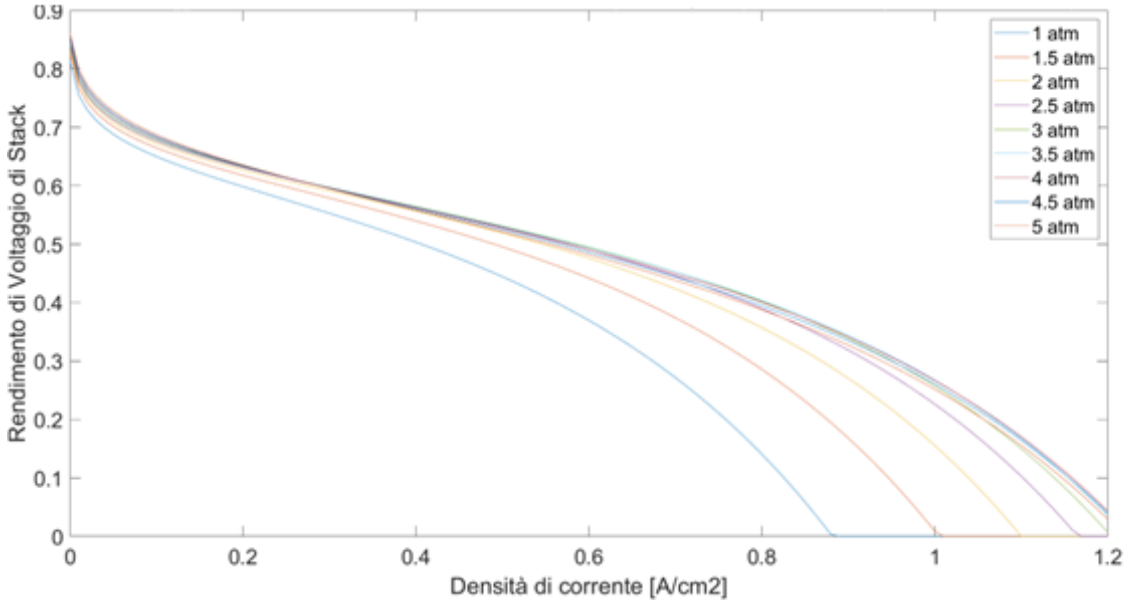


Figura 5.31 Grafico parametrico del rendimento di voltaggio al variare della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari a 80°C.

5.2.6 Rendimento elettrico LHV – HHV

La differenza numerica tra LHV e HHV di un combustibile è approssimativamente equivalente alla quantità di calore latente di vaporizzazione che può essere praticamente recuperato in un secondo momento per unità di combustibile bruciato. Il rendimento elettrico, riferito ai poteri calorifici, è un indicatore dell'efficienza del processo di conversione, di una massa unitaria del vettore energetico, per ottenere energia utile rispetto al contenuto energetico del combustibile [1]. Vengono di seguito mostrati i grafici tridimensionali del rendimento elettrico HHV al variare della densità di corrente, della temperatura Figura (5.32) e della pressione Figura (5.33).

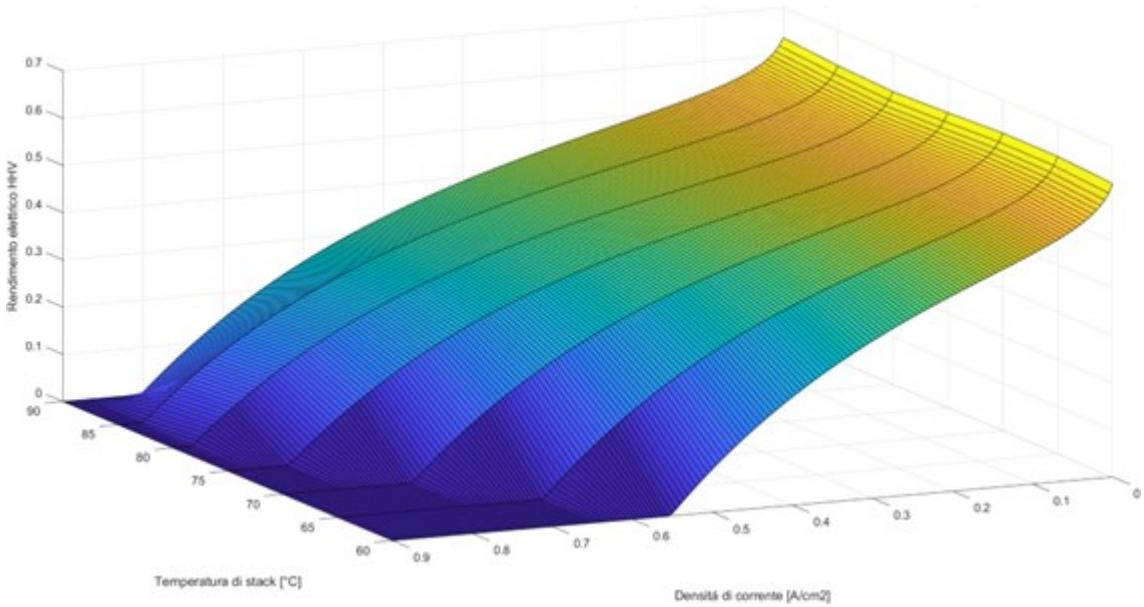


Figura 5.32 Grafico tridimensionale del rendimento elettrico HHV in funzione della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari a 1atm.

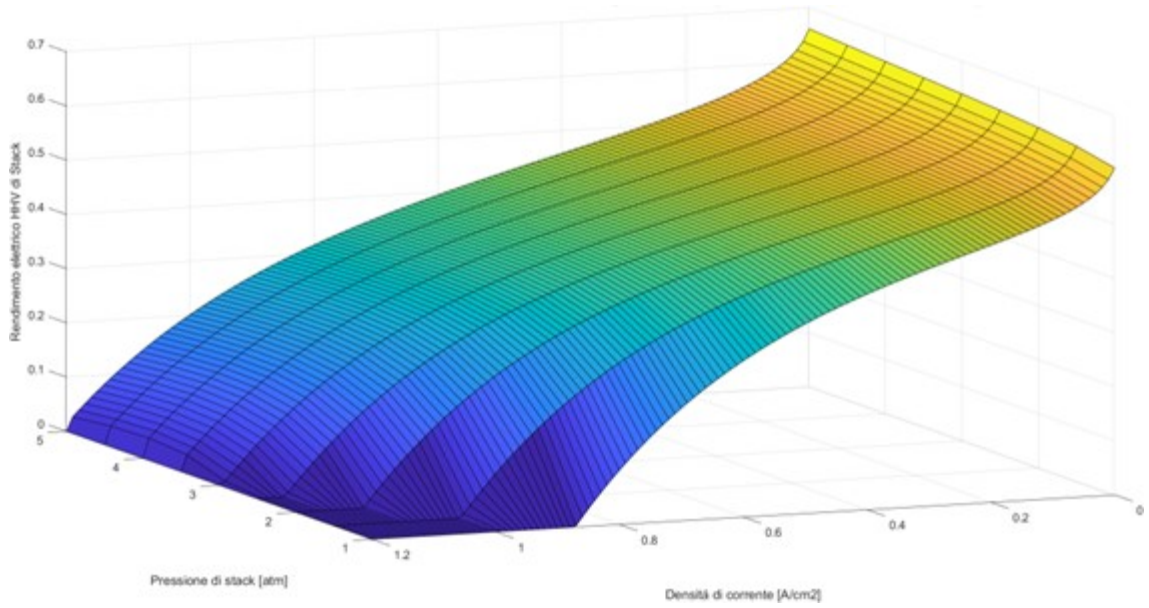


Figura 5.33 Grafico tridimensionale del rendimento elettrico HHV in funzione della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari a 80°C.

Di seguito vengono mostrati i grafici tridimensionali del rendimento elettrico LHV al variare della densità di corrente, della temperatura Figura (5.34) e della pressione Figura (5.35)

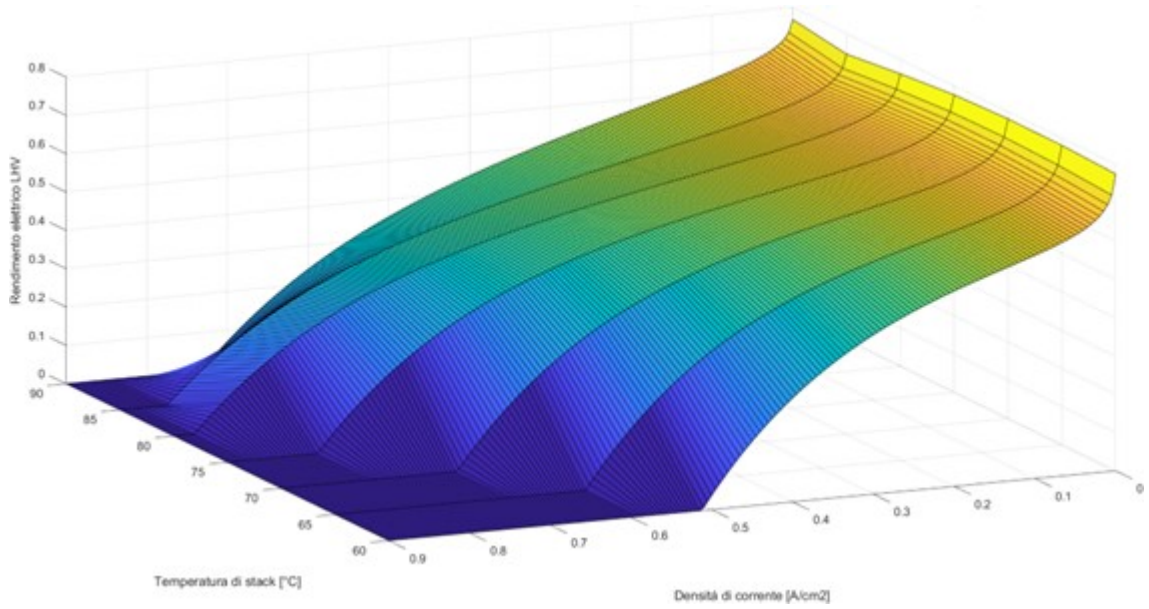


Figura 5.34 Grafico tridimensionale del rendimento elettrico LHV in funzione della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari a 1atm.

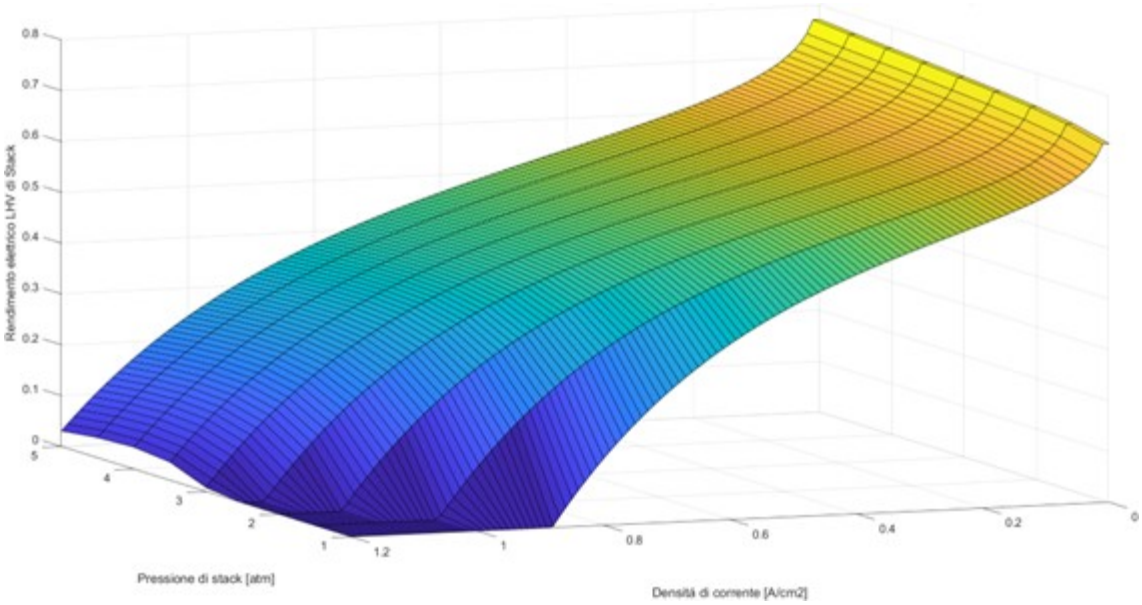


Figura 5.35 Grafico tridimensionale del rendimento elettrico LHV in funzione della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari a 80°C.

Dal punto di vista della variazione della densità di corrente e della temperatura Figure (5.32) e (5.34), risulta che l'andamento qualitativo del grafico del rendimento elettrico considerando l'HHV non differisce di molto da quello del rendimento elettrico considerando il LHV. In entrambi i rendimenti, nel range di temperatura ottimale che va da 75 a 80°C, si riscontrano già, a valori elevati di densità di corrente, una leggera crescita del rendimento fino a raggiungere valori massimi superiori al 70% a densità di corrente pari a 0.015 A/cm^2.

In modo analogo, Figure (5.33) e (5.35) non mostrano differenze relative all'andamento dei rispettivi rendimenti. Entrambi i rendimenti aumentano con la pressione determinando una curva crescente per densità di corrente inferiori. Di seguito vengono mostrati i grafici parametrici del rendimento elettrico LHV al variare della densità di corrente, della temperatura Figura (5.36) e della pressione Figura (5.37).

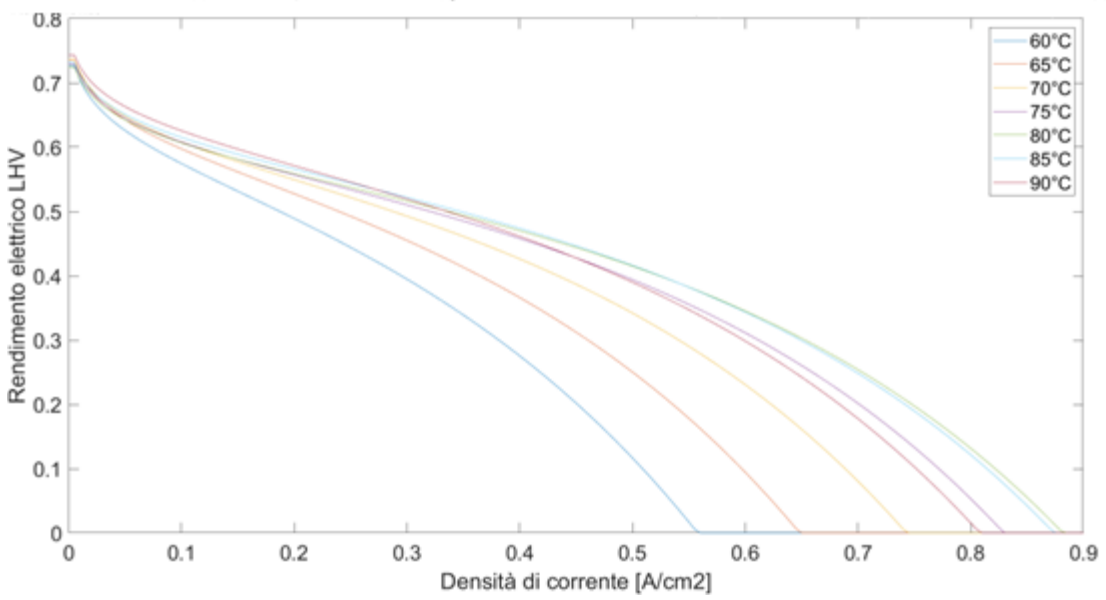


Figura 5.36 Grafico parametrico del rendimento elettrico LHV al variare della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari a 1 atm.

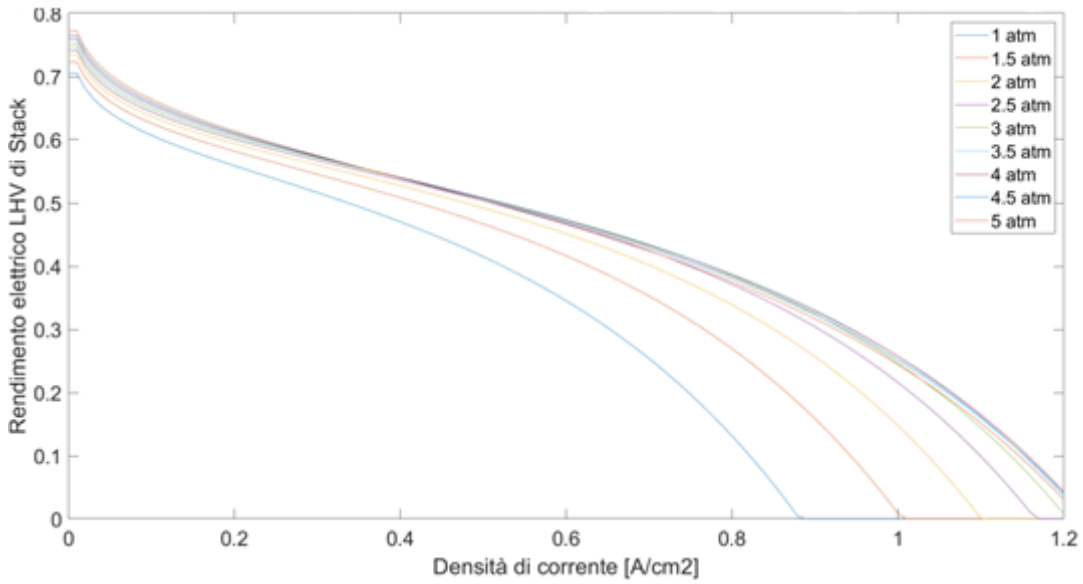


Figura 5.37 Grafico parametrico del rendimento elettrico LHV al variare della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari a 80°C.

Vengono di seguito mostrati i grafici parametrici del rendimento elettrico considerando l'HHV al variare della densità di corrente, della temperatura Figura (5.38) e della pressione Figura (5.39).

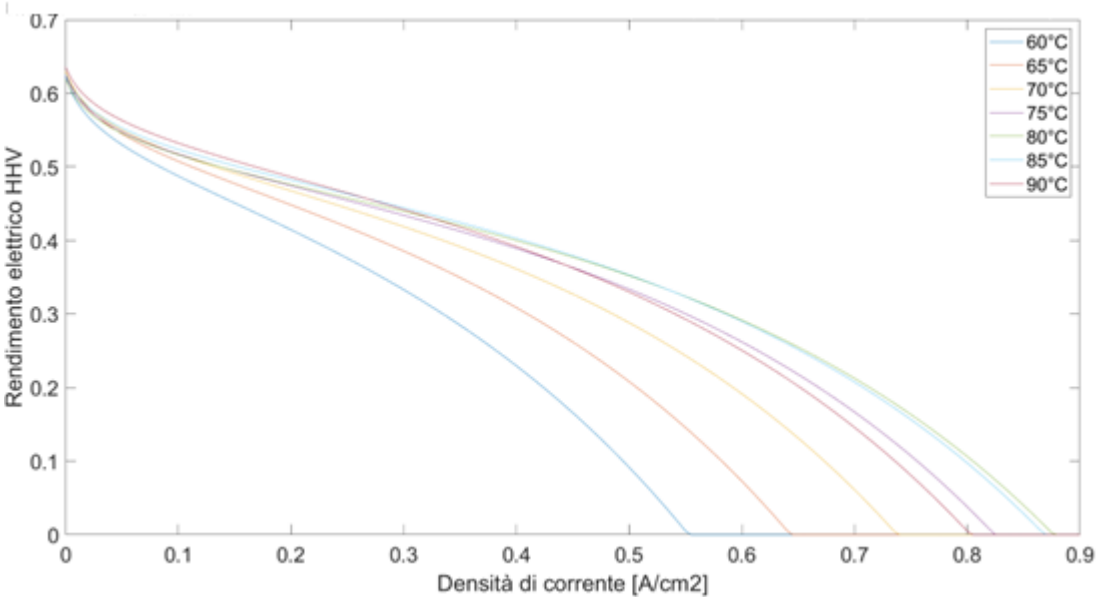


Figura 5.38 Grafico parametrico del rendimento elettrico HHV al variare della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari a 1 atm.

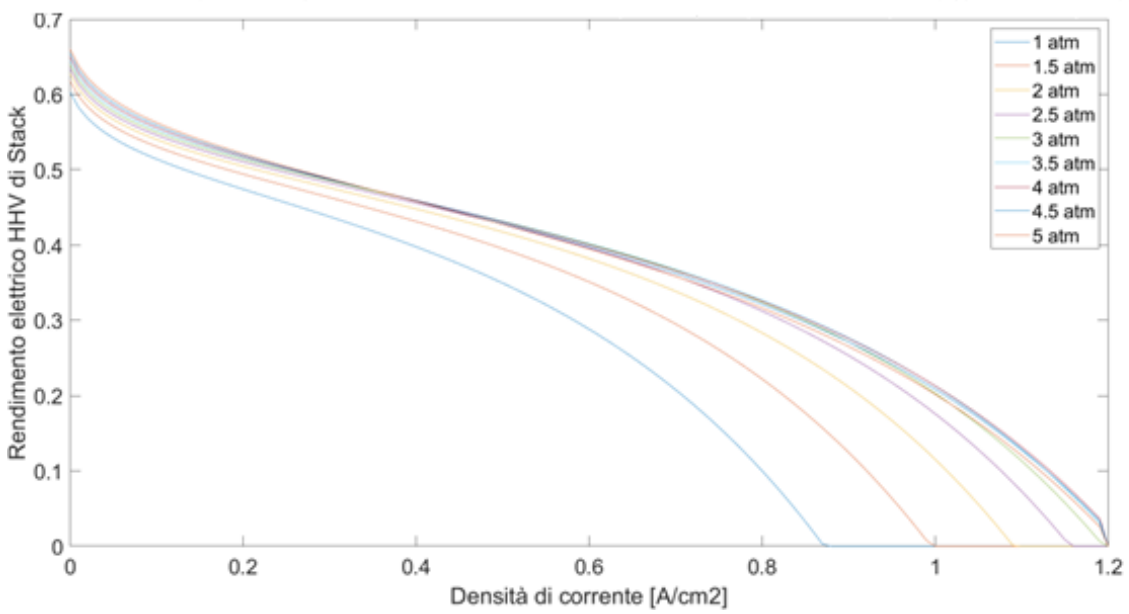


Figura 5.39 Grafico parametrico del rendimento elettrico HHV al variare della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari a 80°C.

I grafici dei rendimenti elettrici riferiti ai poteri calorifici LHV/HHV sono in realtà quelli del potenziale elettrico scalati di una quantità pari alla tensione LHV/HHV. Sebbene entrambi i poteri calorifici siano variabili con la temperatura, Aspen HYSYS li considera costanti, almeno nell'intervallo di temperatura preso come riferimento.

5.2.7 Rendimento elettrico netto

Il rendimento elettrico netto è calcolato in riferimento al potere calorifico inferiore LHV del combustibile per la portata di idrogeno consumata. In particolare, questo rendimento elettrico netto si riferisce all'energia elettrica disponibile "al consumo" per unità di energia del combustibile utilizzato per produrla. Di seguito vengono mostrati i grafici tridimensionale Figura (5.40)

e bidimensionale Figura (5.41) del rendimento elettrico netto al variare della densità di corrente e della temperatura.

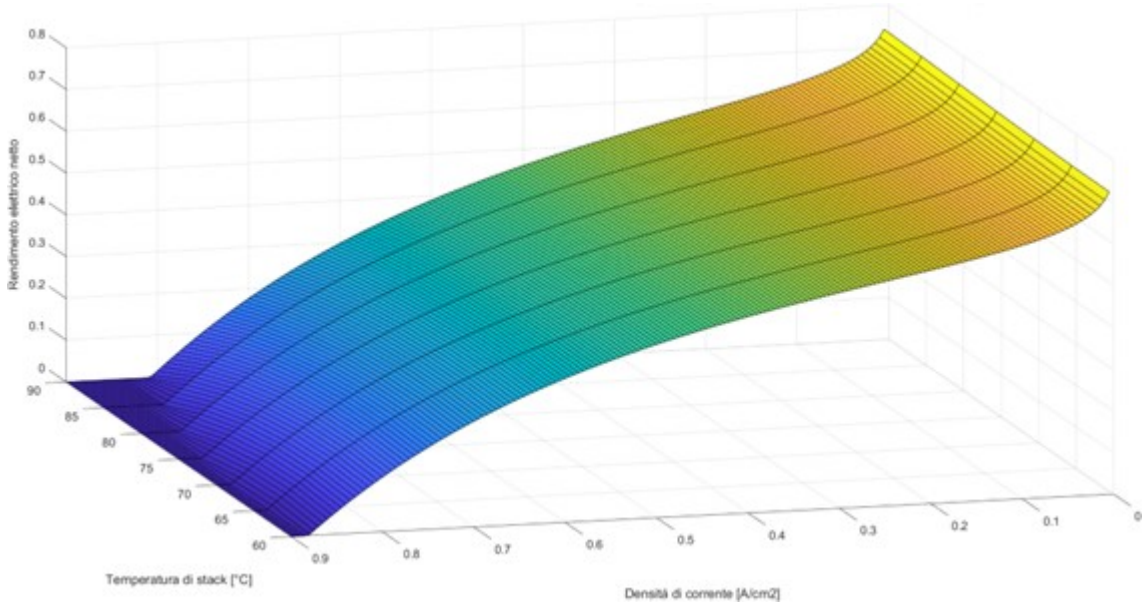


Figura 5.40 Grafico tridimensionale del rendimento elettrico netto in funzione della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari a 1atm.

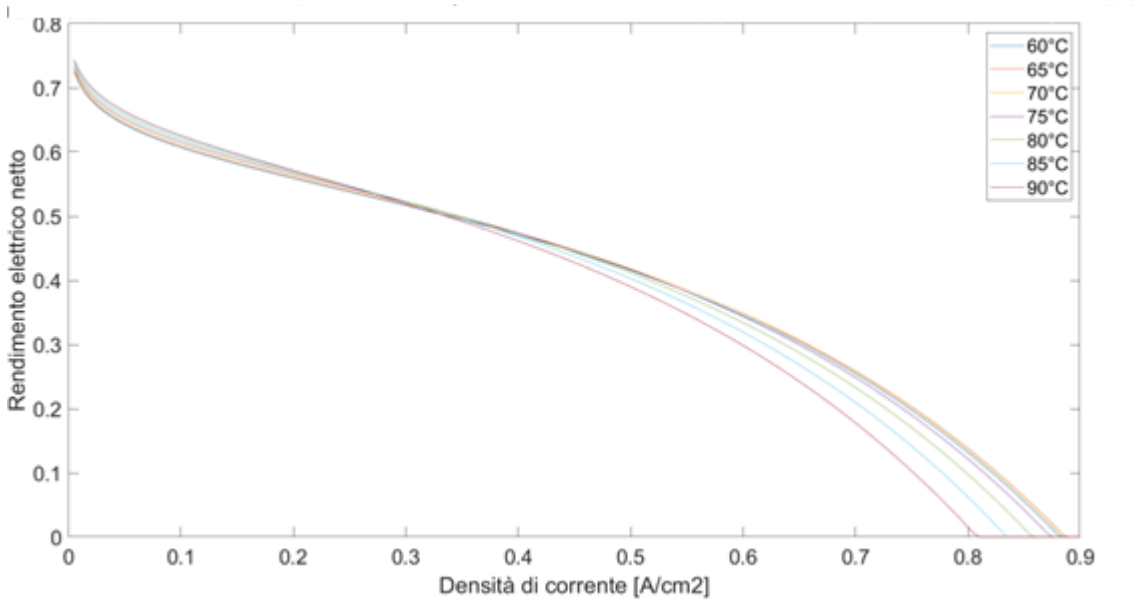


Figura 5.41 Grafico parametrico del rendimento elettrico netto in funzione della densità di corrente e della temperatura a pressione costante pari 1atm.

Di seguito vengono mostrati i grafici tridimensionale Figura (5.42) e bidimensionale Figura (5.43) del rendimento elettrico netto al variare della densità di corrente e della pressione.

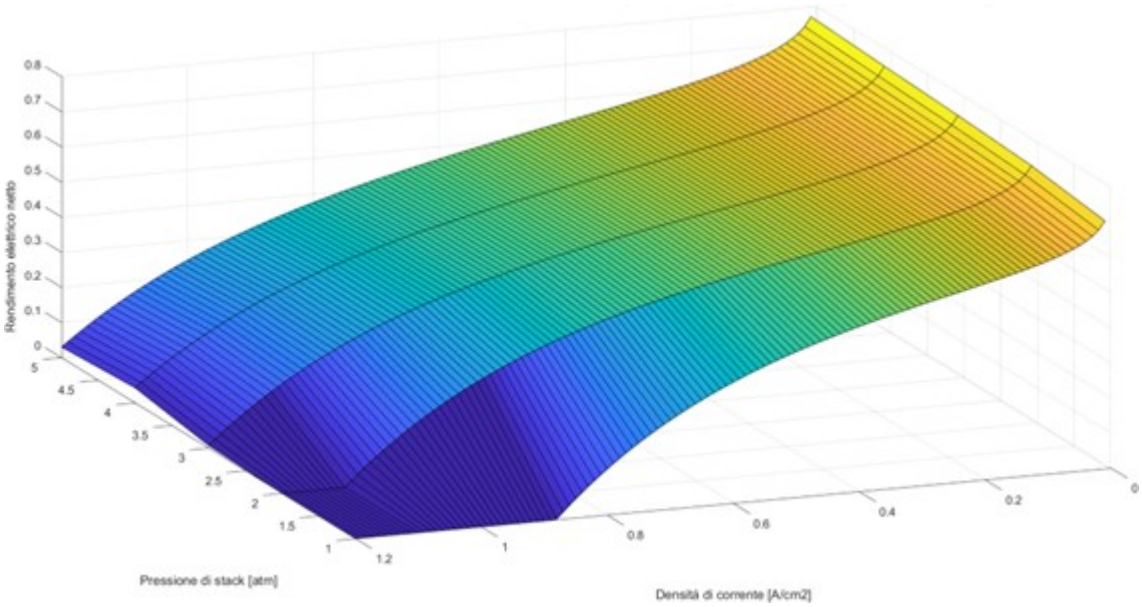


Figura 5.42 Grafico tridimensionale del rendimento elettrico netto in funzione della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari a 80°C.

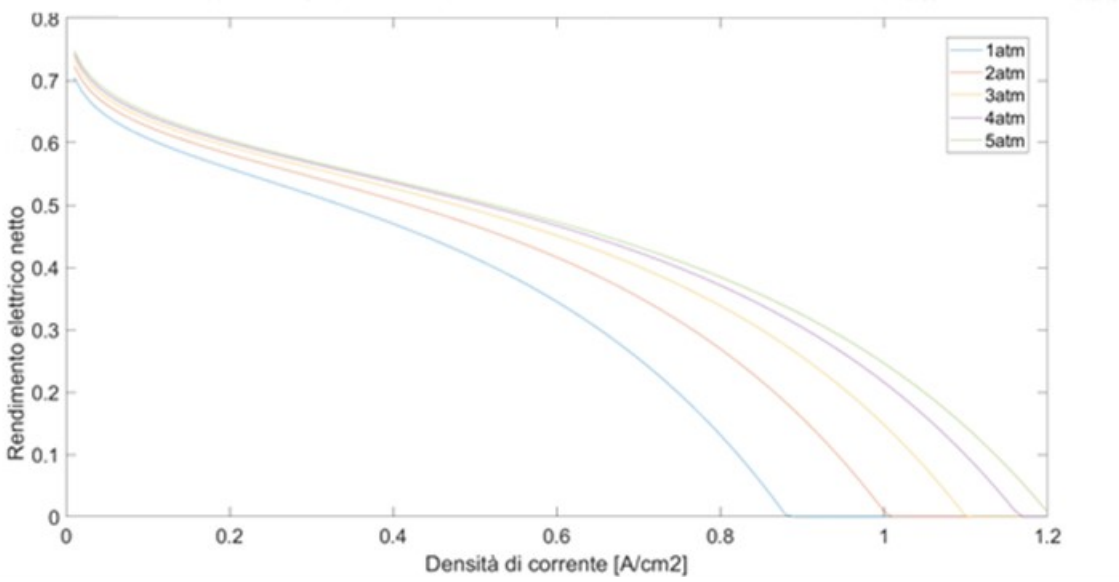


Figura 5.43 Grafico parametrico del rendimento elettrico netto in funzione della densità di corrente e della pressione a temperatura costante pari 80°C.

Per uno “stack” che funziona a temperatura di 80°C, nella condizione di densità di corrente massima elaborata dal sistema (0.8 A/cm^2) e alla pressione di 4 atm, i valori del rendimento elettrico netto variano dal 40-48%. L’efficienza è influenzata dal grado di utilizzo dell’idrogeno quando questo viene consumato con reazioni chimiche dirette con l’ossigeno; difatti, si ha una perdita del sistema senza contribuire alla produzione di energia in cella con conseguente riduzione del rendimento elettrico. Tra gli ausiliari, nel calcolo del rendimento elettrico netto il compressore dell’aria è quello che incide maggiormente sull’efficienza complessiva del sistema.

6. Conclusioni

L'obiettivo principale del lavoro svolto è consistito nell'implementazione del modello di una cella a combustibile di tipo PEM in ambiente Aspen HYSYS, e nella determinazione delle caratteristiche principali di funzionamento tramite simulazioni. Nella parte iniziale del lavoro di tesi, la ricerca bibliografica ha permesso di trovare un numero di pubblicazioni pertinenti alla modellazione matematica dei fenomeni legati alla reazione chimica che si manifesta nella cella a combustibile. Le fonti bibliografiche che hanno suscitato maggiore interesse sono state quelle che hanno illustrato il comportamento termo-elettrochimico di una PEMFC da un punto di vista matematico attraverso l'esposizione di modelli empirici e semi-empirici determinati durante campagne di indagine sperimentale. Ricavati dalla letteratura i dati sperimentali, con l'utilizzo dell'ambiente di programmazione Matlab è stato possibile manipolarli in forma matriciale al fine di determinare i coefficienti del modello sperimentale della tensione elettrica attraverso particolari tecniche di regressione. Nella letteratura non si è trovato ancora un certo riscontro sullo studio delle prestazioni termo-elettrochimiche di uno "stack" di una PEMFC a bassa temperatura mediante l'utilizzo del software Aspen HYSYS. In questo contesto trova spazio il presente lavoro di tesi, mostrandosi come un progetto consistente nella simulazione, in ambiente Aspen HYSYS, del funzionamento di uno "stack" di piccola taglia al variare delle condizioni operative termodinamiche. Aspen HYSYS nasce come ambiente di simulazione dei processi termochimici e di funzionamento di impianti energetici. Nell'utilizzo del software, per la mancanza di componenti precostruiti per la simulazione di una cella a combustibile si è dovuto ricorrere all'utilizzo di componenti fittizi che, insieme allo spreadsheet, hanno permesso di simulare la reazione di ossidoriduzione dello "stack". È stato possibile avvalersi di una serie di

vantaggi consistenti soprattutto in automatismi nella determinazione delle proprietà di stato delle sostanze. Attraverso lo strumento "Case studies", Aspen HYSYS ha permesso di determinare l'andamento di una variabile in funzione di una o più variabili indipendenti. I risultati sono stati poi rielaborati in forma grafica attraverso Matlab. Le simulazioni svolte permettono di determinare l'andamento delle variabili che descrivono le prestazioni della PEMFC al variare delle condizioni di funzionamento dello "stack". L'andamento tipico della curva corrente-tensione della cella a combustibile conferma che in condizioni di circuito aperto la corrente è nulla, e la tensione di cella è al suo valore massimo. Durante il funzionamento all'aumentare della densità di corrente si verifica una progressiva diminuzione del potenziale a causa dell'incremento di fenomeni legati alle irreversibilità, tali per cui parte dell'energia libera di reazione viene dissipata sotto forma di calore. L'efficienza della cella aumenta con la temperatura fino a 80°C, dopodiché diminuisce a causa della diminuzione dell'umidità relativa nell'ambiente di reazione. Il valore finale del rendimento di "stack" dipende anche da fattori legati a processi collaterali dei componenti ausiliari come quelli relativi al riscaldamento, al raffreddamento e alla compressione dei reagenti gassosi. Dalle analisi effettuate è risultato che la condizione termodinamica operativa ideale per il buon funzionamento dello "stack" lo si ha alla temperatura di 80°C ed alla pressione di 4 atm. Giunti a queste conclusioni, il lavoro svolto si configura come punto di partenza per eventuali approfondimenti sulla modellazione termo-elettrochimica dello "stack" e come un possibile modello che può essere integrato nel modello di un sistema più complesso che prende in considerazione anche il processo di recupero del calore.

Bibliografia

[1] Andrew Dicks, James Larminie, *Fuel Cell Systems Explained*, II Edition, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2003, ISBN 0-470-84857-X.

[2] Aspen Technolgy, *Aspen HYSYS Property Packages Overview and Best Practicies for Optimum Simulation*, Aspen Process Engineering Webinar, 17/10/2006.

[3] Cesini G., Latini G., Polonara F., *Fisica tecnica*, Novara, Città Studi, 2017, I edizione.

[4] Corso di Sistemi Energetici, *Celle a Combustibile, Principi di Funzionamento*, A.A 2002-2003, UNIBG.

[5] Dong Hao, Jianping Shen, Yongping Hou, Yi Zhou, and HongWang, *An Improved Empirical Fuel Cell Polarization Curve Model Based on Review Analysis,* Hindawi Publishing Corporation International Journal of Chemical Engineering Volume 2016, Article ID 4109204, 10 pages.

[6] Ernesto Scafè, *Trasporto e stoccaggio di idrogeno*, EniTecnologie Monterotondo, VOLUME III / NUOVI SVILUPPI: ENERGIA, TRASPORTI, SOSTENIBILITÀ, Roma, Italia.

[7] Junbom Kim, *Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation*, Article *in* Journal of The Electrochemical Society, University of Ulsan August 1995.

[8] Lin Wang, Attila Husar, Tianhong Zhou, Hongtan Liu, *A parametric study of PEM fuel cell performances,* International Journal of Hydrogen Energy Volume 28, Issue 11, November 2003.

[9] Lydia Pickering*, Mykyahlo V. Lototskyy, Moegamat Wafeeq Davids, Cordellia Sita, Vladimir Linkov*, Induction melted AB2-type metal hydrides for hydrogen storage and compression applications,* HySA Systems Competence Centre, South African Institute for Advanced Materials Chemistry (SAIAMC), University of the Western Cape, Bellville, 7535, South Africa.

[10] Marina Ronchetti, *Celle a Combustibile – Stato di Sviluppo e Prospettive della Tecnologia*, Dipartimento Tecnologie e fonti Rinnovabili e Risparmio Energetico, Roma, ENEA, 2008.

[11] MATLAB and Simulink for Technical Computing Website.

[12] Qiangu Yan, H. Toghiani, Heath Causey, *Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes,* Mississippi State University, United States, 2006.

[13] Silberberg M., *Chimica. La natura molecolare della materia e delle sue trasformazioni,* trad. it Silvia Licoccia, Milano, McGraw-Hill, 2012, III edizione.

[14] Strategia Nazionale Idrogeno, *Linee Guida Preliminari*, Ministero dello Sviluppo Economico.

[15] Termochimica, UNIMIB.

[16] Viktor Hacker, *An empirical fuel cell polarization curve fitting equation for small current densities and no-load operation,* Article *in* Journal of Applied Electrochemistry, Graz University of Technology, April 2008.

[17] Kim Junbom, *Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation*.

[18] Tesi Marco Aresti, *Verifica Sperimentale di un Sistema di Celle a Combustibile per l'Autotrazione*, Università Degli Studi di Roma "La Sapienza", 1998-1999.

[19] Tesi Ing. Gabriele Ferruzzi, *Analisi Sperimentale e Numerica di Sistemi di Conversione dell'Energia basati su Celle a Combustibile*, Università degli Studi di Napoli Federico II.

[20] Tesi laurea Magistrale, Paolo Vitulli, *Studio delle prestazioni di un sistema di elettrolisi alcalina in regime stazionario tramite modellazione termo-elettrochimica: confronto tra Aspen HYSYS e Matlab*, Università Politecnica delle Marche, A.A. 2020/2021.

Appendice

Appendice 1. Calcolo tensione

```
function V = Tensione(ic,T,P)

T_K=T+273.15;
Erev=1.229-8.46*(10^-4)*(T_K-298.15)-4.31*(10^-
5)*T_K*log(1/(P*((0.2096*P)^0.5)));

bt1=-0.0007291;
bt2=0.1772;
bt=bt1*T+bt2;

iot1=1.315e-6;
iot2=-0.0002132;
iot3=0.008741;
iot=iot1*(T^2)+iot2*T+iot3;

ilt=0.004011844;

Rt1=0.003747;
Rt2=-0.246;
Rt=Rt1*T+Rt2;

mt1=0.0001899;
mt2=-0.03113;
mt3=1.305;
mt=mt1*(T^2)+mt2*T+mt3;

nt=3.33;

bp1=0.002692;
bp2=-0.0003917;
bp=bp1*P+bp2;

iop1=-1.427e-5;
iop2=0.3643;
iop3=2.571e-5;
iop4=0.4429;
iop=iop1*exp(iop2*P)+iop3*exp(iop4*P);

ilp=0;

Rp1=0.0348;
Rp2=-0.03077;
Rp=Rp1*P+Rp2;

mp1=-0.02278;
mp2=-0.007904;
mp3=0.09451;
mp4=-1.245;
mp=mp1*exp(mp2*P)+mp3*exp(mp4*P);

np=0;
```

```
V=Erev-(bt+bp)*log10((ic+ilt+ilp)/(iot+iop))-(Rt+Rp)*ic-
(mt+mp)*exp((nt+np)*ic);
end
```

Appendice 2. Script Plot temperatura variabile

```
clc

load('T VARIABILE.mat');

P=1;

%Temperatura 65°C
T1=65;
ic65v=(0:0.001:0.52);
V65v=zeros(length(ic65v),1);
for i=1:length(ic65v)
    V65v(i)=Tensione(ic65v(i),T1,P);
end
subplot(3,2,1)
plot(ic65v,V65v,'r');
xlabel('Densità di corrente [A/cm2]');
ylabel('Tensione');
hold on
plot(ic_65,V_65,'ro');
legend('65°C,1bar');

%Temperatura 70°C
T2=70;
ic70v=(0:0.001:0.56);
V70v=zeros(length(ic70v),1);
for i=1:length(ic70v)
    V70v(i)=Tensione(ic70v(i),T2,P);
end
subplot(3,2,2)
plot(ic70v,V70v,'b');
xlabel('Densità di corrente [A/cm2');
ylabel('Tensione');
hold on
plot(ic_70,V_70,'ro');
legend('70°C,1bar');

%Temperatura 75°C
T3=75;
ic75v=(0:0.001:0.80);
V75v=zeros(length(ic75v),1);
for i=1:length(ic75v)
    V75v(i)=Tensione(ic75v(i),T3,P);
end
subplot(3,2,3)
plot(ic75v,V75v,'K');
xlabel('Densità di corrente [A/cm2]');
ylabel('Tensione');
hold on
plot(ic_75,V_75,'ro');
```

```
legend('75°C,1bar');

%Temperatura 80°C
T4=80;
ic80v=(0:0.001:0.80);
V80v=zeros(length(ic80v),1);
for i=1:length(ic80v)
    V80v(i)=Tensione(ic80v(i),T4,P);
end
subplot(3,2,4)
plot(ic80v,V80v,'g');
xlabel('Densità di corrente [A/cm2]');
ylabel('Tensione');
hold on
plot(ic_80,V_80,'ro');
legend('80°C,1bar');

%Temperatura 85°C
T5=85;
ic85v=(0:0.001:0.72);
V85v=zeros(length(ic85v),1);
for i=1:length(ic85v)
    V85v(i)=Tensione(ic85v(i),T5,P);
end
subplot(3,2,5)
plot(ic85v,V85v,'y');
xlabel('Densità di corrente [A/cm2]');
ylabel('Tensione');
hold on
plot(ic_85,V_85,'ro');
legend('85°C,1bar');
```

Appendice 3. Case Study “stack”

```
%Lo script permette di visualizzare graficamente le curve di polarizzazione
%al variare della densità di corernte (A/cm2) e della temperatura [°C],
%a pressione costante pari a 1atm, ottenute con le simulazioni del software
%Aspen HYSYS.

clear
close all
clc

load V_stack_iT.mat

T=[60:5:90];
ic=[0:0.005:0.9]';


for i=1:length(T)
    set(gca,'FontSize',18)
        plot(ic,V_stack_iT(:,i))
        hold on
```

```
        title('Potenziale di stack in funzione della densità di corrente e
della temperatura, a pressione costante pari a 1atm - modello Aspen
HYSYS.','FontSize',14);
        xlabel('Densità di corrente [A/cm2]');
        ylabel('Potenziale di Stack [V]');

legend('60°C','65°C','70°C','75°C','80°C','85°C','90°C','Location','sw');
end

figure(2)
surf(T,ic,V_stack_iT);
xlabel('Temperatura di stack [°C]');
ylabel('Densità di corrente [A/cm2]');
zlabel('Potenziale di stack [V]');
title(['Potenziale di stack in funzione della densità di corrente e della
temperatura, a pressione costante pari a 1atm - modello Aspen HYSYS.']);
```