

## **RINGRAZIAMENTI**

*Ringrazio l' Ing. Mosé Rossi per i consigli e il supporto durante il periodo di tirocinio e della scrittura della tesi.*

*Ringrazio la mia famiglia per aver creduto in me e nelle mie capacità permettendomi di finire questo percorso senza farmi mancare mai nulla e dandomi anche più di quello che meritavo.*

*Ringrazio gli amici di una vita, quelli che riesco a vedere ogni giorno e quelli che sono andati lontano per seguire la loro strada, ma che rimangono ugualmente importanti.*

*Ringrazio i compagni di viaggio in questo percorso universitario con cui ho condiviso ansie e soddisfazioni e che ora sono diventati amici insostituibili.*

*Un ringraziamento particolare va a Francesca Mennilli, che è stata mia compagna di corso per ben 6 anni, che mi ha aiutato nel mio lavoro di tirocinio e che senza la quale probabilmente non avrei completato il mio percorso di studi.*

*Dedico questo lavoro a tutti loro.*

# **INDICE**

<b>EXECUTIVE SUMMARY</b>	<b>6</b>
<b>INTRODUZIONE</b>	<b>8</b>
<b>CAPITOLO 1</b>	<b>10</b>
L'IDROGENO COME VETTORE ENERGETICO	
1.1 Che cos'è l'idrogeno	10
1.2 Vantaggi e svantaggi dell'idrogeno	12
1.3 Campi di applicazione	17
<b>CAPITOLO 2</b>	<b>22</b>
TECNOLOGIE DI PRODUZIONE E TECNICHE DI STOCCAGGIO DELL'IDROGENO	
2.1 Classificazione dell'idrogeno	22
2.2 Elettrolizzatori	24
2.2.1 Elettrolisi a bassa temperatura: cella alcalina	26
2.2.2 Elettrolisi a bassa temperatura: cella a membrana a scambio protonico	26
2.2.3 Elettrolisi a bassa temperatura: cella a membrana a scambio anionico	27
2.2.4 Elettrolisi ad alta temperatura: cella ad ossidi solidi	28
2.3 Metodi di stoccaggio	30
2.3.1 Idrogeno gassoso compresso	31
2.3.2 Idrogeno liquido	33
2.3.3 Adsorbimento dell'idrogeno	34
2.3.4 Idruri metallici	35
2.3.5 Idruri chimici	35
2.4 Fuel cells	36
2.4.1 Alkaline Fuel Cell	44
2.4.2 Phosporic Acid Fuel Cell	45
2.4.3 Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cell	46
2.4.4 Direct Methanol Fuel Cell	48
2.4.6 Solide Oxide Fuel Cell	48

<b>CAPITOLO 3</b>	<b>51</b>
APPROFONDIMENTO PEMFC E AFC	
3.1 PEM Fuel Cell	51
3.1.1 Origine e sviluppo	51
3.1.2 Struttura delle PEMFCs	53
3.1.2.1 Membrana	53
3.1.2.2 Catalyst Layer	54
3.1.2.3 Gas Diffusion Layer	56
3.1.2.4 Bipolar Plate	57
3.1.3 Vantaggi	59
3.1.4 Problematiche	59
3.2 Alkaline Fuel Cell	61
3.2.1 Origini e sviluppo	61
3.2.2 Struttura delle AFCs	63
3.2.2.1 Elettrolita	63
3.2.2.2 Gas Diffusion Layer	64
3.2.2.3 Catalyst Layer	65
3.2.3 Vantaggi	66
3.2.4 Problematiche	66
<b>CAPITOLO 4</b>	<b>68</b>
MODELLAZIONE DELLE FUEL CELLS IN PYTHON	
4.1 Introduzione alla modellazione	68
4.2 Processo di modellazione	69
4.3 Curva di polarizzazione	71
4.4 Modellazione PEMFC	73
4.4.1 Tensione a circuito aperto	73
4.4.2 Sovratensione di attivazione	75
4.4.2.1 Coefficiente di trasferimento di carica	76
4.4.2.2 Densità di corrente di scambio	77
4.4.3 Sovratensione ohmica	77

4.4.3.1 Contenuto d'acqua della membrana	78
4.4.4 Sovratensione di concentrazione	79
4.4.5 Potenza ed efficienza	80
4.5 Validazione modello PEMFC	81
4.6 Semplificazioni nel modello	88
4.7 Modellazione AFC	90
4.7.1 Sovratensione di attivazione	90
4.7.2 Sovratensione ohmica	91
4.8 Validazione modello AFC	92
4.9 Curva di efficienza	96
<b>CAPITOLO 5</b>	<b>100</b>
DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI CINETICI DELLA FUEL CELL	
5.1 Parametri cinetici	100
5.2 Processo di fitting	101
<b>CAPITOLO 6</b>	<b>109</b>
CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	
APPENDICE A	111
APPENDICE B	119
<b>REFERENZE</b>	<b>125</b>

## SIMBOLI E ACRONIMI

SIMBOLO	DESCRIZIONE	U.d.m	SIMBOLO	DESCRIZIONE	U.d.m
$\epsilon_{teor}$	Eff. teorica	-	$\alpha$	Coeff. di trasferimento di carica	-
<b>G</b>	Energia libera di Gibbs	Kj/mol	$i$	Densità di corrente	A/cm <sup>2</sup>
<b>H</b>	Entalpia	KJ/mol	$i_0$	D.d.c. di scambio	A/cm <sup>2</sup>
<b>n</b>	Numero di elettroni	-	$i_{0ref}$	D.d.c. di scambio di riferimento	A/cm <sup>2</sup>
<b>F</b>	Costante di Faraday	C/mol	$r_f$	Fattore di rugosità	-
<b>S</b>	Entropia	Kj/mol	$R_{mem}$	Resistenza membrana	$\Omega$
<b>T</b>	Temperatura	K	$R_c$	Resistenza elettronica	$\Omega$
$\epsilon_{carn}$	Eff. di Carnot	-	$A$	Area attiva cella	cm <sup>2</sup>
<b>V</b>	Tensione di cella	V	$l_{gdl}$	Spessore GDL	cm
$\eta$	Sovratensione	V	$\sigma_{gdl}$	Conducibilità GDL	S/cm
$\epsilon_{reale}$	Eff. reale	-	$\lambda$	Contenuto d'acqua della Membrana	-
<b>E<sub>0</sub></b>	Tensione di Nerst	V	$a$	Attività vapor d'acqua	-
<b>V<sub>act</sub></b>	Sovratensione di attivazione	V	$ur$	Umidità relativa	-
<b>V<sub>ohm</sub></b>	Sovratensione Ohmica	V	$i_{max}$	D.d.c limite	A/cm <sup>2</sup>
<b>V<sub>conc</sub></b>	Sovratensione di concentrazione	V	$t$	Spessore occupato dall'elettrolita	cm
<b>R</b>	Costante dei gas	J/Kgk	$k$	Conducibilità elettrica elettrolita	S/cm
<b>P<sub>H2</sub></b>	Pressione parziale H <sub>2</sub>	atm	$P_{el}$	Potenza elettrica	W
<b>P<sub>O2</sub></b>	Pressione parziale O <sub>2</sub>	atm	$P_{th}$	Potenza termica	W
<b>P<sub>H2O</sub></b>	Pressione parziale H <sub>2</sub> O	atm	$V_{h2}$	Tensione termoneutrale	V
<b>LHV</b>	Potere calorifero inferiore	MJ/Kg	$m_{h2}$	Portata idrogeno	Kg/s

<b>ACRONIMI</b>	<b>SIGNIFICATO</b>
<b>BP</b>	Bipolar Plate
<b>GDL</b>	Gas Diffusion Layer
<b>CL</b>	Catalyst Layer
<b>PEMFC</b>	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
<b>AFC</b>	Alkaline Fuel Cell
<b>MCFC</b>	Molten Carbonate Fuel Cell
<b>SOFC</b>	Solid Oxide Fuel Cell
<b>FCEVs</b>	Fuel Cell Electric Vehicles
<b>PAFC</b>	Phosphoric Acid Fuel Cell
<b>CCUS</b>	Carbon Capture Utilization and Storage
<b>AEL</b>	Alkaline Electrolyser
<b>PEMEL</b>	Proton Exchange Membrane Electrolyser
<b>SOEL</b>	Solid Oxide Electrolyser

## EXECUTIVE SUMMARY

- I. L'idrogeno è l'elemento più abbondante nell'universo e la sua principale fonte di energia. Sulla terra possiamo trovarlo solo in combinazione con altri elementi e per questo motivo non può essere considerato una forma principale di energia, ma un vettore energetico. La sua scoperta risale al XVI secolo e nel corso della storia è stato utilizzato in diversi campi. Oggi può rivelarsi un componente fondamentale per il processo di decarbonizzazione grazie ai suoi vantaggi, che in parte compensano i problemi legati al suo trasporto e stoccaggio. È da molti anni impiegato in diversi campi come la produzione di ammoniaca e la raffinazione del petrolio, ma sempre più settori, come quello dei trasporti, stanno introducendo l'idrogeno con l'obiettivo di sostituire i classici sistemi che generano emissioni.
- II. Esistono diversi metodi attraverso i quali ricavare l'idrogeno e sulla base del metodo impiegato il gas viene classificato con un colore specifico. Tra i vari sistemi l'unico che garantisce un completo azzeramento delle emissioni è quello dell'elettrolisi. Il processo viene attuato attraverso le diverse tipologie di elettrolizzatori che si distinguono per temperatura operativa ed elettrolita. Un altro aspetto fondamentale accoppiato a quello della produzione è lo stoccaggio che avviene in modi differenti: immagazzinamento in forma liquida o gassosa, in serbatoi metallici e naturali, o tramite processi chimici. L'idrogeno prodotto e stoccato può essere utilizzato in un secondo momento per generare energia in modo pulito tramite le varie tipologie di celle a combustibile (Fuel Cells).
- III. Le fuel cells più studiate e che hanno trovato applicazione nel corso degli anni sono le PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) e le AFCs (Alkaline Fuel Cell). Le prime utilizzano come elettrolita una membrana polimerica ed una struttura molto compatta; invece, le seconde impiegano una soluzione liquida di idrossido di potassio (KOH). Il tipo di elettrolita e le diverse

caratteristiche strutturali comportano una serie di vantaggi e svantaggi che differiscono nelle due fuel cells.

- IV. Negli ultimi anni sono stati sviluppati diversi modelli allo scopo di approfondire e valutare il comportamento termico e cinetico delle fuel cells. Con lo scopo di ottenere la curva di polarizzazione di una PEMFC e una AFC è stato scelto di sviluppare due modelli analitici in linguaggio Python, che riescano a riprodurre la curva caratteristica di una qualsiasi fuel cell appartenete alle due tipologie. Il processo di sviluppo comincia dallo studio dei meccanismi che sono alla base del funzionamento della cella, per poi arrivare alla scrittura del codice e concludere con la validazione dei modelli confrontando i dati ottenuti con quelli sperimentali.
- V. Al fine di ottenere una buona modellazione sono necessari i valori di alcuni parametri che normalmente vengono ricavati sperimentalmente e sono caratteristici della singola cella. La mancanza di informazione per alcuni di questi valori ha richiesto l'introduzione di semplificazioni nei modelli realizzati, mentre per la densità di corrente di scambio di riferimento si è riuscito a sviluppare un processo di fitting, a partire dai dati sperimentali, con cui ottenere valori accettabili che migliorano la modellazione.
- VI. Il lavoro svolto ha portato allo sviluppo di due modelli in linguaggio Python con cui ottenere le curve di polarizzazione di una PEMFC e una AFC, con un errore relativamente basso rispetto ai dati sperimentali. È stato implementato, inoltre, un processo per ricavare un valore adeguato di due parametri cinetici essenziali per ottenere la curva caratteristica delle fuel cells modellate.



## INTRODUZIONE

È evidente, specialmente negli ultimi anni, come l'attività dell'uomo abbia inciso sull'ambiente e come questo stia cambiando in tempi relativamente brevi, causando anche fenomeni di grande entità che ricadono sulle persone stesse. La maggior parte di questi cambiamenti è imputabile alla massiccia quantità di emissioni derivanti dalle attività umane, tra cui ci sono quelle legate alla produzione di energia. Per evitare ulteriori danni e favorire la transizione energetica, quindi raggiungere uno scenario caratterizzato da emissioni di carbonio nulle, si stanno sviluppando e diffondendo sempre di più i sistemi di produzione di energia da fonti rinnovabili (eolico, solare, ecc..). L'utilizzo su larga scala di questi sistemi comporta, tuttavia, alcune problematiche, tra le quali la gestione del surplus di energia prodotta.

Le fonti rinnovabili, infatti, non sono controllabili e può capitare che la produzione di energia superi la domanda, con conseguente blocco della produzione e perdita di energia. Più spesso accade che la produzione da rinnovabili non sia sufficiente a soddisfare la domanda a causa di una richiesta maggiore o della carenza della fonte stessa. Questi sono problemi che devono essere affrontati e risolti per poter sostituire il sistema attuale basato sulle fonti fossili. Una risorsa adatta a questo scopo è l'introduzione di un nuovo vettore energetico, ovvero l'idrogeno. La produzione di questo gas avviene partendo dall'acqua mediante fornitura di energia, che in caso provenga da fonti rinnovabili risulterebbe essere un processo a zero emissioni. L'idrogeno verde (prodotto con energia rinnovabile) risulta essere un candidato adatto per accumulare l'energia prodotta in eccesso dai sistemi che sfruttano le fonti rinnovabili. Il surplus energetico, infatti, potrebbe essere usato per produrre idrogeno che una volta immagazzinato potrà essere utilizzato in un secondo momento come "combustibile", fornendo l'energia, in modo pulito, durante i periodi in cui c'è carenza delle fonti rinnovabili. Alla base di questi processi ci sono gli elettrolizzatori e le fuel cells. I primi producono idrogeno dalla scissione delle molecole d'acqua con un processo che richiede energia; le seconde, grazie alla reazione tra idrogeno e ossigeno, producono energia e acqua. Considerando ciò, elettrolizzatori e fuel cells possono contribuire fortemente alla

transizione energetica e per questo il loro sviluppo e lo studio di nuove applicazioni è fondamentale. Lo scopo di questo lavoro è presentare lo sviluppo di due modelli in linguaggio di programmazione Python con cui ottenere la curva caratteristica di due tipologie di fuel cells, in modo da valutare il comportamento delle celle al variare delle condizioni operative. Nei primi capitoli di questo lavoro saranno approfonditi gli aspetti riguardanti l'idrogeno: stoia, produzione, stoccaggio e applicazioni passate e future. Nei capitoli 2 e 3 saranno trattati gli elettrolizzatori e le tipologie di fuel cells finora conosciute, con un particolare approfondimento sulle due fuel cells alla base dei modelli, ovvero la PEMFC e AFC. Nel capitolo 4 verranno mostrate le relazioni di riferimento utilizzate per lo sviluppo dei modelli, mentre nel capitolo 5 verrà introdotto un processo con il quale ricavare alcuni parametri cinetici fondamentali per ottenere un buon riscontro tra curva prodotta dai modelli e i dati sperimentali.

# CAPITOLO 1

## L'IDROGENO COME VETTORE ENERGETICO

### 1.1-Che cos'è l'idrogeno

L'idrogeno ( $H_2$ ) è il primo elemento della tavola periodica, nonché il più abbondante in tutto l'universo ed è anche la sua principale fonte di energia: le stelle sono composte per il 70-75 % di idrogeno in forma di plasma, necessario per le reazioni nucleari che, partendo dall'idrogeno, portano alla produzione di elio. Nonostante sia l'elemento più presente nell'universo, sulla Terra è difficile trovarlo allo stato puro. Si trova in percentuali molto basse in atmosfera sotto forma di molecola biatomica,  $H_2$ , ma è praticamente inesistente in forma pura sulla superficie o nel sottosuolo. Sul pianeta può essere individuato esclusivamente combinato con altri elementi, ad esempio con l'ossigeno per formare la molecola d'acqua ( $H_2O$ ) o con il carbonio per costituire i vari idrocarburi come il metano ( $CH_4$ ). Differentemente del petrolio, carbone o gas naturale, l'idrogeno non può essere considerato una fonte principale di energia, ma un "vettore energetico", in quanto deve essere prodotto, in forma pura, partendo dalle molecole che lo contengono attraverso processi chimici e fisici. Infatti, a livello storico l'idrogeno venne ottenuto per la prima volta nel XVI secolo da Theophrastus Von Hohenheim, meglio conosciuto con il nome di Paracelso, combinando metalli e acidi forti, tuttavia, in quell'occasione non venne riconosciuto come un nuovo elemento [14]. A dimostrazione di ciò, nel XVII secolo, Robert Boyle eseguì un esperimento analogo, descrivendo una reazione simile a quella ottenuta da Paracelso. Solamente nel 1766, quando il chimico Henry Cavendish ripeté nuovamente l'esperimento, riconobbe l'idrogeno come una sostanza discreta, identificando il gas prodotto nella reazione metallo-acido come "aria infiammabile", ritenendo erroneamente che tale sostanza fosse sprigionata dal metallo (in quel caso mercurio) invece che dall'acido. È a lui, comunque, che si deve la scoperta di questo importantissimo elemento e sempre lui si rese conto che il risultato finale della combustione della nuova sostanza era

semplice acqua. Proprio per questa particolarità, nel 1783, Antoine Lavoisier lo chiamò idrogeno, dal greco “generatore di acqua”. Da quel momento, la storia dell'idrogeno cambiò. Riconosciuto come elemento più leggero di circa quindici volte rispetto all'aria (tant'è vero che le modeste quantità presenti in atmosfera tendono a sfuggire dalla gravità terrestre) fu spesso adoperato per riempire i palloni aerostatici. In questo senso fu la società tedesca Luftschiffbau Zeppelin, fondata da Ferdinand von Zeppelin, ad adoperarlo per riempire i propri dirigibili. Come aveva scoperto Paracelso, e confermato da tutti gli altri scienziati, l'idrogeno è un elemento particolarmente infiammabile e infatti, il 6 maggio del 1937 uno dei palloni della società, l'Hindenburg, colpì il pilone di ormeggio provocando un drammatico incendio che uccise 35 delle 97 persone a bordo. La perdita di fiducia causata da questo disastro portò l'idrogeno a essere messo in disparte, ma non ad essere accantonato del tutto. Oltre che nel settore chimico, dove è stato spesso utilizzato come reagente, l'idrogeno ha avuto un utilizzo massiccio nell'industria missilistica prima e, successivamente, nel settore aerospaziale. È l'idrogeno, infatti, a riempire i grandi *tank* degli Space Shuttle che, per lungo tempo, hanno consentito all'uomo di condurre l'esplorazione dello spazio. Più recente è il suo impiego per alimentare i motori a combustione interna utilizzati in alcuni prototipi di auto, o come refrigerante in centrali elettriche o nelle saldature e come agente riducente dei minerali metallici. Il vero utilizzo moderno dell'idrogeno, tuttavia, è legato alla produzione dell'energia elettrica: le pile a combustibile, attualmente in via di sviluppo, sono un modo alternativo per ottenere energia sotto forma di elettricità dall'ossidazione dell'idrogeno senza passare dalla combustione diretta, garantendo una maggior efficienza [13]. Quest'ultima applicazione sarà approfondita nei capitoli successivi.

## 1.2-Vantaggi e svantaggi dell'idrogeno

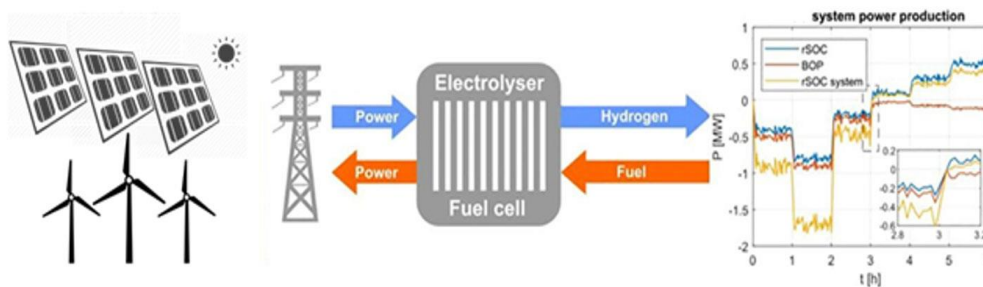
Sebbene ad oggi l'idrogeno non abbia ancora un ruolo all'interno del mix energetico e venga solamente utilizzato come *feedstock*, è considerato tra i vettori energetici più promettenti nello scenario della decarbonizzazione del settore energetico grazie alla sua versatilità ed integrabilità con le tecnologie pulite per la produzione e il consumo di energia. Oggi l'idrogeno, la cui domanda globale è quadruplicata dal 1975 passando da 18,2 a 73,9 milioni di tonnellate, trova impiego principalmente come materia prima nell'industria chimica per la produzione di ammoniaca, metanolo, concimi per l'agricoltura e prodotti petroliferi, ma le previsioni per il futuro stimano una crescente importanza come vettore energetico specialmente nel settore dei trasporti, nel settore industriale e nel residenziale. Se ne prevede infatti l'utilizzo nelle celle a combustibile, per la produzione di energia elettrica pulita, e in futuro potrà sostituire il gas naturale nel riscaldamento di edifici residenziali e commerciali.

Il vantaggio attribuibile ad un aumento della penetrazione di idrogeno nel mix energetico è legato al fatto che offre una soluzione versatile, pulita e flessibile indispensabile per abilitare la transizione energetica. In particolare, l'uso dell'idrogeno rappresenta un'importante opportunità per la decarbonizzazione perché nei suoi vari utilizzi non genera emissioni di anidride carbonica e altri gas climalteranti, né emissioni dannose per l'uomo e per l'ambiente, considerando la sua produzione da fonti rinnovabili. Allo stesso tempo, l'idrogeno permette di garantire grande flessibilità all'intero sistema elettrico grazie alla capacità di *storage* per medi e lunghi periodi, a differenza delle batterie a ioni di Litio, e di immagazzinare l'energia prodotta durante i picchi di produzione delle rinnovabili.

Infatti, è possibile sfruttare l'energia prodotta in eccesso da pannelli solari e/o turbine eoliche per produrre tramite elettrolizzatori l'idrogeno, evitando di interrompere la produzione di quella quantità di energia che non potendo essere immagazzinata andrebbe persa. L'energia viene quindi immagazzinata sotto forma di idrogeno, diventando una riserva di energia da sfruttare nei momenti di carenza o di maggior richiesta. L'idrogeno così accumulato può essere usato come

combustibile pulito, bruciato per produrre calore o impiegato nelle celle a combustibile per generare energia elettrica. Come prodotti della cella a combustibile si ha esclusivamente acqua sotto forma di vapore o allo stato liquido, qualora in input si abbia idrogeno come combustibile ed aria come comburente.

È chiaro come l'idrogeno rappresenti quindi un ponte tra la filiera del gas e quella dell'elettricità, permettendo quindi un collegamento tra i diversi settori del sistema energetico; difatti, l'idrogeno può ovviare alle criticità presenti nel sistema stesso attraverso tre soluzioni: *sector coupling, storage, trasporto di energia*.



*Figura 1-Processo di conversione dell'energia elettrica in idrogeno e viceversa. [24]*

**Sector coupling:** la conversione di energia elettrica in idrogeno per mezzo dell'elettrolisi può essere un'opzione efficiente in termini di costi, a fronte di un eccesso di offerta di energia elettrica da fonti rinnovabili.

L'idrogeno presenta infatti una forte affinità con il gas naturale con il quale può essere miscelato, riducendone quindi le emissioni di CO<sub>2</sub>. Ciò permette un rapido e flessibile accoppiamento dei settori elettrico e del gas naturale favorendo la decarbonizzazione dei settori "hard-to-abate" sfruttando le infrastrutture e le tecnologie di trasporto, stoccaggio e distribuzione già esistenti. Inoltre, in prospettiva e in ragione di una maggiore disponibilità e penetrazione dell'idrogeno, si potranno introdurre infrastrutture dedicate del tutto simili a quelle ad oggi destinate al gas naturale.

**Storage:** la graduale penetrazione delle fonti energetiche non programmabili (es. rinnovabili) richiede il contestuale sviluppo di sistemi di accumulo in grado di accumulare energia nei momenti di surplus produttivo e rilasciarla nei periodi di picco di domanda. È stato stimato che per raggiungere l'obiettivo di rinnovabili elettriche previsto dal PNIEC entro il 2030, siano necessari 6 GW di impianti di accumulo, di cui 3 GW al 2025. I sistemi di accumulo dell'energia basati sulle tecnologie dell'idrogeno hanno un grande potenziale per ottenere una più ampia applicazione in relazione allo sfruttamento delle fonti rinnovabili, per loro natura, aleatorie e non programmabili. Tale processo può interessare cicli giornalieri, in cui l'utilizzo delle batterie può risultare adeguato, o cicli stagionali per i quali solamente l'idrogeno rappresenta una soluzione efficiente e scalabile sebbene ci sia una inefficienza nella riconversione di idrogeno in energia elettrica di circa il 50% - 60%. È importante sottolineare che l'inefficienza è attribuibile solo alla conversione dell'idrogeno in energia elettrica, mentre nel caso di utilizzo isolato di tale vettore energetico non vi è alcuna perdita di efficienza.

**Trasporto di energia:** in seguito alla fase di produzione, l'idrogeno deve essere adeguatamente trasportato e immagazzinato per consentire un uso agevole nei settori di possibile applicazione. Il trasporto dell'idrogeno può essere effettuato a seconda della sua destinazione d'uso e della distanza che deve percorrere. L'idrogeno stoccato in forma gassosa può essere trasportato attraverso le reti di trasporto e distribuzione del gas esistenti. Molti Paesi, tra cui l'Italia, sono già in fase di sperimentazione avanzata e verifica di compatibilità per l'immissione nei gasdotti di idrogeno in modo tale da avere una miscela di idrogeno-gas naturale in una quota che attualmente può variare tra il 2% e il 10% in volume. Tale soluzione risulterebbe vantaggiosa sia sotto il profilo dei costi, in quanto la rete infrastrutturale dei gasdotti esistente necessiterebbe di accorgimenti tecnici e di sicurezza per poter accogliere una determinata quota di idrogeno, sia sotto il profilo temporale. Lo sfruttamento delle reti gas esistenti è infatti da intendersi

come un efficace ed efficiente acceleratore della penetrazione di idrogeno nel sistema energetico e quindi del processo di decarbonizzazione. La presenza di asset di trasporto e distribuzione del gas diffusi deve essere quindi sfruttata come un fattore competitivo di stimolo alle filiere collegate all'idrogeno.

In conclusione, si può affermare che l'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico può apportare numerosi vantaggi all'intero sistema energetico in quanto:

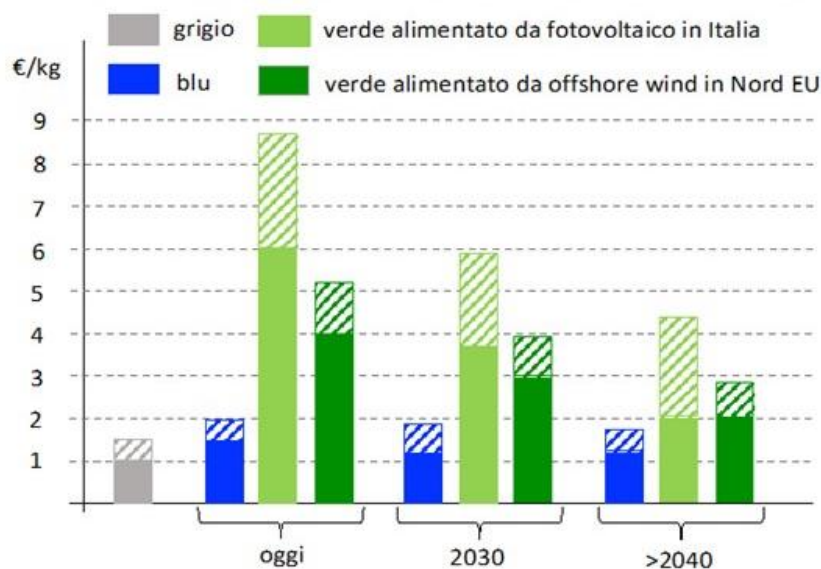
- non emette CO<sub>2</sub>, né fattori inquinanti, se prodotto da fonti rinnovabili;
- può essere prodotto da fonti rinnovabili, con costi energetici e delle tecnologie in forte diminuzione (elettrolizzatori compresi);
- ha un costo di trasporto inferiore a quello dell'elettricità;
- può essere stoccato per lungo tempo in modo affidabile, sicuro e conveniente;
- può decarbonizzare in modo efficace i cosiddetti settori "hard-to-abate" come siderurgia e raffinaria;
- può essere impiegato nella mobilità sostenibile, attraverso l'utilizzo di celle a combustibile;
- favorisce il sector coupling, ossia l'integrazione tra settori elettrico e gas che permette di raggiungere maggiore flessibilità e quindi minori costi per il sistema energetico complessivo.

Ovviamente, così come ci sono degli aspetti positivi nell'utilizzo di tale vettore energetico ce ne sono anche di negativi, ovvero:

- l'idrogeno brucia molto più velocemente del metano e ciò aumenta il rischio di propagazione delle fiamme;
- essendo incolore e inodore è difficile individuare eventuali perdite;
- in caso di percentuali elevate nella miscelazione con il gas nella rete esistente, saranno necessari nuovi dispositivi di sicurezza come rivestimenti o rilevatori di fiamma. Inoltre, alcuni materiali tutt'oggi utilizzati nelle reti non risultano idonei a trattenere l'idrogeno in quanto vengono danneggiati dal gas stesso nel lungo periodo;



- la maggior parte dei sistemi impiegati per la produzione di calore che prelevano il gas direttamente dalla rete non possono funzionare con concentrazioni elevate di idrogeno, nel caso in cui questo venga stoccato nella rete;
- il costo di produzione dell'idrogeno verde è ancora relativamente alto rispetto ai combustibili fossili, a causa della necessità di utilizzare energia rinnovabile per produrlo. Ci sono comunque progetti in corso d'opera per ridurre i costi di produzione e renderlo più competitivo nel breve periodo;



*Figura 2-Costo di produzione dell'idrogeno secondo le stime della Commissione Europea (colore pieno) e della IEA (a strisce). [25]*

- la produzione e l'utilizzo dell'idrogeno verde richiedono infrastrutture specifiche come impianti di elettrolisi dell'acqua e stazioni di rifornimento di idrogeno;
- l'idrogeno ha una bassa densità, il che comporta la necessità di avere un elevato volume di stoccaggio;

### **1.3-Campi di applicazione**

L'uso dell'idrogeno oggi è dominato dalle applicazioni industriali. I quattro impieghi principali, sia nella forma pura che miscelata, sono: raffinazione del petrolio (33%), produzione di ammoniaca (27%), produzione di metanolo (11%) e produzione dell'acciaio attraverso la riduzione diretta del minerale di ferro (3%). Quasi tutto l'idrogeno è fornito usando combustibili fossili; difatti più del 60% dell'idrogeno mondiale viene usato nelle raffinerie e prodotto da gas naturale [15].

Si ritiene che nel breve e nel medio periodo la domanda di ammoniaca subirà un aumento in quanto, utilizzata per i fertilizzanti, come anche quella del metanolo che è impiegato in vari solventi e per la formaldeide. Inoltre, a lungo termine sarà tecnicamente possibile produrre tutto l'acciaio primario con l'idrogeno. Inoltre, considerando che il petrolio grezzo trasformato nei vari prodotti finali (combustibili) per il trasporto e le materie prime petrolchimiche richiede l'utilizzo di importanti quantità di idrogeno, la richiesta di quest'ultimo aumenterà notevolmente nei prossimi anni. Al di là delle applicazioni industriali l'idrogeno costituisce una promessa in settori quali il trasporto, il riscaldamento e la produzione di energia elettrica. Per quanto riguarda il trasporto su strada, i veicoli FCEVs (Hydrogen fuel cell electric vehicles) saranno competitivi nei confronti dei veicoli a batteria elettrica per tragitti superiori a 400 km, una volta ridotti i costi di produzione delle celle a combustibile e realizzata una rete di rifornimento adeguata. Le celle a combustibile possono essere impiegate anche in applicazioni di movimentazione dei materiali, bus, treni e autotreni. Insieme ai BEV, i FCEVs sono gli unici veicoli senza emissioni di esausti e così offrono il potenziale per ridurre drasticamente l'inquinamento locale dell'aria, specialmente nelle città. Ovviamente l'impiego di questi mezzi dipenderà da come i costi dei 3 componenti critici (fuel cell, serbatoio, rifornimento) si svilupperanno in confronto ai loro concorrenti presenti e futuri. Bisogna considerare comunque che a fronte di un maggiore costo iniziale delle stazioni di rifornimento rispetto a quelle dei veicoli a batteria, le stazioni di idrogeno possono fornire vantaggi significativi come la velocità di rifornimento e la necessità di minor spazio. Infatti, il rifornimento di idrogeno richiede circa lo stesso tempo che serve a riempire un serbatoio con un combustibile liquido commerciale.

Ad esempio, la BMW ha annunciato lo studio di veicoli di alta gamma con propulsione mediante celle a combustibile a idrogeno e ha presentato la sua ultima novità: un propulsore a idrogeno. Difatti, BMW ritiene che in futuro esisteranno differenti sistemi di propulsione. Nel lungo termine la tecnologia delle celle a combustibile a idrogeno potrebbe diventare praticamente il quarto pilastro del portafoglio di propulsori. In particolare, l'applicazione è adatta per i modelli di fascia alta. Il veicolo ospita una coppia di serbatoi con pressione massima di 700 bar che possono contenere complessivamente sei chilogrammi di idrogeno. Il rifornimento di carburante richiede 3-4 minuti. L'idrogeno come vettore energetico deve innanzi tutto essere prodotto in quantità sufficienti a un prezzo competitivo utilizzando elettricità sostenibile. L'idrogeno verrà quindi utilizzato principalmente in applicazioni che non possono essere elettrificate direttamente, come il trasporto pesante a lunga distanza. Anche nel campo della navigazione e dell'aeronautica l'idrogeno potrebbe risultare una valida e determinante alternativa. Sono 5.200 le navi da carico che ogni anno solcano mari e oceani per trasportare merci da un capo all'altro del Pianeta. L'economia globale poggia sui container e sulla navigazione a medio e lungo raggio, rappresentando oltre l'80% degli scambi in termini di volume e circa il 70% in termini di valore, secondo la Conferenza delle Nazioni Unite sul Commercio e lo Sviluppo. Il combustibile utilizzato oggi dalla maggior parte delle grandi navi merci è il cosiddetto *bunker oil*, un idrocarburo ad elevata viscosità con un *global warming potential (GWP)* di 4.470 (ciò significa che crea effetto serra quasi 4.500 volte di più della CO<sub>2</sub>). Come affermano tutti i più grandi player del trasporto marino e dell'energia, è probabile che in futuro i viaggi merci a breve e media distanza via mare saranno in prevalenza su navi elettriche a batteria, e non utilizzeranno tecnologie diverse. In effetti sono già attivi alcuni traghetti passeggeri a corto raggio, che si prestano ad essere ricaricati agilmente nei porti. Il primo battello completamente elettrico, l'Ampere, lungo 80 metri, percorre ben 34 volte la tratta Lavik-Oppedal, sul fiordo norvegese di Sognefjord ( il più lungo della penisola scandinava). La nave monta batterie agli ioni di litio dalla capacità equivalente a quelle che alimenterebbero ben 1.600 automobili [15]. Applicazioni analoghe con tecnologie relativamente mature si possono trovare in Germania e in Cina. Tuttavia, le batterie al

litio non possono garantire ad oggi lunghe autonomie, ed è qui che l'H<sub>2</sub> potrebbe giocare un ruolo cruciale. Con grandi motori a Fuel Cell, le batterie lascerebbero posto al carburante, l'idrogeno, immagazzinato nelle stive dei bastimenti ed utilizzato durante il viaggio. Un primo esempio di "nave a idrogeno" (con doppio motore diesel di back-up) è Hydroville, un battello che trasporta 16 passeggeri tra i comuni belgi di Anversa e Kruibeke. Molti altri progetti sono in fase di studio, e nonostante si tratti di una tecnologia difficile da sviluppare, senza dubbio è anche una delle più applicazioni concrete che potrebbe avere l'idrogeno su larga scala. Così come per le grandi navi cargo, il trasporto aereo esercita un enorme impatto sul global warming. Basti pensare che nel 2018, i settori passeggeri e merci insieme hanno emesso in atmosfera 1.04 miliardi di tonnellate di CO<sub>2</sub>, il 2.5% del totale. Man mano che ci si avvicina alla stratosfera, la CO<sub>2</sub> emessa ha effetti ancora più rapidi e dirompenti. Gli aeroplani al loro passaggio rilasciano infatti le cosiddette *contrails* (o *scie di condensazione*) che hanno un'elevata forzante radiativa, ovvero la misura di quanto un fattore climatico alteri il bilancio energetico della terra e, di fatto, influenzi il climate change. Come se non bastasse, le contrails emettono a loro volta ossidi nitrosi, composti che aumentano ulteriormente l'Effetto Serra. Questa risulta essere una combinazione letale per l'ambiente che imporrà necessariamente al trasporto via aereo di trasformarsi e rendersi sostenibile: l'obiettivo dovrebbe essere quello di minimizzare le contrails da un lato, e dall'altro ridurre a zero le emissioni. Lo scenario più attendibile per motivi di efficienza energetica e di fattibilità economica che non approfondiamo, è che, per raggiungerlo, sarà comunque necessario l'utilizzo del binomio *elettricità + batterie*, specie per i voli a corto e medio raggio. I voli a lungo raggio invece, avranno il problema della densità energetica, ossia necessiteranno di grandi quantità di energia elettrica per volare migliaia di chilometri. Ciò significherebbe avere batterie di maggior capacità, peso e ingombro e renderebbe la soluzione elettrica a batterie meno profittevole e fattibile. L'idrogeno è un'alternativa potenzialmente buona, ma ancora molta ricerca dev'essere portata avanti. La start-up britannico/statunitense ZeroAvia è stata fondata proprio con l'intento di azzerare le emissioni dei voli commerciali tramite lo sviluppo di propulsori a idrogeno. A settembre

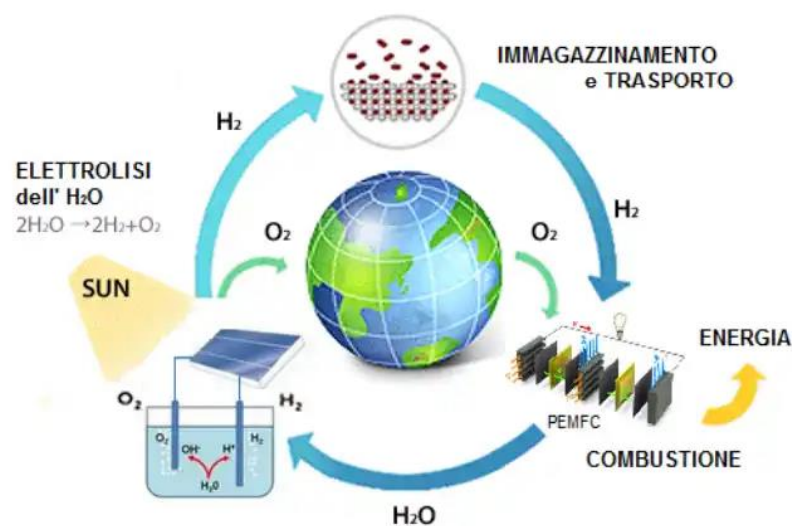
dello scorso anno, ZeroAvia ha portato a termine il primo volo alimentato a idrogeno sui cieli inglesi di Bedfordshire. L'azienda sostiene che entro il 2023 sarà in grado di far volare "a idrogeno" i primi 20 passeggeri lungo un tragitto di 500 miglia (804 km) e soprattutto ha pianificato entro il 2027 di avere tecnologia sufficiente per alimentare aerei di più elevate dimensioni, fino a 100 passeggeri. Tutti i progetti sono finanziati da importanti investitori globali come Amazon e Shell, o realizzati in partnership con British Airways, per un valore complessivo, aggiornato a dicembre 2020, di circa 50 milioni di dollari [15].

In ambito residenziale l'introduzione dell'idrogeno contribuirebbe all'elettificazione delle utenze, eliminando progressivamente i sistemi alimentati a gas naturale. Basti pensare che il settore delle abitazioni è responsabile per il 30% dell'uso finale di energia globale e quasi tre quarti di questo viene usato per il riscaldamento, la produzione di acqua calda e la cottura dei cibi. Introdurre l'idrogeno, prima nella rete di distribuzione del gas, poi come unico combustibile per generare calore, porterebbe ad una riduzione elevata delle emissioni, creando un collegamento tra la rete elettrica e quella di riscaldamento, in quanto con l'energia elettrica in eccesso, generata dagli impianti ad energia rinnovabile, si può produrre idrogeno da utilizzare poi nelle abitazioni.

Per quanto riguarda la produzione di energia, turbine a gas alimentate a idrogeno e turbine a gas a ciclo combinato possono essere una sorgente di flessibilità nei sistemi elettrici con una crescente proporzione di rinnovabili variabili. Sotto forma di gas compresso, ammoniacca o metano sintetico, l'idrogeno può anche diventare un'opzione di magazzinaggio a lungo termine per bilanciare variazioni stagionali nella domanda di elettricità o di generazione da fonti rinnovabili.

In campo energetico le celle a combustibile potrebbero diventare la tecnologia primaria per fornire energia di back-up e di elettricità off-grid, settore oggi dominato dai generatori diesel. L'industria delle telecomunicazioni mobile è un esempio di settore che necessita back-up e off-grid, ma anche strutture come scuole ospedali e data centers hanno bisogno di un sistema che garantisca, in ogni situazione, potenza ininterrotta.

Su queste basi, una combinazione interessante di tecnologie è il sistema elettrolizzatore-stoccaggio idrogeno-fuel cell (sistema integrato idrogeno) che prevede la produzione di idrogeno per elettrolisi, il suo accumulo mediante apposito sistema di stoccaggio, (es. serbatoio in pressione) e il suo utilizzo per produrre energia elettrica tramite celle a combustibile. Un sistema del genere, se adeguatamente progettato, in determinate situazioni, permette la creazione di un'isola energetica (sistema autosufficiente a livello energetico, quindi scollegato dalla rete) in cui un impianto ad energia rinnovabile fornisce potenza alla struttura, andando ad utilizzare il surplus per alimentare l'elettrolizzatore. Nei periodi dell'anno in cui c'è carenza di energia, dovuta alla mancata o parziale produzione da parte dell'impianto principale, l'idrogeno generato e stoccato va ad alimentare le fuel cells, ottenendo potenza elettrica necessaria a soddisfare le utenze. Nei capitoli successivi si approfondiranno le tecnologie legate al processo di elettrolisi e stoccaggio dell'idrogeno.



*Figura 3- Ciclo energetico dell'idrogeno. [28]*

## CAPITOLO 2

### TECNOLOGIE DI PRODUZIONE E TECNICHE DI STOCCAGGIO DELL'IDROGENO

#### 2.1-Classificazione dell'idrogeno

Esistono diversi metodi attraverso i quali ricavare l'idrogeno partendo da molecole che lo contengono in natura. Soprattutto negli ultimi anni le tecnologie di produzione sono aumentate e, al fine di evidenziare in modo chiaro la provenienza del vettore  $H_2$ , è stata definita una classificazione per colori. Di seguito sono elencati e spiegati in sostanza i diversi "tipi" di idrogeno, iniziando da quelli attualmente più presenti fino ad arrivare alle tipologie eco-sostenibili [17]:

- Idrogeno grigio: prodotto attraverso il *reforming* del gas naturale, ovvero un processo in cui quest'ultimo viene miscelato con il vapore acqueo, il quale agendo come ossidante del metano in una reazione endotermica, produce monossido di carbonio (CO); questo viene successivamente convertito in  $CO_2$  e  $H_2$  mediante un processo di WGS (Water Gas Shift).
- Idrogeno marrone: ottenuto mediante gassificazione del carbone, ovvero un processo che porta alla produzione di un combustibile gassoso formato da idrogeno, ossido di carbonio e idrocarburi leggeri come il metano. È un processo utilizzato per molti anni all'interno dell'industria chimica e dei fertilizzanti per la produzione di ammoniaca, ma è quello che ha un impatto ambientale maggiore a causa delle emissioni di  $CO_2$  e CO [16].
- Idrogeno blu: prodotto sempre attraverso il processo di steam methane reforming, ma con successiva cattura delle emissioni tramite un sistema di CCUS (Carbon Capture Utilization and Storage). viene classificato come miglior idrogeno low-carbon, ossia a basse emissioni, in quanto il sistema riesce a catturare solo il 90% della  $CO_2$ .
- Idrogeno turchese: viene estratto dal metano tramite pirolisi, un processo che prevede di riscaldare il gas in assenza di ossigeno per

rompere termicamente i legami chimici e ottenere idrogeno e carbonio solido. Il processo non produce emissioni dirette di CO<sub>2</sub>, ma considerando l'intero ciclo di vita è legato a significativi livelli di gas serra.

- Idrogeno verde: si ottiene dall'elettrolisi, processo che permette la scissione della molecola d'acqua in ossigeno ed idrogeno tramite elettricità. Tuttavia, per essere definito “verde”, l'energia elettrica usata deve derivare da impianti ad energia rinnovabile. Ad oggi si tratta della forma più costosa, ma anche di quella più sostenibile sul fronte ambientale, in quanto a zero emissioni.
- Idrogeno giallo: idrogeno generato mediante elettrolisi dell'acqua prelevando l'energia necessaria a completare il processo dalla rete elettrica, la quale a sua volta deriva da fonti miste comprese le fossili.
- Idrogeno rosa (noto anche come rosso o viola): la produzione dell'idrogeno avviene sempre tramite elettrolisi, ma l'energia usata per il processo è prodotta da centrali nucleari.

Ad oggi la percentuale maggiore di idrogeno proviene dai processi “non puliti”, mentre solo il 4% può considerarsi verde, tuttavia, alla luce della progressiva riduzione del costo dell'energia solare ed eolica e degli elettrolizzatori, questa modalità di produzione può rivelarsi un passaggio fondamentale per la transizione energetica.





Figura 4- classificazione delle "tipologie" di idrogeno. [26]

## 2.2-Elettrolizzatori

Tra i vari sistemi di produzione dell'idrogeno, quello dell'elettrolisi è l'unico che garantisce il completo azzeramento delle emissioni, nel caso in cui l'energia utilizzata per attuare il processo provenga da fonti rinnovabili. Questo è il motivo per cui, ipotizzando un futuro carbon-free, bisogna puntare su questo tipo di tecnologie. All'interno degli elettrolizzatori si realizza la scissione delle molecole di acqua ( $H_2O$ ) nei suoi costituenti, ossia idrogeno ( $H_2$ ) e ossigeno ( $O_2$ ), ottenuta fornendo elettricità sotto forma di corrente continua (DC). Questo processo è noto fin dai primi anni del 1800 e tale scoperta viene fatta risalire a William Nicholson e Anthony Carlisle. Il nome di elettrolisi fu poi coniato da Michael Faraday nel 1831, mentre il primo impianto per la produzione di idrogeno da idrolisi dell'acqua sorse nel 1888 progettato dall'ingegnere russo Dmitrij Lačínov. Il processo di elettrolisi avviene in una cella elettrochimica, costituita da tre elementi: due elettrodi (catodo e anodo) e un elettrolita (liquido o solido, a seconda dalla tecnologia) che consente il trasferimento di ioni. Tale struttura è mostrata in *fig.6* per le quattro tecnologie di elettrolisi più comuni, brevemente discusse nel seguito.

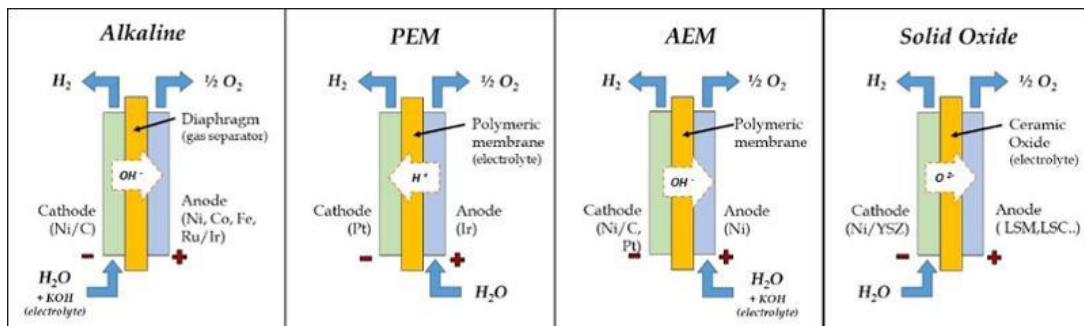


Figura 5- struttura schematizzata degli elettrolizzatori. [31]

Le celle singole sono assemblate in stack, connettendole in serie, con piatti di separazione tra gli elettrodi positivo-negativo adiacenti noti come piatti bipolari e realizzati in materiale elettricamente conduttivo.

I due principali parametri che caratterizzano il funzionamento di una cella elettrolitica sono la corrente (ci si riferisce in particolare alla densità di corrente [ $A/cm^2$ ] per unità di superficie attiva della singola cella) e la tensione misurata tra i due elettrodi. In condizioni standard di pressione e temperatura, la tensione ideale o reversibile richiesta per il processo di elettrolisi dell'acqua è pari 1.23 V (la tensione reale è poi maggiore, ed aumenta al crescere della densità di corrente a causa di perdite interne al processo relative a fenomeni di attivazione, ohmici e di concentrazione). Dal punto di vista termodinamico il processo di elettrolisi è energeticamente sostenuto da due contributi, elettrico e termico. Il rapporto tra la quantità di elettricità e calore scambiati nella reazione, come pure la tensione minima richiesta, diminuiscono al crescere della temperatura; pertanto, l'elettrolisi ad alta temperatura richiede un input elettrico inferiore, a parità di idrogeno prodotto, bilanciato da un maggiore input termico che può essere recuperato dalle perdite interne della cella e/o con l'impiego di fonti di calore esterne. Il rendimento elettrico complessivo, definito come il rapporto tra il contenuto energetico dell'idrogeno prodotto (portata massica [ $kg/s$ ] moltiplicata per il potere calorifico [ $kJ/kg$ ], inferiore) e la potenza elettrica richiesta [ $kW$ ], oscilla a seconda dei tipi di elettrolizzatori tra il 60-70% e l'80-90% dei sistemi ad alta temperatura. Il rendimento elettrico diminuisce moderatamente al crescere della pressione. A seconda dei requisiti nelle fasi successive di accumulo, trasporto e uso dell'idrogeno, la pressurizzazione del sistema di elettrolisi risulta in ogni caso generalmente vantaggiosa perlomeno fino a pressioni dell'ordine della decina di bar (quasi tutte le tecnologie sono proposte per funzionamento fino ad almeno 20-30 bar), rispetto all'alternativa di utilizzare un sistema di compressione dedicato. Le tecnologie di elettrolisi sono tipicamente classificate in due gruppi, a bassa ( $<100^\circ C$ ) ed alta temperatura, con una nomenclatura riferita al tipo di elettrolita impiegato, secondo i tipi descritti brevemente nei paragrafi che seguono.

### **2.2.1-Elettrolisi a bassa temperatura: celle alcaline**

Gli elettrolizzatori alcalini (Alkaline ELeCtrolyser, AEL) sono la tecnologia più sviluppata, in particolare per applicazioni stazionarie e/o continue, mentre le applicazioni che sfruttano produzione elettrica intermittente e richiedono funzionamento flessibile sono meno diffuse. L'elettrolita è liquido, tipicamente una soluzione acquosa di KOH o NaOH (più datato e ormai in disuso), che circola tra due elettrodi in materiale metallico (generalmente leghe di Ni), trasferendo ioni OH<sup>-</sup> tra catodo e anodo, a temperature di 60-80°C. Un diaframma, permeabile all'elettrolita, impedisce il miscelamento di idrogeno e ossigeno che restano separati rispettivamente al lato catodico e anodico. I flussi di gas ed elettrolita uscenti da catodo e anodo vengono inviati a due separatori liquido-vapore, da cui l'elettrolita residuo viene ricircolato mentre i gas possono essere ulteriormente purificati ed inviati a impieghi esterni. L'elettrolisi alcalina conta numerose installazioni in ambito industriale, con potenze da medio-piccole fino all'ordine delle decine di MW, spaziando dall'industria della lavorazione dei metalli a casi di produzione di idrogeno su grande scala in ambito chimico. Tra i principali costruttori si trovano ad esempio NEL Hydrogen (Norvegia) e Thyssenkrupp (Germania) che opera in collaborazione con De Nora (Italia), Cummins-Hydrogenics (USA/Canada), McPhy (Francia), ErreDue (Italia).

### **2.2.2-Elettrolisi a bassa temperatura: cella a membrana a scambio protonico**

Gli elettrolizzatori a membrana a scambio protonico (Proton Exchange Membrane ELeCtrolyser, PEMEL) sono anch'essi disponibili commercialmente, benché a uno stadio di industrializzazione e sperimentazione su scala meno ampia degli elettrolizzatori alcalini. Si basano su un elettrolita costituito da una membrana polimerica che in presenza d'acqua consente il trasferimento di protoni (ioni H<sup>+</sup>), garantendo una presenza quasi nulla di ossigeno nel flusso di idrogeno prodotto, alloggiato tra elettrodi metallici. Il funzionamento è a

temperature di 50-70°C e la struttura che ne risulta consente di sviluppare stack estremamente compatti grazie al ridotto spessore e al funzionamento ad alta densità di corrente e media-alta pressione, con vantaggi di rapida risposta ai transitori di potenza elettrica in ingresso e di buona efficienza a carichi parziali. Una criticità di questa tecnologia è la necessità di materiali preziosi come catalizzatori (es. Pt, Ir), motivo per cui gran parte della ricerca in corso è indirizzata alla riduzione ed ottimizzazione delle quantità di catalizzatore richieste oltre che alla loro piena riciclabilità. La tecnologia, sviluppata fin dagli anni '60 per le missioni Gemini della NASA, ha accelerato la sua evoluzione nell'ultima decade, anche grazie al progresso delle corrispondenti fuel cell PEM nel settore trasporti, che utilizzano componenti simili. Tra i principali costruttori troviamo ad esempio ITM Power (UK), NEL Hydrogen (USA-Norvegia), Siemens (Germania), AREVA H2 Gen (Francia), Giner (USA), Cummins-Hydrogenics (USA/Canada), H-TEC (Germania).

### **2.2.3-Elettrolisi a bassa temperatura: celle a membrana a scambio anionico**

Una terza tecnologia a bassa temperatura sono gli elettrolizzatori a membrana a scambio anionico (AEMEL). Benché meno noti e di sviluppo più recente, questi hanno recentemente mostrato ottimi progressi e vi sono diversi produttori a livello proto-commerciale. Gli AEMEL operano a bassa temperatura (30-60°C) e possono unire i vantaggi dell'ambiente alcalino (assenza o forte limitazione della presenza di materiali nobili) e dell'elettrolita solido (membrane polimeriche capaci di trasferire selettivamente ioni OH<sup>-</sup>). Un vantaggio rispetto agli AEL è la riduzione della presenza di fluido corrosivo, mentre rispetto ai PEMEL si evidenziano costi inferiori per le membrane e per l'utilizzo di materiali meno costosi. La tecnologia è tuttavia a uno stadio di sviluppo inferiore e meno omogeneo rispetto ad AEL e PEMEL. Tra i costruttori noti di AEMEL vi sono Enapter (Germania) ed EnStack (Italia).

#### **2.2.4-Elettrolisi ad alta temperatura: celle ad ossidi solidi**

Gli elettrolizzatori ad ossidi solidi (SOEL, Solid Oxide Electrolyser) producono idrogeno a partire da acqua in forma di vapore e si trovano attualmente a un livello di sviluppo pre-commerciale. Operano a temperature elevate (600-900°C), con impiego di elettroliti ceramici ad ossidi solidi a scambio ossigeno. Punto di forza di questi dispositivi sono i rendimenti elettrici più elevati, superiori all'80% ed anche >90-95% a seconda delle opzioni di integrazione termica, realizzabile ad esempio in processi industriali che comprendono sezioni ad alta temperatura (es. produzione di acciaio e raffinerie), su cui sono infatti in corso progetti rilevanti finanziati da programmi di ricerca quali Horizon2020 in Europa e H2@Scale in USA. Sono di contro caratterizzati da una limitata flessibilità operativa, non compatibile con frequenti on/off a causa delle alte temperature, che comportano elevata inerzia e richiedono lenti transitori termici per non compromettere i materiali. Allo stato attuale, i costi d'investimento sono ancora elevati, sia pure con prospettive di forte calo al crescere dei volumi produttivi, e la vita utile dimostrata (dell'ordine delle 20-30.000 h) presenta ancora necessità di miglioramento. Gli elettrolizzatori ad ossidi solidi utilizzano i medesimi materiali delle celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC), tanto che un altro punto di forza è la possibilità di funzionare in modo completamente reversibile con potenzialità molto interessanti per applicazioni di accumulo energetico. Le SOEL possono, inoltre, operare con fluidi diversi dall'acqua come, ad esempio CO<sub>2</sub> per la produzione di gas sintetici, con la capacità di integrarsi utilmente in numerosi processi chimici. I costruttori principali sono players del settore delle fuel cell ad ossidi solidi, tra i quali ad esempio Sunfire (Germania), FuelCell Energy (USA), SolidPower (Italia), Ceres Power (UK), Aisin Seiki (Giappone). Sono in fase di R&S anche altre tecnologie, qui non trattate per ragioni di spazio e per lo stato di sviluppo ancora a livello laboratoriale, quali gli elettrolizzatori basati su elettroliti ceramici a scambio protonico (Proton Conducting Ceramic Electrolyte Cells, PCCEC) e su elettroliti a carbonati fusi (Molten Carbonate Electrolysis Cells, MCEC).

La tabella seguente riporta le principali caratteristiche delle quattro tecnologie di elettrolisi fin qui descritte, fornendo valori indicativi per alcuni parametri di riferimento fisici, elettrici e di prestazioni. Dal punto di vista dei costi di investimento, i costi dipendono fortemente dalla scala degli impianti e dal livello di industrializzazione delle diverse tecnologie. I costi specifici minori sono oggi offerti dalle tecnologie AEL e PEMEL in particolare per taglie multi-MW, dove è possibile scendere sotto ai 1000 €/kWel con attese di forte riduzione per progetti sulla scala delle decine o centinaia di MW. In generale, al procedere della prevista industrializzazione per produzione su vasta scala, diversi studi indicano raggiungibili costi di sistema completo inferiori ai 500 €/kWel, che potranno rendere queste tecnologie via via più attraenti e capaci di ridurre in modo netto il costo di produzione dell'idrogeno rinnovabile.

*Tabella 1-Principali caratteristiche delle tecnologie per l'elettrolisi.*

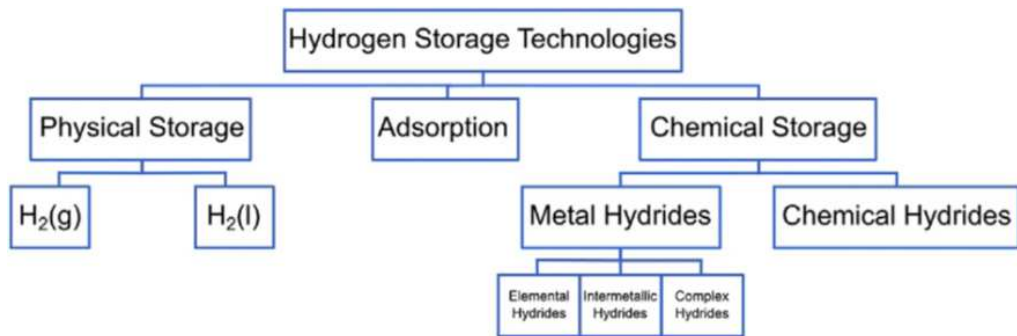
	<b>AEL</b>	<b>PEMEL</b>	<b>AEMEL</b>	<b>SOEL</b>
<b>Elettrolita</b>	Soluzione acquosa di idrossido di potassio (20-40%wt KOH)	Membrana polimerica	Soluzione acquosa di idrossido di potassio (<1-5%wt KOH) + membrana polimerica	Ossido ceramico, generalmente Yttria stabilized Zirconia (YSZ)
<b>Ione trasferito</b>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Materiali impiegati</b>	Ni, leghe Ni-Mo, Ni-Co, acciaio inox	Pt, Pt-Pd, RuO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub> , Leghe di Ti	Ni, leghe Ni, Fe, Co, acciaio inox	Ni/YSZ, LSM/LSC, Leghe Fe-Cr-Mn
<b>Temperatura operativa [°C]</b>	60-80	50-70	30-60	600-900
<b>Densità di corrente [A/cm<sup>2</sup>]</b>	0.2-1.2	0.6-3.0	0.2-1.0	0.5-1.5
<b>Rendimento elettrico [%, rif. PCI]</b>	45-75	50-70	50-70	>80-85
<b>Impianto di capacità massima dimostrato o in costruzione [MW]</b>	100	10-20	0.1-0.2	~ 1
<b>Vita utile dimostrata [h]</b>	60'000 – 90'000	30'000 – 80'000	< 30'000	< 30'000

## 2.3-Metodi di stoccaggio

Essendo la molecola più leggera, l'idrogeno è un elemento con densità molto bassa: 1 kg di idrogeno occupa più di 11 m<sup>3</sup> a temperatura ambiente e pressione atmosferica. Per questo motivo, affinché lo storage di idrogeno sia economicamente fattibile, bisogna incrementarne la densità di accumulo. Esistono diversi metodi di accumulo a densità maggiore, ma tutti richiedono un input di energia sotto forma di lavoro o calore. Le richieste di una particolare applicazione possono influenzare molto i costi capitali e operativi dello storage. Per esempio, alcune applicazioni richiedono brevi tempi di risposta nel rilascio d'idrogeno, mentre alcuni serbatoi potrebbero essere svuotati o riempiti pochissime volte l'anno. Inoltre, la tipologia di applicazione influenza anche la purezza dell'idrogeno richiesta: per una cella a combustibile è fondamentale garantire la purezza del gas, mentre non è così importante nel caso di classica combustione di idrogeno con aria. Data la varietà di opzioni nelle metodologie di stoccaggio è bene organizzarle in categorie. La classificazione applicata è basata sulla natura delle interazioni tra l'idrogeno e il suo mezzo di accumulo.

L'idrogeno può essere immagazzinato:

- in forma pura come gas o liquido, senza nessun particolare legame fisico e/o chimico con altri materiali;
- attraverso l'adsorbimento con particolari materiali, sfruttando le forze di van der Waals;
- sfruttando l'assorbimento tramite la creazione di legami chimici con elementi metallici o non metallici.



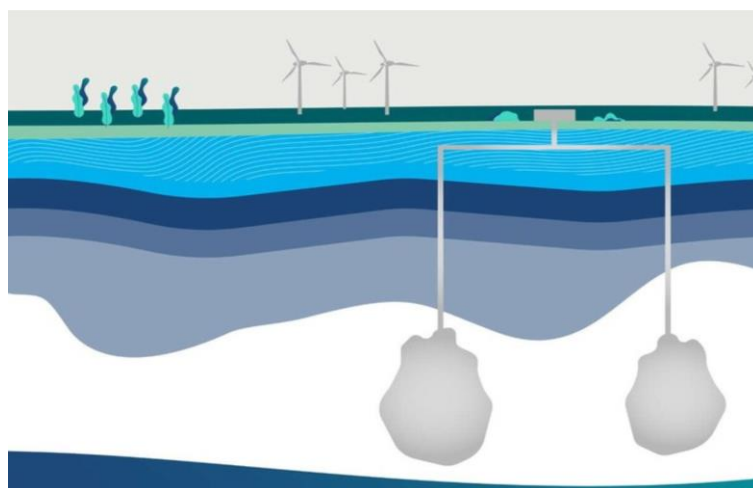
*Figura 6- Categorizzazione dei metodi di stoccaggio. [30]*

Di seguito sono trattati brevemente i diversi sistemi di accumulo dell'idrogeno.

### **2.3.1-Idrogeno gassoso compresso**

L'idrogeno viene immagazzinato sotto forma di gas all'interno di un serbatoio naturale o artificiale. In questo caso è richiesta energia per il funzionamento degli organi di compressione necessari a raggiungere le pressioni dello storage. A causa delle proprietà dei materiali e dei costi operativi, elevate quantità di idrogeno solitamente non vengono immagazzinate a pressioni maggiori di 100 bar per soluzioni fuori terra e 200 bar nel caso di soluzioni sottoterra. Così come le pressioni di accumulo sono limitate, di conseguenza sono limitate anche le densità di stoccaggio raggiungibili: a 100 bar e 20°C, la densità dell'idrogeno gassoso è all'incirca 7,8 kg/m<sup>3</sup>. Questi valori di densità portano ad elevati volumi specifici di immagazzinamento e quindi alti costi di investimento. Una delle soluzioni più adatte sarebbe quella di usare come serbatoi le caverne saline (*fig. 8*) in quanto si hanno bassi costi di produzione, basse perdite, elevate velocità di iniezione e prelievo e rischio minimo di contaminazione. Ovviamente, il problema risiede nel fatto che non tutte le zone terrestri hanno a disposizione questi ambienti naturali.





*Figura 7- Caverne saline per l'accumulo di idrogeno. [29]*

Un' alternativa ai serbatoi naturali è l'utilizzo di container metallici (*fig.8*), che tuttavia prevedono un costo d'investimento molto alto, ma la loro applicazione è possibile ovunque; inoltre, questi assicurano la stabilità dell'accumulo e la purezza dell'idrogeno. I serbatoi interrati sono vantaggiosi perché salvano spazio, hanno un effetto isolante, proteggono da impatti fisici e da eventi meteorologici; dall'altro canto però diventa più difficoltosa sia l'ispezione che la manutenzione, ma soprattutto bisogna riporre molta attenzione alla protezione da corrosione. Questa soluzione è molto diffusa per quanto riguarda il gas naturale e le stesse tipologie di accumulo potrebbero essere utilizzate anche per l'idrogeno. Esistono tre principali tipi di container metallici attualmente usati per lo storage di gas naturale:

- bombola del gas, con pressione leggermente più alta di quella atmosferica
- serbatoi sferici, con pressioni di accumulo fino a 20 bar
- tubazioni, con pressioni massime di stoccaggio di 100 bar

Data la più alta pressione di accumulo e quindi anche la maggior compattezza, l'opzione più promettente per lo storage dell'idrogeno

su larga scala è lo stoccaggio nelle tubazioni. I depositi di gas naturale in condutture sono esistenti già dagli anni '80. Le tubazioni per lo stoccaggio di solo idrogeno devono però affrontare un problema legato all'infragilimento da idrogeno che influisce negativamente sulle proprietà meccaniche degli acciai. Per questo motivo si richiedono margini di sicurezza maggiori e quindi i costi di costruzione delle tubazioni sono più elevati rispetto al caso del gas naturale. Una possibilità per attuare questo tipo di stoccaggio, oggetto di ricerca, è la miscelazione di piccole percentuali di idrogeno gassoso nella rete del gas, evitando così i costi legati alla realizzazione di una infrastruttura completamente dedicata, favorendo il processo di decarbonizzazione grazie alla riduzione parziale del gas. Inoltre, dato che le percentuali di idrogeno sono relativamente ridotte, le tubazioni saranno meno soggette all'infragilimento.



*Figura 8-Container metallici per l'idrogeno. [27]*

### **2.3.2-Idrogeno liquido**

La densità dell'idrogeno può essere aumentata non solo con la compressione, ma anche attraverso la liquefazione. Questa opzione permette di raggiungere elevate densità di accumulo, anche a pressione atmosferica. Ad esempio, alla pressione di 1 bar, la densità del liquido saturo d'idrogeno è di  $70 \text{ kg/m}^3$ . Questo è un vantaggio fondamentale che ha portato la liquefazione ad essere valutata soprattutto per il trasporto dell'idrogeno. Un aspetto primario dello storage di idrogeno liquido è la forte richiesta di energia per il processo di liquefazione. Le ragioni sono due: il punto di ebollizione che è molto basso ( $-253^\circ\text{C}$  a 1 bar) e il fatto che l'idrogeno non si raffredda durante la laminazione se la temperatura è sopra i  $73^\circ\text{C}$ . Quest'ultimo

problema comporta la necessità di un preraffreddamento (spesso eseguito sfruttando l'azoto liquido). Una volta liquefatto è essenziale stoccare l'idrogeno e ridurre al minimo l'evaporazione che porterebbe ad una perdita di energia utilizzata per la liquefazione ed eventualmente anche alla perdita stessa di materia dato che potrebbe aumentare la pressione nell'accumulatore e aprirsi la valvola di sfiato. Questa perdita di idrogeno nel tempo spesso viene indicata come perdita percentuale giornaliera ed è conosciuta come "boil-off rate". Diventa quindi necessario minimizzare lo scambio termico con l'ambiente: questo lo si ottiene diminuendo il più possibile il rapporto superficie-volume del serbatoio (magari utilizzando una forma sferica) e cercando di aumentare l'isolamento termico conferito dalle pareti. I severi requisiti di isolamento termico rendono difficile pensare al trasporto dell'idrogeno liquido tramite condotti e per questo il metodo principale di trasporto sono ancora i recipienti criogenici.

### **2.3.3-Adsorbimento dell'idrogeno**

Lo stoccaggio tramite adsorbimento sfrutta le forze di van der Waals che si instaurano tra le molecole di idrogeno e un materiale con elevata superficie specifica. A causa della debole forza dei legami di van der Waals, è necessario rimanere a basse temperature ed elevate pressioni affinché si raggiunga un alto valore di densità di accumulo. Tipicamente come refrigerante viene usato l'azoto liquido (punto di ebollizione:  $-196^{\circ}\text{C}$ ) e le pressioni applicate rientrano nel range 10-100 bar a seconda del tipo di materiale adsorbente e alla specifica applicazione. Gli adsorbenti tradizionali sono i carboni attivi, zeoliti, Allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e Silice ( $\text{SiO}_2$ ), mentre sono in fase di studio i nanomateriali come fullereni, nanotubi al carbonio e MOF (Metal Organic Frameworks). I nanomateriali hanno il vantaggio della microporosità che permette una più efficiente cattura dell'idrogeno. L'esperienza su questo metodo di stoccaggio è molto limitata e per lo più riferita a scale molte piccole. È doveroso sottolineare anche in questo caso l'importanza della gestione termica dato che il processo di adsorbimento è esotermico ed è quindi fondamentale assicurare la

rimozione del calore per non inficiare le forze di van der Waals ed assicurare il giusto grado di adsorbimento.

#### **2.3.4-Idruri metallici**

L'idrogeno negli idruri metallici è legato chimicamente; quindi, si parla di legami molto forti e per questo motivo è necessaria molta più energia per ottenere il rilascio dell'idrogeno, ma è anche vero che questa tipologia di legame permette di raggiungere elevate densità di accumulo, anche alle condizioni ambientali. Il rilascio dell'idrogeno può essere ottenuto in due modi: riscaldamento (termolisi) o reazione con l'acqua (idrolisi). Le due soluzioni sono profondamente differenti tra loro perché la termolisi è un processo endotermico mentre l'idrolisi è isotermico, inoltre la prima avviene in fase solida e richiede una temperatura elevata, mentre la seconda avviene generalmente in soluzione e in modo spontaneo anche a temperatura ambiente. La cinetica è controllata dalla diffusione dell'idrogeno nel reticolo cristallino. Dato che i processi di diffusione sono lenti, gli idruri devono essere usati in forma di polveri o avere una struttura porosa in modo da ridurre i percorsi all'interno del reticolo cristallino. Le sostanze più promettenti per lo storage d'idrogeno su larga scala sono l'idruro di magnesio ( $MgH_2$ ) e l'idruro di alluminio ( $AlH_3$ ) per quanto riguarda gli idruri metallici elementari, ma vanno menzionati anche quelli complessi come gli alanati (composti del tipo  $Na_2LiAlH_6$ ).

#### **2.3.5-Idruri chimici**

Questi idruri, come quelli metallici, sfruttano forti legami chimici per assorbire l'idrogeno. Data però la presenza di elementi più leggeri, le proprietà di questi idruri sono profondamente diverse. La più importante differenza è che generalmente gli idruri chimici si trovano allo stato liquido in condizioni normali, semplificando notevolmente il trasporto, l'accumulo e anche lo scambio di calore e trasporto di massa. Molti degli idruri chimici suggeriti per lo stoccaggio dell'idrogeno, come metanolo ( $CH_3OH$ ), ammoniaca ( $NH_3$ ) e acido formico ( $HCO_2H$ ) comunemente sintetizzate dal gas

naturale. In altre parole, l'utilità di queste sostanze chimiche va oltre lo stoccaggio dell'idrogeno. Il fatto che questi composti siano già ampiamente prodotti è vantaggioso nel senso che gran parte dell'infrastruttura necessaria per la loro produzione, manipolazione e trasporto è già esistente. Inoltre, questi idruri chimici possono essere ottenuti utilizzando l'idrogeno proveniente dall'elettrolisi dell'acqua, piuttosto che dal processo di reforming del gas naturale, contribuendo alla riduzione dell'uso dei combustibili fossili.

## **2.4-Fuel cells**

Una fuel cell è un dispositivo elettrochimico che permette di ottenere energia elettrica direttamente dalle sostanze coinvolte nelle reazioni di ossido-riduzione, senza che avvenga alcun processo di combustione. Per questo motivo l'efficienza o rendimento delle pile a combustibile supera quella dei tradizionali sistemi a combustione interna. Generalmente, le sostanze impiegate come combustibile e comburente sono rispettivamente idrogeno puro ed ossigeno, sia in forma pura che come aria. Il funzionamento di una cella a combustibile a idrogeno fu scoperto nel 1839 dal fisico inglese William Grove, che realizzò e mise in opera questa tecnologia. Quasi cento anni dopo Francis Bacon in Gran Bretagna sviluppò ulteriormente l'invenzione di Grove, dedicando particolare attenzione alla morfologia degli elettrodi e al ruolo del catalizzatore nel promuovere i processi chimici. Ulteriori sviluppi si sono avuti in seguito ai programmi spaziali, poiché le pile a combustibile sono state scelte come sistemi di alimentazione elettrica e rifornimento di acqua per importanti missioni, quali i programmi Gemini e Apollo negli anni Sessanta e, successivamente, nei viaggi degli Shuttle. Oltre alle applicazioni nel settore spaziale, le celle a combustibile sono oggi utilizzate come impianti stazionari per la produzione *in loco* di elettricità per abitazioni o edifici pubblici e come fonti di energia nei veicoli elettrici o ibridi.

Il funzionamento di una cella a combustibile è basato sulla seguente reazione elettrochimica:



vale a dire sulla reazione di combustione dell'idrogeno gassoso con l'ossigeno gassoso, che porta alla formazione di acqua. In questo processo l'idrogeno è il combustibile e l'ossigeno il comburente. L'ossigeno utilizzato normalmente proviene dall'aria, mentre l'idrogeno viene fornito sfruttando vari processi produttivi, tra cui l'elettrolisi dell'acqua, il cracking o il reforming in corrente di vapore di combustibili organici come il gas naturale, il metanolo e la benzina. Tra tutti questi processi di sintesi, solamente l'elettrolisi dell'acqua è in grado di produrre idrogeno puro, mentre dagli altri si ottengono miscele in cui l'idrogeno è presente con altri componenti gassosi, indesiderati per il corretto funzionamento del dispositivo.

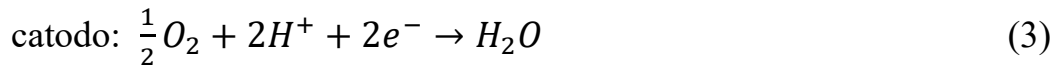
In linea di principio una cella a combustibile è simile a una batteria, perché, come quest'ultima, è capace di convertire direttamente l'energia chimica in energia elettrica, combinando un elettrodo negativo, o 'anodo' (qui l'idrogeno), con uno positivo o 'catodo' (qui l'ossigeno) a contatto con un opportuno mezzo a conduzione di ioni o 'elettrolita'. Vi è tuttavia una netta differenza tra i due sistemi di produzione di energia: una batteria è un sistema chiuso che funziona consumando i componenti attivi agli elettrodi, mentre una cella a combustibile lavora grazie a un flusso di reagenti gassosi riforniti dall'esterno. La batteria è quindi limitata nella sua durata dalla quantità di reagenti che ha in sé e necessita di un processo di carica per ripristinare le sue condizioni iniziali, mentre una cella a combustibile garantisce una vita di esercizio molto più lunga (5000 ore per applicazioni di automotive e 30000 ore per applicazioni stazionarie) se rifornita di reagenti.

L'idrogeno combustibile viene fornito all'elettrodo negativo dove si ossida a ione idronio  $H^+$  (protone) con cessione di elettroni. Gli elettroni fluiscono nel circuito esterno e producono lavoro elettrico, per poi giungere al catodo e ridurre a ione  $OH^-$  (ossidrile) l'ossigeno

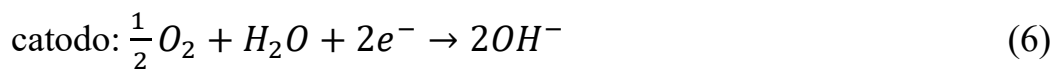
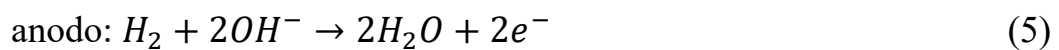
qui rifornito. Il circuito è chiuso dal trasporto di ioni da un elettrodo all'altro attraverso l'elettrolita, con la formazione finale di acqua.

A seconda della natura dell'elettrolita usato (acido o basico), le reazioni dei singoli elettrodi possono essere scritte in modo diverso.

Nell'elettrolita acido si ha:



nell'elettrolita basico, invece, si ha:



Nel caso dell'elettrolita acido, il circuito elettrico viene chiuso dal trasporto di protoni che attraversano la cella dall'anodo fino a raggiungere il catodo per completare la reazione (*fig.10-a*), mentre nel caso dell'elettrolita basico sono gli ioni ossidrile che migrano dal catodo all'anodo (*fig.10-b*). In entrambi i casi il processo elettrochimico globale porta alla formazione di acqua e genera una forza elettromotrice  $E$  (o 'potenziale a circuito aperto') pari a 1,23 V a 25 °C.

In sintesi, il principio di funzionamento si basa sulla combustione di un carburante per produrre lavoro elettrico. Una cella a combustibile, quindi, può essere definita come un motore elettrico capace di convertire l'energia libera della reazione in energia elettrica, allo stesso modo in cui avviene un processo di combustione in un motore termico.

Tuttavia, il grande vantaggio di una pila a combustibile risiede nel fatto che essa, a differenza di quanto avviene in un motore termico, converte l'energia chimica in energia elettrica senza le limitazioni imposte dal ciclo di Carnot. Infatti, nella condizione di equilibrio a circuito aperto, la variazione di energia libera,  $\Delta G$ , della reazione

elettrochimica può essere totalmente convertita in energia elettrica e l'efficienza termodinamica (rendimento)  $\varepsilon_{teor}$  del dispositivo è uguale a:

$$\varepsilon_{teor} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = -\frac{nFE}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (8)$$

dove  $\Delta H$  e  $\Delta S$  sono rispettivamente la variazione di entalpia e di entropia della reazione,  $F$  è la costante di Faraday e  $n$  sono gli elettroni scambiati (due). Usando questi dati termodinamici possiamo valutare per il processo a 25 °C un'efficienza pari a  $\varepsilon_{teor} \approx 80\%$ .

L'efficienza teorica di una conversione indiretta, come quella che si ottiene in un motore termico, è invece definita dall'efficienza di Carnot,  $\varepsilon_{Carn}$ , esprimibile dall'equazione:

$$\varepsilon_{Carn} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (9)$$

dove  $T_1$  è la temperatura della sorgente e  $T_2$  quella del *sink* (il pozzo freddo, al quale viene ceduto calore). Questa equazione implica che l'efficienza possa raggiungere un valore pari a 1 (100%) solamente se  $T_2$  è uguale allo zero assoluto, oppure se  $T_1$  approssima un valore infinito. Normalmente, la massima efficienza di Carnot è dell'ordine del 40% e diminuisce a circa la metà in condizioni reali.

Anche nel caso della conversione diretta di una cella a combustibile vi è una diminuzione dell'efficienza passando dalle condizioni 'ideali' a circuito aperto (senza passaggio di corrente) a quelle reali, cioè sotto carico. Nei sistemi reali, parte dell'energia libera viene dissipata sotto forma di calore a causa delle resistenze della cella. Al fluire della corrente, infatti, il potenziale della cella  $V$  è più basso del valore di equilibrio  $E$ , e la differenza  $\eta$  cresce all'aumentare del valore della corrente:

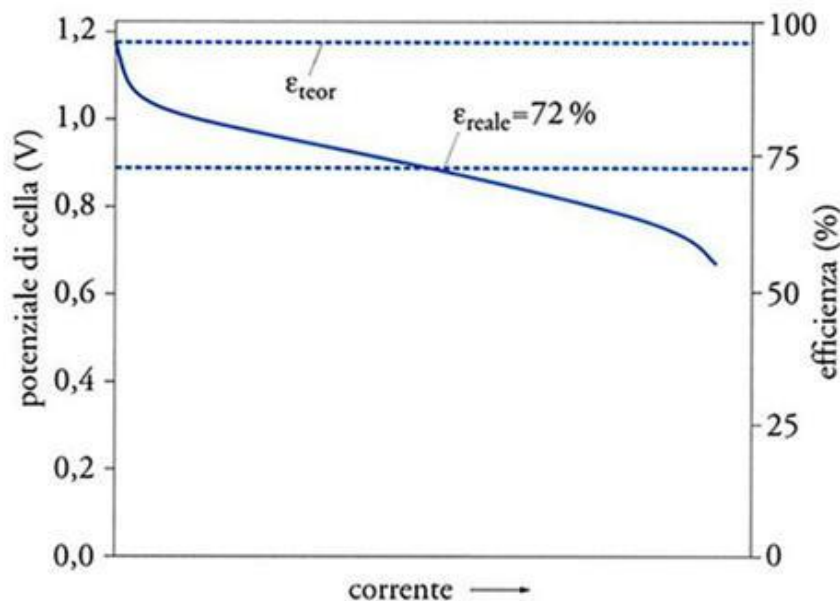
$$V = E - \eta \quad (10)$$



Il termine  $\eta$  è definito 'sovratensione' ed include le perdite di tensione agli elettrodi positivo e negativo, così come la caduta ohmica nella soluzione elettrolitica. L'efficienza reale  $\epsilon_{reale}$ , quindi, in una cella a combustibile è data da:

$$\epsilon_{reale} = -\frac{nVF}{\Delta H} \quad (11)$$

e il suo valore diminuisce se la corrente aumenta. Tuttavia, come riportato schematicamente nella *fig.10*, a un potenziale medio di lavoro pari a 0,9 V, l'efficienza è ancora il 70% circa, un valore cioè più elevato di quello ottenibile da un motore a combustione. Sebbene il valore finale del rendimento dipenda anche da altri fattori legati ai processi collaterali, come il pompaggio, il riscaldamento, il raffreddamento e la compressione dei reagenti gassosi, così come agli altri componenti ausiliari della cella, l'elevata efficienza di conversione diretta rimane uno dei vantaggi chiave della tecnologia delle pile a combustibile.



*Figura 9- Curva di polarizzazione di una cella a combustibile.*

Affinché la cella a combustibile possa operare efficacemente è sempre necessario un catalizzatore, poiché i processi elettrochimici, come l'ossidazione dell'idrogeno e la riduzione dell'ossigeno, procedono attraverso fenomeni di adsorbimento-desorbimento su un substrato solido, su cui l'idrogeno o l'ossigeno rilasciano o ricevono elettroni. Nel caso dell'ossidazione dell'idrogeno, per esempio, si può assumere che il processo si svolga attraverso una sequenza di passaggi, che inizialmente comporta il trasporto di una molecola d'idrogeno dalla fase gassosa al substrato solido e il suo adsorbimento sulla superficie. Questo stadio è seguito dall'ossidazione elettrochimica dell'idrogeno adsorbito e infine dal rilascio nella fase elettrolitica delle specie che si sono formate. Il processo di riduzione dell'ossigeno è ancora più complesso, poiché implica un numero non ancora ben definito di passaggi paralleli e consecutivi, tra i quali la formazione di perossido di idrogeno come prodotto intermedio.

In virtù di questi meccanismi di reazione si può comprendere come la velocità dei processi agli elettrodi sia influenzata dalla natura del substrato e in particolare dal valore di entalpia di adsorbimento dell'idrogeno o dell'ossigeno. Le cinetiche dei processi elettrochimici, perciò, possono essere accelerate con la conseguente riduzione delle sovratensioni, scegliendo il substrato più opportuno. In altre parole, il substrato agisce come un catalizzatore per le reazioni elettrochimiche. I più efficaci catalizzatori per il processo di ossidazione dell'idrogeno sono i metalli nobili quali il platino, il palladio o il rutenio, mentre per la riduzione dell'ossigeno, oltre al platino e al palladio, possono essere usati il nichel oppure l'ossido di nichel nei regimi di alta temperatura. L'elevato costo di questi catalizzatori è il fattore che maggiormente influenza il costo globale di una cella a combustibile. L'uso di un substrato solido di platino non è ovviamente accettabile. Il buon funzionamento dei catalizzatori non dipende però soltanto dalla loro natura, cioè dalla loro struttura cristallografica ed elettronica, ma anche dalla loro morfologia: essi diventano via via più efficaci all'aumentare dell'area superficiale. Una maniera conveniente per raggiungere un efficace compromesso tra costo ed efficienza è perciò quella di progettare la struttura degli elettrodi in modo tale che il catalizzatore, per esempio il platino, risulti disperso come polvere sottile su un'ampia

superficie di supporto, per esempio su un feltro di carbone. Poiché i diversi tipi di celle a combustibile operano in un ampio intervallo di temperatura, che va da 100°C fino a 1000°C, la scelta del catalizzatore deve variare di conseguenza, passando dal platino per i regimi a bassa temperatura ai più convenienti composti di nichel per le celle ad alta temperatura. Estremamente importante per il buon funzionamento di una cella a combustibile è prevenire la contaminazione dell'elettrodo con impurezze che potrebbero avvelenare il catalizzatore. Questo aspetto è particolarmente delicato per celle alimentate da flussi gassosi ottenuti da processi di cracking o di reforming di composti chimici, come l'alcol o il metano, che forniscono miscele contenenti, oltre all'idrogeno, anche altri componenti gassosi. Tra le sostanze dannose vi sono per esempio i composti solforati, e soprattutto il monossido di carbonio che, se presente anche in tracce, può distruggere il catalizzatore, ricoprendone i siti attivi superficiali. Il fenomeno è dovuto alla maggiore forza del legame Pt-CO rispetto a quella del legame Pt-H. La molecola di monossido di carbonio è in grado di legarsi al platino tenacemente, impedendo l'adsorbimento di idrogeno e portando alla rapida degradazione delle prestazioni della cella. L'effettivo funzionamento di una cella a combustibile richiede dunque la realizzazione di un insieme elettrodico in grado di catalizzare il processo di ossidazione e/o di riduzione dei reagenti gassosi, assicurando allo stesso tempo il trasporto di elettroni nel circuito esterno. Per tener conto di questo requisito è necessario progettare opportunamente l'elettrodo, così da assicurare il trasporto dei reagenti gassosi nella zona dove avvengono i processi elettrodici, favorendo contemporaneamente la fuoriuscita dei prodotti. La progettazione di questa zona "a tre fasi" è uno dei fattori critici nel funzionamento di una cella a combustibile. Infatti, il gas deve venire in contatto con l'elettrolita liquido, assicurando lo svolgersi della riduzione, e anche con il substrato solido, garantendo il contatto con il catalizzatore disperso sulla superficie, così come il trasporto di elettroni al circuito esterno. Una delle tappe fondamentali per il progresso di questi dispositivi è stata, infatti, la realizzazione di strutture porose modellate con canali tali da assicurare una efficiente distribuzione del gas entro tutto l'elettrodo e favorire al tempo stesso il contatto tra i componenti

delle tre fasi. Ciò è stato possibile mediante l'utilizzo di substrati a elevato sviluppo superficiale, come quelli costituiti da polveri carboniose o metalliche che contengono il catalizzatore in forma finemente dispersa. Gli elettrodi di carbone poroso sono realizzati usando come agenti leganti alcuni additivi plastici, come il PTFE (politetrafluoroetilene). Il contatto esterno è assicurato da collettori di corrente sotto forma di sottili fili metallici inglobati nella massa elettrodica. Gli elettrodi metallici a struttura porosa, invece, sono preparati per sinterizzazione delle opportune polveri. Nella moderna tecnologia delle celle a combustibile vengono comunemente impegnati entrambi i tipi di elettrodi, a seconda della struttura finale della cella.

Esistono due tipiche configurazioni di cella, quella monopolare e quella bipolare. La struttura monopolare viene scelta per la fabbricazione di moduli per elevate correnti. Qui i singoli elettrodi sono connessi in parallelo e forniti di connettori uniti l'uno con l'altro lungo i lati per assicurare i contatti esterni. Poiché la raccolta efficiente di corrente richiede l'elevata conducibilità di tutto l'elettrodo, in questa configurazione vengono usati di preferenza elettrodi metallici porosi, che garantiscono tale caratteristica. La configurazione bipolare viene scelta per moduli a elevato potenziale. Gli elettrodi della singola cella sono connessi in serie e in questo caso i più adatti sono quelli a base di carbone poroso i quali, sebbene meno conduttivi, assicurano che la corrente che passa attraverso gli elettrodi venga raccolta da tutta la loro superficie. Vi sono diverse tipologie di celle a combustibile, che differiscono per la temperatura d'esercizio e per il tipo di elettrolita usato. Una classificazione conveniente e comunemente accettata si basa sulla natura dell'elettrolita o sulla temperatura operativa. Si possono quindi distinguere sei tipi differenti di celle a combustibile come riassunto nella tab. 1: le celle a combustibile alcaline (AFC, Alkaline Fuel Cell), le celle a combustibile ad acido fosforico (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell), le celle a combustibile a membrana elettrolitica polimerica (PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), le celle a conversione diretta di metanolo (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell), le celle a carbonati fusi (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) e le celle a ossidi solidi (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell).

Di seguito sono discusse più in dettaglio le caratteristiche delle varie tipologie, mentre la cella alcalina e la PEM saranno ulteriormente approfondite nel capitolo successivo in quanto oggetto del presente lavoro di tesi.

#### 2.4.1- Alkaline Fuel Cell

Nella pila alcalina l'elettrolita è generalmente idrossido di potassio (KOH) in soluzione acquosa ed opera ad una temperatura di esercizio compresa tra i 60°C e 100°C. Gli elettrodi sono realizzati in carbonio poroso, mentre i catalizzatori sono in platino o nickel.

Per quanto riguarda le reazioni di ossido-riduzione, all'anodo l'idrogeno reagisce con gli ioni OH<sup>-</sup> presenti nella soluzione formando molecole d'acqua e liberando gli elettroni che circoleranno nel circuito esterno della cella.



Al catodo, gli elettroni liberati dall'idrogeno reagiscono con l'ossigeno e l'acqua, rilasciando ioni OH<sup>-</sup>:



Gli ioni formati e liberati nella soluzione acquosa si spostano verso l'anodo completando il ciclo. A seconda della temperatura di funzionamento della cella, l'acqua viene rilasciata in forma liquida o in forma di vapore come unica sostanza emessa dalla cella. I punti di forza di questo tipo di pila sono la sua rapida velocità di avviamento e l'elevata efficienza (60%), ma ha una bassissima tolleranza per gli ossidi di carbonio in quanto portano all'avvelenamento della cella a causa della formazione di carbonati che precipitano sui pori degli elettrodi, bloccandone l'attività.

Questo fatto comporta che la AFC deve essere alimentata solo da ossigeno puro, limitandone di fatto l'impiego diffuso.

### 2.4.2- Phosporic Acid Fuel Cell

Queste celle a combustibile usano come elettrolita l'acido fosforico, operando a temperature comprese tra i 160 e i 220°C, mentre come elettrodi utilizzano l'oro, il titanio o una lega carbonio-platino. Il platino viene invece utilizzato come catalizzatore.

Queste celle hanno una buona tolleranza alla CO<sub>2</sub> e di conseguenza l'aria ambiente può essere utilizzata come comburente al posto dell'ossigeno puro. Tuttavia, la presenza di monossido di carbonio deve essere comunque limitata poiché porta al deterioramento degli elettrodi se composti da platino.

La reazione all'anodo può essere espressa come segue:



mentre quella al catodo è:



Lavorando ad alte temperature, queste celle possono essere usate in impianti di piccola o media taglia e sono adatte ad applicazioni quali il riscaldamento residenziale e la produzione di acqua calda sanitaria. Poiché tollerano la CO<sub>2</sub>, queste possono essere alimentate non solo da idrogeno puro ma anche da idrocarburi e alcoli. Lo svantaggio, tuttavia, sta nella necessità di usare un *reformer* esterno, che complica ulteriormente il funzionamento della cella e aumenta i costi di costruzione, già elevati, dovuti alla necessità di utilizzare il Platino come catalizzatore. Solitamente la dimensione di un impianto commerciale di questo tipo di cella è compresa tra i 100 e 200 kW, ma sono stati costruiti impianti con una scala di diversi MW in Giappone e negli Stati Uniti per fornire energia a strutture come ospedali, uffici, scuole e aeroporti terminali.

### 2.4.3-Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cell

Le celle a combustione PEM (Proton Exchange Membrane o Polymeric Electrolyte Membrane) sono caratterizzate da due elettrodi in carbonio

poroso separati da una membrana polimerica in acido solforico clorurato ed operano a temperature comprese tra i 60 e 120°C.

La reazione che caratterizza l'anodo è:



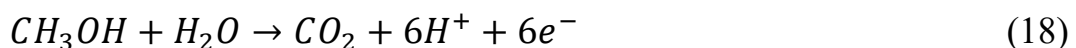
Mentre al catodo si ha:



L'aria ambiente può sostituire l'ossigeno puro come nelle PAFC, a condizione che non siano presenti residui di CO tali da causare danni permanenti al catalizzatore. Le celle PEM sono altamente affidabili grazie al loro elettrolita polimerico non corrosivo, alla tolleranza all'anidride carbonica e alle ridotte sollecitazioni termiche e meccaniche a cui sono sottoposte dato che operano a basse temperature. Sono adatte anche per applicazioni non stazionarie in quanto sono semplici da installare, di facile gestione e manutenzione, inoltre l'elevata densità di corrente (circa 2 A/cm<sup>2</sup>) a cui la singola cella può arrivare consente di realizzare stack compatti e leggeri, adatti quindi nelle applicazioni automobilistiche. Altri vantaggi sono l'elevata velocità di avviamento e la rapida reazione alle variazioni del carico. Infine, i costi di costruzione di questa cella sono relativamente bassi, grazie al processo di standardizzazione che sta venendo attuato, essendo potenzialmente utilizzata in diversi campi per via delle caratteristiche sopra citate.

#### 2.4.4- Direct Methanol Fuel Cell

Una caratteristica peculiare di una cella a membrana polimerica PEMFC è che essa può essere alimentata con metanolo e operare così come cella a combustibile a metanolo diretto (DMFC). Viene qui a cadere la necessità di reforming del combustibile, poiché il metanolo è direttamente ossidato ad anidride carbonica all'anodo, mentre l'ossigeno è ridotto ad acqua al catodo, secondo il seguente schema di reazione:





I protoni che si formano all'anodo migrano al catodo attraverso la membrana per partecipare alla riduzione dell'ossigeno con formazione di acqua, mentre gli elettroni viaggiano verso il carico nel circuito esterno. Le celle DMFC sono particolarmente promettenti per applicazioni nei veicoli elettrici, poiché lavorano a temperature medio-basse e, soprattutto, sono alimentate da metanolo, evitando quindi la necessità di installare a bordo un sottosistema di trattamento del combustibile per ottenere idrogeno. Inoltre, il metanolo è un carburante con densità di energia gravimetrica e volumetrica di circa la metà rispetto alla benzina. Quindi un veicolo alimentato con una DMFC può in linea di principio viaggiare con il doppio dell'efficienza rispetto a uno alimentato da un motore a combustione interna, con emissioni inquinanti praticamente nulle.

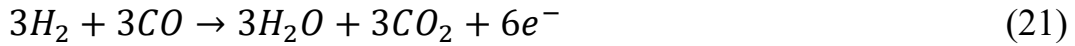
Diversi progetti industriali e governativi sono attualmente in corso per dimostrare la fattibilità di veicoli elettrici a DMFC. Tuttavia, lo sviluppo pratico è limitato da due importanti fattori operativi. Uno è legato alla bassa attività elettro catalitica dei metalli nobili o delle loro leghe, anche a elevato carico, nei confronti dell'ossidazione del metanolo, con conseguenti perdite significative d'efficienza coulombiana. Alcuni progressi sono stati recentemente ottenuti con l'uso di leghe catalitiche 50% Pt-50% Ru. Il secondo fattore limitante di una DMFC è rappresentato dal fatto che il metanolo può passare dall'anodo al catodo attraverso la membrana perfluorosolfonica. Questo inconveniente, comunemente indicato come 'attraversamento del metanolo' e che è causato dalla permeabilità della membrana ad acqua e metanolo, diminuisce in maniera consistente l'efficienza della cella, poiché causa fenomeni di depolarizzazione degli elettrodi e perdite di conversione. Per questo motivo, i maggiori sforzi nel campo della ricerca e dello sviluppo delle celle DMFC sono al momento diretti verso la caratterizzazione di nuovi separatori elettrolitici a membrana, in grado di contrastare il passaggio del metanolo.



### 2.4.5- Molten Carbonate Fuel Cell

Le celle a combustibile a carbonati fusi hanno per elettrolita una soluzione alcalina (principalmente  $KCO_3$ ) e la temperatura operativa varia tra 600 e 850°C.

Le reazioni che si svolgono all'anodo sono:



mentre la reazione che caratterizza il catodo è:

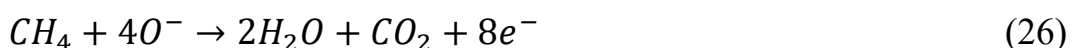


In cui gli ioni conduttori sono  $CO_3^-$ . All'anodo l'idrogeno reagisce con il monossido di Carbonio formando  $CO_2$ . Grazie a questa caratteristica, la cella può evitare di avere alimentazioni separate dei gas, semplificando la costruzione dell'impianto. Gli MCFC hanno rapporti di conversione molto elevati e sono adatti alle applicazioni di cogenerazione, proprio perché lavorano ad altissime temperature, riducendo anche la necessità di catalizzatori poiché la velocità con cui si sviluppano le reazioni è proporzionale alla temperatura. Tuttavia, batteria è sottoposta ad un notevole stress termico che può ridurne l'affidabilità e la durata.

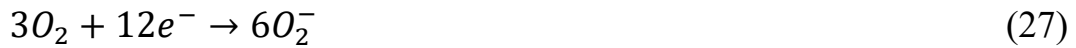
### 2.4.6- Solid Oxide Fuel Cell

Le celle a combustibile ad ossido solido usano come elettrolita un materiale ceramico a base di ossido di Zirconio ( $ZrO_2$ ) stabilizzato con ossido di Ittrio ( $Y_2O_3$ ) che permette alla cella di operare a temperature molto elevate, comprese tra 800 e 1000°C.

Le reazioni anodiche sono:

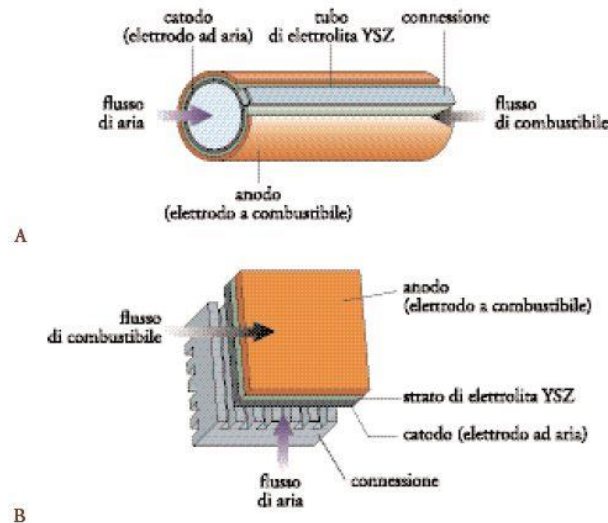


mentre quella catodica è:



in cui  $O^-$  è lo ione conduttore. Grazie alle alte temperature operative la cella non ha bisogno di catalizzatori costosi come il Platino; inoltre, questa non è soggetta agli effetti negativi degli ossidi di Carbonio, ma è sottoposta ad elevate sollecitazioni termiche che ne riducono l'affidabilità e la durata.

Il potenziale a circuito aperto è più basso di quello di altre celle a combustibile, perché l'energia libera di formazione dell'acqua diviene meno negativa all'aumentare della temperatura. Per il catodo viene impiegato in genere un ossido di Lantanio e Manganese, drogato con elementi alcalini e terre rare, mentre come anodo è usato il Nichel. L'elettrolita è preparato in forma di film ceramico sottile per tenere la resistenza della cella entro valori bassi; tuttavia, è molto costoso da produrre.



*Figura 10-Strutture caratteristiche della SOFC. [32]*

Uno dei problemi della SOFC, legato all'elevata temperatura di esercizio, è nella bassa compatibilità dei componenti dovuta ai

differenti coefficienti di espansione termica. Anche la scelta dei materiali di supporto, così come la geometria della cella è influenzata dalla temperatura. In genere vengono scelte due differenti tipologie di cella per i sistemi SOFC, tubolare o planare (*fig. 12*).

Rispetto alle altre tipologie di celle il tempo di avvio delle SOFC è molto più lungo, poiché si devono raggiungere temperature molto superiori a quelle delle altre pile; ciò viene compensato dal valore di efficienza raggiunto e dalla possibilità di essere usate in applicazioni di cogenerazione. Alla luce dei vantaggi e degli svantaggi le celle SOFC sembrano essere adatte principalmente per impianti localizzati di produzione dell'energia e non adatte alle applicazioni non stazionarie (presenza di diversi transitori). Per ora è stata provata con successo attraverso la fabbricazione e il funzionamento di moduli in Giappone, negli Stati Uniti e in Europa, ma per una diffusione del suo impiego è necessario ridurre i costi di fabbricazione e la durata.

## CAPITOLO 3

### APPROFONDIMENTO PEMFC E AFC

#### 3.1- PEM Fuel Cell

##### 3.1.1- Origine e sviluppo

Il principio di funzionamento delle fuel cell fu scoperto dallo scienziato svizzero-tedesco Christian F. Shoenbein, nel 1838, mentre la prima fuel cell funzionante fu costruita dallo scienziato e avvocato gallese Sir William Grove nel 1839, che riuscì a produrre energia elettrica sfruttando la reazione tra idrogeno e ossigeno gassosi ottenuti tramite una variante della classica cella galvanica. Nonostante i tentavi di realizzare un dispositivo pratico, la fuel cell rimase nient'altro che una "curiosità scientifica" per almeno un secolo. Nel 1952, l'ingegnere inglese Francis T. Bacon completò la costruzione di uno stack di celle da 5 KW, mentre l'invenzione della tecnologia PEM arrivò agli inizi degli anni '60 tramite la General Electrics (GE) e grazie al lavoro di Thomas Grubb e Leonard Niedrach.

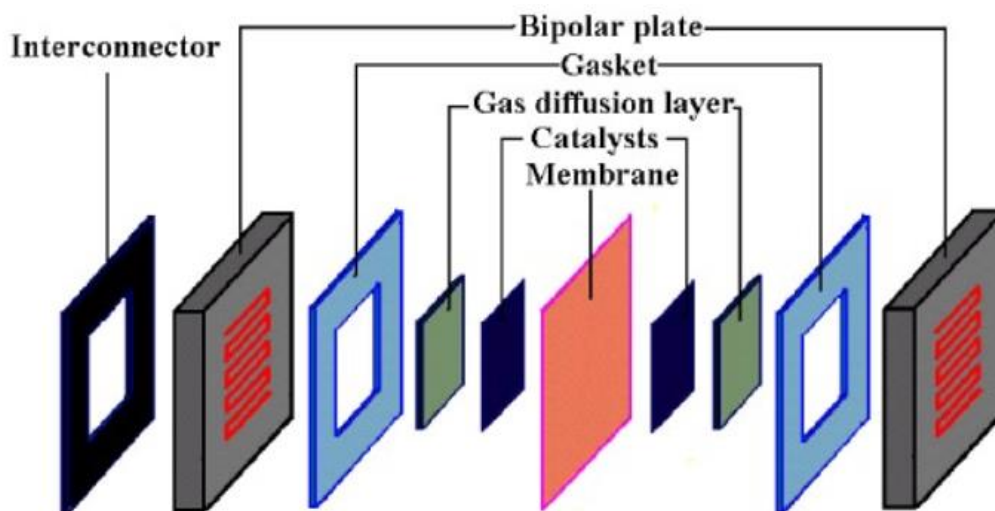
GE annunciò un successo iniziale a metà del 1960, quando la società sviluppò una piccola fuel cell per un progetto con il Bureau of Ships (Divisione elettronica) della Marina degli Stati Uniti e con il Signal Corp dell'esercito degli Stati Uniti. L'unità era alimentata da idrogeno generato miscelando acqua e idruro di litio. Questa miscela di carburante era contenuta in taniche usa e getta che potevano essere facilmente fornite al personale sul campo. La cella era compatta e portatile, ma i suoi catalizzatori al platino erano comunque costosi. Successivamente la tecnologia PEM è stata parte del Progetto Gemini della NASA nei primi giorni del programma spaziale voluto dagli Stati Uniti. Le batterie avevano fornito energia ai veicoli spaziali nelle precedenti missioni del Progetto Mercury, ma i voli lunari previsti per il Progetto Apollo richiedevano una fonte di energia di maggiore durata. L'obiettivo principale di Gemini era testare attrezzature e procedure per l'Apollo. Le missioni della durata massima di 14 giorni includevano test operativi delle fuel cells. Sono state selezionate le celle PEM di GE, ma

la cella modello PB2 ha incontrato ripetute difficoltà tecniche, tra cui la fuoriuscita di ossigeno attraverso la membrana. GE ha riprogettato la propria cella PEM e il nuovo modello P3; nonostante i malfunzionamenti e le scarse prestazioni, questa ha funzionato adeguatamente per diversi voli del progetto. I pianificatori della missione del Progetto Apollo, tuttavia, scelsero di utilizzare fuel cell alcaline sia per il modulo di comando che per quello lunare, così come fecero i progettisti dello Space Shuttle un decennio dopo. GE ha continuato a lavorare sulle celle PEM e a metà degli anni '70 ha sviluppato la tecnologia di elettrolisi dell'acqua PEM per il supporto vitale sottomarino, portando allo stabilimento di generazione di ossigeno della Marina degli Stati Uniti. La Royal Navy britannica ha adottato questa tecnologia all'inizio degli anni '80 per la sua flotta di sottomarini. Anche altri gruppi hanno iniziato a esaminare le celle PEM. Alla fine degli anni '80 e all'inizio degli anni '90, il Los Alamos National Lab e la Texas A&M University hanno sperimentato diversi modi per ridurre la quantità di Platino (Pt) richiesta per le celle PEM, riducendo notevolmente i costi di produzione. Attualmente lo sviluppo di queste fuel cell è incentrato sull'ulteriore riduzione dei costi e sull'incremento della vita utile [19]. Infatti, l'elevato costo è in gran parte attribuito all'uso del Pt come catalizzatore, rappresentando quasi il 50% del costo di realizzazione di uno stack. Sebbene il carico di Pt sia stato ridotto di due ordini di grandezza nell'ultimo decennio, è necessaria un'ulteriore riduzione per rendere la tecnologia economicamente sostenibile per la commercializzazione su larga scala. A tal fine alcuni sforzi di ricerca mirano a migliorare l'attività elettro-catalitica dei catalizzatori a base di Pt, mentre altri cercano di eliminare del tutto l'uso di Pt sostituendolo con un catalizzatore più economico, cercando però di mantenere immutate le prestazioni attualmente raggiunte con il catalizzatore classico.

### 3.1.2- Struttura della PEMFC

La struttura tipica di una PEMFC, presentata in *fig.12*, è costituita da una serie di strati. Partendo dall'esterno verso l'interno troviamo:

- le piastre bipolari (Bipolar Plate, BP);
- le guarnizioni (Gaskets);
- gli strati per la diffusione del gas (Gas Diffusion Layer, GDL);
- gli strati dei catalizzatori (Catalyst Layer, CL);
- la membrana.



*Figura 11- Struttura schematizzata di una PEMFC. [33]*

#### 3.1.2.1- Membrana

La membrana deve presentare una alta conducibilità protonica, un'adeguata barriera alla miscelazione di combustibile e gas reagenti e deve essere chimicamente e meccanicamente resistente considerando le condizioni in cui opera. Tipicamente, le membrane delle PEMFC sono costituite da ionomeri di acido Perfluorocarbonsolfonico (Perfluorocarbonsulfonic acid, PSA), ovvero un copolimero di Tetrafluoretilene (TFE) e diversi monomeri di Perfluorosolfato. Il miglior materiale per membrane conosciuto attualmente è il Nafion, un fluoropolimero-copolimero costituito

da tetrafluoroetilene solfonato, che fu scoperto alla fine degli anni sessanta del XX secolo da Walther Grot della DuPont. Tale materiale è caratterizzato da un'ottima resistenza termica e meccanica, una struttura che consente il passaggio dei protoni, ma che al tempo stesso ha bassa conduttività per evitare il passaggio di elettroni.

Le membrane di Nafion possono essere di dimensioni e spessori differenti, per cui ognuna di esse viene indicata con una sigla formata da una N e una serie di 3 o 4 numeri. I primi due rappresentano il peso equivalente della membrana diviso per 100, mentre l'ultimo o gli ultimi due indicano il suo spessore in mils; ad esempio, una Nafion N117 è caratterizzata da un peso equivalente di 1100 e uno spessore di 7 mils (0.178 mm).

Il peso equivalente di una membrana polimerica può essere espresso dalla seguente equazione:

$$EW = 100n + 446 \quad (28)$$

Dove n indica il numero medio di gruppi di TFE che compongono la membrana.

### **3.1.2.2- Catalyst Layer**

Il catalizzatore ha la funzione di velocizzare la reazione cinetica che a causa della bassa temperatura operativa (60-100°C), sarebbe troppo lenta o potrebbe non iniziare.

In altri tipi di celle (es. MCFC o SOFC), funzionanti ad alte temperature, il catalizzatore non è così fondamentale, in quanto la reazione chimica è favorita proprio dall'elevata temperatura.

Il CL è costituito da particelle di carbonio che supportano altri metalli: all'anodo. Così come al catodo, viene impiegato il Pt o una lega di Pt come, ad esempio, Pt-Ru o Pt-Co. L'uso di queste leghe è giustificato dal fatto che reagiscono meno con il monossido di carbonio e che abbassano il costo della tecnologia.

Inoltre, le particelle di Pt sullo strato di catalizzatore non devono aggregarsi tra loro; infatti, se ciò accadesse, le particelle diventerebbero più grandi e la superficie specifica diminuirebbe e

di conseguenza ci sarebbe una minore capacità del catalizzatore di accelerare la reazione cinetica.

Alcuni requisiti comuni di un CL ideale sono i seguenti:

- elevata attività elettro-catalitica per le reazioni PEMFC;
- elevata superficie elettrochimica (Electro-Chimic Surface Area, ECSA);
- buona capacità trasporto elettronico e ionico;
- dimensione dei pori estremamente ridotta per fornire un'elevata pressione capillare per un efficiente trasporto dell'acqua;
- elevata porosità per un efficiente trasporto bifase di gas reagenti e dell'acqua prodotta;
- stabilità chimica in ambiente acido;
- durabilità a lungo termine e tolleranza verso i contaminanti.

Le prestazioni della cella a combustibile dipendono in gran parte dalle proprietà CL. Tali proprietà includono la composizione chimica, la porosità, lo spessore e, soprattutto, il carico del catalizzatore. Il tipico carico di ionomero nel CL è compreso tra il 20 e il 40% in peso%. La porosità è una proprietà importante che determina il trasporto di gas e liquidi all'interno del CL. Spesso vengono aggiunti carbonati e ossalati per aumentare la porosità attraverso una redistribuzione indotta delle particelle Pt/C. È noto che i carbonati e gli ossalati di ammonio aumentano la porosità dal 35% a oltre il 45%, mentre il carbonato di litio potrebbe aumentare la porosità fino al 65%. Tuttavia, una maggiore porosità potrebbe avere un'influenza negativa sulle prestazioni della cella a combustibile a causa di una minore conduttività elettrica risultante da uno scarso contatto tra le particelle del catalizzatore.



### 3.1.2.3- Gas Diffusion Layer

Si tratta dello strato compreso tra il CL e la BP, generalmente realizzato in Carbon Cloth (CC) o Carbon Paper (CP). Sebbene non partecipi direttamente alla reazione elettrochimica, il GDL svolge una serie di importanti funzioni:

- fornisce un percorso diretto ai gas dai canali di ingresso fino allo strato dei catalizzatori, consentendo l'accesso all'intera area attiva (non solo a quella adiacente ai canali);
- fornisce un percorso all'acqua prodotta verso i canali di uscita;
- connette elettricamente il CL con la BP, consentendo agli elettroni di completare il circuito elettrico;
- conduce il calore generato dalle reazioni chimiche, permettendo la rimozione dal calore;
- fornisce supporto meccanico alla membrana, impedendogli di entrare a contatto diretto con i canali da cui provengono gas.

Le proprietà richieste al GDL al fine di garantire le funzioni elencate sono:

- una sufficiente porosità per consentire il flusso dei gas reagenti e dell'acqua prodotta;
- un'elevata conducibilità elettrica e termica;
- dimensioni dei pori relativamente piccole in modo da non permettere il passaggio delle particelle che compongono il CL;
- una sufficiente rigidità per supportare la membrana meccanicamente.

### 3.1.2.4-Bipolar Plate

Le piastre bipolari vengono posizionate su entrambi i lati della fuel cell andandone a completare la struttura; inoltre, queste connettono l'anodo di una cella al catodo di quella adiacente, permettendo la creazione di uno stack.

In base a questa funzione le BP devono presentare determinate caratteristiche chimico-fisiche:

- devono essere elettricamente conduttive, in modo da favorire il trasporto degli elettroni;
- devono essere impermeabili, in modo da evitare perdite dei gas reagenti o il loro passaggio da una cella all'altra;
- devono presentare una certa rigidezza al fine di incrementare la stabilità strutturale della cella;
- devono avere una bassa resistenza termica, favorendo la dissipazione del calore;
- devono essere resistenti alla corrosione.

Inoltre, il materiale di cui sono fatte deve essere relativamente economico, come anche il loro processo di produzione, limitando i costi delle PEMFC, già elevati a causa dei catalizzatori. In generale, due famiglie di materiali vengono impiegate attualmente: materiali a base di grafite (pura grafite o composti) e materiali metallici (generalmente Al, Ti e Ni). La tabella 2 mostra le proprietà dei diversi metalli, mentre la tabella 3 quelle di alcuni materiali composti a base di grafite.

*Tabella 2-Proprietà dei materiali metallici per BP*

Proprietà	Unità	SS	Al	Ti	Ni
Densità	g/cm <sup>3</sup>	7.95	2.7	4.55	8.94
Conducibilità elettrica di massa	S/cm	14000	377000	23000	146000
Conducibilità termica	W/mK	15	223	17	60.7

*Tabella 3- Proprietà dei materiali compositi per BP*

Proprietà	Unità	Graphite POCO	BBP 4 SGL	PPG 86 SGL	BMC940 BMC
Densità	g/cm <sup>3</sup>	1.78	1.97	1.85	1.82
Conducibilità elettrica di massa	S/cm	680	200	56	100
Conducibilità termica	W/mK	95	20.5	14	19.2

### **3.1.3- Vantaggi**

Le PEMFCs presentano diversi punti di forza che le rendono più adatte a determinate applicazioni in confronto alle altre tipologie di celle esistenti. Difatti, la loro bassa temperatura operativa, l'alta densità di potenza, la velocità di avviamento e la rapida risposta alle variazioni di carico, rendono questa tecnologia la miglior alternativa in campo automobilistico, per la produzione di potenza in piccola scala e per la realizzazione di sistemi portatili di generazione.

Le basse temperature operative, solitamente comprese tra i 60°C e i 90°C, permettono un rapido avvio del sistema e una riduzione delle sollecitazioni termiche a cui esso è sottoposto, garantendo una vita utile relativamente alta (dalle 5000 ore per applicazioni dinamiche alle 40000 ore per applicazioni stazionarie).

Prendendo in considerazione l'aspetto energetico, queste celle sono caratterizzate da un'elevata densità di potenza (attualmente maggiore di 1kW/Kg) che permette di realizzare stack di dimensioni relativamente ridotte, ma in grado di generare buoni livelli di potenza. L'efficienza rientra nell'intervallo 40-60%.

Da un punto di vista strutturale, la presenza di un elettrolita solido, ovvero della membrana polimerica, riduce notevolmente i fenomeni di corrosione, tipici delle fuel cell ad elettrolita liquido (es. AFC).

Inoltre, la struttura della PEMFC è relativamente semplice e compatta, garantendo una maggior stabilità e resistenza alle sollecitazioni meccaniche oltre ai minori costi di realizzazione e manutenzione.

### **3.1.4-Problematiche**

Le principali problematiche che caratterizzano questa tecnologia sono legate alle basse temperature operative (nonostante siano anche un punto di forza come evidenziato in precedenza), alla gestione dell'acqua e alla degradazione della membrana. La bassa temperatura di funzionamento comporta una bassa tolleranza al monossido di carbonio (CO) e una ridotta velocità di reazione. Il CO, che potrebbe essere presente nell'aria con cui si alimenta la cella, va a legarsi con il platino diminuendo o compromettendo del tutto la sua funzione di catalizzatore, bloccando di conseguenza il processo chimico. Con

l'aumentare della temperatura operativa si può affermare che la tolleranza al CO aumenta e questo perché tende a legarsi con l'ossigeno, formando CO<sub>2</sub>, invece che con il Pt. La presenza del Pt è essa stessa una conseguenza della bassa temperatura di funzionamento. Infatti, la velocità con cui avvengono le reazioni chimiche all'interno della fuel cell dipendono, secondo la legge di Arrhenius, dalla temperatura; per cui, minore sarà quest'ultima maggiore sarà il tempo necessario all'avvio delle reazioni. Il rimedio a questo problema è l'introduzione di un catalizzatore che abbassa l'energia di attivazione, ma che introduce un notevole incremento del costo di produzione delle PEMFCs (trattandosi di un metallo prezioso), tanto elevato da essere uno dei principali problemi alla commercializzazione su vasta scala.

Un secondo problema è la degradazione della membrana che, a causa dei continui sbalzi di temperatura e umidità, è soggetta a deformazioni o rigonfiamenti, i quali nel medio periodo comportano una riduzione dell'efficienza del sistema e nel lungo termine alla rottura della membrana, quindi della cella stessa. Affinché la membrana presenti una buona conducibilità protonica e al tempo stesso si eviti l'accumulo di acqua liquida nei pressi degli elettrodi è importante mantenere un valore di umidità relativa tra l'80% e il 100%. È fondamentale quindi regolare l'umidità attraverso un'opportuna umidificazione dell'aria e/o dell'idrogeno in ingresso in modo tale da consentire al flusso d'aria in uscita dalla fuel cell da espellere parte dell'acqua formata dalla reazione senza asciugare troppo la membrana. In generale, per capire se la membrana è sufficientemente umida, basta misurare l'umidità relativa dell'aria in uscita: se il valore è di poco al di sotto del 100% allora la membrana non sarà secca e non avremo condensa. Ovviamente mantenere un corretto livello di umidità può essere molto difficile nelle applicazioni che richiedono frequenti cambi di potenza, mentre nelle applicazioni stazionarie questa problematica è meno rilevante; motivo per cui la vita utile della cella in questi casi è notevolmente maggiore.

## 3.2- Alkaline Fuel Cell

### 3.2.1-Origini e sviluppo

Francis Thomas Bacon (1904-1992), ingegnere britannico, iniziò la sperimentazione di fuel cell con elettroliti alcalini alla fine degli anni '30, preferendo l'idrossido di potassio (KOH) agli elettroliti acidi già noti. Il KOH, infatti, aveva le stesse qualità degli elettroliti acidi, ma non era così corrosivo per gli elettrodi. La cella di Bacon utilizzava anche "elettrodi a diffusione di gas" porosi, piuttosto che solidi come nelle fuel cell precedenti, aumentando la superficie in cui avviene la reazione tra l'elettrolita e il combustibile. Inoltre, Bacon decise di introdurre i gas in pressione per impedire al KOH di "inondare" i pori degli elettrodi. Nel corso dei vent'anni successivi, Bacon fece progressi sufficienti con la cella alcalina tanto da presentare dimostrazioni su larga scala. Una delle prime dimostrazioni consisteva in un trattore agricolo Allis-Chalmers del 1959 alimentato da una pila di 1008 celle che con 15.000 W di potenza permise al trattore di trainare un peso di circa 1360 kg. Allis-Chalmers ha continuato un programma di ricerca per alcuni anni, costruendo un carrello da golf, un carrello elevatore e un sommergibile alimentati con fuel cells alcaline. Negli anni successivi, anche la US Air Force ha partecipato a questo programma e diversi ricercatori come Karl Kordesch hanno dimostrato che fosse possibile realizzare un radar mobile, una motocicletta o addirittura una base sottomarina alimentata con queste celle. All'inizio degli anni '60, il produttore di motori aeronautici Pratt & Whitney ottenne in licenza i brevetti Bacon, sottoscrivendo successivamente il contratto con la National Aeronautics and Space Administration (NASA) per alimentare la navicella spaziale Apollo con celle alcaline. La NASA scelse le AFC per il programma Apollo, poi anche per gli Space Shuttle, principalmente per l'alta efficienza di questa tecnologia (circa 70%), e per il fatto che, a differenza delle classiche batterie, producevano acqua potabile per gli astronauti. Tuttavia, nonostante i suoi successi, la tecnologia alcalina, anche a fine di competere con le altre tipologie di celle (specialmente le PEM), necessita di ulteriori miglioramenti, considerando che può essere alimentata solo da idrogeno e ossigeno purissimo e che impiega ancora catalizzatori costosi a base di Platino.

Al giorno d'oggi ci sono fondamentalmente tre società che fanno ricerca e sviluppo sugli AFC, vale a dire Independent PowerTechnologies, GenCell ed AFC Energy.

Independent Power Technologies è una società russa che ha sviluppato un sistema da 6,25 kW denominato "CASCADE-6". Questo funziona leggermente al di sopra della pressione atmosferica, a una temperatura di esercizio compresa tra 60-80 °C e con un'efficienza complessiva compresa tra il 45-50% che può essere aumentata fino all'80% in caso di utilizzo aggiuntivo del calore prodotto dal generatore. Può essere utilizzato in applicazioni stazionarie per la generazione di energia distribuita residenziale e commerciale o in applicazioni mobili, come autocarri leggeri, come piccole imbarcazioni commerciali, pescherecci e imbarcazioni da diporto. La sede di GenCell si trova in Israele. L'azienda sviluppa sistemi AFC per applicazioni off-grid, di backup e stazionarie. Ha sviluppato un sistema da 5 kW denominato "GenCell G5" che opera a temperature comprese tra -40 e 45 °C, pressioni comprese tra 300 e 500 kPa e con concentrazioni di elettroliti comprese tra 28 e 30 % KOH. AFC Energy, invece, si trova in Gran Bretagna. La società si sta avvicinando sempre più alla consegna di un sistema di celle a combustibile su scala commerciale in grado di essere implementato in una vasta gamma di mercati. Nel 2015 è stato da loro installato, a Stade in Germania, un impianto "KORE" da 240 kW. Inoltre, nel 2016, AFC Energy ha completato la progettazione e l'ingegneria di base del sistema da 10 kW per la commercializzazione su larga scala [21].

### 3.2.2- Struttura della AFC

Similmente alla PEMFC anche la AFC presenta una struttura a “strati simmetrici”, i quali partendo dall’esterno verso la zona centrale della cella sono:

- le piastre bipolari (Bipolar Plate, BP);
- lo strato per la diffusione dei gas (Gas Diffusion Layer, GDL);
- lo strato dei catalizzatori (Catalyst Layer, CL);
- la zona dell’elettrolita.

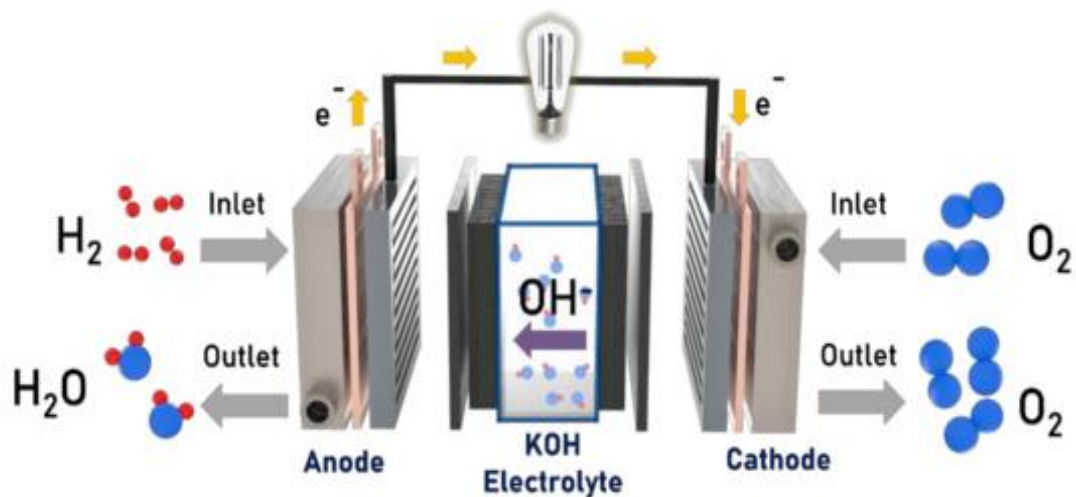


Figura 12- Struttura schematizzata di una AFC. [34]

#### 3.2.2.1- Elettrolita

L’elettrolita consiste in una soluzione acquosa di idrossido di potassio contenuta tra i due elettrodi. Si può distinguere due tipi di AFC in base all’elettrolita: AFC con elettrolita stagnante e AFC con elettrolita mobile.

Nel primo caso la soluzione di KOH è bloccata tra i due elettroliti e fissata in una matrice, mentre nel secondo caso l’elettrolita è libero di scorrere in direzione parallela o perpendicolare agli elettrodi.

La maggior parte degli stack attuali impiega un sistema con elettrolita mobile, il quale viene immagazzinato in un serbatoio



accanto o al di sotto delle fuel cells per poi essere messo in circolo all'interno del sistema tramite pompa. In questo caso, oltre a svolgere il suo compito principale, ovvero trasportare gli ioni dal catodo all'anodo, l'elettrolita funge anche da sistema di raffreddamento asportando calore dalla cella. Attraverso l'aiuto di un apposito scambiatore di calore, questo può essere accoppiato alla rete di riscaldamento di un edificio per ottenere calore oltre all'energia elettrica prodotta dal sistema.

L'elettrolita permette anche la gestione dell'acqua prodotta nella cella, la quale viene trascinata ed accumulata nel serbatoio dell'elettrolita. Qui evaporerà grazie all'aria calda che attraversa il serbatoio, evitando di tornare in circolo assieme all'idrossido di potassio.

### **3.2.2.2- Gas Diffusion Layer**

Il GDL presenta le stesse caratteristiche elencate precedentemente per la PEMFC e consente ai gas reagenti di diffondersi verso gli elettrodi, grazie alla sua struttura porosa. La differenza sostanziale con la sua controparte impiegata nelle PEM è la capacità di impedire il passaggio della soluzione elettrolitica, evitando che quest'ultima entri in contatto con i gas reagenti o fuoriesca dalla struttura.

Generalmente gli strati porosi sono costituiti da una miscela di carbonio che garantisce la conducibilità del GDL, e politetrafluoroetilene (PTFE, noto anche come Teflon), per ottenere la caratteristica di impermeabilità.

Tuttavia, anche se questi strati sono pensati per essere idrofobici, piccole quantità di elettrolita possono fuoriuscire accumulandosi nei canali dei gas. di conseguenza le BP sono collegate, nella parte inferiore, con dei piccoli condotti al serbatoio dell'elettrolita in modo da reintegrare le perdite. Fatta eccezione per questa differenza, le BP in una fuel cell alcalina presentano le stesse caratteristiche e funzioni indicate per le PEMFCs.

### 3.2.2.3- Catalyst Layer

Lo strato catalitico è posizionato subito dopo il GDL ed è a contatto con l'elettrolita. Anche in questo caso le caratteristiche fisiche sono le stesse del CL impiegato nelle PEMFCs, tuttavia variano i tipi di catalizzatori utilizzabili. Il Pt rimane uno dei catalizzatori più usati anche per questo tipo di fuel cell data la sua elevata affidabilità nel velocizzare le reazioni; tuttavia, grazie alla temperatura operativa più alta, possono essere impiegati catalizzatori meno costosi.

Tra questi catalizzatori, generalmente, per il catodo viene preferito il Nickel (Ni) mentre per l'anodo si preferisce l'Argento (Ag). Recentemente anche l'ossido di manganese ha attirato l'attenzione come potenziale catalizzatore per i suoi bassi costi e la buona attività catalitica per la riduzione dell'ossigeno.

Il catalizzatore viene inoltre supportato dal nerofumo (o nero di carbone o nero di carbonio) legato con PTFE. Il nero di carbonio è una forma di particolato ad alto rapporto superficie/volume che permette un incremento della superficie attiva. La percentuale di PTFE nel CL è inferiore a quella contenuta nel GDL ed è tipicamente compresa tra il 2 e il 25% a seconda del grado di idrofobicità richiesto. La funzione base del PTFE nello strato attivo è quella di legare insieme il nerofumo, ma anche di fornire più punti di contatto tra l'elettrolita, il gas e il catalizzatore.

Possono essere ottenute strutture diversi a seconda del rapporto carbonio/PTFE, della percentuale di PTFE e del tipo di catalizzatore impiegato, modificando in modo opportuno le caratteristiche del CL e modificando la conduttività elettronica, il trasporto ionico o del gas.

### 3.2.3- Vantaggi

Le AFC rientrano nella categoria delle fuel cells a bassa temperatura, in quanto difficilmente superano i 220°C. Operando a temperature relativamente basse, queste sono caratterizzate da un rapido avvio e sono sottoposte a sollecitazioni termiche contenute in confronto alle altre tipologie di fuel cells (tipi di fuel cell). La loro temperatura operativa, superiore a quella con cui operano le PEM, permette l'impiego di catalizzatori meno costosi del Pt e quindi la riduzione dei costi di produzione, mantenendo un buon valore di efficienza.

Dal punto di vista energetico presentano una buona densità di potenza e risultano essere le fuel cells con il valore più elevato di efficienza (60-70%).

La struttura della cella relativamente semplice facilita le operazioni di produzione e manutenzione; inoltre, la presenza di un elettrolita liquido messo in circolo da un sistema di pompaggio consente di asportare calore senza impiego di ulteriori sistemi di raffreddamento.

### 3.2.4-Problematiche

Il problema principale di questa tipologia di fuel cell è la loro "intolleranza" al diossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) che causa la degradazione dell'elettrolita.

La CO<sub>2</sub>, infatti, reagisce con il KOH trasformandolo in carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) che precipita sui pori degli elettrodi bloccando il sistema di reazioni.



Questo problema tende a diminuire all'aumentare della temperatura in quanto aumenta la solubilità dei carbonati all'interno della soluzione acquosa. Inoltre, grazie al ricircolo dell'elettrolita si può ridurre ulteriormente la possibilità che questo fenomeno si verifichi, motivo per cui le AFC con elettrolita mobile sono preferite. I precipitati di K<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> contribuiscono anche alla riduzione graduale

dell'idrofobica dei vari strati portando al degrado strutturale e all'allagamento degli elettrodi e dei canali attraverso i quali vengono introdotti i gas reagenti.

Altro problema causato dalla presenza dei carbonati è la loro reazione con gli ioni  $\text{OH}^-$  che comporta la riduzione della conducibilità dell'elettrolita e, di conseguenza, delle prestazioni della cella.



Per questi motivi, le celle alcaline funzionano tipicamente con ossigeno puro o con aria purificata attraverso uno scrubber, ovvero un dispositivo di cattura dell'anidride carbonica. Questi sistemi, tuttavia, non riescono ad imprigionare il 100% della  $\text{CO}_2$ , ritardando semplicemente la degradazione della cella. Di conseguenza la scelta di impiegare ossigeno puro rimane la migliore, ma poiché i suoi requisiti di generazione e stoccaggio rendono più costose le AFC sono poche le aziende impiegate nello sviluppo attivo di questa tecnologia.

# CAPITOLO 4

## MODELLAZIONE DELLE FUEL CELLS IN PYTHON

### **4.1-Introduzione alla modellazione**

Nel corso degli anni sono stati sviluppati diversi modelli allo scopo di approfondire e valutare il comportamento termico e la cinetica chimica delle reazioni relative alle PEMFCs. Nello specifico esistono due tipologie di modelli: modelli numerici e modelli analitici.

I modelli numerici sono tra i più utilizzati grazie alla disponibilità di pacchetti di modellazione integrati in software commerciali come ANSYS Fluent<sup>®</sup>, COSMOL<sup>®</sup> e STARCCM<sup>®</sup>. Si trattano di modelli in 3-D che consentono di studiare i flussi termici e di massa all'interno delle celle; tuttavia, questi modelli richiedono una considerevole potenza di calcolo.

I modelli analitici, invece, si basano sullo sviluppo di equazioni che permettono di descrivere i fenomeni fisici e chimici che interessano le fuel cells. Questi modelli richiedono una potenza di calcolo inferiore rispetto a quelli numerici; tuttavia, è necessario applicare delle semplificazioni dal punto di vista fisico e chimico al sistema, senza le quali è impossibile ottenere una soluzione analitica.

I modelli analitici a loro volta si dividono in modelli empirici e semi-empirici.

I primi si basano sull'utilizzo di equazioni che nascono dalla semplice osservazione dei dati sperimentali; i secondi, invece, utilizzano relazioni teoriche ed equazioni parametriche con ipotesi semplificative. I modelli semi-empirici possono essere utilizzati per descrivere adeguatamente diverse fuel cells appartenenti alla stessa tipologia, mentre quelli empirici sono limitati a descrivere il sistema da cui sono stati ottenuti i dati di partenza.

I modelli presentanti nel capitolo successivo sono di tipo analitico e realizzati con lo scopo di ricavare le curve di polarizzazione di una

PEMFC e una AFC al variare delle condizioni operative (es. temperatura e pressione) e delle caratteristiche cinetiche. Si è cercato, inoltre, di sviluppare per le due tipologie di celle un modello semi-empirico generalizzato, limitando al minimo le semplificazioni e l'utilizzo di parametri sperimentali, per poter ottenere la curva di polarizzazione di celle applicando le giuste condizioni al contorno.

La scelta di un modello analitico e semi-empirico è legata al metodo con cui sono stati sviluppati i due modelli, ovvero tramite linguaggio di programmazione Python.

#### 4.2-Processo di modellazione

Il processo seguito per sviluppare i due modelli in linguaggio Python si può dividere in 4 step.



Il primo consiste nel comprendere il funzionamento, la struttura e i processi che caratterizzano le fuel cells studiate. Si ricercano, quindi, le relazioni teoriche o empiriche disponibili in letteratura, necessarie a descrivere i fenomeni di interesse (in questo caso tutto quello che influenza la tensione della cella).

La seconda fase del processo si concentra sulla scelta e l'applicazione delle equazioni che permettono di ottenere un modello generico. Questa parte è fondamentale, in quanto il modello proposto deve essere in grado di produrre la curva di polarizzazione di una qualsiasi fuel cell appartenente alla tipologia scelta. Ciò non potrebbe accadere se il modello sfruttasse esclusivamente relazioni empiriche, nelle quali compaiono parametri relativi a specifici dati sperimentali, quindi provenienti da una particolare cella. Tale modello non sarebbe adatto a produrre curve caratteristiche di fuel cells differenti. Le relazioni impiegate sono presentate nei capitoli successivi.

Il terzo step è la fase di programmazione, in cui si sviluppa il codice e le relazioni scelte vengono implementate al suo interno.

Il codice si divide principalmente in due parti: nella prima vengono introdotti i valori delle costanti che compaiono nelle relazioni, i dati riguardanti la geometria della cella e le condizioni operative; la seconda è costituita dalle funzioni che vengono risolte per ottenere i valori di tensione e potenza della cella.

L'ultimo step consiste nella validazione modello creato, confrontando le curve prodotte con i dati sperimentali.

### 4.3-Curva di polarizzazione

La curva di polarizzazione (*fig.14*) è la curva caratteristica delle fuel cells che mostra come varia la tensione al variare della densità di corrente. Questa curva fornisce informazioni sulle perdite di prestazioni della cella in base alle condizioni operative. Ci sono tre perdite di tensione (sovratensioni) significative: sovratensione di attivazione, sovratensione ohmica e sovratensione di trasporto di massa o di concentrazione.

Le perdite di attivazione sono dominanti nella regione a bassa densità di corrente (da 1 a 200 mA/cm<sup>2</sup> circa) e sono legate all'energia necessaria per avviare le reazioni di ossidazione dell'idrogeno e riduzione dell'ossigeno.

Le perdite ohmiche caratterizzano la regione centrale della curva di polarizzazione (da 200 a 1000 mA/cm<sup>2</sup> circa) e sono dovute principalmente alla resistenza al flusso di ioni ed elettroni rispettivamente dell'elettrolita e dell'elettrodo.

Le perdite di concentrazione si verificano a densità di corrente elevate a causa della limitazione del trasporto o delle differenze di concentrazione dei gas reagenti. Oltre a queste sovratensioni principali esistono perdite di minor entità, generalmente trascurate, dovute alla presenza di impurità negli elettrodi. Le curve di polarizzazione sono strumenti utili all'analisi delle prestazioni di una fuel cell e si modificano al variare dei parametri operativi come la temperatura, la pressione, l'umidità relativa o la portata dei gas reagenti. All'aumentare della temperatura, ad esempio, la curva trasla verso l'alto (*fig.15*) evidenziando una riduzione delle perdite: difatti viene richiesta meno energia per avviare le reazioni riducendo la sovratensione di attivazione e si verifica un aumento della conducibilità ionica nell'elettrolita riducendo il valore della sovratensione ohmica. Per questo motivo è utile realizzare un modello che permette di ottenere una rappresentazione di tale curva evitando di dover svolgere test e continue misurazioni con celle per ottenere le curve ad ogni livello interessato di temperatura e/o pressione.



Nei paragrafi successivi saranno presentate le equazioni usate per ottenere le curve di polarizzazione e la validazione dei modelli attraverso il riscontro con dati sperimentali.

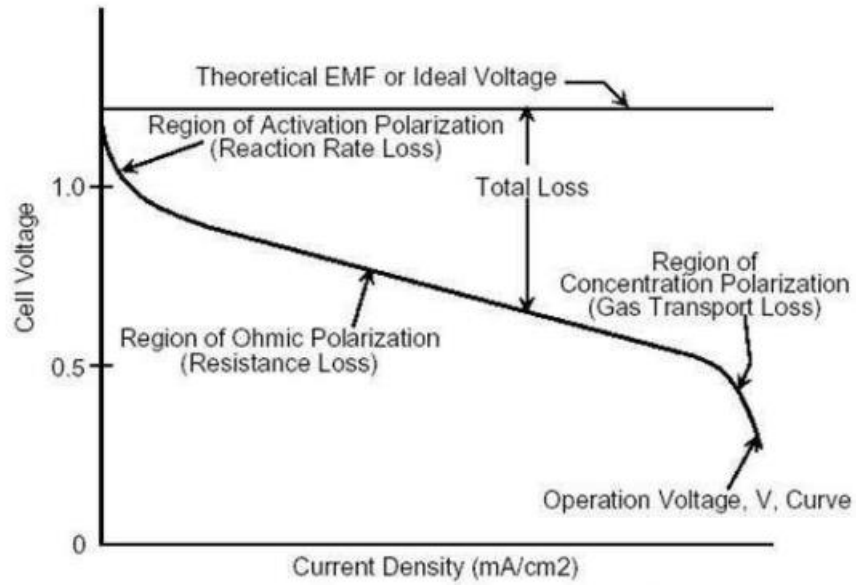


Figura 13- Curva di polarizzazione di una fuel cell. [35]

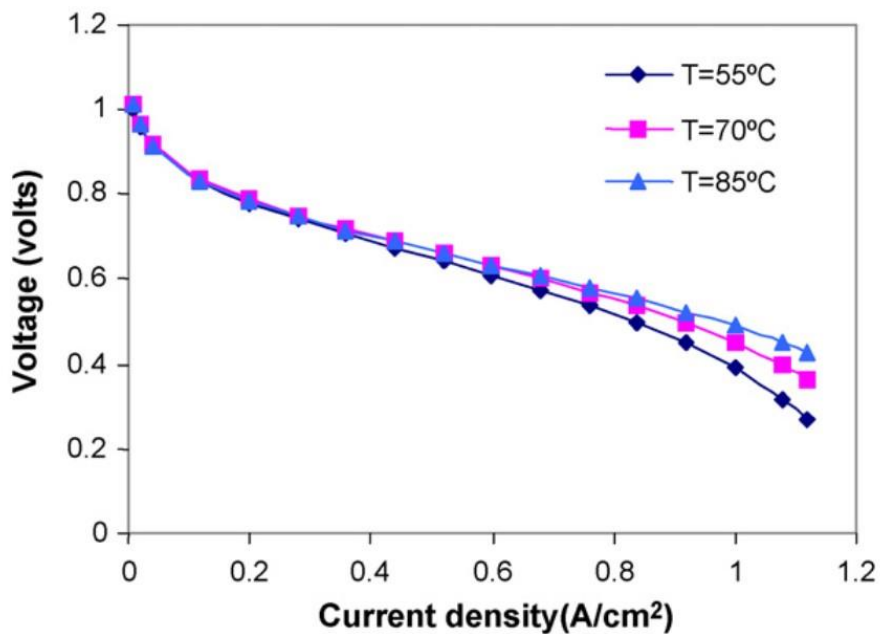


Figura 14- Influenza della temperatura sulla curva di polarizzazione.[36]

#### 4.4-Modellazione PEMFC

La tensione complessiva della singola cella può essere espressa con la seguente relazione [4]:

$$V_{cell} = E_0 - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc} \quad (31)$$

dove  $E_0$  è la tensione di Nerst o tensione di circuito aperto [V],  $V_{act}$  è la sovratensione di attivazione [V],  $V_{ohm}$  indica la sovratensione ohmica e  $V_{conc}$  quella di concentrazione [V].

Ogni elemento della relazione è legato in modo diretto o indiretto alla densità di corrente.

##### 4.4.1-Tensione a circuito aperto

La tensione a circuito aperto, detta anche tensione ideale della cella, è definita dalla relazione [4]:

$$E_0 = - \left( \frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (32)$$

ed è legata alla temperatura operativa della cella e alle pressioni parziali dei reagenti e prodotti.

Il salto entalpico  $\Delta H$  e quello entropico  $\Delta S$  possono essere determinati con le seguenti equazioni parametriche [4]:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298.15} + \Delta a(T - 298.15) + \Delta b \left( \frac{T^2 - 298.15^2}{2} \right) + \Delta c \left( \frac{T^3 - 298.15^3}{3} \right) \quad (33)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298.15} + \Delta a \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) + \Delta b(T - 298.15) + \Delta c\left(\frac{T^2 - 298.15^2}{2}\right) \quad (34)$$

dove  $\Delta H_{298.15}$  e  $\Delta S_{298.15}$  sono rispettivamente l'entalpia e l'entropia di formazione dell'acqua a 25°C.

$$\Delta a = a_{H_2O} - a_{H_2} - 0.5a_{O_2} \quad (35)$$

$$\Delta b = b_{H_2O} - b_{H_2} - 0.5b_{O_2} \quad (36)$$

$$\Delta c = c_{H_2O} - c_{H_2} - 0.5c_{O_2} \quad (37)$$

$\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  sono variazioni di coefficienti empirici, differenti per ogni gas, utilizzati per determinare la variazione di entalpia ed entropia con la temperatura.

I valori dei parametri (in J/mol\*K) inseriti sono riportati nella tabella 4.

*Tabella 4- Coefficienti per la determinazione della variazione di entalpia ed entropia.*

	a	b	C
H <sub>2</sub>	28.91404	-0.00084	2.01*10 <sup>-6</sup>
O <sub>2</sub>	25.84512	0.012987	-3.9*10 <sup>-6</sup>
H <sub>2</sub> O	30.62644	0.009621	1.18*10 <sup>-6</sup>

Le pressioni parziali dei reagenti, nel caso in cui siano puri, sono in buona approssimazione uguali alla pressione di ingresso nella fuel cell. Nel caso in cui si abbia aria e non ossigeno puro, in ingresso al catodo, allora la pressione parziale sarà pari al 21% di quella in ingresso (l'aria è composta dal 21% di O<sub>2</sub>). La pressione parziale dell'acqua può essere

considerata pari ad 1 quando il prodotto della reazione è allo stato liquido [4].

Nella maggior parte dei modelli semi-empirici viene utilizzata la relazione semplificata (38) in quanto, finché si opera al di sotto dei 100°C, gli errori rispetto all'utilizzo della relazione originale sono trascurabili. Tale scelta è legata al fatto che le PEMFCs operano generalmente al di sotto dei 100°C, rendendo superfluo il calcolo della variazione di entalpia ed entropia. Per limitare le semplificazioni nel modello sviluppato, riducendo al minimo gli errori rispetto ai dati sperimentali e poter simulare un sistema anche a temperature superiori, si è preferita utilizzare l'equazione (32).

$$E_0 = 1.229 - [0.85 * 10^{-3} * (T - 298.15)] + [4.308 * 10^{-5} * T * (\ln(P_{H_2}) + 0.5\ln(P_{O_2}))] \quad (38)$$

#### 4.4.2- Sovratensione di attivazione

La sovratensione di attivazione può essere modellata con la seguente relazione [4]:

$$V_{act} = \frac{RT}{nF\alpha} * \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (39)$$

dove R è la costante dei gas ideali [J/mol\*K], T è la temperatura operativa [K], n è il numero di elettroni scambiati (2), mentre F è la costante di Faraday [C/mol]. Alpha viene definita coefficiente di trasferimento di carica, i è la densità di corrente [A/m<sup>2</sup>] e, infine, i<sub>0</sub> è la densità di corrente di scambio [A/m<sup>2</sup>].

#### 4.4.2.1-Coefficiente di trasferimento di carica

In elettrochimica, il coefficiente di trasferimento di carica è una misura della velocità con cui avviene il trasferimento degli elettroni attraverso l'interfase elettrodo-elettrolita. Processi di trasferimento di carica più veloci (ad esempio processi elettro-catalizzati) sono caratterizzati da valori più bassi del coefficiente di trasferimento di carica, mentre processi di trasferimento di carica più lenti sono caratterizzati da valori più alti del coefficiente di trasferimento di carica.

In particolare, si parla di “coefficiente di trasferimento di carica anodico” e “coefficiente di trasferimento di carica catodico” riferendosi rispettivamente al trasferimento di elettroni dall'elettrolita all'anodo (che comporta un desorbimento della specie elettro-attiva dalla superficie dell'anodo) e dal catodo all'elettrolita (che comporta un adsorbimento della specie elettro-attiva sulla superficie del catodo).

Generalmente il valore di questo parametro viene ottenuto sperimentalmente e pertanto è difficile introdurre una relazione generica che permetta una sua corretta valutazione.

Nell'articolo “*PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23-120°C*”, l'argomento viene approfondito fino a sviluppare delle equazioni che permettano, in buona approssimazione, di determinare  $\alpha$ .

In particolare, il coefficiente di trasferimento di carica catodico varia in funzione della temperatura secondo l'equazione (40), mentre quello anodico mantiene un valore pari a circa 0.5 [36].

$$\alpha = \alpha_0 * T \tag{40}$$

In letteratura si trovano diversi valori e relazioni empiriche o semi-empiriche per determinare questo coefficiente; tuttavia, quelle riportate si sono dimostrate valide ai fini della modellazione. Ciò non toglie che uno studio futuro più approfondito possa avvicinare ulteriormente il valore calcolato con quello reale.

#### 4.4.2.2- Densità di corrente di scambio

La densità di corrente di scambio è la densità di corrente che corrisponde all'assenza di fenomeni elettrolitici e in condizioni di sovratensione nulla. Le equazioni che permettono di valutare, rispettivamente, la densità di corrente di scambio per anodo e catodo sono le seguenti [4]:

$$i_{0,a} = i_{0,aref} * rf * \exp \left[ \left( -\frac{Ea_a}{R} \right) * \left( \left( \frac{1}{T} \right) - \left( \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \right] \quad (41)$$

$$i_{0,c} = i_{0,cref} * rf * \exp \left[ \left( -\frac{Ea_c}{R} \right) * \left( \left( \frac{1}{T} \right) - \left( \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \right] \quad (42)$$

dove  $i_{0,aref}$ ,  $i_{0,cref}$  sono i valori di densità di corrente di scambio di riferimento (25°C, 1 atm) per anodo e catodo,  $rf$  è il fattore di rugosità,  $Ea_a$  è l'energia di attivazione per l'anodo, mentre  $Ea_c$  è quella per il catodo [J/mol].

$$rf = a_c * Lc \quad (43)$$

dove  $a_c$  (catalyst-specific area) è l'area della superficie elettrochimicamente attiva [cm<sup>2</sup>/mg], mentre  $Lc$  (catalyst loading) è la quantità di platino per unità di area dell'elettrodo [mg/cm<sup>2</sup>].

#### 4.4.3- Sovratensione ohmica

La sovratensione ohmica è stata modellata con la seguente relazione [2]:

$$V_{ohm} = i * A * (R_{mem} + R_c) \quad (44)$$

dove  $A$  è l'area attiva della cella [ $\text{cm}^2$ ],  $R_{\text{mem}}$  è la resistenza equivalente della membrana [ $\Omega$ ] e  $R_c$  è la resistenza elettronica [ $\Omega$ ].

I valori delle due resistenze dovrebbero essere ottenuti mediante apposite misurazioni, ma per la modellazione sono state introdotte due relazioni largamente usate in letteratura [2,12].

$$R_c = 2 \frac{l_{gdl}}{\sigma_{gdl}} \quad (45)$$

Dove  $l_{gdl}$  è spessore del GDL [ $\text{cm}$ ] e  $\sigma_{gdl}$  è la sua conducibilità elettrica [ $\text{S/cm}$ ].

$$R_{\text{mem}} = \frac{l}{A} * \left[ \frac{181,6 * \left( 1 + 0,03 * i + 0,062 * \left( \frac{T}{303} \right)^2 + i^{2,5} \right)}{(\lambda - 0,634 - 3 * i) * \exp\left( 4,18 * \frac{T - 303}{T} \right)} \right] \quad (46)$$

Dove  $l$  è lo spessore della membrana [ $\text{cm}$ ] e  $\lambda$  indica il contenuto effettivo di acqua nella membrana.

#### 4.4.3.1- Contenuto d'acqua nella membrana

Il contenuto d'acqua della membrana è un valore fondamentale per descrivere al meglio la resistenza al passaggio dei protoni da parte dell'elettrolita. In letteratura il suo valore è compreso nell'intervallo 14-22 ed è legato all'attività del vapor d'acqua.

La relazione usata all'interno del modello è la seguente [4]:

$$\lambda = 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + a^3 \quad (47)$$

Assumendo che i gas siano ideali, l'attività del vapor d'acqua ( $a$ ) può essere sostituita con l'umidità relativa ( $ur$ ) valutata come rapporto tra pressione parziale del vapor d'acqua e pressione di saturazione a data temperatura. È importante che l'umidità rimanga al di sopra dell'80% per evitare perdite troppo elevate, ma che sia comunque al di sotto del 100% altrimenti si accumulerebbe acqua liquida negli elettrodi. Fatte queste considerazioni, per il modello si è scelto di imporre un valore adeguato di umidità in modo da simulare una fuel cell che operi in buone condizioni [6].

#### 4.4.4- Sovratensione di concentrazione

La sovratensione di concentrazione è definita dalla relazione [4,2]:

$$V_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_{max}}{i_{max}-i} \right) \quad (48)$$

dove  $i_{max}$  è la densità di corrente limite [ $A/cm^2$ ], ovvero la densità di corrente che viene generata quando la concentrazione dei reagenti nella cella è pari a 0 (i reagenti in ingresso vengono consumati istantaneamente).

La densità di corrente limite può essere valutata con l'equazione [4]:

$$i_{max} = \frac{nFDC_b}{l_{gl}} \quad (49)$$



dove  $C_b$  è la concentrazione di massa dei reagenti [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ] e  $D$  è il coefficiente di diffusione dei reagenti [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ].

Generalmente, il valore della densità di corrente limite viene misurato e risulta essere molto complesso, soprattutto per un modello analitico, valutare  $C_b$  e  $D$  che variano con la temperatura, la pressione e le portate dei reagenti. Per questo motivo, in mancanza de valore sperimentale di  $I_{\max}$ , bisogna sceglierne uno che permetta di fittare al meglio i dati spetimentali oppure ricorrere ad una formulazione empirica per determinare  $V_{\text{conc}}$  del tipo:

$$V_{\text{conc}} = m * \exp (n * i) \quad (50)$$

Bisogna considerare, tuttavia, che i coefficienti presenti nella relazione (50) sono caratteristici di un tipo specifico di PEMFC; quindi, non adatti a tutte le celle PEM esistenti. È necessario, di conseguenza, modificarli in base ai dati sperimentali.

#### 4.4.5- Potenza ed efficienza

Al fine di ottenere un modello più esaustivo sono state introdotte equazioni per la valutazione della potenza elettrica (51), della potenza termica (52) e dell'efficienza (54) [2].

$$Pel = V_{\text{cell}} * i * A \quad (51)$$

$$Pth = i * A * (V_{h2} - V_{\text{cell}}) \quad (52)$$

dove  $V_{h2}$  è la tensione termoneutrale che può essere determinata con la relazione (53).

$$V_{h2} = \frac{-\Delta H}{nF} \quad (53)$$

$$E_{ff} = \frac{Pel}{m_{h2} * HHV} \quad (54)$$

Dove  $m_{h2}$  è la portata di idrogeno, mentre HHV (Higher Heating Value) indica il potere calorifico inferiore dell'idrogeno.

#### 4.5- Validazione modello PEMFC

La validazione del modello sviluppato in Python ha lo scopo di verificare se i risultati ottenuti da questo siano prossimi e, quindi, confrontabili con i dati sperimentali da letteratura. A tal fine sono stati presi come riferimento 3 articoli incentrati sullo studio delle PEMFC [2,9,11]. In ciascun articolo è presente una serie di dati sperimentali che descrive la tensione della cella al variare della densità di corrente a diverse temperature e/o pressioni operative. Attraverso il confronto di questi dati con la curva di polarizzazione ottenuta dal modello si può dimostrare quanto questo sia in grado di rappresentare fedelmente il comportamento di una fuel cell.

I tre articoli presi in esame per questo confronto sono:

- “Performance analysis of a micro-combined heating and power system with PEM fuel cell as a prime mover for a typical household in North China” [2];
- “Development of 1-D multiphysics PEMFC model with dry limiting current experimental validation” [9];
- “A parametric study of PEM fuel cell performances” [11].

La scelta di questi articoli è legata alla presenza di valori sperimentali sufficienti per effettuare un giusto confronto e di informazioni tecniche

(es. area attiva della cella, tipo di catalizzatori impiegati, spessore della membrana, temperatura e pressione) sulle PEMFC, necessari per la definizione formale del modello. I parametri principali che caratterizzano le fuel cells sono indicati a fine capitolo (tab.5).

Di seguito sono riportati e commentati i grafici di confronto tra le curve di polarizzazione prodotte dal codice e i dati sperimentali degli articoli sopra menzionati.

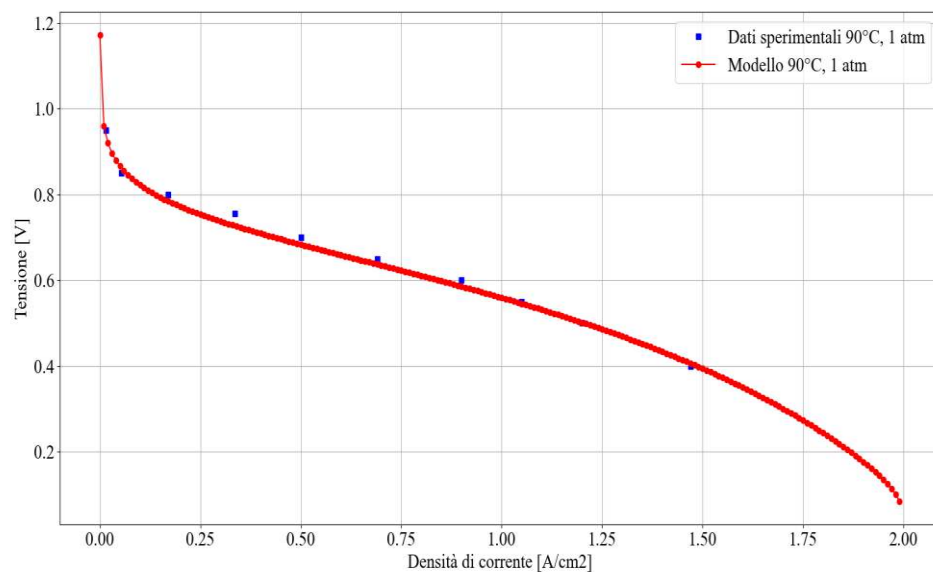


Figura 15- Curva di polarizzazione del modello a confronto con il set di dati sperimentali [2] (90°C,1 atm).

Il primo articolo presenta un solo set di dati sperimentali ottenuti a 90°C e 1 atm. Come si vede dalla fig.16, la curva di polarizzazione ottenuta dal modello riesce ad approssimare adeguatamente i valori riportati sull'articolo. Per confermare la bontà dei valori prodotti dal modello e quelli sperimentali è stata calcolata la deviazione quadratica media, o errore quadratico medio o Root Mean Square Error (RMSE) in inglese, della tensione di cella che in questo caso risulta essere pari a 0.0146. Va specificato che più il valore di RMSE

è vicino allo 0, maggiore sarà la bontà della rappresentazione della curva ottenuta dal modello.

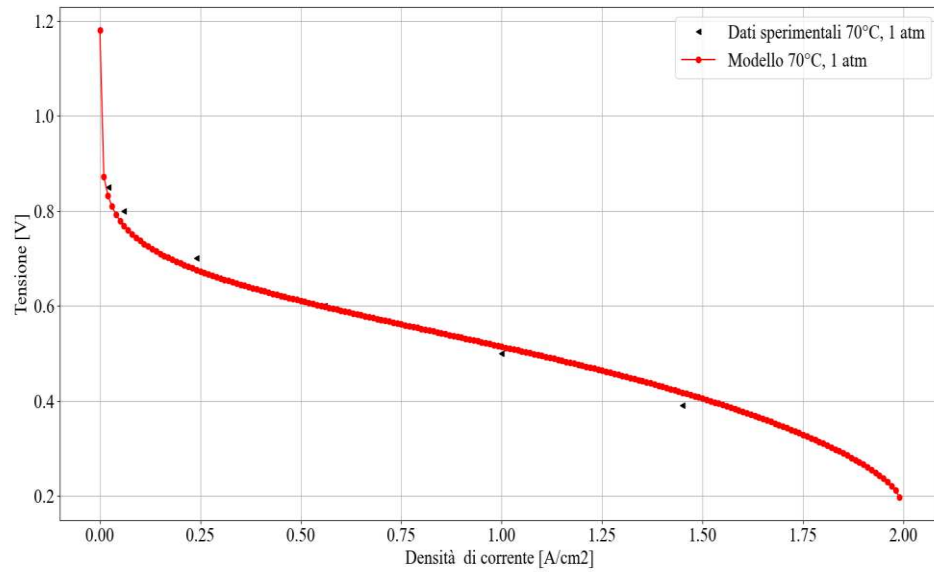


Figura 16-Curva di polarizzazione del modello a confronto con il primo set di dati sperimentali [9] (70°C,1 atm).

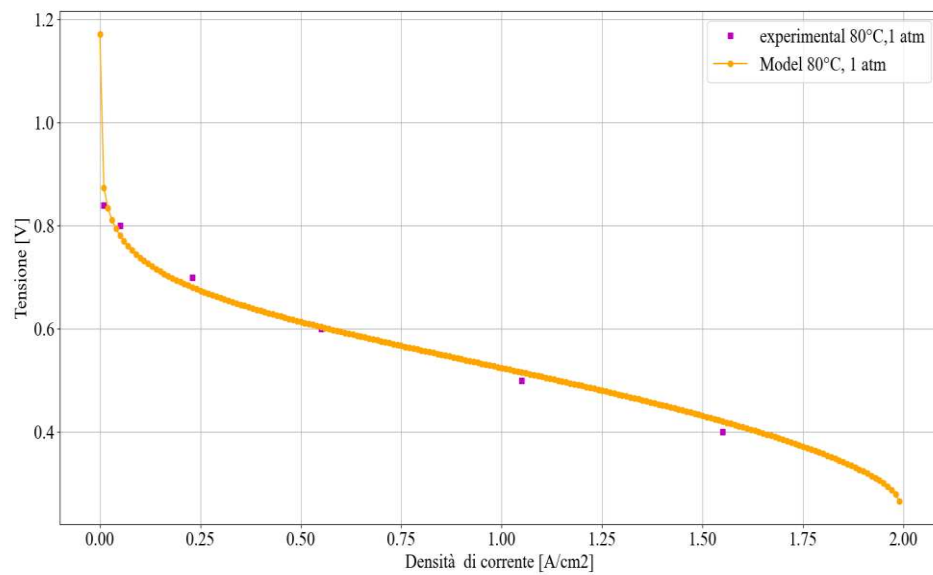


Figura 17- Curva di polarizzazione del modello a confronto con il secondo set di dati sperimentali [9] (80°C, 1 atm).

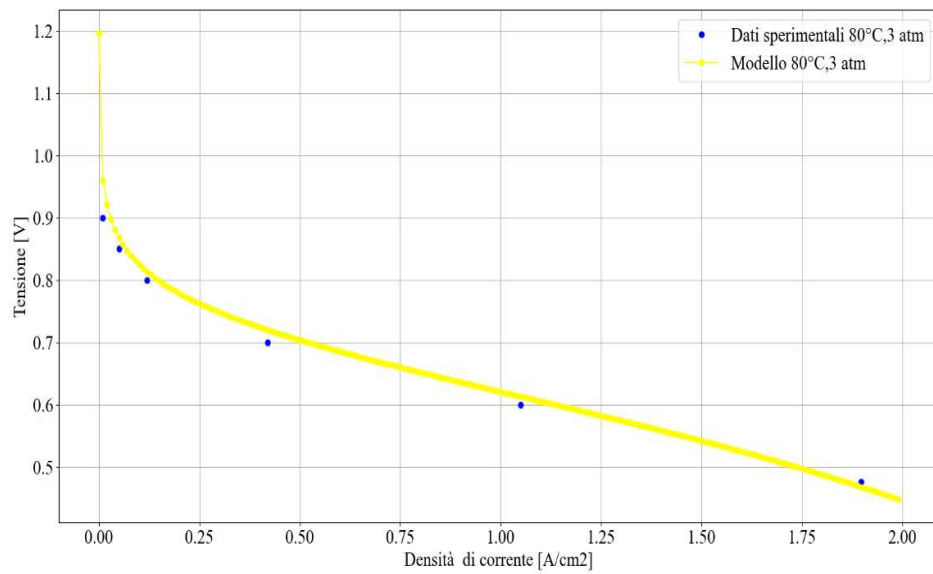


Figura 19-Curva di polarizzazione del modello a confronto con il terzo set di dati sperimentali [9] (80°C, 3 atm).

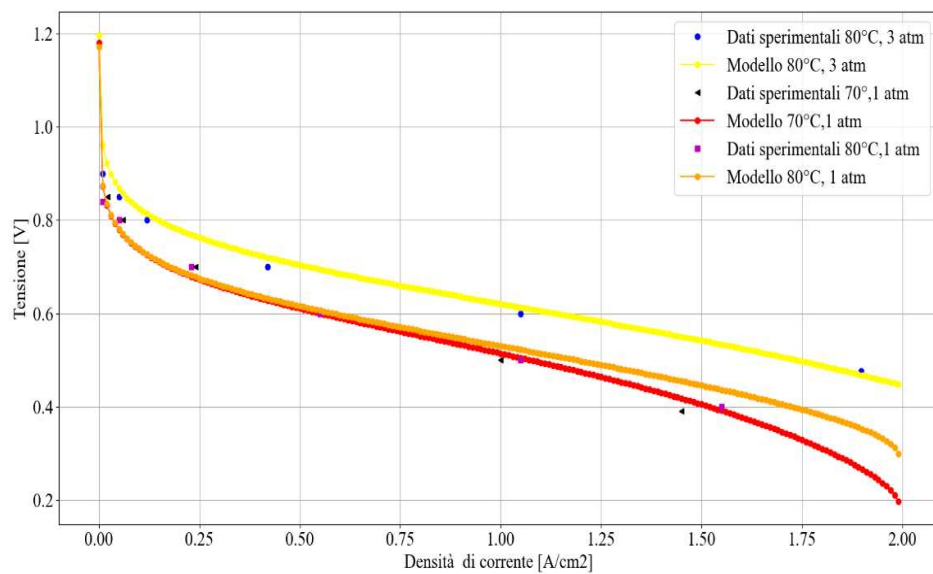
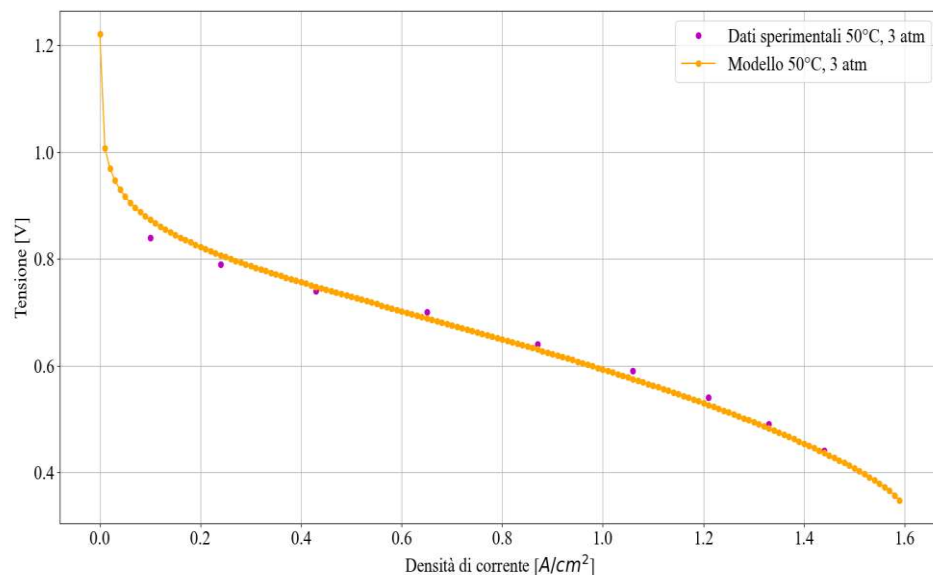


Figura 18- Curve dei tre set a confronto.

L'articolo [9] presenta 3 set di dati sperimentali a diverse temperature e pressioni operative. I 4 grafici precedenti (*fig.17*, *fig.18*, *fig.19*) mostrano le curve del modello a confronto con i set di dati sperimentali. Ogni curva è stata ottenuta inserendo all'interno del codice i valori appropriati di temperatura e pressione, mentre sono stati lasciati invariati i parametri geometrici e cinetici. In questo caso è possibile osservare come la curva di polarizzazione cambi al variare delle condizioni operative, rispecchiando l'andamento dei valori sperimentali. La *fig.20* mostra le 3 curve e come vengono rispettati i criteri teorici secondo i quali, all'aumentare della temperatura e della pressione, la curva di polarizzazione trasla verso l'alto. In particolare, il caso in cui le perdite sono di entità minore risulta essere quello in cui la fuel cell opera ad 80°C e 3 atm, in accordo con quanto riportato in letteratura. Infatti, l'incremento della pressione, oltre a quello della temperatura, porta ad un grande spostamento della curva rispetto a quella mostrata in *fig.18*. L'errore quadratico medio della tensione per i 3 casi risulta essere, rispettivamente, pari a 0.030, 0.025 e 0.035.



*Figura 20-Curva di polarizzazione del modello a confronto con il primo set di dati [11] (50°C,3 atm).*

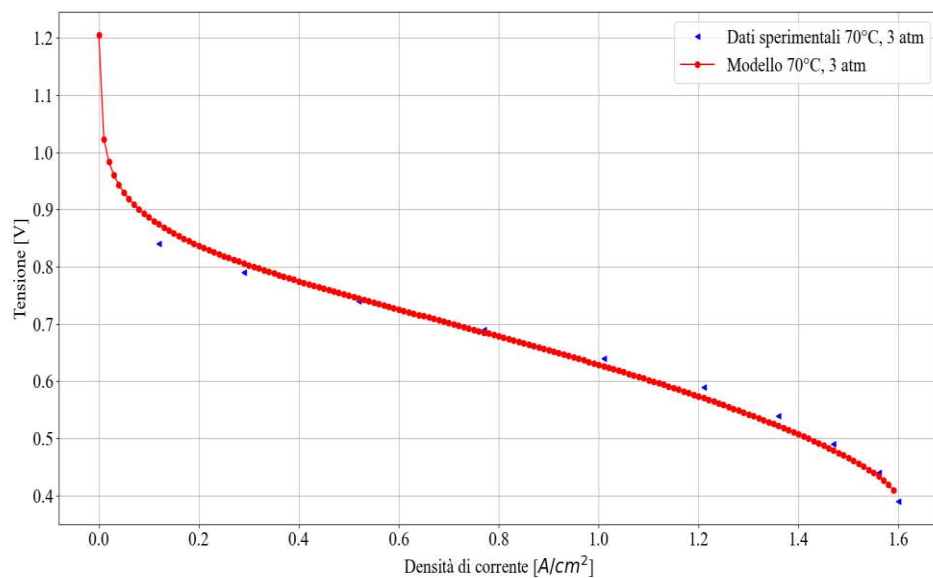


Figura 22-Curva di polarizzazione del modello a confronto con il secondo set di dati [11] (70°C,3 atm).

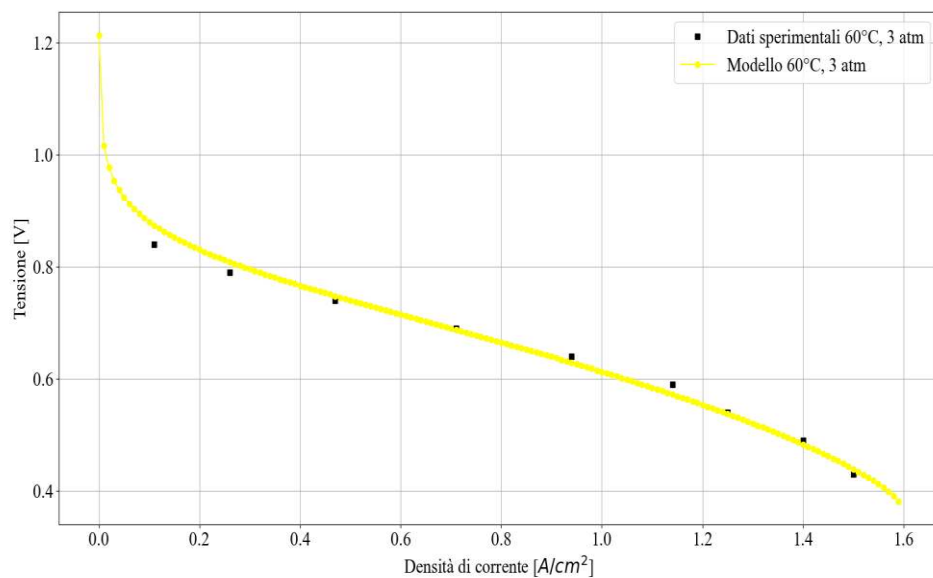


Figura 21- Curva di polarizzazione del modello a confronto con il terzo set di dati [11] (60°C, 3 atm).

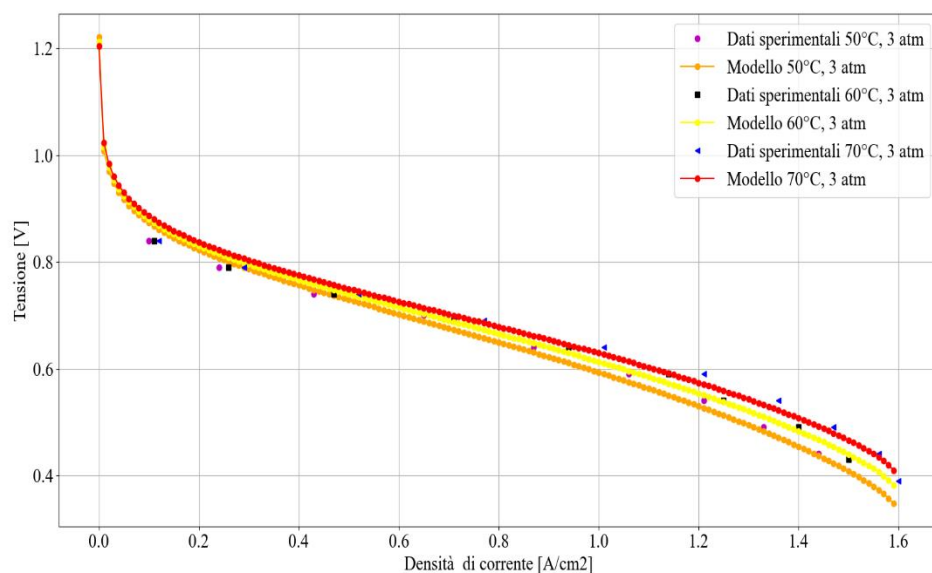


Figura 23-Curve dei tre set a confronto.

Gli ultimi 4 grafici (*fig.21*, *fig.22*, *fig.23*, *fig.24*) sono relativi all'articolo [11]. Anche in questo caso sono presenti 3 set di dati ottenuti a temperature diverse (50,60 e 70°C) e ad una stessa pressione pari a 3 atm.

Come nei casi precedenti, le curve prodotte dal modello riescono a rispecchiare l'andamento dei dati sperimentali e si è calcolato un errore quadratico medio della tensione, rispettivamente ai 3 set, pari a 0.016, 0.015, 0.016.

In *tab.6* sono riportati tutti i valori di RMSE relativi a diversi set di dati sperimentali.

Tabella 5-Caratteristiche principali PEMFCs

ARTICOLO	Membrana	Spessore membrana (cm)	Catalizzatore anodo	Catalizzatore catodo	Area attiva della cella (cm <sup>2</sup> )
1	Nafion115	0.0125	Pt	Pt	25
2	Nafion211	0.0025	Pt	Pt	2
3	Nafion115	0.0125	Pt	Pt	50



Tabella 6- Valori di RMSE relativi ai diversi set di dati sperimentali.

Set di dati	Temperatura [°C]	Pressione [atm]	RMSE
1	80	1	0.014
2.1	70	1	0.030
2.2	80	1	0.025
2.3	80	3	0.030
3.1	50	3	0.016
3.2	60	3	0.015
3.3	70	3	0.016

#### 4.6-Semplificazioni nel modello

Prendendo in considerazione tutti i confronti effettuati è evidente che la curva modellata non riesce mai a coincidere perfettamente con i dati raccolti. Questi errori, se pur ridotti, possono essere dovuti ai limiti dei modelli numerici e alle semplificazioni effettuate.

È, infatti, difficile realizzare un modello numerico generale senza introdurre alcuna relazione semi-empirica o effettuare delle semplificazioni a livello teorico. Molti dati necessari per lo sviluppo di un modello esatto possono essere determinati solo sperimentalmente attraverso misurazioni appropriate, come la densità di corrente limite, il coefficiente di trasferimento di carica o il contenuto d'acqua della membrana. Questi fattori sono legati a molteplici aspetti della fuel cell quali:

- Pressione operativa;
- Temperatura operativa;
- Concentrazione dei reagenti;
- Stato di degradazione della membrana;
- Tipo e quantità di catalizzatore impiegato;
- Pressioni parziali in prossimità della membrana;
- Presenza di perdite nella struttura.

Risulta molto difficile tener conto di tutti questi aspetti in un modello numerico; quindi, sono state fatte le seguenti assunzioni che permettono

comunque di ottenere, con buona approssimazione come visto in precedenza, risultati prossimi a quelli sperimentali:

- i gas sono considerati ideali;
- non ci sono perdite attraverso i diversi strati della fuel cell;
- la temperatura è uniforme in ogni strato della fuel cell e pari a quella operativa;
- il coefficiente di trasferimento di carica è stato ottenuto da relazioni parametriche;
- la membrana della cella è in condizioni ottimali;
- l'umidità relativa, da cui dipende l'attività dell'acqua, è impostata come costante e con un valore compreso tra 80%-100% (valori che si hanno quando la cella opera in condizioni ottimali).

Un'ulteriore semplificazione riguarda la densità di corrente limite. Questa, infatti, definisce le perdite di carico concentrate ovvero le perdite che influenzano la parte finale della curva di polarizzazione. A causa della mancanza di valori sperimentali di tale densità di corrente, nei diversi articoli, e dell'impossibilità di calcolare un suo valore esatto, ne è stato scelto uno da letteratura. Il valore inserito nel modello tiene comunque conto dell'andamento dei dati sperimentali dei 3 articoli. Questa semplificazione non è un'approssimazione stringente in quanto l'unica parte influenzata da tale valore è la parte finale della curva, quindi al di fuori del range operativo delle fuel cells. Difatti, una fuel cell che lavora in condizioni ottimali non raggiungerà mai i valori di densità di corrente limite, poiché far operare una fuel cell in condizioni limite comporterebbe avere un'efficienza inferiore al 20%, aumentandone la probabilità di danneggiare la membrana riducendo la vita della cella e ulteriormente la sua efficienza. Generalmente, le fuel cells operano in un range di densità di corrente che permetta di mantenere un'efficienza compresa tra il 60 e il 35%, quindi nelle condizioni in cui le perdite maggiori sono quelle di attivazione e quelle ohmiche. Ciò si osserva anche dai dati raccolti nei diversi articoli: la tensione di cella che caratterizza i punti sperimentali non scende mai al di

sotto di un certo valore, circa 0.4 V (la densità di corrente limite si ha invece per un valore di tensione prossimo a 0 V).

Un problema simile è stato riscontrato per la densità di corrente di scambio di riferimento ( $i_{0ref}$ ); tuttavia, è stato possibile ricavare un valore accettabile, considerando i range proposti da diversi articoli, partendo dai set di dati disponibili. Il metodo con cui si sono stati ricavati i valori di  $i_{0ref}$ , sia per l'anodo che per il catodo, verrà esposto nel capitolo 6. Tutte le considerazioni fatte sono valide anche per il modello della fuel cell alcalina.

#### **4.7-Modellazione AFC**

Il modello della fuel cell alcalina adotta alcune delle relazioni già presentate per il modello della PEMFC, in quanto sono equazioni che descrivono elementi comuni ad ogni tipologia di fuel cell. Sono valide le relazioni (31) e (32) per la modellazione di questa tecnologia, rispettivamente relative alla tensione di cella e alla tensione a circuito aperto. Anche la sovratensione di concentrazione (50), la potenza (51) e l'efficienza (54) sono invariate. Le altre relazioni che presentano delle differenze con quelle introdotte nel modello PEMFC sono discusse nei capitoli successivi.

##### **4.7.1-Sovratensione di attivazione**

La sovratensione di attivazione è stata determinata mediante l'equazione (39); tuttavia, i coefficienti di trasferimento di carica  $\alpha_a$  e  $\alpha_c$  sono stati calcolati tramite le relazioni (55) e (56) che sono state già presentate in [8] relative ad uno studio approfondito delle fuel cells alcaline.

$$\alpha_a = 0.5028 + 0.026T \quad (55)$$

$$\alpha_c = 1.02 + 0.002T \quad (56)$$

T è la temperatura operativa in °C.

Come per la PEMFC, anche per il modello della fuel cell alcalina sono state utilizzate delle relazioni semi-empiriche per il calcolo del coefficiente di trasferimento di carica a causa dell'impossibilità di individuare un'equazione teorica.

#### 4.7.2-Sovrantesnone ohmica

La sovratensione ohmica può essere determinata mediante la seguente relazione [37]:

$$V_{ohm} = i \frac{t}{K} \quad (57)$$

dove t è la distanza tra i due elettrodi [cm] mentre k è la conducibilità elettrica [S/cm] e può essere determinata secondo l'equazione (58).

$$k = 0.026We + 6.7 * 10^{-4}WeT - 4.8 * 10^{-4}We^2 - 8.8 * 10^{-6}We^2T \quad (58)$$

We è la concentrazione in percentuale dell'idrossido di potassio, mentre T e la temperatura operativa [°C].

È importante evidenziare il fatto che l'eq. (58) sia una relazione semi-empirica, realizzata appositamente per valutare la sovratensione

ohmica nelle fuel cell alcaline [8], quindi non applicabile ad altre tipologie di fuel cells.

#### 4.8-Validazione modello AFC

Per la validazione del modello, similmente a quanto fatto per la PEMFC, sono stati presi come riferimento i dati sperimentali presentati in due articoli incentrati sullo studio delle AFC:

- “Modeling and simulation of an alkaline fuel cell” [8];
- “A Mathematical Model of a Hydrogen/Oxygen Alkaline Fuel Cell” [5].

Di seguito sono riportati e commentati i grafici di confronto tra le curve di polarizzazione prodotte dal modello e i dati sperimentali raccolti nei documenti di riferimento sopra citati.

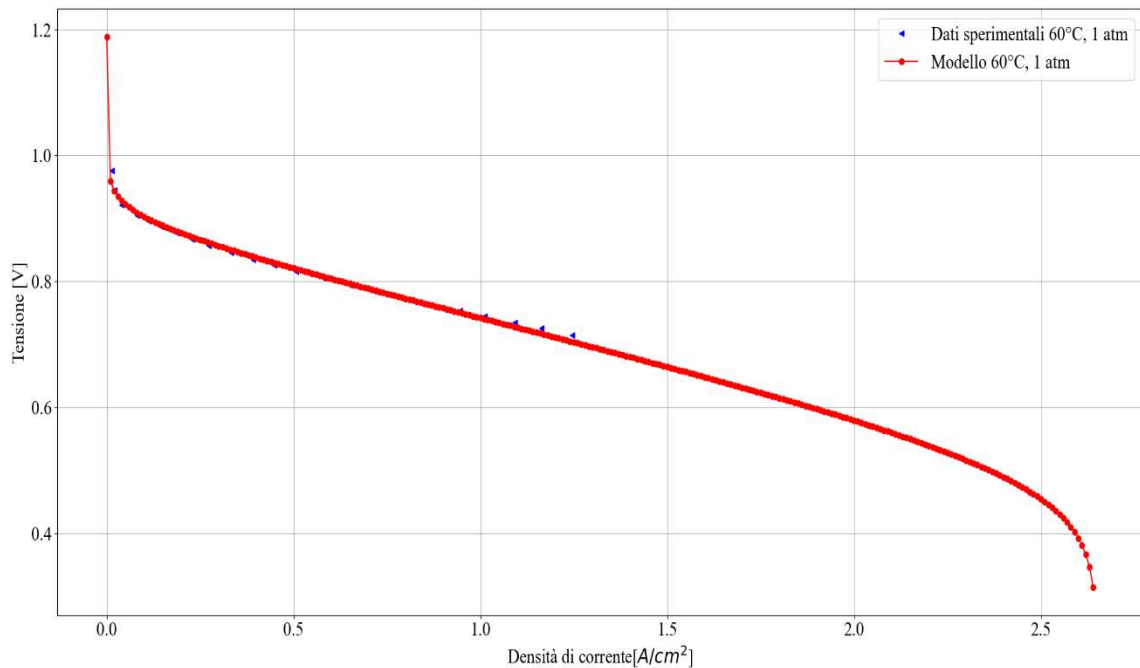
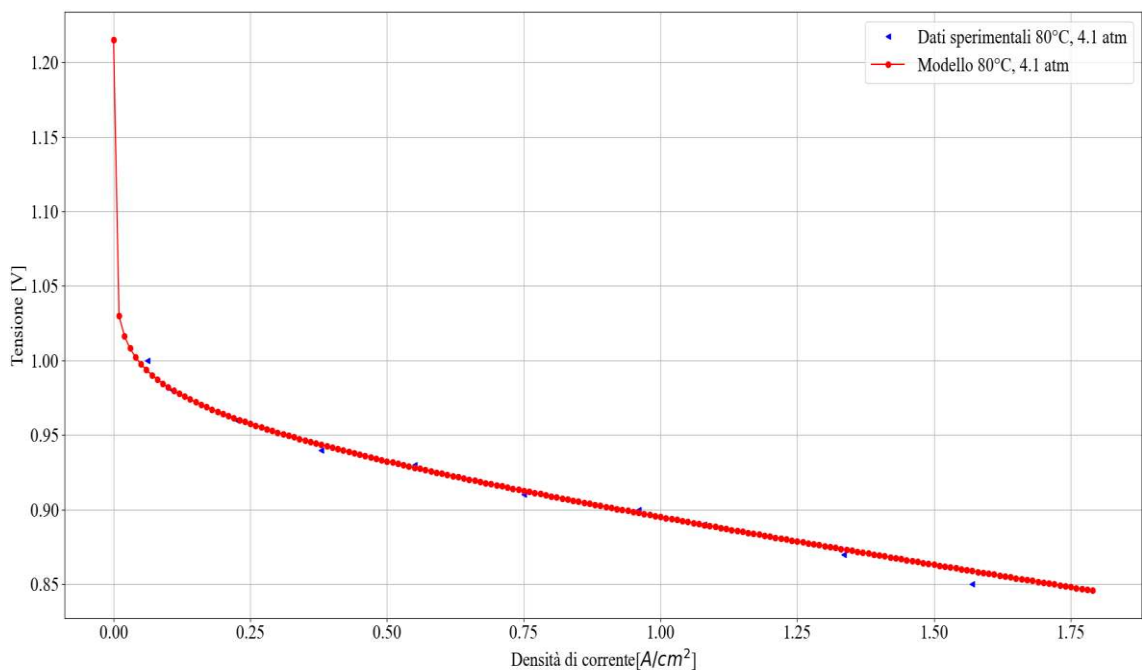


Figura 24- Curva di polarizzazione del modello a confronto con il set di dati [8] (60°C, 1 atm).

Il documento [8] mette a disposizione un solo set di dati sperimentali (60°C, 1 atm), ma fornisce tutti i valori di interesse per ottenere una buona modellazione. Sono riportati, infatti, i valori di densità di corrente di scambio di riferimento (anodica e catodica), di energia di attivazione e la densità di corrente limite relativa a questo set di dati. Avendo a disposizione queste informazioni, ed evitando quindi una serie di semplificazioni, è stato possibile ottenere una curva di polarizzazione che riesce ad approssimare bene i valori sperimentali; difatti, l'errore quadratico medio (RMSE) della tensione è risultato essere pari a 0.0066. Si dimostra così che il modello è in grado di rappresentare in maniera fedele alla realtà il comportamento di una fuel cell nel momento in cui si hanno a disposizione i valori di riferimento e la densità di corrente limite.



*Figura 25- Curva di polarizzazione del modello a confronto con il primo set di dati [5] (80°C, 4.1 atm).*

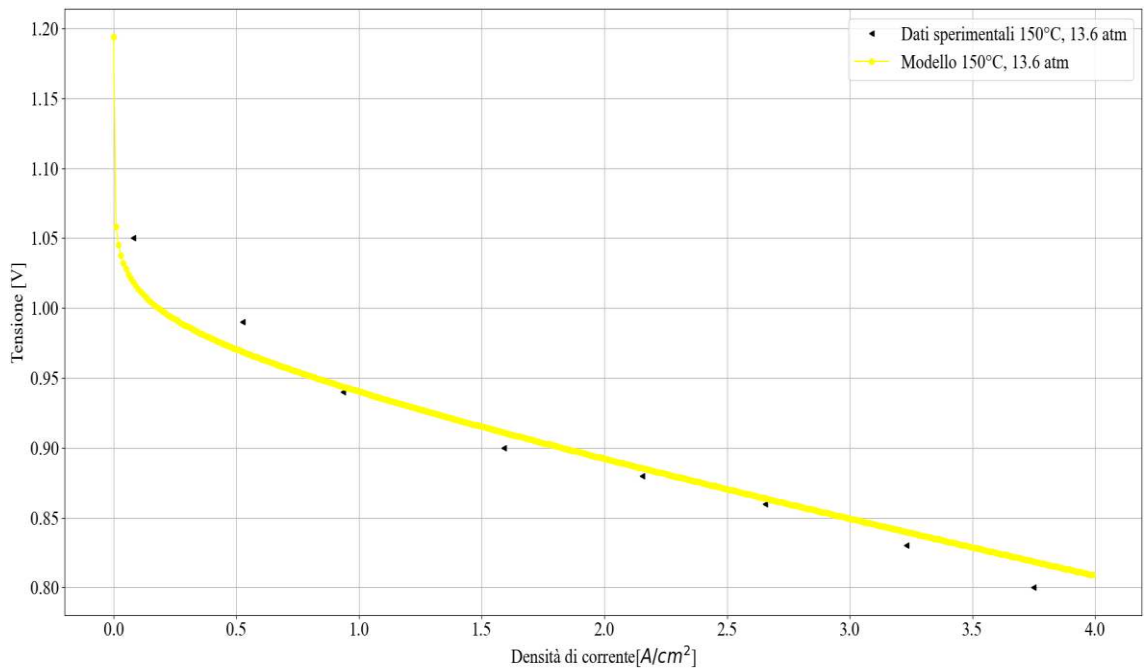


Figura 27- Curva di polarizzazione del modello a confronto con il secondo set di dati [5] (150°C, 13.6 atm).

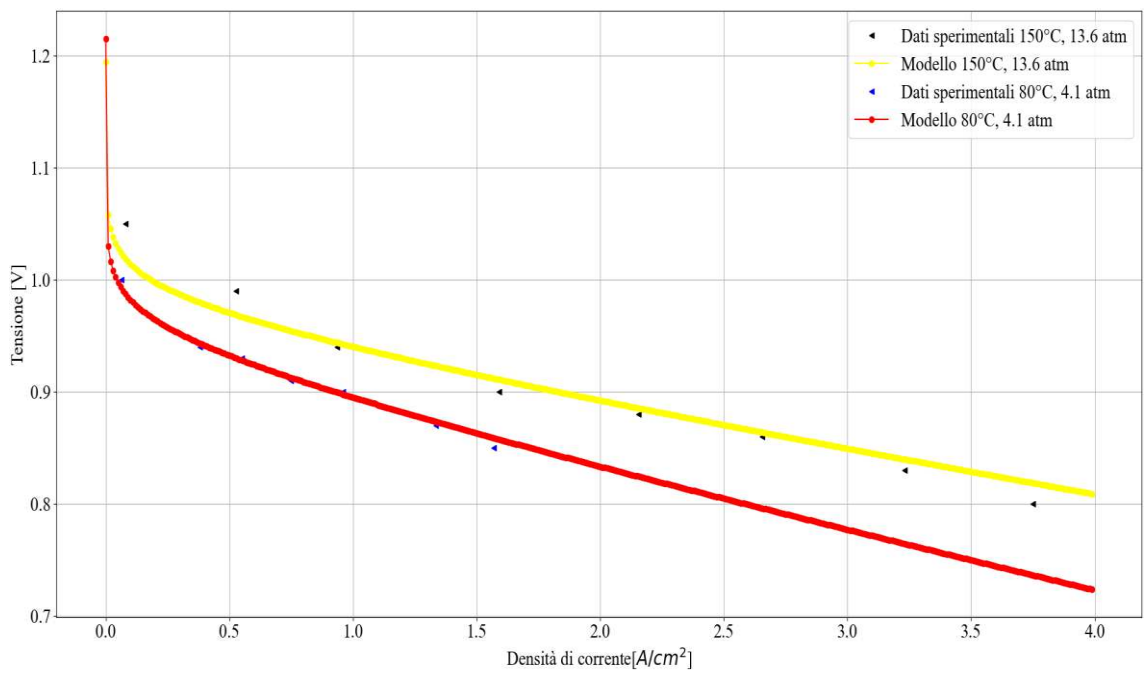


Figura 26- Curve del documento [5] a confronto.

Nel documento [5] sono presenti due serie di dati sperimentali: i primi sono ottenuti con una temperatura operativa di 80°C ad una pressione di 4.1 atm. Come si vede dalla *fig.26*, la curva prodotta riesce a seguire l'andamento dei valori reali; tuttavia, in questo caso è stato necessario apportare delle semplificazioni considerando che i valori di densità di scambio di riferimento e di densità di corrente limite non erano indicati nell'articolo. Quindi, a differenza del caso precedente, è stato trascurato il termine di sovratensione di concentrazione ed è stato effettuato il processo di fitting per trovare dei valori adeguati di  $i_{orefa}$  e  $i_{orefc}$  (il processo verrà spiegato in modo approfondito nel capitolo 5). A seguito delle semplificazioni si è giunti comunque ad un risultato accettabile caratterizzato da un errore quadratico medio (RMSE) della tensione pari a 0.004. Il secondo set di dati è ottenuto ad una temperatura di 150°C e 13.6 atm. Anche in questo caso valgono le considerazioni espone precedentemente; inoltre, si può osservare come anche ad alte temperature la curva proposta dal modello approssimi abbastanza precisamente i dati sperimentali con un RMSE della tensione pari a 0.016. Nella *fig.28* è possibile vedere le due curve a confronto ed osservare come l'aumento della temperatura e delle pressioni porti a minori perdite di tensione e come le curve prodotte dal modello rispettino questo comportamento, in accordo con quanto riportato in letteratura.

Per completezza, la tab. riporta i valori numerici delle condizioni operative delle fuel cells alcaline qui investigate, la concentrazione dell'elettrolita ed i valori RMSE ottenuti (modello vs sperimentale).

*Tabella 7-Informazioni sui 3 set di dati sperimentali.*

Set di dati	Articolo	Temperatura [°C]	Pressione [atm]	Concentrazione KOH [%]	RMSE
Set 1	1	60	1	30	0.0066
Set 2.1	2	80	4.1	32.2	0.004
Set 2.2	2	150	13.6	50	0.016



#### 4.9- Curva di efficienza

I modelli che sono stati sviluppati consentono di ottenere, oltre alla curva di polarizzazione, anche le curve di potenza e di efficienza in funzione della densità di corrente delle rispettive fuel cells.

Eq. (51) consente di ricavare il valore di potenza mentre Eq. (54) permette di determinare l'efficienza, partendo dalla conoscenza del valore di tensione della cella ottenuta dalla curva di polarizzazione.

In particolare, la curva di efficienza risulta essere fondamentale per capire come l'aumento della densità di corrente influisca sul rendimento della fuel cell. In *fig.28* sono rappresentate le curve di efficienza tipiche di una cella PEM: la curva tratteggiata descrive l'efficienza in funzione della densità di potenza trascurando le perdite dovute alle correnti interne e al crossflow (attraversamento della membrana di piccole quantità di gas reagenti che vanno a miscelarsi tra loro senza reagire) dei due reagenti, mentre la curva in linea continua tiene in considerazione i precedenti due fenomeni.

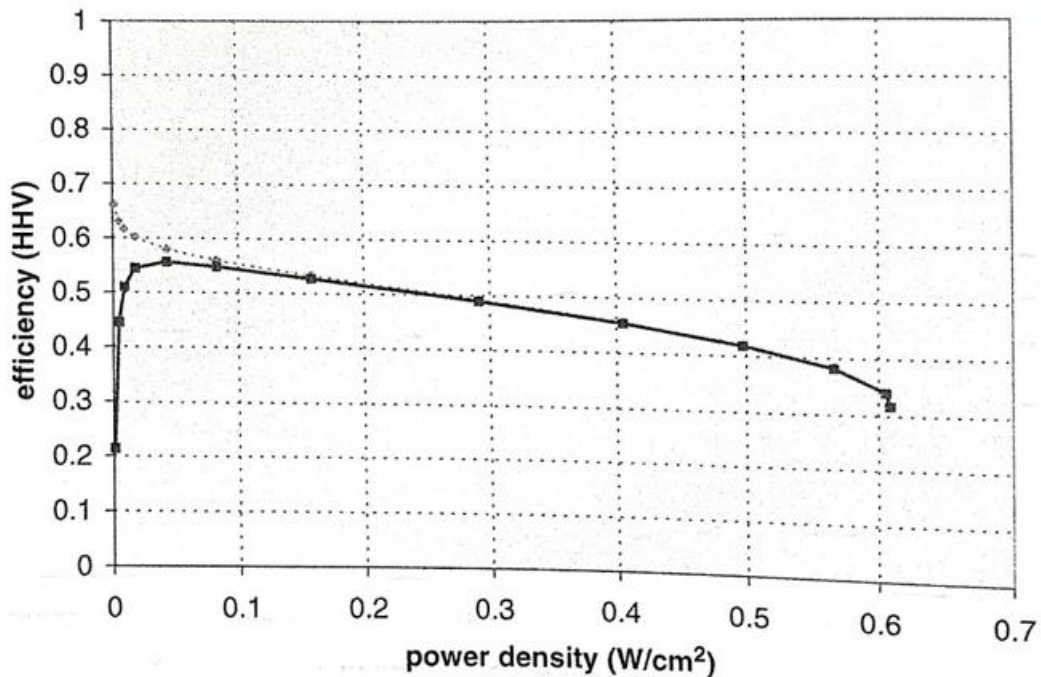
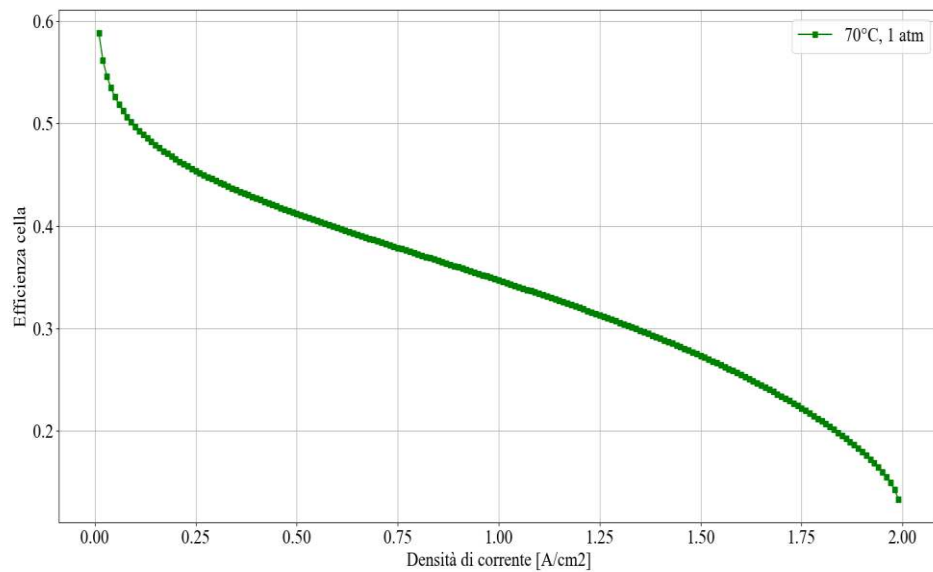


Figura 28- Curva di efficienza della fuel cell in funzione della densità di potenza. [4]

Generalmente queste perdite vengono trascurate poiché hanno un valore significativo solo a bassissimi valori di densità di corrente, in prossimità dello zero; difatti, la differenza tra le due curve di efficienza la si ha solo per valori di densità di potenza (quindi di corrente) inferiori a  $0.1 \text{ W/cm}^2$ .

Considerando ciò e il fatto che risulta difficile modellare tali perdite in modo corretto, le curva di efficienza ottenuta tramite i modelli non tiene in considerazione questi effetti. Di seguito sono riportate le curve di efficienza in funzione della densità di corrente ottenute, relative alla PEMFC dell'articolo [9] e all'AFC del documento [5].



*Figura 29- Curva di efficienza ottenuta a 70°C e 1 atm. (PEMFC)*

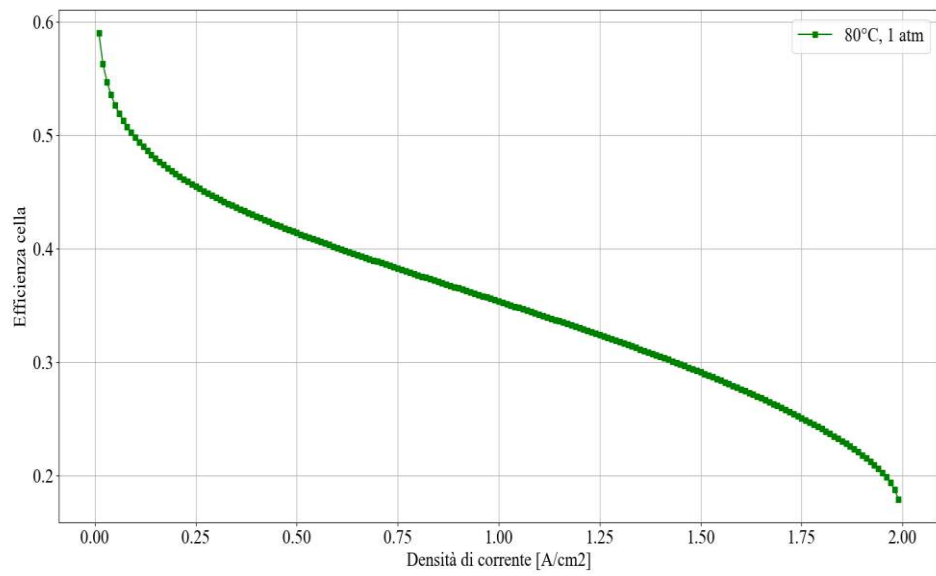


Figura 30- Curva di efficienza ottenuta a 80°C e 1 atm. (PEMFC)

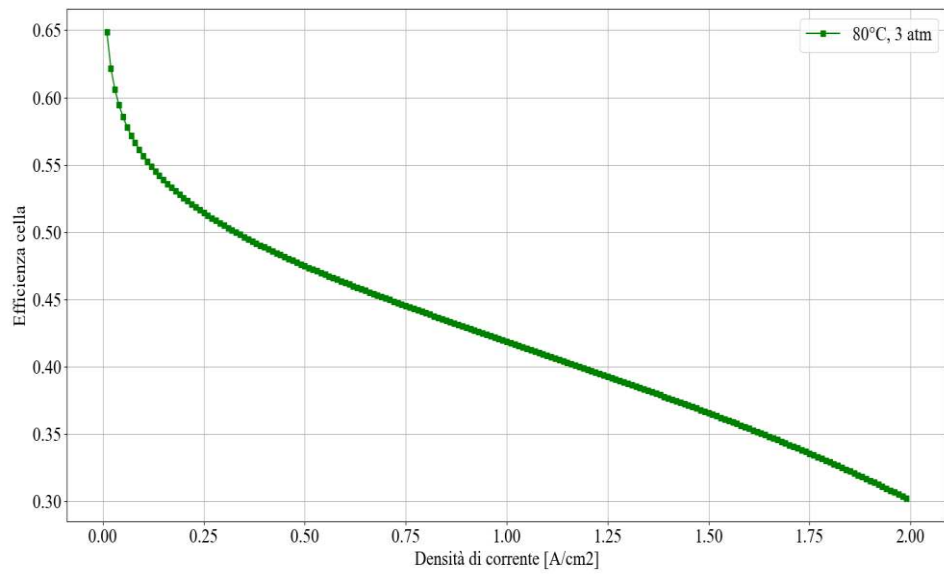


Figura 31-Curva di efficienza ottenuta a 80°C e 3 atm. (PEMFC)

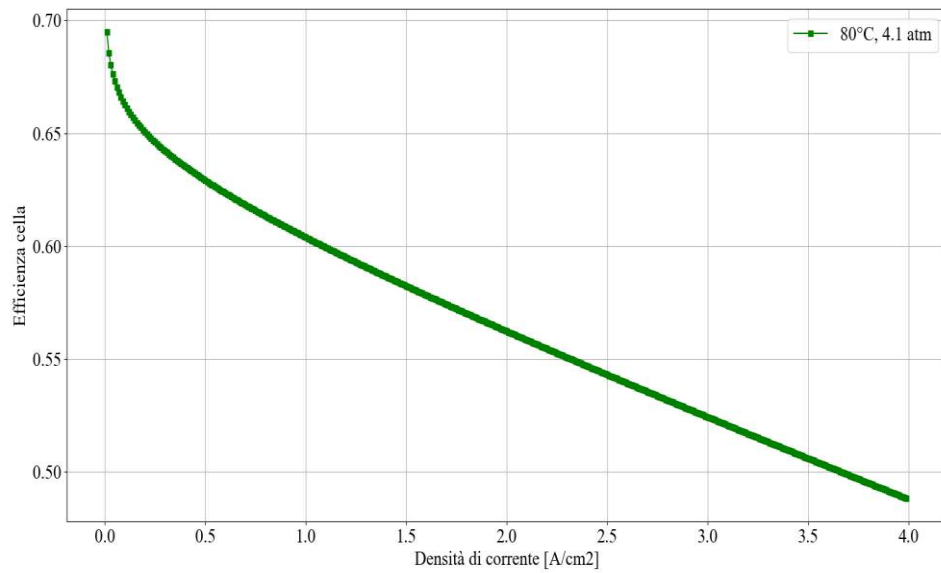


Figura 32-Curva di efficienza ottenuta a 80°C e 4.1 atm. (AFC)

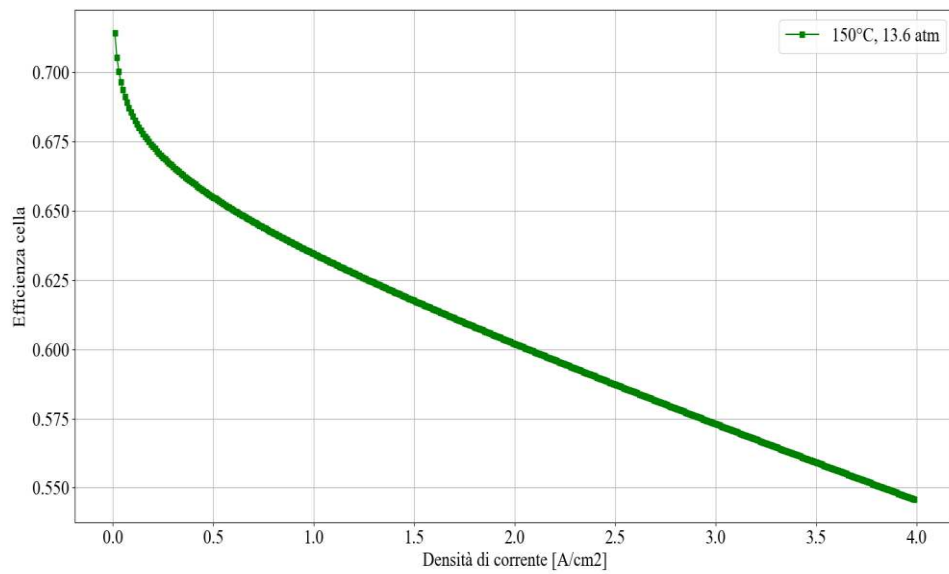


Figura 33- Curva di efficienza ottenuta a 150°C e 13.6 atm. (AFC)

# CAPITOLO 5

## DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI CINETICI DELLA FUEL CELL

### 5.1- Parametri cinetici

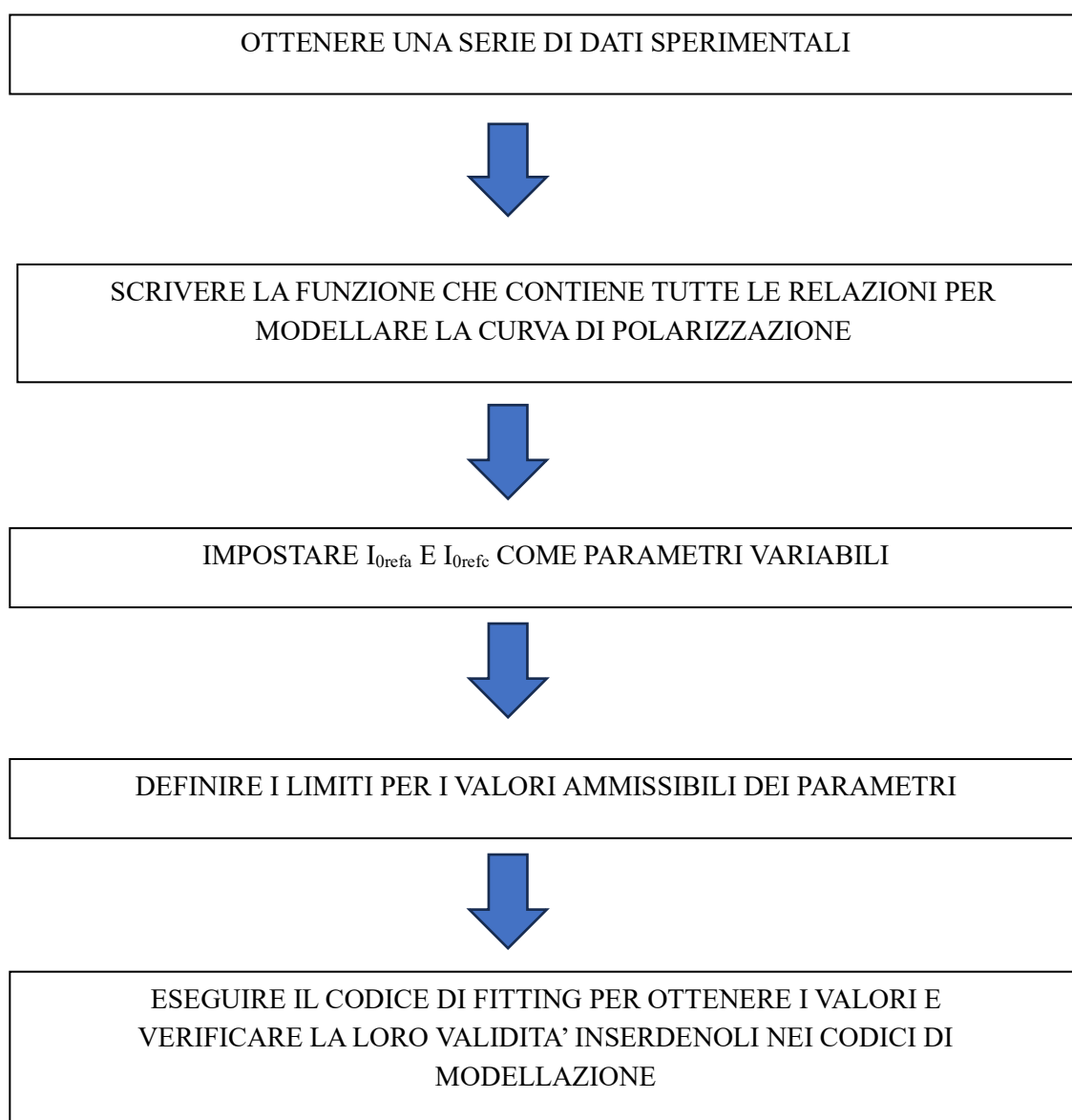
La determinazione delle sovratensioni, che portano a valutare la perdita complessiva di tensione della cella, è legata fortemente alla conoscenza dei valori di determinati parametri. In particolare, come introdotto nel capitolo precedente, risultano fondamentali i termini di densità di corrente di scambio di riferimento ( $i_{0ref}$ ), il coefficiente di trasferimento di carica ( $\alpha$ ) e l'energia di attivazione ( $E_a$ ). Normalmente il valore di questi termini viene ricavato sperimentalmente, ma al fine di poter realizzare un modello che possa produrre una curva di polarizzazione di una generica fuel cell è stato necessario trovare soluzioni alternative ed, allo stesso tempo, coerenti con la fisica/chimica del fenomeno da analizzare. L'energia di attivazione può essere individuata in letteratura tenendo in considerazione il tipo di catalizzatore che viene impiegato nella fuel cell, mentre per quanto riguarda il coefficiente di trasferimento di carica si è ricorsi all'utilizzo di equazioni semi-empiriche o parametriche.

Per la densità di corrente di scambio di riferimento invece è stato adottato un processo di fitting. La densità di corrente è fondamentale per determinare, assieme a  $\alpha$  ed  $E_a$ , la sovratensione di attivazione.

I valori di  $i_{0ref}$  sono compresi in un intervallo definito tra  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  per l'anodo e  $10^{-9}$  a  $10^{-8}$  per il catodo. L'elevato range fa sì che, in mancanza di un'informazione specifica, risulti molto difficile scegliere un valore da inserire per la modellazione. Questo motivo, unito alla mancanza di equazioni parametriche o semi-empiriche utili alla sua determinazione, ha portato alla ricerca di una soluzione alternativa.

## 5.2- Processo di fitting

Il processo di fitting è stato introdotto per la determinazione dei valori di densità di corrente di scambio di riferimento ( $i_{0\text{refa}}$  e  $i_{0\text{refc}}$ ), necessari per il calcolo delle perdite di attivazione. Di seguito sono elencati gli step che caratterizzano il processo.



Il processo impiegato per ottenere un valore accettabile di  $i_{0ref}$ , in mancanza di informazioni precise, consiste nell'effettuare un processo di fitting dei dati sperimentali. Sostanzialmente si utilizza un codice che permette di ottenere la miglior corrispondenza tra la curva del modello e i dati sperimentali andando a variare dei parametri. In questo caso i parametri su cui può lavorare il codice sono solamente le due densità di corrente di scambio di riferimento. Il codice continuerà a cambiare il valore delle due densità fino a trovare i risultati che permettono alla curva del modello di approssimare al meglio il comportamento dei dati reali. Affinché i valori in uscita dal processo di fitting siano accettabili vengono introdotti dei limiti (limiti teorici di  $i_{0ref}$ ).

Dopo aver individuato i due valori, questi ultimi vengono inseriti all'interno dei codici, sviluppati per la modellazione della curva di polarizzazione, in modo da verificare la bontà dei valori ottenuti dal modello.

Di seguito sono mostrati i risultati del processo di fitting tramite una serie di grafici in cui si confronta la curva proposta dal modello con i dati sperimentali prima e dopo la determinazione dei valori di  $i_{0refa}$  e  $i_{0refc}$ . I dati sono relativi al documento [1].

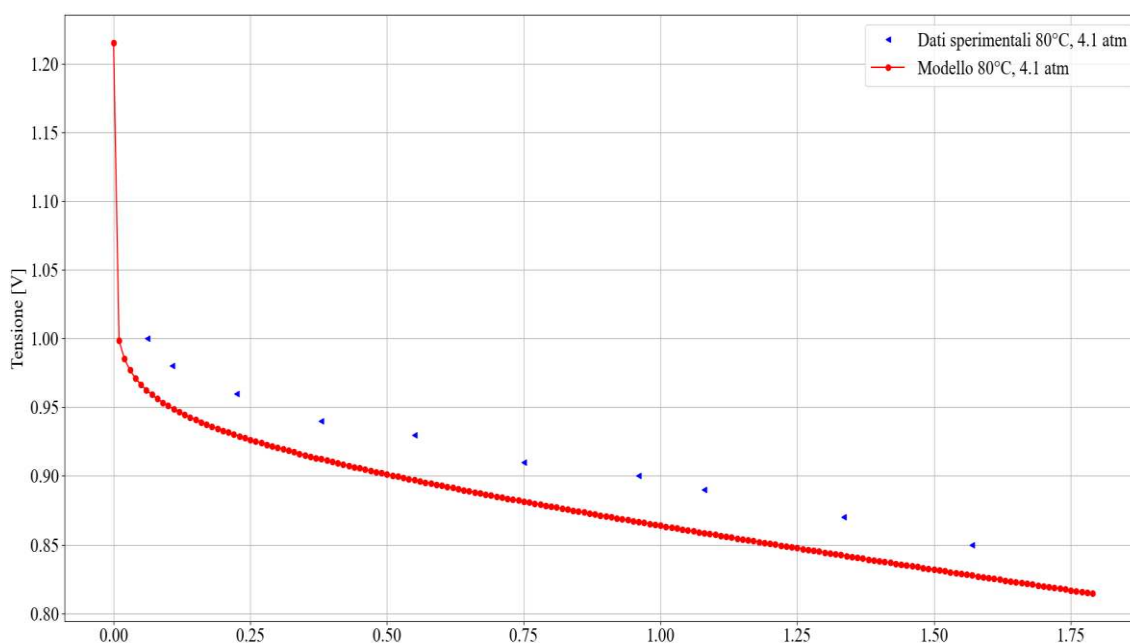
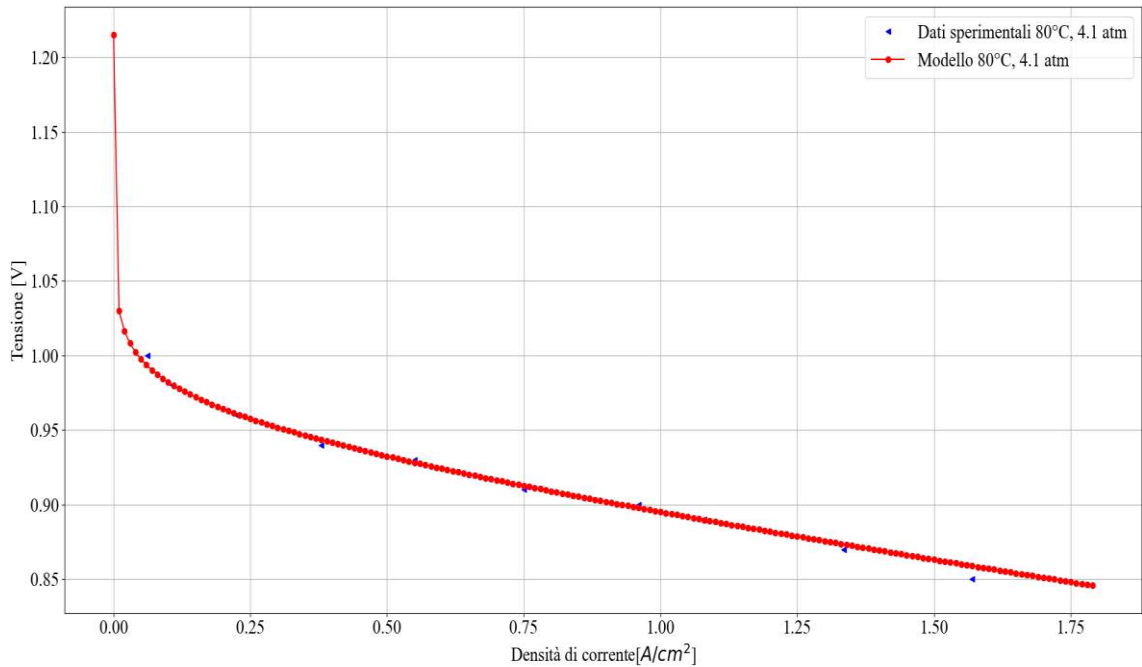


Figura 34- Curva ottenuta senza il processo di fitting (AFC).

La *fig.29* mostra la curva ottenuta tramite il codice Python della fuel cell alcalina e si può notare come ci sia un errore importante tra i dati sperimentali e la curva del modello: ciò è dovuto principalmente alla mancanza di conoscenza del valore della densità di corrente di scambio. Si specifica che i valori  $i_{0\text{refa}}$  e  $i_{0\text{refc}}$  inseriti nel modello provengono da un articolo differente da quello dei dati [5].

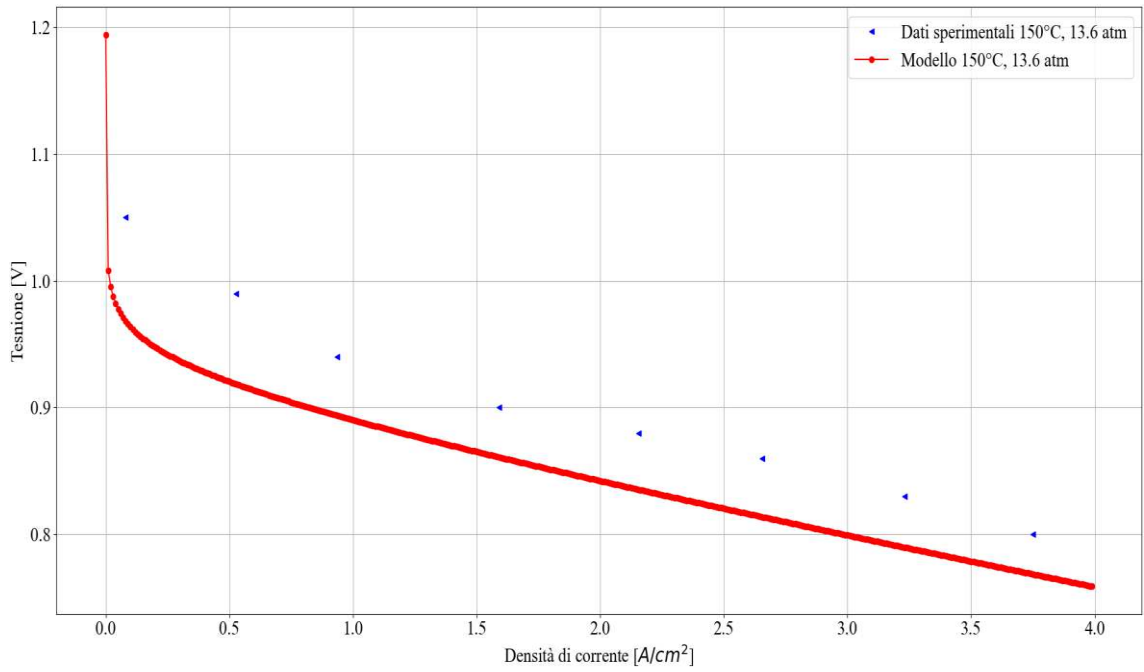


*Figura 35- Curva ottenuta dopo il processo di fitting (AFC).*

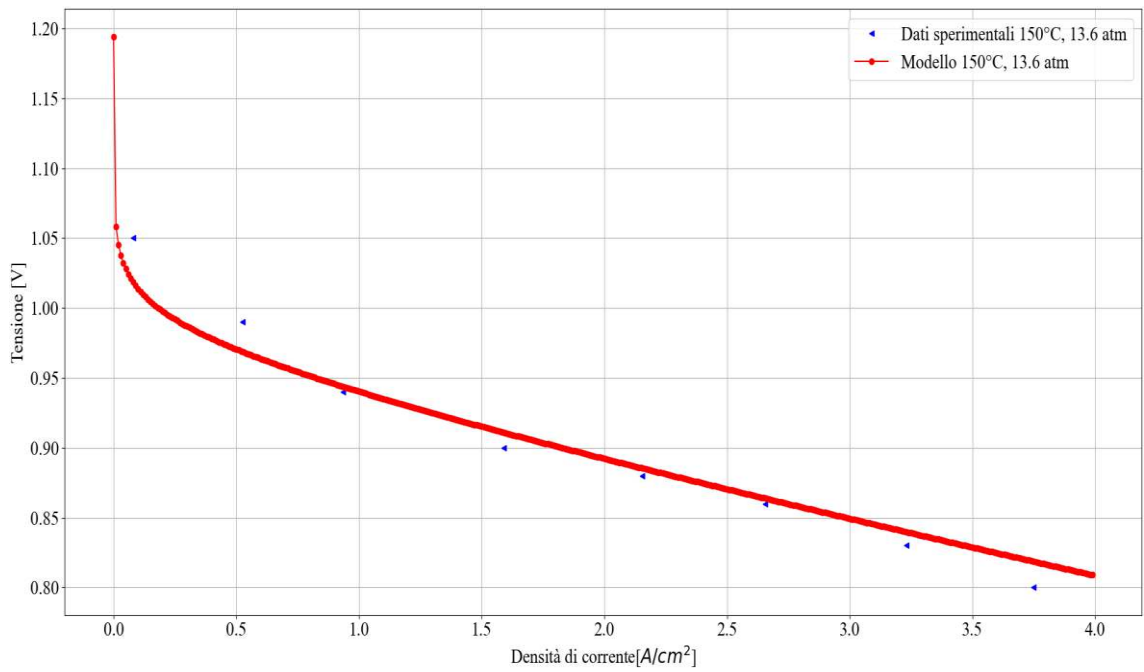
La *fig.30* mostra la curva ottenuta dopo il processo per la determinazione dei parametri. Come si evince, grazie ai nuovi valori, la curva ottenuta dal modello riesce ad approssimare molto meglio l'andamento dei dati sperimentali.

Il procedimento è stato ripetuto anche per il secondo set di dati provenienti dallo stesso articolo [5].





*Figura 37- Curva ottenuta senza il processo di fitting (AFC).*



*Figura 36-Curva ottenuta dopo il processo di fitting (AFC).*

Anche in questo caso si può notare un notevole miglioramento nell'approssimazione dei dati sperimentali.

Questo processo è stato utilizzato anche per il modello della PEMFC, in assenza di valori di riferimento. Di seguito sono riportati i grafici relativi al confronto della curva prodotta dal modello con 3 set di dati sperimentali ottenuti dall'articolo [11]. Per ogni set sono mostrati un grafico ottenuto senza il processo di fitting e quello ottenuto dopo il processo.

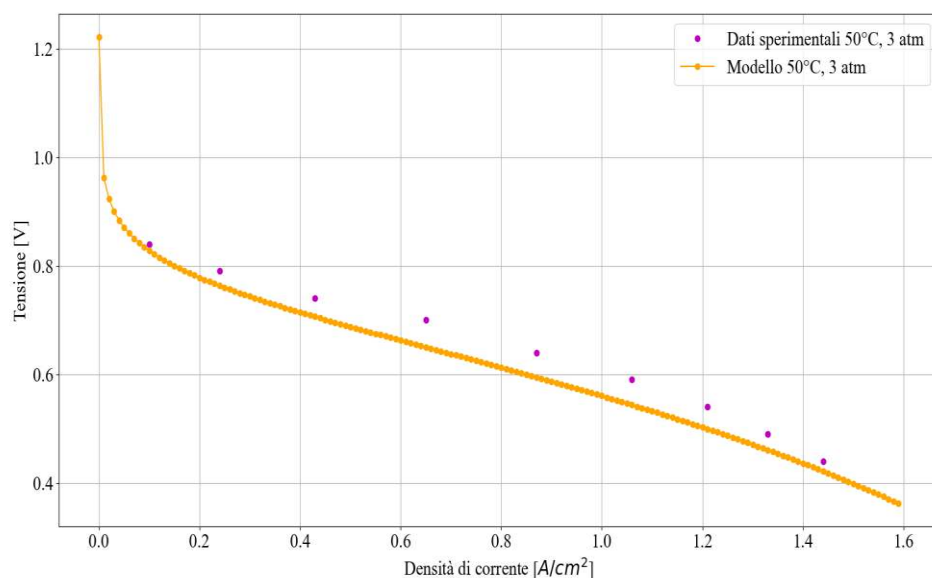


Figura 38- Curva ottenuta prima del processo di fitting (PEMFC).

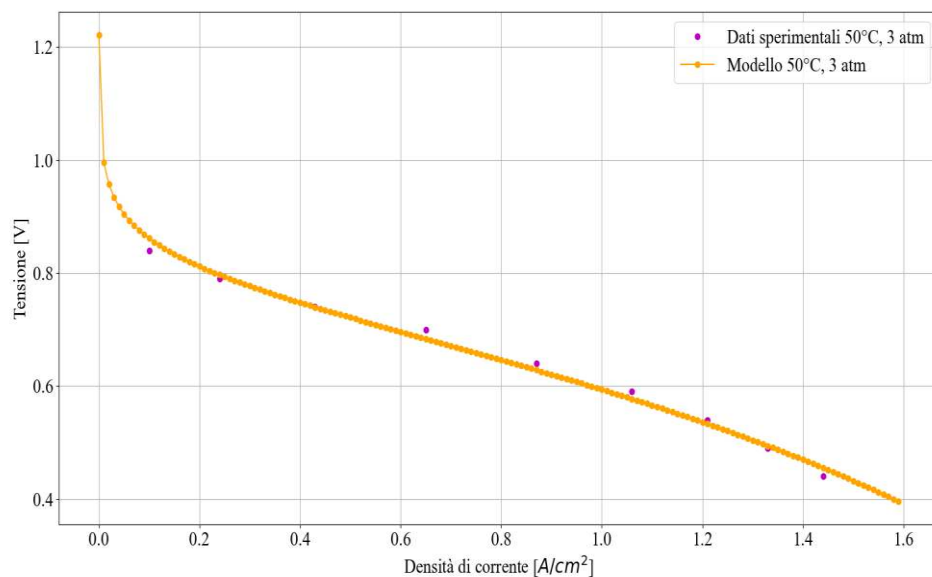


Figura 39- Curva ottenuta dopo il processo di fitting (PEMFC).

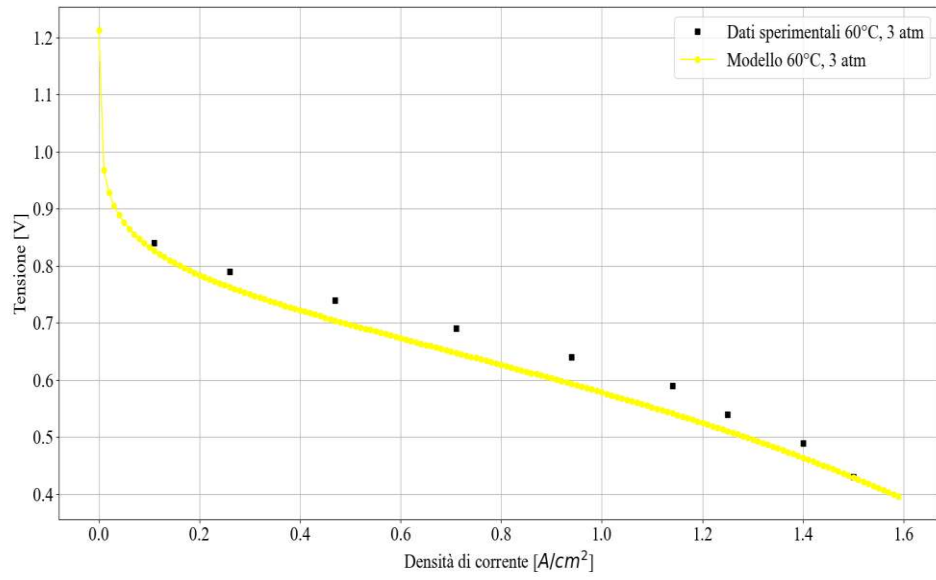


Figura 41-Curva ottenuta prima del fitting (PEMFC).

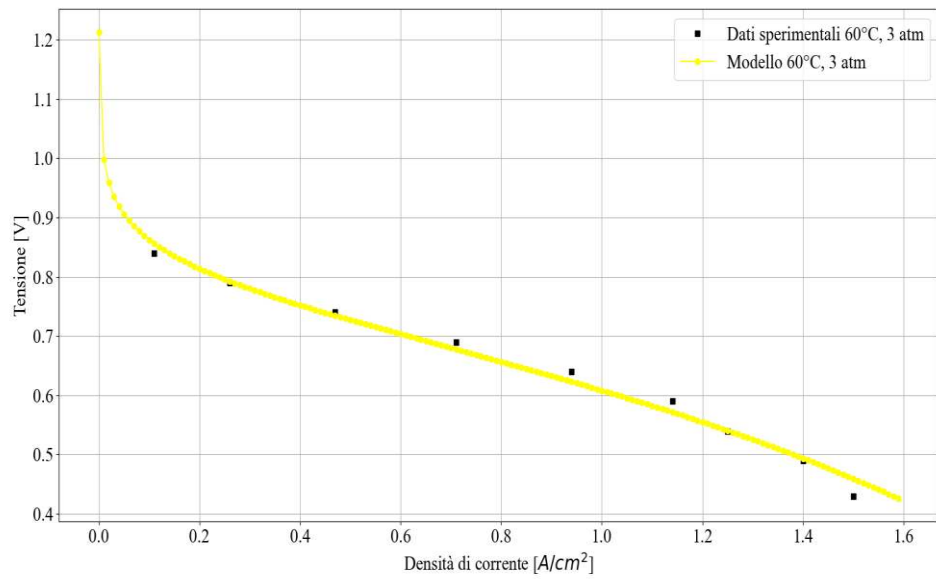


Figura 40- Curva ottenuta dopo il fitting (PEMFC).

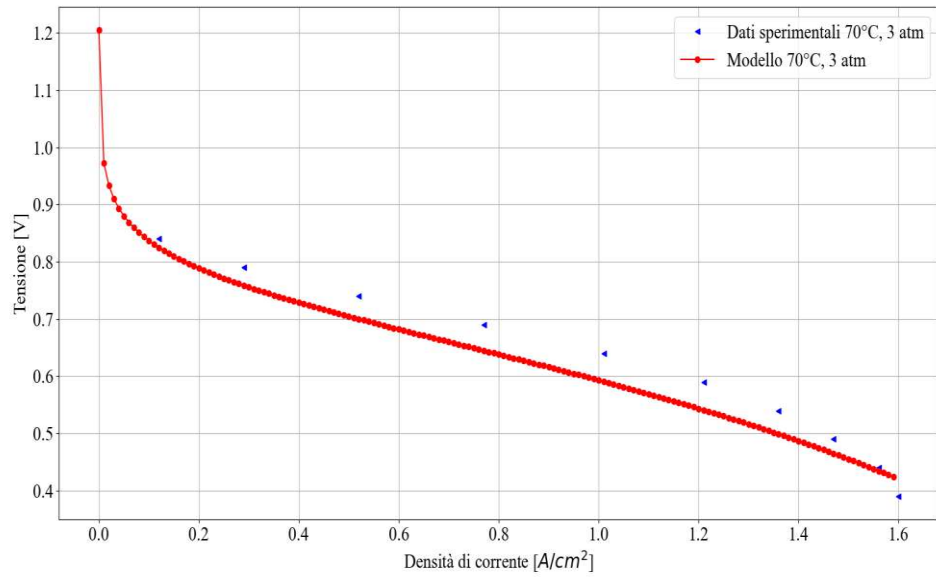


Figura 43- Curva ottenuta prima del fitting (PEMFC).

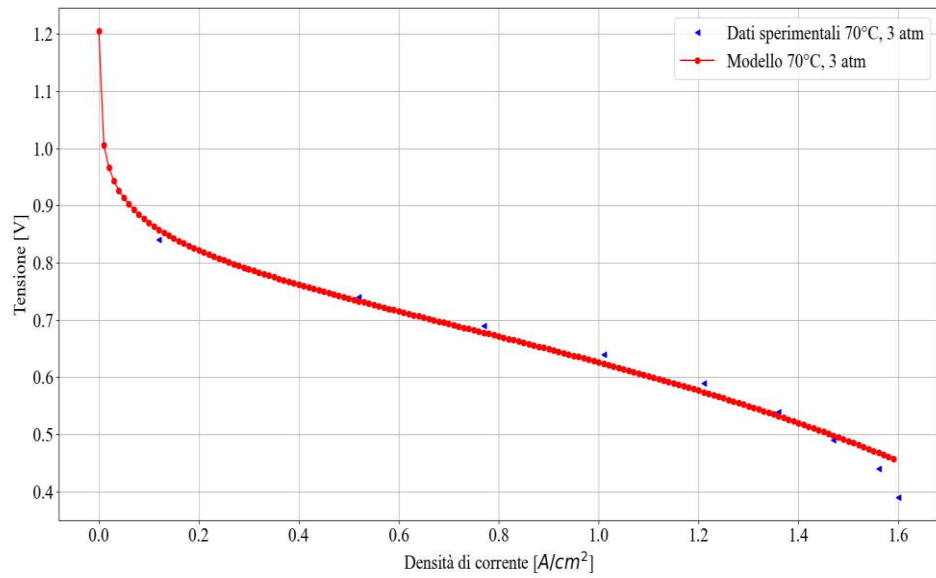


Figura 42-Curva ottenuta dopo il fitting (PEMFC).

Dai grafici è evidente come a seguito del processo ci sia un miglioramento nell'approssimazione dei dati sperimentali, similmente a quanto riscontrato per il modello della fuel cell alcalina.

Nella *tab.7* sono mostrati i valori di  $i_{0ref}$  ottenuti dal processo di fitting per le due fuel cell e gli errori quadratici medi, relativi alla tensione, prima e dopo l'attuazione del processo per ogni set di dati.

*Tabella 8- Valori ottenuti dal processo di fitting.*

Set di dati	Tipo di FC	$i_{0refa}$	$i_{0refc}$	RMSE* prima del fitting	RMSE* dopo il fitting	Errore relativo %
1	AFC	$2.15 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-9}$	0.03	0.004	0.4
2	AFC	$3.6 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-9}$	0.05	0.016	1.6
3	PEMFC	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$2.62 \cdot 10^{-8}$	0.036	0.012	1.2
4	PEMFC	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-8}$	0.033	0.014	1.4
5	PEMFC	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.53 \cdot 10^{-8}$	0.036	0.018	1.8

\*RMSE=root mean square error

Osservando i valori riportati nella *tab.7* si può evidenziare come l'errore quadratico medio sia diminuito per ogni set di dati, sia per le AFCs che per le PEMFCs. I valori di  $i_{0ref}$  individuati dal codice, inoltre, ricadono all'interno dei limiti teorici e risultano molto simili tra loro per i set di dati ricavati dalla stessa fuel cell. Teoricamente i valori di riferimento dovrebbero essere uguali per ogni set di dati proveniente dalla medesima fuel cell, ma la differenza potrebbe essere dovuta agli errori di misura e di estrapolazione dei dati sperimentali o alle semplificazioni introdotte nei modelli. Nonostante ciò, il risultato ottenuto mostra come risulta essere possibile migliorare l'andamento della curva di polarizzazione ottenuta dal modello Python mediante mirati interventi sui valori di riferimento necessari per la sua valutazione.

## CAPITOLO 6

### CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

La necessità di una transizione energetica è diventata sempre più evidente e discussa negli ultimi anni. Per usufruire al meglio delle fonti rinnovabili e ridurre sempre di più le emissioni climalteranti ed inquinanti con conseguente salvaguardia dell'ambiente e della salute sono in atto molteplici studi e progetti. Un elemento che potrebbe contribuire fortemente al processo di transizione è l'idrogeno, un vettore energetico che può trovare spazio in diverse applicazioni quali trasporti, sistema di accumulo per l'energia in eccesso da fonti non controllabili, produzione di energia elettrica e termica. L'idrogeno, tuttavia, non trovandosi in forma pura in natura deve essere prodotto partendo dagli elementi che lo contengono. Attraverso il processo di elettrolisi è possibile ricavarlo dall'acqua con zero emissioni se l'energia elettrica, necessaria affinché tale reazione avvenga, provenisse da fonti rinnovabili. Il gas prodotto in questo modo può essere successivamente impiegato negli altri settori come fonte di energia totalmente pulita, dato che dalla sua combustione si ottiene esclusivamente acqua. In un sistema di questo tipo, le fuel cells o celle a combustibile hanno un ruolo fondamentale in quanto sono generatori di energia elettrica (e termica qualora si decidesse di recuperarla e quindi in assetto cogenerativo) alla cui base c'è la reazione tra idrogeno puro ed ossigeno. Per valutare in modo rapido e più preciso le capacità delle fuel cell sono stati sviluppati diversi modelli. Il lavoro svolto si è incentrato principalmente sulla modellazione di due fuel cells in particolare di tipo PEMFC e AFC. I modelli, sviluppati con linguaggio di programmazione Python, sono stati realizzati con l'obiettivo di poter produrre la curva di polarizzazione al variare delle condizioni operative, di una qualsiasi cella appartenente alle due tipologie, quindi distaccandosi il più possibile da equazioni completamente empiriche. La modellazione ha richiesto comunque delle semplificazioni senza le quali non sarebbe stato possibile realizzare un modello in Python. La sfida principale è stata quella di

definire valori che normalmente sono ottenuti sperimentalmente: come coefficiente di trasferimento di carica, energia di attivazione, densità di corrente limite e densità di corrente di scambio di riferimento. L'energia di attivazione è stata trovata da letteratura tenendo in considerazione i tipi di catalizzatori impiegati (generalmente su base Platino-Pt). I coefficienti di trasferimento di carica sono stati calcolati attraverso relazioni semi-empiriche, mentre  $i_{0\text{refa}}$  e  $i_{0\text{refc}}$  sono stati ottenuti attraverso un processo di fitting. Il processo di "data fitting" ha permesso di ottenere dei valori che rientrano nei limiti teorici indicati in letteratura e che migliorano notevolmente la corrispondenza tra la curva ottenuta numericamente e i dati sperimentali. La densità di corrente limite è stata trascurata, qual'ora non fosse noto il suo valore per le differenti condizioni operative, a causa dell'impossibilità di trovare una relazione adatta alla sua determinazione e per via della sua limitata influenza rispetto ai termini che inducono perdite maggiori alla tensione della cella. Nonostante le semplificazioni, le curve ottenute dai modelli riescono a seguire l'andamento dei dati sperimentali con cui sono state confrontate mostrando un errore quadratico medio ridotto. In futuro i modelli potrebbero essere migliorati riuscendo a ridurre ulteriormente le semplificazioni e l'utilizzo di relazioni semi-empiriche diminuendo l'errore rispetto ai dati sperimentali. Attraverso uno studio concentrato sulla variazione dei parametri cinetici e sulla densità di corrente limite per differenti fuel cells appartenenti allo stesso gruppo si potrebbe sviluppare una relazione, più generica possibile, per ricavare questi dati e aggiornare i modelli.

## APPENDICE A

### CODICE MODELLO PEMFC

```
1. import math
2. import numpy as np
3. import matplotlib.pyplot as plt
4. import pandas as pd
5. import matplotlib as mpl
6.
7. # costanti di riferimento
8.
9.
10. Pref=101325
11. Tref=298.15
12. n=2
13. F=96485
14. R=8.314
15. MMh2=2.01568/1000      #peso molecolare idrogeno [kg/mol]
16.
17. i0_ref_a=1*pow(10,-3)  #densità di corrente di scambio di riferimento
    anodica [A/cm2]
18. i0_ref_c=2*pow(10,-8) #densità di corrente di scambio di riferimento
    catodica [A/cm2]
19.
20. Ea_HOR=1*pow(10,3)     #energia di attivazione della reazione di
    ossidazione dell'idrogeno sul platino
21. Ea_ORR=50*pow(10,3)   #energia di attivazione della reazione di
    riduzione dell'ossigeno sul platino
22.
23. DHo=-286.02
24. DSo=-0.1633
25. ah2=28.91404/1000
26. ao2=25.84512/1000
27. ah2o=30.62644/1000
28. bh2=-0.00084/1000
29. bo2=0.012987/1000
30. bh2o=0.009621/1000
31. ch2=2.01*pow(10,-6)/1000
32. co2=-3.9*pow(10,-6)/1000
33. ch2o=1.18*pow(10,-6)/1000
34. Da=ah2o-ah2-0.5*ao2
35. Db=bh2o-bh2-0.5*bo2
36. Dc=ch2o-ch2-0.5*co2
37.
38.
39.
40. # costanti caratteristiche della fuel cell
41. A=25                    #area di attivazione cella [cm2]
```



```

42.sig=0.0125           #spessore della membrana [cm]
43.Nc=1                 #numero celle dello stack
44.ESCA=39.33           #electrochemically surface area [cm2/mg]
45.Pt_loading=0.4       #carico di platino [mg/cm2]
46.rf=ESCA*Pt_loading  #fattore di rugosità
47.To=353.15           #temperatura operativa [K]
48.alpha_a=0.5          #coef. di trasferimento di carica anodico
49.alpha_c=0.001678*To #coef. di traferimento di carica catodico
50.Pin_air=101325       #pressione dell'aria in ingresso [Pa]
51.Pin_h2=101325       #pressione dell'idrogeno in ingresso [Pa]
52.Ph2=Pin_h2/Pref     #pressione parziale idrogeno [atm]
53.Po2=0.21*Pin_air/Pref #pressione parziale ossigeno [atm]
54.ur=0.85             #umidità relativa della membrana
55.I_max=2             #densità di corrente limite [A/cm2]
56.ld=0.0195           #spessore del diffusion layer [cm]
57.sigma_d=2           #conducibilità del diffusion layer [S/cm]
58.
59.#Rc=2*ld/sigma_d   #resistenza al trasferimento di elettroni
    [ohm]
60.Rc=100*pow (10,-6) #resistenza al trasferimento di elettroni
    [ohm]
61.
62.d_c=np.arange(0.0,2,0.01) #vettore densità di corrente
63.D_c=d_c.tolist()
64.
65.
66.tensione=[]        #vettore tensione
67.potenza=[]         #vettore potenza elettrica
68.potenza_t=[]       #vettore potenza termica
69.activation_loss=[] #vettore sovratensione di attivazione
70.ohminic_loss=[]    #vettore sovratensione ohmnica
71.concentration_loss=[] #vettore sovratensione di concentrazione
72.Eff1=[]            #vettore efficienza energetica
73.MH2=[]              #vettore portata di idrogeno richiesta
74.
75.#equazioni caratteristiche della PEM fuel cell
76.Ph2o=1
77.DH=DHo+Da*(To-Tref) +(Db*(pow(To,2)-pow(Tref,2)))/2+(Dc*(pow(To,3)-
    pow(Tref,3)))/3 #variazione di entalpia
78.DS=DSo+Da*np.log(To/Tref)+Db*(To-Tref)+Dc*(pow(To,2)-pow(Tref,2))/2
    #variazione di entropia
79.E=(-((DH/(n*F))-
    (To*DS/(n*F))))*1000+(R*To/(n*F))*np.log((Ph2*pow(Po2,0.5))/Ph2o)
    #tensione di Nerst
80.Vh2=(-DH/(n*F))*1000 #tensione termoneutrale [V]
81.DG=DH-To*DS
82.for i in D_c :
83.    if i == 0:
84.        Vcell=E

```

```

85.     Vactc=0
86.     Vohm=0
87.     Vconc=0
88.     Rmem=0
89.     mh2=0
90.
91.     else:
92.
93.         mh2=(i*A*Nc*MMh2)/(n*F)
94.         i0a=i0_ref_a*rf*(Ph2)*math.exp((-Ea_HOR/R)*((1/To)-(1/Tref))) #d.
           di corrente di scambio anodica
95.         i0c=i0_ref_c*rf*(Po2)*math.exp((-Ea_ORR/R)*((1/To)-(1/Tref))) #d.
           di corrente di scambio catodica
96.         Vacta=R*To*math.log(i/i0a)/(n*alpha_a*F)
           #perdita di attivazione anodo [V]
97.         Vactc=R*To*math.log(i/i0c)/(n*alpha_c*F)
           #perdita di attivazione catodo [V]
98.         lamb=0.043+17.18*ur-31.05*pow(ur,2)+36*pow(ur,3)
           #contenuto di acqua della membrana
99.
100.
           Rmem=(sig/A)*(181.6*(1+(0.03*i)+0.062*pow(To/303,2)*pow(i,2.5)))/((lamb-
           0.634-3*i)*math.exp(4.18*(To-303)/To)) #resistenza membrana al
           passaggio di protoni [ohm]
101.         Vohm=i*A*(Rmem+Rc) #perdita ohmica [V]
102.
103.
104.
105.         Vconc=(R*To*math.log(I_max/(I_max-i)))/(n*F) #perdita legata
           alla concentrazione dei reagenti [V]
106.
107.         Vcell=E-Vacta-Vactc-Vohm-Vconc #tensione della singola cella
           [V]
108.         Vfc=Vcell*Nc #tensione fuel cell [V]
109.         Pel=Vfc*i*A #potenza elettrica fuel cell
           [W]
110.         Pth=(Vh2-Vcell)*i*Nc*A #potenza termica generata [W]
111.
112.
113.
114.         EFF1=Pel/(mh2*141900000) #efficienza cella
115.         Effm=DG/(DH) #efficienza ideale cella
116.
117.         tensione.append(Vfc)
118.         potenza.append(Pel)
119.         potenza_t.append(Pth)
120.         activation_loss.append(Vactc)
121.         ohmic_loss.append(Vohm)
122.         concentration_loss.append(Vconc)

```

```

123.         Eff1.append(EFF1)
124.         MH2.append(mh2)
125.
126.     plt.figure(1)
127.     plt.grid()
128.     plt.plot(D_c,activation_loss,marker="+",color="green")
129.     plt.plot(D_c,ohmic_loss,marker="*",color="red")
130.     plt.plot(D_c,concentration_loss,marker="o",color="blue")
131.     plt.xlabel("Densità di corrente [A/cm2]")
132.     plt.ylabel("Vact,Vohm,Vconc [V]")
133.
134.     plt.figure(2)
135.     df=pd.read_excel("dati.xls",sheet_name="Foglio1")
136.     mpl.rc("font",family="Times New Roman")
137.     mpl.rcParams["font.size"]=20
138.     x=df.iloc[4:15,16]
139.     y=df.iloc[4:15,17]
140.     plt.plot(x,y, color="b", marker="s", linestyle="", label='')
141.     plt.ylabel('Cell voltage (V)')
142.     plt.xlabel('Current density ($A/cm^2$)')
143.     plt.grid()
144.     plt.plot(D_c,tensione,marker="o",color="red")
145.     plt.xlabel("Densità di corrente [A/cm2]")
146.     plt.ylabel("Tensione [V]")
147.     plt.legend(["Dati sperimentali 90°C, 1 atm","Modello 90°C, 1 atm"])
148.
149.     plt.figure(3)
150.     plt.grid()
151.     plt.plot(D_c,potenza,marker="x",color="blue")
152.     #plt.plot(D_c,potenza_t,marker="*",color="green")
153.     plt.xlabel("Densità di corrente [A/cm2]")
154.     plt.ylabel("potenza termica , potenza elettrica [W]")
155.
156.     plt.figure(4)
157.     plt.grid()
158.     plt.plot(D_c,Eff1,marker="x",color="red")
159.     plt.xlabel("Densità di corrente [A/cm2]")
160.     plt.ylabel("efficienza")

```

## CODICE MODELLO AFC

```
1. import math
2. import numpy as np
3. import matplotlib.pyplot as plt
4. import pandas as pd
5. import matplotlib as mpl
6.
7. # costanti di riferimento
8. Pref=101325          # pressione di riferimento [Pa]
9. Tref=298.15         # temperatura di riferimento [K]
10.n=2                 # numero di elettroni
11.F=96485             # costante di faraday
12.R=8.314             # costante dei gas ideali
13.MMh2=2.01568/1000   # peso molecolare idrogeno [kg/mol]
14.MMO2=31.9988/1000  # peso molecolare ossigeno [Kg/mol]
15.MMKOH=56.1056/1000 # peso molecolare idrossido di potassio [Kg/mol]
16.MMH2O=31.9988/1000 # peso molecolare acqua [Kg/mol]
17.i0_ref_a=0.57*pow(10,-3) #densità di corrente di scambio di
    riferimento anodica [A/cm2]
18.
19.i0_ref_c=4.2*pow(10,-11) #desntà di corrente di scambio di riferimento
    catodica [A/cm2]
20.Ea_HOR=29.7*pow(10,3) #energia di attivazione della reazione di
    ossidazione dell'idrogeno sul platino [j/mol]
21.Ea_ORR=47.31*pow(10,3) #energia di attivazione della reazione di
    riduzione dell'ossigeno sul platino [j/mol]
22.DHo=-286.02
23.DSo=-0.1633
24.ah2=28.91404/1000
25.ao2=25.84512/1000
26.ah2o=30.62644/1000
27.bh2=-0.00084/1000
28.bo2=0.012987/1000
29.bh2o=0.009621/1000
30.ch2=2.01*pow(10,-6)/1000
31.co2=-3.9*pow(10,-6)/1000
32.ch2o=1.18*pow(10,-6)/1000
33.Da=ah2o-ah2-0.5*ao2
34.Db=bh2o-bh2-0.5*bo2
35.Dc=ch2o-ch2-0.5*co2
36.
37.
38.
39.# costanti caratteristiche della fuel cell
40.Acell=13*47          #area di attivazione cella [cm2]
41.Nc=1                 #numero celle dello stack
42.To=333               #temperatura operativa [K]
43.T=60                 #temperatura operativa in gradi celsius
```

```

44.ur_in=0.95 #umidità relativa dell'aria in ingresso
45.alpha_a=0.5028+0.026*T #coef. di trasferimento di carica anodico
46.alpha_c=1.02+0.002*T #coef. di trasferimento di carica catodico
47.Pin_air=1*101325 #pressione dell'aria in ingresso [Pa]
48.Pin_h2=1*101325 #pressione dell'idrogeno in ingresso [Pa]
49.Ph2=Pin_h2/Pref #pressione parziale idrogeno [atm]
50.Po2=0.21*Pin_air/Pref #pressione parziale ossigeno [atm]
51.ur=0.90 #umidità relativa della membrana
52.I_max=2.65 #densità di corrente limite [A/cm2]
53.t=0.115 #distanza tra anodo e catodo [cm]
54.d_c=np.arange(0.0,2.65,0.01) #vettore densità di corrente
55.D_c=d_c.tolist()
56.We=30 #concentrazione di KOH in percentuale
57.
58.tensione=[] #vettore tensione
59.potenza=[] #vettore potenza elettrica
60.potenza_t=[] #vettore potenza termica
61.activation_loss=[] #vettore sovratensione di attivazione
62.ohmic_loss=[] #vettore sovratensione ohmica
63.concentration_loss=[] #vettore sovratensione di concentrazione
64.Eff1=[] #vettore efficienza energetica
65.MH2=[] #vettore portata di idrogeno richiesta
66.
67.
68.#equazioni caratteristiche della PEM fuel cell
69.
70.Ph2o=1
71.DH=DHo+Da*(To-Tref)+(Db*(pow(To,2)-pow(Tref,2)))/2+(Dc*(pow(To,3)-
pow(Tref,3)))/3 #variazione di entalpia
72.DS=DSo+Da*np.log(To/Tref)+Db*(To-Tref)+Dc*(pow(To,2)-pow(Tref,2))/2
#variazione di entropia
73.E=(-((DH/(n*F))-
(To*DS/(n*F))))*1000+(R*To/(n*F))*np.log((Ph2*pow(Po2,0.5))/Ph2o)
#tensione di Nerst
74.Vh2=(-DH/(n*F))*1000 #tensione termoneutrale [V]
75.DG=DH-To*DS
76.for i in D_c :
77. if i == 0:
78. Vcell=E
79. Vactc=0
80. Vohm=0
81. Vconc_a=0
82. Vconc_c=0
83. Rmem=0
84. mh2=0
85.
86. else:
87.
88. mh2=(i*Acell*Nc*MMh2)/(n*F)

```

```

89.     i0a=i0_ref_a*math.exp((-Ea_HOR/R)*((1/To)-(1/Tref))) #densità di
corrente di scambio anodica
90.     i0c=i0_ref_c*math.exp((-Ea_ORR/R)*((1/To)-(1/Tref))) #densità di
corrente di scambio catodica
91.     Vacta=R*To*math.log(i/i0a)/(n*alpha_a*F)
#perdita di attivazione anodo [V]
92.     Vactc=R*To*math.log(i/i0c)/(n*alpha_c*F)
#perdita di attivazione catodo [V]
93.     k=0.026*We+6.7*pow(10,-4)*We*T-4.8*pow(10,-4)*pow(We,2)-8.8*pow(10,-
6)*pow(We,2)*T #conducibilità
94.     Vohm=i*(t/k) #perdita ohmica [V]
95.
96.     Vconc_a=(R*alpha_a*To*math.log(I_max/(I_max-i)))/(n*F) #perdita
legata alla concentrazione dei reagenti [V]
97.     Vconc_c=(R*alpha_c*To*math.log(I_max/(I_max-i)))/(n*F)
98.     Vcell=E-Vacta-Vactc-Vohm-Vconc_a-Vconc_c #tensione della singola
cella [V]
99.     Vfc=Vcell*Nc #tensione fuel cell [V]
100.     Pel=Vfc*i*Acell #potenza elettrica
fuel cell [W]
101.     Pth=(Vh2-Vcell)*i*Nc*Acell #potenza termica
generata [W]
102.
103.
104.
105.     EFF1=Pel/(mh2*120000000) #efficienza cella
106.     Effm=DG/(DH) #efficienza ideale cella
107.
108.     tensione.append(Vfc)
109.     potenza.append(Pel)
110.     potenza_t.append(Pth)
111.     activation_loss.append(Vactc)
112.     ohmic_loss.append(Vohm)
113.     concentration_loss.append(Vconc_a+Vconc_c)
114.     Eff1.append(EFF1)
115.     MH2.append(mh2)
116.
117.
118.     plt.figure(1)
119.     plt.grid()
120.     plt.plot(D_c,activation_loss,marker="+",color="green")
121.     plt.plot(D_c,ohmic_loss,marker="*",color="red")
122.     plt.plot(D_c,concentration_loss,marker="o",color="blue")
123.     plt.xlabel("Densità di corrente [A/cm2]")
124.     plt.ylabel("Vact,Vohm,Vconc [V]")
125.
126.     plt.figure(2,constrained_layout=True,figsize=(10,8))
127.     mpl.rc("font",family="Times New Roman")
128.     mpl.rcParams["font.size"]=20

```

```

129.     df=pd.read_excel("afc.xlsx",sheet_name="Foglio1")
130.     x=df.iloc[4:27,2]
131.     y=df.iloc[4:27,3]
132.     plt.plot(x,y, color="b", marker="<", linestyle="",
label="Experimental 70 °C, 3 bar")
133.     plt.ylabel('Cell voltage (V)')
134.     plt.xlabel('Current density ($A/cm^2$)')
135.     plt.grid()
136.     plt.plot(D_c,tensione,marker="o",color="red")
137.     plt.xlabel("Densità di corrente[A/cm^2]")
138.     plt.ylabel("Tensione [V]")
139.     plt.legend(["Dati sperimentali 60°C, 1 atm", "Modello 60°C, 1
atm"])
140.
141.     plt.figure(3)
142.     plt.grid()
143.     plt.plot(D_c,potenza,marker="x",color="blue")
144.     plt.xlabel("Densità di corrente [A/cm2]")
145.     plt.ylabel("Potenza elettrica [W]")
146.
147.     plt.figure(4)
148.     plt.grid()
149.     plt.plot(D_c,Effl,marker="x",color="red")
150.     plt.xlabel("Densità di corrente [A/cm2]")
151.     plt.ylabel("Efficienza")

```

## APPENDICE B

### CODICE PROCESSO PER IL DI FITTING PEMFC

```
1. import math
2. import numpy as np
3. import matplotlib.pyplot as plt
4. import pandas as pd
5. from scipy.optimize import curve_fit
6.
7. df=pd.read_excel("dati.xls",sheet_name="Foglio1")
8. I=df.iloc[119:128,1]
9. V=df.iloc[119:128,2]
10. I=I.values.astype(float)
11. V=V.values.astype(float)
12. Pref=101325
13. Tref=298.15
14. n=2
15. F=96485
16. R=8.314
17. MMh2=2.01568
18. Ea_HOR=1*pow(10,3)
19. Ea_ORR=50*pow(10,3)
20.
21. A=51.84 #area di attivazione cella [cm2]
22. sig=0.0127 #spessore della membrana [cm]
23. Nc=1 #numero celle
24. ESCA=39.33 #electrochemically surface area [cm2/mg]
25. Pt_loading=0.4 # platino loading [mg/cm2]
26. rf=ESCA*Pt_loading # fattore di rugosit 
27. To=323.15 #temperatura operativa [K]
28.
29. alpha_a=0.5 #coef di trasferimento di carica anodico
30. alpha_c=0.001678*To #coef di traferimento di carica catodico
31. Pin_air=3*101325 #pressione dell'aria in ingresso
32. Pin_h2=3*101325 #pressione dell'idrogeno in ingresso
33. Ph2=Pin_h2/Pref #pressione parziale idrogeno in atm
34. Po2=0.21*Pin_air/Pref #pressione parziale ossigeno in atm
35. ur=0.90 #umidit  relativa della membrana
36. ld=0.003 #spessore del diffusion layer [cm]
37. sigma_d=40
38. Rc=100*pow(10,-6) #conducibilit  del diffusion layer [S/m]
39.
40. DHo=-286.02
41. DSo=-0.1633
42. ah2=28.91404/1000
43. ao2=25.84512/1000
44. ah2o=30.62644/1000
45. bh2=-0.00084/1000
```



```

46.bo2=0.012987/1000
47.bh2o=0.009621/1000
48.ch2=2.01*pow(10,-6)/1000
49.co2=-3.9*pow(10,-6)/1000
50.ch2o=1.18*pow(10,-6)/1000
51.Da=ah2o-ah2-0.5*ao2
52.Db=bh2o-bh2-0.5*bo2
53.Dc=ch2o-ch2-0.5*co2
54.
55.Ph2o=1
56.DH=DHo+Da*(To-Tref)+(Db*(pow(To,2)-pow(Tref,2)))/2+(Dc*(pow(To,3)-
    pow(Tref,3)))/3 #variazione di entalpia
57.DS=DSo+Da*np.log(To/Tref)+Db*(To-Tref)+Dc*(pow(To,2)-pow(Tref,2))/2
    #variazione di entropia
58.E=(-((DH/(n*F))-
    (To*DS/(n*F))))*1000+(R*To/(n*F))*np.log((Ph2*pow(Po2,0.5))/Ph2o)
59.
60.
61.
62.
63.def func(I,i0_ref_a,i0_ref_c):
64.
65.     i0a=i0_ref_a*rf*(Ph2)*np.exp((-Ea_HOR/R)*((1/To)-(1/Tref)))
        #densità di corrente di scambio anodica
66.     i0c=i0_ref_c*rf*(Po2)*np.exp((-Ea_ORR/R)*((1/To)-(1/Tref)))
        #densità di corrente di scambio catodica
67.     Vacta=R*To*np.log(I/i0a)/(n*alpha_a*F)
        #perdita di attivazione anodo [V]
68.     Vactc=R*To*np.log(I/i0c)/(n*alpha_c*F)
        #perdita di attivazione catodo [V]
69.     lamb=0.043+17.18*ur-31.05*pow(ur,2)+36*pow(ur,3)
        #contenuto di acqua della membrana
70.
71.
    Rmem=(sig/A)*(181.6*(1+0.03*I+0.062*pow(To/303,2)*pow(I,2.5)))/((lamb-
    0.634-3*I)*math.exp(4.18*(To-303)/To)) #resistenza membrana al
    passaggio di protoni [ohm]
72.     Vohm=I*A*(Rmem+Rc) #perdita ohmica [V]
73.     V=E-Vacta-Vactc-Vohm #tensione della cella [V]
74.     return V
75.param_bounds=( [1*pow(10,-25),1*pow(10,-30)], [1*pow(10,-1),1*pow(10,-5)] )
76.parameters,convariance=curve_fit(func,I,V,bounds=param_bounds)
77.
78.fit_A = parameters[0]
79.fit_B = parameters[1]
80.
81.print (fit_A)
82.print (fit_B)
83.

```

```
84.D_c=np.arange(0.0,1.8,0.01)      #vettore densità di corrente
85.i0_ref_a,i0_ref_c=parameters
86.Vcell=func(D_c,i0_ref_a,i0_ref_c)
87.plt.plot(I,V, color="b", marker="+", linestyle="", label='')
88.plt.ylabel('Tensione cella (V)')
89.plt.xlabel('Densità di corrente [A/cm2]')
90.plt.grid()
91.plt.plot(D_c,Vcell,marker="o",color="red")
92.plt.xlabel("Densità di corrente [A/cm2]")
93.plt.ylabel("Tensione cella [V]")
```

## CODICE PER IL PROCESSO DI FITTING AFC

```
1. import math
2. import numpy as np
3. import matplotlib.pyplot as plt
4. import pandas as pd
5. from scipy.optimize import curve_fit
6.
7. df=pd.read_excel("afc.xlsx",sheet_name="Foglio1")
8. I=df.iloc[38:49,10]
9. V=df.iloc[38:49,11]
10.I=I.values.astype(float)
11.V=V.values.astype(float)
12.Pref=101325
13.Tref=298.15
14.n=2
15.F=96485
16.R=8.314
17.MMh2=2.01568
18.Ea_HOR=29.7*pow(10,3)
19.Ea_ORR=47.31*pow(10,3)
20.Nc=1                                #numero celle
21.To=353.15                            #temperatura operativa [K]
22.T=80
23.alpha_a=0.5028+0.026*T                #coef di trasferimento di carica anodico
24.alpha_c=1.02+0.002*T                 #coef di traferimento di carica catodico
25.Pin_air=4.1*101325                    #pressione dell'aria in ingresso
26.Pin_h2=4.1*101325                     #pressione dell'idrogeno in ingresso
27.Ph2=Pin_h2/Pref                       #pressione parziale idrogeno in atm
28.Po2=1*Pin_air/Pref                    #pressione parziale ossigeno in atm
29.ur=0.95                                #umidità relativa della membrana
30.t=0.065                                #distanza tra anodo e catodo=somma dello
    spessore dei layer tra i due [cm]
31.We=32.2
32.
33.
34.DHo=-286.02
35.DSo=-0.1633
36.ah2=28.91404/1000
37.ao2=25.84512/1000
38.ah2o=30.62644/1000
39.bh2=-0.00084/1000
40.bo2=0.012987/1000
41.bh2o=0.009621/1000
42.ch2=2.01*pow(10,-6)/1000
43.co2=-3.9*pow(10,-6)/1000
44.ch2o=1.18*pow(10,-6)/1000
45.Da=ah2o-ah2-0.5*ao2
46.Db=bh2o-bh2-0.5*bo2
```

```

47. Dc=ch2o-ch2-0.5*co2
48.
49. Ph2o=1
50. DH=DHo+Da*(To-Tref)+(Db*(pow(To,2)-pow(Tref,2)))/2+(Dc*(pow(To,3)-
    pow(Tref,3)))/3 #variazione di entalpia
51. DS=DSo+Da*np.log(To/Tref)+Db*(To-Tref)+Dc*(pow(To,2)-pow(Tref,2))/2
    #variazione di entropia
52. E=(-((DH/(n*F))-
    (To*DS/(n*F))))*1000+(R*To/(n*F))*np.log((Ph2*pow(Po2,0.5))/Ph2o)
53.
54.
55.
56.
57. def func(I,i0_ref_a,i0_ref_c):#,I_max):
58.
59.     i0a=i0_ref_a*math.exp((-Ea_HOR/R)*((1/To)-(1/Tref))) #densità di
    corrente di scambio anodica
60.     i0c=i0_ref_c*math.exp((-Ea_ORR/R)*((1/To)-(1/Tref))) #densità di
    corrente di scambio catodica
61.     Vacta=R*To*np.log(I/i0a)/(n*alpha_a*F)
    #perdita di attivazione anodo [V]
62.     Vactc=R*To*np.log(I/i0c)/(n*alpha_c*F)
    #perdita di attivazione catodo [V]
63.     k=0.026*We+6.7*pow(10,-4)*We*T-4.8*pow(10,-4)*pow(We,2)-8.8*pow(10,-
    6)*pow(We,2)*T #conducibilità
64.
65.     Vohm=I*(t/k) #perdita ohmica [V]
66.     V=E-Vacta-Vactc-Vohm #tensione della singola cella [V]
67.     return V
68. param_bounds=( [1*pow(10,-30),1*pow(10,-30)], [1*pow(10,-1),1*pow(10,-5)] )
69. parameters,convariance=curve_fit(func,I,V,bounds=param_bounds)
70.
71.
72.
73. fit_A = parameters[0]
74. fit_B = parameters[1]
75.
76. print(fit_A)
77. print(fit_B)
78.
79.
80. D_c=np.arange(0.0,2,0.01) #vettore densità di corrente
81. i0_ref_a,i0_ref_c=parameters
82. Vcell=func(D_c,i0_ref_a,i0_ref_c)
83. plt.plot(I,V, color="b", marker="+", linestyle="", label='')
84. plt.ylabel('Tensione cella (V)')
85. plt.xlabel('Densità di corrente [A/cm2]')
86. plt.grid()
87. plt.plot(D_c,Vcell,marker="o",color="red")

```

```
88.plt.xlabel("Densità di corrente [A/cm2]")
89.plt.ylabel("Tensione cella [V]")
```

Nota: i codici presentati nelle appendici presentano valori riferiti ad una delle fuel cell esaminate; quindi, le costanti caratteristiche devono essere sostituite con quelle della fuel cell che si vuole modellare.

## REFERENZE

- [1] Bidault, F., Brett, D. J. L., Middleton, P. H., & Brandon, N. P. (2009). Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*, 187(1), 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.106>
- [2] Chang, H., Xu, X., Shen, J., Shu, S., & Tu, Z. (2019). Performance analysis of a micro-combined heating and power system with PEM fuel cell as a prime mover for a typical household in North China. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(45), 24965–24976. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.183>
- [3] Ferriday, T. B., & Middleton, P. H. (2021). Alkaline fuel cell technology - A review. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 46, Issue 35, pp. 18489–18510). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.203>
- [4] Frano Barbir. (2013). *PEM Fuel Cells: theory and practice* (Second Edition).
- [5] Kimble, M. C., & White, R. E. (1991). A Mathematical Model of a Hydrogen/Oxygen Alkaline Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(11), 3370–3382. <https://doi.org/10.1149/1.2085416>
- [6] Larminie, James., & Dicks, Andrew. (2003). *Fuel cell systems explained*. J. Wiley.
- [7] Li, D., Guo, J., Zhang, J., Zhan, L., & Alizadeh, M. (2021). Numerical assessment of a hybrid energy generation process and energy storage system based on alkaline fuel cell, solar energy and Stirling engine. *Journal of Energy Storage*, 39. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102631>
- [8] *Modeling and Simulation of an Alkaline Fuel Cell*. (2019).
- [9] Rahman, M. A., Mojica, F., Sarker, M., & Chuang, P. Y. A. (2019). Development of 1-D multiphysics PEMFC model with dry limiting current experimental validation. *Electrochimica Acta*, 320. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134601>
- [10] Romagnoli Enrico Morini, M., & Alberto Dalla Rosa, I. (n.d.). *PEMFC Python Implementation and Validation on Commercial Fuel Cell*.
- [11] Wang, L., Husar, A., Zhou, T., & Liu, H. (2003). A parametric study of PEM fuel cell performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(11), 1263–1272. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00284-7](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00284-7)
- [12] Živko, D., & Bilas, V. (n.d.). Analysis of individual PEM fuel cell operating parameters for design of optimal measurement and control instrumentation.
- [13] <https://www.smet.it/blog/idrogeno/>
- [14] <https://it.wikipedia.org/wiki/Idrogeno>
- [15] <https://www.rinnovabili.it/energia/idrogeno/>
- [16] <https://www.energoclub.org/page/gassificazione-del-carbone>
- [17] <https://elettricomagazine.it/news-tecnologia/7-colori-idrogeno-processi-produzione/>
- [18] [https://en.wikipedia.org/wiki/Proton-exchange\\_membrane\\_fuel\\_cell](https://en.wikipedia.org/wiki/Proton-exchange_membrane_fuel_cell)

- [19] <https://americanhistory.si.edu/fuelcells/pem/pemmain.htm>
- [20] <https://www.ele.energy.dtu.dk/research/fuel-cells>
- [21] <https://americanhistory.si.edu/fuelcells/alk/alkmain.htm>
- [22] <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/6/1197>
- [23] [https://it.wikipedia.org/wiki/Nero\\_di\\_carbone](https://it.wikipedia.org/wiki/Nero_di_carbone)
- [24] <https://www.eai.enea.it/archivio/green-generation/idrogeno-un-ponte-verso-il-mondo-rinnovabile.html>
- [25] <https://mondoidrogeno.com/colori-idrogeno>
- [26] [https://automazione-plus.it/non-solo-verde-e-marrone-tutti-i-colori-dellidrogeno\\_138126/](https://automazione-plus.it/non-solo-verde-e-marrone-tutti-i-colori-dellidrogeno_138126/)
- [27] <https://www.energyup.tech/sostenibilita/idrogeno-il-vero-ruolo-chiave-e-per-la-stabilita-del-sistema-elettrico/>
- [28] Trasformazione metallo-idruro: simulazioni di diffusione dell'idrogeno in nanoparticelle Mg-Ti Relatore: Prof. Luca Pasquini Presentata da: Camilla Bordoni. (n.d.).
- [29] <https://www.futuroprossimo.it/2021/07/stoccaggio-idrogeno-nelle-grotte-uno-studio-di-fattibilita/>
- [30] Andersson, J., & Grönkvist, S. (2019). Large-scale storage of hydrogen. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 44, Issue 23, pp. 11901–11919). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>
- [31] <https://energycue.it/elettrolisi-solare-produrre-idrogeno-pulito-sostenibile/36215/>
- [32] Dell'orto Matricola, F. (n.d.). *POLITECNICO DI MILANO Analisi sperimentale e di modello di IT-SOFC per applicazioni con gas di sintesi e biogas*.
- [33] <https://www.ele.energy.dtu.dk/research/fuel-cells>
- [34] Das, G., Choi, J. H., Nguyen, P. K. T., Kim, D. J., & Yoon, Y. S. (2022). Anion Exchange Membranes for Fuel Cell Application: A Review. In *Polymers* (Vol. 14, Issue 6). MDPI. <https://doi.org/10.3390/polym14061197>
- [35] Huang, X., Zhang, Z., & Jiang, J. (2006). Fuel cell technology for distributed generation: An overview. *IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, 2, 1613–1618. <https://doi.org/10.1109/ISIE.2006.295713>
- [36] Miansari, M., Sedighi, K., Amidpour, M., Alizadeh, E., & Miansari, M. (2009). Experimental and thermodynamic approach on proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 190(2), 356–361. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.082>

[36] Song, C., Tang, Y., Zhang, J. L., Zhang, J., Wang, H., Shen, J., McDermid, S., Li, J., & Kozak, P. (2007). PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23-120 °C. *Electrochimica Acta*, 52(7), 2552–2561. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.008>

[37] Azzam, M., Qaq, Z., & Orhan, M. (2023). Design and analysis of an alkaline fuel cell. *Journal of Thermal Engineering*, 9(1), 138–160. <https://doi.org/10.18186/thermal.1243498>