

Indice

PREMESSA	10
INTRODUZIONE	11
1 La cella a combustibile con membrana polimerica (PEM - Proton Exchange Membrane)	14
1.1 Generalità	14
1.2 Classificazione delle fuel cells	15
1.3 Sistema completo di uno stack di PEM FC per la generazione di energia elettrica	16
1.4 Principio di funzionamento delle celle ad elettrolita solido polimerico	21
1.5 Modellistica di celle a combustibile PEM FC	27
2 Modelli di uno stack di celle PEM e del relativo adattatore di tensione per sistemi di propulsione per automotive	29
2.1 Generalità	29
2.2 Modelli matematici della cella a membrana polimerica	33
2.2.1 Modello a dieci parametri	34
2.2.2 Modello a sei parametri	55
2.2.3 Modello a quattro parametri	73
2.2.4 Chiusura dell'anello di corrente	79
2.2.5 Confronto tra i modelli statici	86
2.2.6 Confronto tra i modelli dinamici	91
2.3 Conversione dc-dc	94
2.3.1 Principio di funzionamento	94
2.3.2 Convertitore dc-dc elevatore: chopper step-up	98
2.3.3 Conduzione continua	98
2.3.4 Limite fra conduzione continua e discontinua	99
2.3.5 Conduzione discontinua	100
2.3.6 Modellizzazione matematica di un chopper step-up	103
3 Sistema normativo per un banco di prova di potenza a celle a combustibile	113
3.1 Generalità	113
3.2 Prescrizioni di sicurezza e misure di protezione	114
3.2.1 Documentazione	116
3.2.2 Prescrizioni generali	117
3.2.3 Prescrizioni per la protezione dai pericoli di incendio o esplosione	118

3.2.4	Prescrizioni per la protezione dai pericoli elettrici	118
3.2.5	Modalità di funzionamento	119
3.3	Marcatura	121
3.4	Documentazione tecnica	121
3.4.1	Manuale di installazione	122
3.4.2	Manuale di informazioni per l'utilizzatore	122
3.4.3	Manuale di funzionamento	123
3.4.4	Manuale di manutenzione	124
3.5	Prove di prestazione	125
3.5.1	Strumenti e metodi di misura	126
3.5.2	Metodologia di prova	127
3.5.2.1	Calcolo dell'efficienza elettrica	127
4	Realizzazione del banco di prova per lo stack di celle PEM presente nel modulo PowerFlow (Nuvera)	132
4.1	Generalità	132
4.2	Sistema PowerFlow (Nuvera)	132
4.2.1	Generalità	132
4.2.2	Sistema di areazione (<i>Air System Nuvera</i>)	133
4.2.3	Sistema di gestione dell'acqua (<i>Water Management System Nuvera</i>)	134
4.2.4	Sistema di gestione termica (<i>Thermal Management System Nuvera</i>)	134
4.2.5	Trattamento del combustibile (<i>produzione, stoccaggio, compressione/decompressione e distribuzione dell'idrogeno puro</i>)	135
4.2.6	Condizionamento della potenza elettrica (<i>Power Conditioner: chopper step-up + inverter DC/AC</i>)	138
4.3	Banco di prova	139
5	Caratterizzazione dello stack di celle a membrana polimerica del modulo PowerFlow (Nuvera) per sistemi di propulsione per automotive e validazione dei modelli	144
5.1	Generalità	144
5.2	Determinazione della curva di polarizzazione	144
5.2.1	Rilievo discontinuo della curva di polarizzazione	145
5.2.2	Rilievo continuo della curva di polarizzazione	145
5.3	Rilievo della curva di polarizzazione	146
5.4	Validazione dei modelli	149
5.5	Prestazioni dinamiche	154
5.6	Algoritmo di minimizzazione dell'errore	160
5.6.1	Correzione del modello a dieci parametri	162
5.6.2	Correzione del modello a sei parametri	165
5.6.3	Correzione del modello a quattro parametri	167
5.6.4	Confronto tra i modelli	167
	CONCLUSIONI	169

Elenco delle figure

1	Analisi dal “pozzo alle ruote”	12
2	Confronto fra le efficienze dei veicoli ICE ed elettrici	13
1.1	Prototipo sperimentale di Grove (<i>Grove cells</i>)	14
1.2	Funzioni svolte dalla cella a combustibile	15
1.3	Classificazione delle fuel cells: principi di funzionamento	16
1.4	Schema a blocchi di un sistema completo con stack di PEM FC	17
1.5	Sezione di uno stack con piatto intermedio di refrigerazione	20
1.6	Principio di funzionamento di una cella PEM	21
1.7	Assemblaggio stack PEM	23
1.8	Sezione (non in scala) di un MEA	24
1.9	Fenomeno adsorbimento	25
1.10	Porosità e catalizzazione degli elettrodi di una cella PEM	26
1.11	Schema di principio del doppio strato e dei gradienti di potenziale tra gli strati di cariche e gli elettrodi	27
1.12	Struttura di un sistema a celle a combustibile	28
1.13	Struttura semplificata di un sistema a celle a combustibile	28
2.1	Schema a blocchi di un impianto con celle a combustibile presente in un veicolo elettrico .	29
2.2	Possibili livelli di ibridizzazione del veicolo elettrico	30
2.3	Ciclo urbano base (<i>Basic Urban Cycle</i>)	31
2.4	Ciclo extra-urbano (<i>Extra-urban cycle</i>)	32
2.5	Schema di principio del controllo di velocità per il motore brushless IPM	33
2.6	Curva di polarizzazione di una PEM FC	35
2.7	Caratteristica di potenza di una PEM FC	36
2.8	Schema a blocchi del modello a 10 parametri	38
2.9	Schema a blocchi del sottosistema “tensione di Nernst”	38
2.10	Schema a blocchi del sottosistema “c.d.t. attivazione”	39
2.11	Schema a blocchi del sottosistema “c.d.t. ohmica”	39
2.12	Schema a blocchi del sottosistema “c.d.t. ohmica”	39
2.13	Schema a blocchi del sottosistema per la determinazione delle pressioni parziali dei reagenti	40
2.14	Curva di polarizzazione ottenuta dal modello a dieci parametri	40
2.15	Curva potenza/corrente ottenuta dal modello a dieci parametri	41
2.16	Andamento della c.d.t. di attivazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack	41
2.17	Andamento della c.d.t. ohmica in funzione della densità di corrente erogata dallo stack . .	42

2.18 Andamento della c.d.t. di concentrazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack	42
2.19 Andamento della pressione parziale dell'idrogeno in funzione della densità di corrente erogata dallo stack	43
2.20 Andamento della pressione parziale dell'ossigeno in funzione della densità di corrente erogata dallo stack	43
2.21 Andamento della temperatura dello stack in funzione della densità di corrente erogata . .	44
2.22 Curve di polarizzazione in funzione della temperatura dello stack	45
2.23 Schema del circuito equivalente della cella a combustibile durante il transitorio	46
2.24 Schema a blocchi del modello dinamico a 10 parametri	47
2.25 Schema a blocchi del sottosistema per l'implementazione dell'equazione differenziale 2.12 .	47
2.26 Confronto tra la risposta del modello statico e dinamico, ad una variazione a gradino del carico	48
2.27 Confronto tra le curve di polarizzazione ottenute col modello statico e dinamico	48
2.28 Confronto tra le c.d.t. di attivazione del modello statico e dinamico	49
2.29 Variazioni di carico	50
2.30 Risposta dello stack per diverse condizioni di carico di figura 2.29	50
2.31 Confronto curve di polarizzazione del modello statico e dinamico per variazione di carico $0 \div 200 A$ in $10 s$	51
2.32 Confronto curve di polarizzazione del modello statico e dinamico per variazione di carico $0 \div 200 A$ in $5 s$	51
2.33 Confronto curve di polarizzazione del modello statico e dinamico per variazione di carico $0 \div 200 A$ in $2 s$	52
2.34 Confronto curve di polarizzazione del modello statico e dinamico per <i>variazione a gradino</i> del carico	52
2.35 Confronto curve di polarizzazione del modello statico e dinamico per variazione di carico $0 \div 200 A$ in $100 s$	53
2.36 Andamento della portata massica d'ossigeno utilizzata in funzione del tempo	54
2.37 Andamento della portata massica d'idrogeno utilizzata in funzione del tempo	55
2.38 Andamento del rendimento di una cella in funzione della densità di corrente erogata dallo stack	56
2.39 Gradiente di concentrazione in funzione della distanza dall'elettrodo	60
2.40 Schema a blocchi del modello a 6 parametri	62
2.41 Schema a blocchi del sottosistema "c.d.t. di attivazione"	63
2.42 Schema a blocchi del sottosistema "c.d.t. ohmica"	63
2.43 Schema a blocchi del sottosistema "c.d.t. concentrazione"	63
2.44 Andamento della c.d.t. di attivazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack	64
2.45 Andamento della c.d.t. ohmica in funzione della densità di corrente erogata dallo stack . .	64
2.46 Andamento della c.d.t. di concentrazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack	65
2.47 Curva di polarizzazione ottenuta dal modello a 6 parametri	65
2.48 Andamento della potenza della cella in funzione della densità di corrente ottenuto dal modello a 6 parametri	66
2.49 Andamento curva di polarizzazione al variare della pressione parziale dell'idrogeno - modello 6 parametri	67

2.50 Andamento della potenza dello stack al variare della pressione parziale dell'idrogeno - modello 6 parametri	67
2.51 Andamento curva di polarizzazione al variare della pressione parziale dell'ossigeno - modello 6 parametri	68
2.52 Andamento della potenza dello stack al variare della pressione parziale dell'ossigeno - modello 6 parametri	68
2.53 Andamento curva di polarizzazione al variare della temperatura dello stack - modello 6 parametri	69
2.54 Andamento della potenza dello stack al variare della sua temperatura - modello 6 parametri	70
2.55 Andamento della c.d.t. di attivazione al variare della temperatura dello stack - modello 6 parametri	70
2.56 Andamento della c.d.t. ohmiche al variare della temperatura dello stack - modello 6 parametri	71
2.57 Andamento della c.d.t. di concentrazione al variare della temperatura dello stack - modello 6 parametri	71
2.58 Andamento della tensione di Nernst al variare della pressione parziale dell'idrogeno - modello 6 parametri	72
2.59 Andamento della tensione di Nernst al variare della pressione parziale dell'ossigeno - modello 6 parametri	72
2.60 Andamento dell'efficienza di una cella PEM in funzione della densità di corrente erogata - modello 6 parametri	73
2.61 Confronto delle curve di polarizzazione ottenute con i modelli a sei parametri statico e dinamico	74
2.62 Schema a blocchi del modello a 4 parametri	75
2.63 Andamento della c.d.t. di attivazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack - modello 4 parametri	76
2.64 Andamento della c.d.t. ohmica in funzione della densità di corrente erogata dallo stack - modello 4 parametri	76
2.65 Andamento della c.d.t. di concentrazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack - modello 4 parametri	77
2.66 Curva di polarizzazione ottenuta dal modello a 4 parametri	77
2.67 Andamento della potenza della cella in funzione della densità di corrente ottenuto dal modello a 4 parametri	78
2.68 Andamento dell'efficienza di una cella PEM in funzione della densità di corrente erogata - modello 4 parametri	78
2.69 Confronto delle curve di polarizzazione ottenute con i modelli a quattro parametri statico e dinamico	79
2.70 Schema a blocchi del modello a 10 parametri con retroazione di corrente	80
2.71 Schema a blocchi del modello a 6 parametri con retroazione di corrente	80
2.72 Schema a blocchi del modello a 4 parametri con retroazione di corrente	81
2.73 Andamento della corrente erogata dallo stack in funzione del tempo	81
2.74 Variazione di carico imposta con il blocco "ramp"	82
2.75 Confronto tra le curve di polarizzazione ottenute dal modello a dieci parametri con e senza retroazione di corrente	82
2.76 Variazione di carico imposta	83
2.77 Variazione della corrente erogata dallo stack dovuta alla variazione di carico di figura 2.76	84

2.78	Variazione della tensione disponibile ai capi della singola cella dovuta alla variazione di carico di figura 2.76	84
2.79	Variazione a gradino del carico	85
2.80	Variazione della corrente erogata dallo stack per una variazione a gradino del carico ($0 \div 200 A$)	85
2.81	Variazione della tensione ai capi della cella per una variazione a gradino del carico ($0 \div 200 A$)	86
2.82	Confronto tra le curve di polarizzazione ottenute dai tre modelli di PEM FC	87
2.83	Confronto tra le curve di polarizzazione nella regione in cui si verifica il fenomeno di attivazione ottenute dai tre modelli di PEM FC	87
2.84	Confronto tra le curve di polarizzazione nella regione in cui si verifica il fenomeno ohmico ottenute dai tre modelli di PEM FC	88
2.85	Confronto tra le curve di polarizzazione nella regione in cui si verifica il fenomeno di concentrazione ottenute dai tre modelli di PEM FC	88
2.86	Confronto tra gli andamenti delle c.d.t. di attivazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack per i tre modelli di PEM FC	89
2.87	Confronto tra gli andamenti delle c.d.t. ohmiche in funzione della densità di corrente erogata dallo stack per i tre modelli di PEM FC	90
2.88	Confronto tra gli andamenti delle c.d.t. di concentrazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack per i tre modelli di PEM FC	90
2.89	Andamento dello scostamento percentuale tra il modello a dieci e a sei parametri	91
2.90	Andamento dello scostamento percentuale tra il modello a dieci e a quattro parametri	92
2.91	Confronto fra le risposte dinamiche dei tre modelli di PEM FC	92
2.92	Andamento dello scostamento percentuale tra il modello dinamico a dieci e a sei parametri	93
2.93	Andamento dello scostamento percentuale tra il modello dinamico a dieci e a quattro parametri	93
2.94	Sistema di conversione dc-dc	95
2.95	Principio di funzionamento di un convertitore dc-dc abbassatore (<i>chopper step-down</i>)	95
2.96	Resistenza d'ingresso effettiva in funzione del duty cycle	96
2.97	Schema di principio per la generazione di un segnale di controllo	97
2.98	Confronto fra segnale di riferimento e segnale portante	97
2.99	Convertitore dc-dc elevatore	98
2.100	Modalità di conduzione continua	99
2.101	Convertitore elevatore dc-dc al limite fra conduzione continua e discontinua	100
2.102	Modalità di conduzione discontinua	101
2.103	Caratteristiche di un convertitore dc-dc elevatore a $V_o = cost$	101
2.104	Effetti degli elementi parassiti sul rapporto di conversione delle tensioni in un convertitore dc-dc elevatore	102
2.105	Ripple della tensione d'uscita in un convertitore elevatore	103
2.106	Schema a blocchi del modello matematico del chopper step-up	104
2.107	Schema di regolazione a doppio anello del chopper step-up	108
2.108	Schema a blocchi del modello del chopper step-up	110
2.109	Andamento della tensione del chopper	110
2.110	Regolazione della tensione del chopper per raddoppio del carico	111
2.111	Andamento della corrente sull'induttanza.	111
3.1	Schema a blocchi di un sistema di potenza a celle a combustibile	113
3.2	Precauzioni di sicurezza per sistemi alimentati con gas non odorizzato	123

4.1	Sistema di controllo del modulo PowerFlow (Nuvera)	133
4.2	Sistemi di gestione acqua-aria-calore del modulo PowerFlow (Nuvera)	134
4.3	Sistema di smaltimento del calore	135
4.4	Planimetria e schema impianto di fornitura idrogeno	136
4.5	Quadro decompressione idrogeno di primo stadio (200 bar/10 bar)	137
4.6	Schema di principio impianto a PEM FC	139
4.7	Collegamenti per controllo remoto del carico elettronico XBL DYNALOAD serie 600 . . .	141
4.8	Pannello di controllo del carico elettronico XBL DYNALOAD serie 600	141
4.9	Riferimento di tensione per controllo carico elettronico	142
5.1	Andamento della corrente dello stack	146
5.2	Andamento della tensione dello stack	147
5.3	Andamento del valor medio della corrente dello stack	147
5.4	Andamento del valor medio della tensione dello stack	148
5.5	Andamento del flusso dell'idrogeno richiesto dallo stack durante il ciclo di prova considerato	148
5.6	Variazione della pressione parziale dell'idrogeno in corrispondenza dello spurgo	149
5.7	Andamento del valor medio della corrente dello stack al quarto ciclo di prova	150
5.8	Andamento del valor medio della tensione dello stack al quarto ciclo di prova	150
5.9	Variazione della temperatura dello stack per correnti variabili tra $0 \div 200 A$	151
5.10	Curva di polarizzazione della cella a combustibile <i>Nuvera</i>	151
5.11	Curva potenza/corrente della cella a combustibile <i>Nuvera</i>	152
5.12	Confronto tra la curva di polarizzazione ricavata sperimentalmente e quella ottenuta a partire dai tre modelli matematici fondamentali	152
5.13	Andamento dello scostamento tra la curva di polarizzazione reale e quella determinata dai tre modelli matematici	153
5.14	Ciclo di prova per la determinazione della risposta dinamica della cella a combustibile <i>Nuvera</i>	154
5.15	Andamento della corrente erogata dallo stack durante la prova a gradino	155
5.16	Andamento della tensione di stack durante la prova a gradino	155
5.17	Andamento del valor medio della corrente erogata dallo stack durante la prova a gradino .	156
5.18	Andamento del valor medio della tensione di stack durante la prova a gradino	157
5.19	Confronto tra l'andamento reale della corrente e quello fornito dal modello a dieci parametri durante la prova a gradino	157
5.20	Confronto tra l'andamento reale della tensione e quello fornito dal modello a dieci parametri durante la prova a gradino	158
5.21	Confronto tra l'andamento reale della corrente e quello fornito dal modello a sei parametri durante la prova a gradino	158
5.22	Confronto tra l'andamento reale della tensione e quello fornito dal modello a sei parametri durante la prova a gradino	159
5.23	Confronto tra l'andamento reale della corrente e quello fornito dal modello a quattro parametri durante la prova a gradino	159
5.24	Confronto tra l'andamento reale della tensione e quello fornito dal modello a quattro parametri durante la prova a gradino	160
5.25	Diagramma di flusso dell'algoritmo di minimizzazione errore	161
5.26	Confronto tra la curva di polarizzazione reale e quelle ottenute dal modello a dieci parametri con e senza l'azione correttiva	164

5.27 Andamento degli scostamenti tra la curva reale e quelle ottenute dal modello a dieci parametri con e senza l'azione corretttrice	164
5.28 Confronto tra la curva di polarizzazione reale e quelle ottenute dal modello a dieci parametri con e senza l'azione corretttrice	166
5.29 Andamento degli scostamenti tra la curva reale e quelle ottenute dal modello a sei parametri con e senza l'azione corretttrice	166
5.30 Confronto tra gli scostamenti dei tre modelli corretti rispetto alla curva di polarizzazione reale	168

Elenco delle tabelle

1	CO_2 prodotta da alcuni idrocarburi per unità di energia	13
2.1	Densità di corrente di scambio per i diversi metalli costituenti gli elettrodi	58
2.2	Parametri caratteristici del modello a sei parametri	59
2.3	Parametri della cella Nuvera	74
2.4	Analogie tra chopper step-up e macchina a corrente continua	108
3.1	Elementi di prova relativi al <i>funzionamento</i> del sistema di potenza con modulo PowerFlow	126
3.2	Massime variazioni ammissibili in condizioni di funzionamento di prova	127
3.3	Foglio di lavoro per il calcolo dell'energia dei gas combustibili	131
4.1	Dati caratteristici della cella combustibile (<i>modulo PowerFlow - Nuvera</i>)	132
4.2	Dati di targa dell'inverter DPS 30 A	139
5.1	Parametri iniziali del modello a dieci parametri, disponibili in letteratura	163
5.2	Parametri corretti del modello a dieci parametri	163
5.3	Parametri iniziali del modello a sei parametri, disponibili in letteratura	165
5.4	Parametri corretti del modello a dieci parametri	165
5.5	Parametri iniziali del modello a sei parametri, disponibili in letteratura	167

PREMESSA

Lo studio di un sistema completo di produzione di energia elettrica che converte l'energia chimica posseduta dal vettore energetico idrogeno in energia elettrica attraverso uno stack di celle a combustibile a membrana polimerica è stato il primo passo fondamentale per la realizzazione della tesi di dottorato. Pertanto, si è proceduto tracciando le linee generali, costituite da un breve cenno storico e dalle principali definizioni, a partire dalle quali è stata effettuata una breve classificazione delle tipologie di fuel cells fornendone una breve descrizione delle loro principali caratteristiche.

Successivamente è stato affrontato l'argomento "sistema di produzione di energia elettrica tramite stack di PEM FC" fornendo la descrizione tecnologica di ogni sua parte e gli aspetti fondamentali che le caratterizzano, focalizzando l'attenzione sul modulo contenente lo stack. L'ulteriore fase di sviluppo dell'elaborato ha previsto un richiamo di alcuni concetti basilari di termodinamica chimica, utili alla comprensione del principio funzionamento di una cella a combustibile (origine della tensione ai suoi capi – analisi dei fenomeni di polarizzazione), ma anche utile per lo sviluppo delle principali espressioni che definiscono un generico modello matematico di uno stack di celle polimeriche.

Il successivo sviluppo dell'elaborato ha riguardato l'analisi completa della modellizzazione matematica di uno stack di celle a membrana polimerica. In particolare, sono state presentate le tre categorie fondamentali di modelli matematici nelle quali possono essere raggruppati i modelli disponibili in letteratura. Tale distinzione è stata fatta in base al numero di parametri liberi sui quali intervenire per poter correggere il modello esaminato.

Prima di procedere con la progettazione e la realizzazione pratica del banco di prova, si è ritenuto opportuno effettuare un'analisi della Normativa vigente in materia di celle a combustibile (Norma Italiana CEI EN 62282-3-1, 62282-3-2 e 62282-3-3) ed una conseguente stesura di una sezione della tesi dedicata al Sistema Normativo per un banco di prova di potenza a celle a combustibile, fornendo le necessarie indicazioni circa le prescrizioni di sicurezza, le misure di protezione, la documentazione tecnica necessaria ed alcuni dettagli sulle prove di prestazione cui devono essere sottoposte questa tipologia di sistemi a FC.

A partire da questi studi normativi, si è quindi proceduto con la descrizione del banco di prova sperimentale realizzato presso il Laboratorio per lo Sviluppo Sostenibile ed il Risparmio Energetico (SDESLAB - D.I.E.E.T. Università degli Studi di Palermo). Ciò ha consentito la caratterizzazione sperimentale dello stack di PEM FC presente nel modulo *PowerFlow* (Nuvera) con la conseguente validazione dei modelli matematici e la loro ottimizzazione. La successiva realizzazione del banco di prova secondo la Normativa vigente ha consentito di caratterizzare il modulo PowerFlow e di validare i tre modelli fondamentali. L'implementazione di un algoritmo di minimizzazione ha, infine, consentito di ottimizzare i parametri da inserire all'interno dei suddetti modelli.

INTRODUZIONE

Il passaggio dai sistemi di propulsione tradizionali a quelli elettrici risulta essere l'unico mezzo per raggiungere l'obiettivo di una mobilità sostenibile, volta a realizzare mezzi con una maggiore efficienza energetica e con più bassi impatti ambientali, senza però ridurne la qualità e la quantità, essendo la mobilità uno dei bisogni primari in tutte le società industrializzate, soprattutto se si considera la comparsa sullo scenario internazionale di grandi paesi emergenti come Cina, India ed Africa ed il conseguente notevole incremento della motorizzazione privata.

L'impiego dei veicoli ad alimentazione elettrica elettrica in sostituzione di quelli tradizionali è tuttora oggetto di studi e di ricerche in varie parti del mondo. L'interesse per questa soluzione è legato al costante aumento dell'inquinamento atmosferico dovuto all'utilizzo dei veicoli a combustione interna, nonché all'aumento dei costi del petrolio ed alla sua esauribilità. Il problema dei gas inquinanti e i problemi ambientali derivanti dall'uso massiccio dell'automobile nei centri urbani e nelle aree metropolitane stanno crescendo sempre di più e stanno arrivando a dei livelli preoccupanti per la salute generale. Nonostante la ricerca si stia orientando verso lo sviluppo di sistemi sempre meno inquinanti e performanti, i problemi di inquinamento riguardanti l'uso massiccio dell'automobile è ancora lontano dall'essere risolti.

Veicoli elettrici a celle di combustibile sono una grande potenziale alternativa al trasporto urbano nelle città e nelle aree metropolitane. Come è noto, celle a combustibile sono dispositivi elettrochimici che convertono l'energia chimica direttamente in energia elettrica. L'efficienza di una cella a combustibile non è limitata dal ciclo di Carnot e in principio essa può raggiungere fino al 100% di efficienza. Questa è una delle ragioni per cui i veicoli elettrici a celle a combustibile permettono di raggiungere livelli di efficienza energetica molto più grandi nel rispetto dei veicoli tradizionali, l'assenza nella produzione di gas inquinanti, inoltre, permette di classificare questo tipo di veicoli come ad emissioni zero.

Per la valutazione dell'impatto ambientale di un sistema ingegneristico occorre fare un'analisi del ciclo di vita "dalla culla alla tomba" (*cradle-to-grave*). Tale analisi si sviluppa attraverso le tre seguenti fasi:

- *costruzione*, nella quale va valutata la fase di estrazione dei materiali grezzi, il trasporto in fabbrica, l'effettiva costruzione dei semilavorati e dei prodotti finiti;
- *vita utile*, nella quale va considerato il tipo di utilizzo del sistema ingegneristico previsto, con i relativi input ed output di materiali, energia, sostanze inquinanti;
- *smantellamento e riciclaggio*, poichè alla fine della vita utile, parte del sistema ingegneristico viene nuovamente immesso nell'ambiente e parte viene riutilizzato attraverso processi di riconversione.

Mentre le prime due fasi comportano in generale un impegno di risorse primarie (materiali ed energia) ed emissioni nell'ambiente (gas serra ed inquinanti), la terza fase comporta normalmente ancora consumo di energia ed emissioni nell'ambiente, ma implica un recupero di parte dei materiali impegnati nella fase di costruzione.

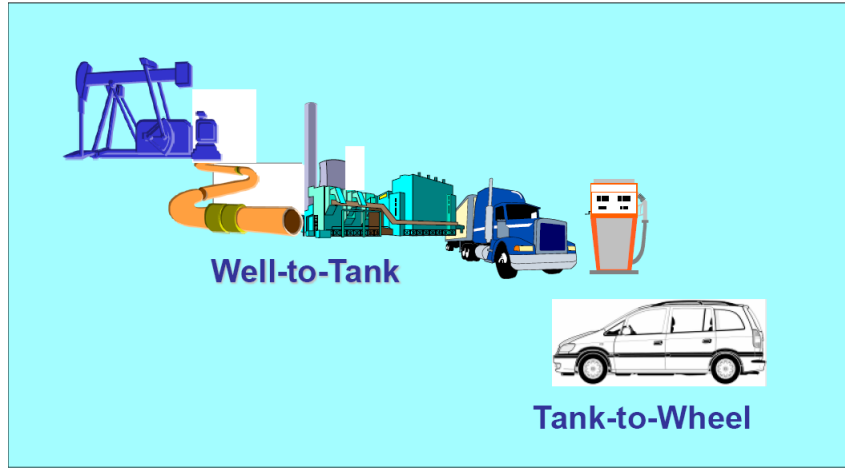


Figura 1: Analisi dal “pozzo alle ruote”

Esperienza pregressa e studi recenti mostrano come la parte più cospicua dell’energia consumata nel ciclo di vita dei veicoli stradali è quella relativa alla vita utile. L’energia serve ai veicoli per produrre moto; pertanto, l’energia utile è quella disponibile alle ruote. E’ importante confrontare il dispendio energetico globale dei diversi veicoli, ossia l’energia dispersa fra quella disponibile dalla fonte primaria e quella utile (analisi “dal pozzo alle ruote” - *well-to-wheel*). Anche per le emissioni di gas serra occorre considerare l’intero percorso “pozzo-ruote”.

Molti veicoli comportano consumi energetici ed emissioni di CO_2 prevalentemente durante l’uso del veicolo (veicoli con Motori a Combustione Interna - MCI), altri durante la preparazione dell’energia da fornire ai veicoli stessi (veicoli elettrici). Di qui la necessità di suddividere il percorso “pozzo-ruote” in due fasi (figura 1): dal “pozzo al serbatoio” (*well-to-tank*) e dal “serbatoio alle ruote” (*tank-to-wheel*).

Nella valutazione dell’efficienza energetica di un sistema come quello di trasporto, è necessario definire l’efficienza “serbatoio-ruota” TTW (*Tank-To-Wheel*) e l’efficienza “pozzo-ruota” WTW (*Well-To-Wheel*):

$$TTW = \frac{\text{Energia meccanica utile}}{\text{Energia della sorgente di bordo}} \quad (1)$$

$$WTW = \frac{\text{Energia meccanica utile}}{\text{Energia della sorgente primaria}} \quad (2)$$

L’espressione 2 fornisce un indice che permette di valutare l’efficienza globale del veicolo, in quanto tiene conto di tutte le perdite intermedie di trasformazione che intercorrono dall’estrazione della fonte primaria (rinnovabile o non rinnovabile) fino all’utilizzo finale, convertita in energia meccanica alle ruote.

Sotto l’aspetto dell’efficienza, il pesante limite dei veicoli tradizionali è dato dal bassissimo rendimento del motore ICE (*Internal Combustion Engine*) benzina o diesel che non supera mai il 20%, rispetto invece ai rendimenti dell’ordine dell’80 ÷ 90% ottenibili dai motori elettrici. Nonostante le efficienze di trasporto e raffinazione siano complessivamente a favore per i veicoli tradizionali, a causa dei rendimenti di generazione delle centrali termoelettriche pari quasi alla metà (46%) di quelli presenti per la raffinazione del petrolio (90%), l’efficienza globale di un veicolo elettrico risulta essere dell’ordine del 10% (o più) superiore rispetto a quella di un veicolo ICE, che si attesta invece al di sotto del 20%.

Il consumo di energia proveniente da idrocarburi comporta inevitabilmente sviluppo di CO_2 : in tabella 1 sono riportati le quantità riferite all’unità di energia per alcuni idrocarburi (l’idrogeno, riportato per confronto, non è un idrocarburo).



Figura 2: Confronto fra le efficienze dei veicoli ICE ed elettrici

Tabella 1: CO_2 prodotta da alcuni idrocarburi per unità di energia

<i>Combustibile</i>	g_{CO_2}/MJ	<i>Combustibile</i>	g_{CO_2}/MJ
Benzina	73,4	Etanolo	71,3
Gasolio	72,8	Metanolo	68,6
Gas metano	56,4	Idrogeno	0,0

Attualmente, la quasi totalità dei veicoli stradali è dotata di motori a combustione interna alimentati a benzina o a diesel. Percentuale nettamente inferiore è quella dei veicoli di trazione alternativi: veicolo a fuel cells, veicolo elettrico alimentato a batteria e veicolo ibrido (MCI + Motore Elettrico).

Nonostante il vasto utilizzo e la notevole evoluzione avuta negli anni, gli MCI presentano ancor oggi molti difetti come basso rendimento ed il forte legame tra regime di rotazione, funzionamento ottimale, consumi e prestazioni. Un altro aspetto da non sottovalutare è quello dell'inquinamento e del reperimento delle risorse combustibili.

Negli ultimi anni è stata rivolta grande attenzione verso le problematiche ambientali e le politiche legate allo sfruttamento di una risorsa energetica non rinnovabile quale il petrolio. Da un punto di vista ambientale lo sforzo più consistente riguarda la drastica riduzione delle emissioni inquinanti, mentre, da un punto di vista economico e politico, la riduzione dei consumi di carburante diminuirebbe la dipendenza da scorte petrolifere in esaurimento e spesso localizzate in aree ad elevata instabilità politica. I veicoli elettrici rappresenterebbero l'opzione migliore per raggiungere l'ideale di una mobilità "pulita" e con livelli di efficienza energetica molto elevati. I vantaggi di questa categoria di veicoli sono emissioni locali nulle (o quasi), semplicità costruttiva, affidabilità meccanica. Di contro, però, presentano problematiche legate al costo e alla durata della vita utile delle batterie o delle fuel cells.

Capitolo 1

La cella a combustibile con membrana polimerica (PEM - Proton Exchange Membrane)

1.1 Generalità

Nonostante la loro “fama” di “tecnologia ultramoderna”, le celle a combustibile (*Fuel Cells* - FC) sono caratterizzate da oltre 150 anni di vita: infatti, la loro invenzione risale all’anno 1839 ed è stata riconosciuta a Sir William Robert Grove (1811-1896), nato in Swansea, Wales (Galles), professore di fisica alla London Institution dal 1841 al 1846 e che occupò anche la carica di avvocato e poi di giudice nella Court of Common Pleas e nella High Court of Justice. Il primo prototipo funzionante di cella a combustibile realizzato dal fisico gallese, detto appunto “cella di Grove” (“Grove cell”), è composto da due elettrodi di platino, ciascuno racchiuso in un cilindro di vetro: in uno dei cilindri c’era idrogeno, nell’altro ossigeno. Ambedue gli elettrodi erano immersi in acido solforico diluito che fungeva da elettrolita e originava un contatto elettrico. La tensione poteva essere prelevata dagli elettrodi, ma poiché era esigua, Grove combinava una serie di celle per ottenere una maggiore tensione (figura 1.1).

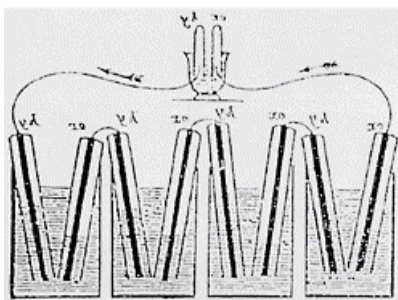


Figura 1.1: Prototipo sperimentale di Grove (*Grove cells*)

Com’è noto, le celle a combustibile sono dei sistemi elettrochimici capaci di convertire l’energia chimica di un combustibile (tipicamente l’idrogeno) direttamente in energia elettrica, senza bisogno di passare attraverso un processo di combustione e quindi senza l’intervento intermedio di un ciclo termico, ottenendo, pertanto, rendimenti di conversione più elevati rispetto a quelli delle macchine termiche convenzionali. In altre parole, una cella a combustibile è un generatore elettrochimico in cui, in linea di principio, entrano un

combustibile (tipicamente idrogeno) e un ossidante (ossigeno o aria) e da cui si ricavano corrente elettrica continua, acqua e calore (figura 1.2).

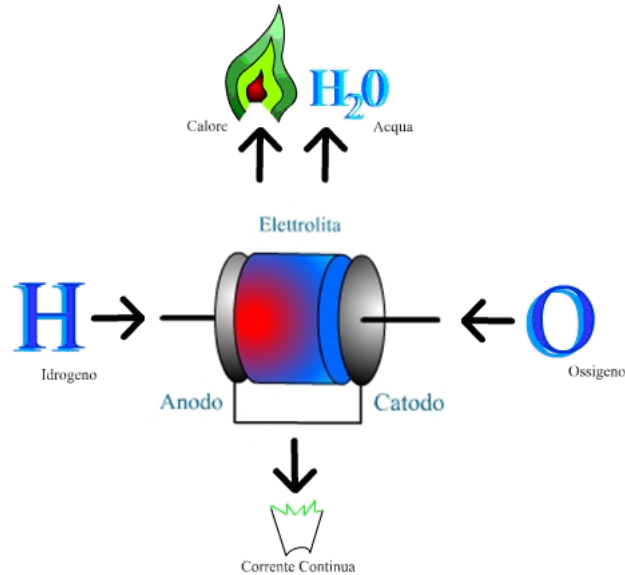


Figura 1.2: Funzioni svolte dalla cella a combustibile

Similmente alle comuni pile elettriche, una fuel cell è formata essenzialmente da due elettrodi (catodo e anodo) e da un elettrolita che permette la migrazione degli ioni. Diversamente dalle prime, invece, nella cella a combustibile, la materia attiva viene continuamente rinnovata e quindi la corrente elettrica continua può essere erogata indefinitamente, se si mantiene l'alimentazione di combustibile e di gas ossidanti. Il combustibile (idrogeno) e i gas ossidanti (ossigeno dato semplicemente dall'aria) lambiscono rispettivamente l'anodo e il catodo (sulle facce opposte a quelle in contatto con l'elettrolita) e quindi, in virtù anche della porosità degli elettrodi, vengono continuamente alimentate le reazioni di ossidazione del combustibile e di riduzione dei gas ossidanti. Oltre all'idrogeno puro, possono essere usati anche altri combustibili come il metano, il metanolo, l'etanolo, la benzina, purché da questi ultimi venga estratto l'idrogeno [17]. Le singole celle vengono sovrapposte una sull'altra, collegandole in serie in modo da ricavare una tensione complessiva del valore desiderato: l'impilamento di celle così ottenuto forma il cosiddetto stack o pila.

1.2 Classificazione delle fuel cells

Tenendo conto contemporaneamente del tipo di elettrolita utilizzato e della temperatura di funzionamento, le celle a combustibile possono classificarsi come segue (figura 1.3).

1. Celle a bassa temperatura (50-100°C):

- (a) celle alcaline (Alkaline Fuel Cells, AFC), caratterizzate da un elettrolita costituito da idrossido di potassio, operano a temperature intorno a 120 °C e richiedono gas di alimentazione estremamente puri;
- (b) celle ad elettrolita solido polimerico (Proton Exchange Membrane, PEM oppure Polymer Electrolyte Fuel Cells, PEFC), caratterizzate da una membrana polimerica ad elevata conducibilità

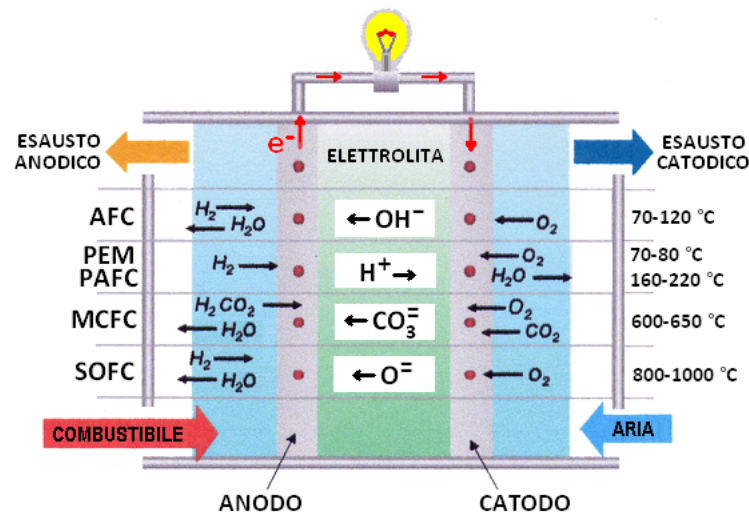


Figura 1.3: Classificazione delle fuel cells: principi di funzionamento

protonica (elettrolita), funzionano a temperature comprese tra 50 e 100 °C e sono sviluppate soprattutto per la trazione e la generazione/cogenerazione di piccola taglia;

- (c) celle al metanolo diretto (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC), come le PEM, utilizzano come elettrolita una membrana polimerica e operano a temperature tra 50 e 100 °C.

2. Celle a media temperatura (160-220°C):

- (a) celle ad acido fosforico (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC), operanti a temperature prossime ai 200 °C con un elettrolita costituito da una soluzione concentrata di acido fosforico.

3. Celle ad alta temperatura (600-1000°C):

- (a) celle a carbonati fusi (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC), il cui elettrolita è una soluzione di carbonati alcalini fusa alla temperatura di funzionamento della cella (650 °C) e contenuta in una matrice ceramica porosa;
- (b) celle a ossidi solidi (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC), cioè le celle che funzionano alla temperatura più elevata (circa 900-1000 °C) che assicura all'elettrolita, costituito da materiale ceramico (ossido di zirconio drogato con ossido di ittrio), una sufficiente conducibilità.

L'elettrolita determina o condiziona fortemente il campo di temperatura operativo, il tipo di ioni e la direzione in cui diffondono attraverso la cella, la natura dei materiali costruttivi, la composizione dei gas reagenti; le modalità di smaltimento dei prodotti di reazione, le caratteristiche di resistenza meccanica, ed infine la vita della cella.

1.3 Sistema completo di uno stack di PEM FC per la generazione di energia elettrica

Per ottenere energia elettrica e termica, lo stack deve essere integrato in un sistema che comprenda, oltre naturalmente a tutte le apparecchiature di adduzione e ritiro dei gas e dei liquidi (tubi, valvole, pompe, dispositivi di sicurezza, controllo e comando), anche un inverter per la conversione DC/AC dell'energia generata ed, eventualmente, un sistema di generazione in loco dell'idrogeno necessario.

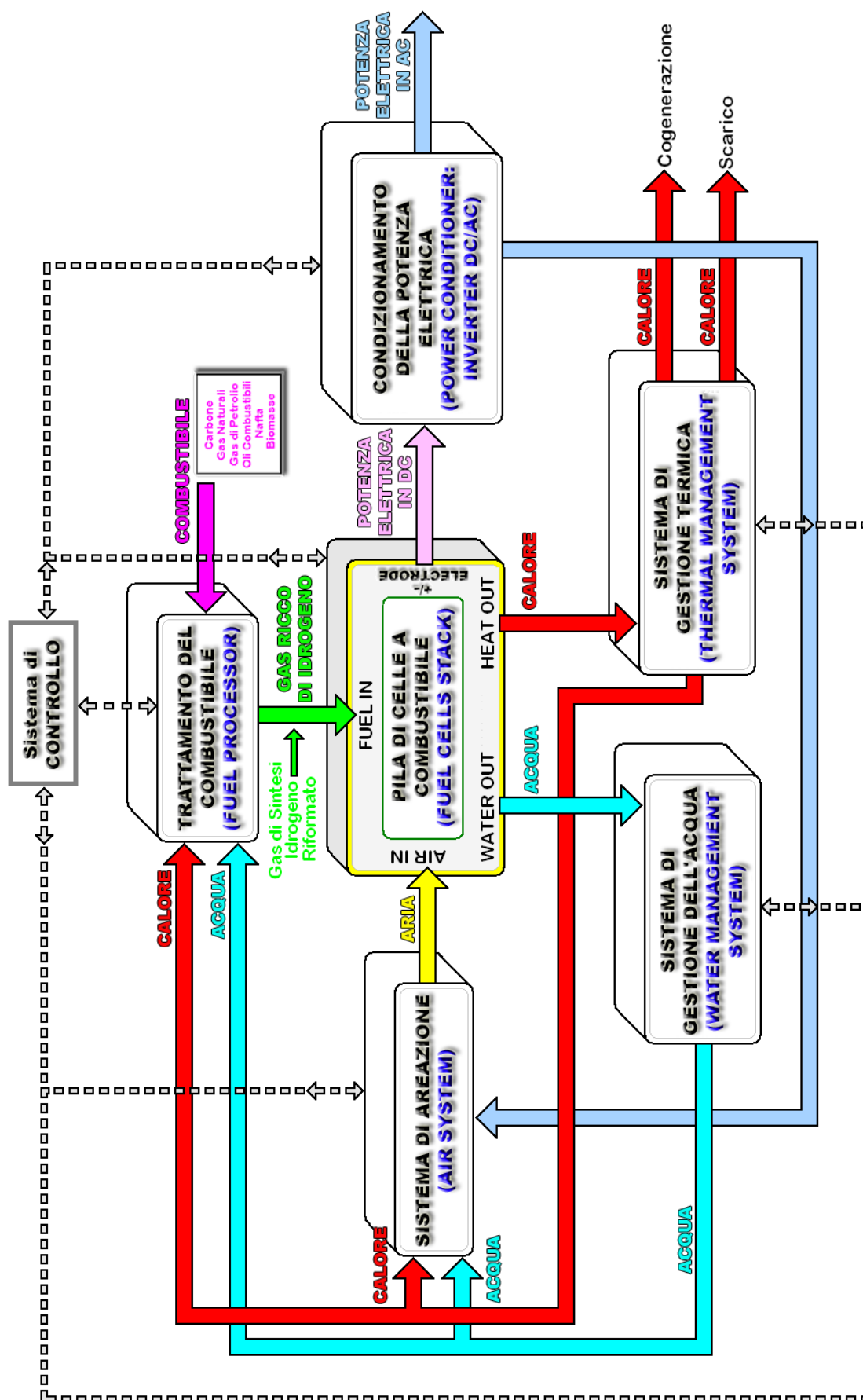


Figura 1.4: Schema a blocchi di un sistema completo con stack di PEM FC

Lo schema a blocchi di un generico sistema di potenza a fuel cells (figura 1.4) è composto, oltre che dalla **pila di celle a combustibile (Fuel Cells Stack)**, dai seguenti sottosistemi di base.

- **Sistema di areazione (Air System).** L'aria necessaria da cui ricavare l'ossigeno deve essere fornita a determinate pressioni, portate e condizioni di umidità (quest'ultimo parametro è fondamentale nelle PEM), in dipendenza della tecnologia di fuel cells adottata. L'incremento della pressione dell'aria migliora la velocità delle reazioni chimiche e dà luogo ad una maggiore densità di potenza e ad una migliore efficienza dello stack; di contro, la potenza richiesta per comprimere l'aria ad una maggiore pressione riduce la potenza netta resa disponibile dal sistema.
 - Per le celle a bassa temperatura sono sufficienti poche decine o centinaia di mbar sopra la pressione atmosferica, raggiungibili da normali soffianti o compressori di piccola taglia, dal consumo elettrico relativamente limitato (poche decine o centinaia di W). Tuttavia, poiché queste tecnologie sono applicate a generatori di piccola taglia (dell'ordine di pochi kW), l'aumento di efficienza che si ottiene all'aumentare della pressione dell'aria in ingresso deve essere confrontato con l'aumento di consumi del compressore, per evitare una eccessiva diminuzione del rendimento.
 - Nei sistemi a temperatura maggiore e quindi a potenza nettamente superiore, si tende a fornire aria in ingresso alle celle a pressioni dell'ordine dei 2-10 bar.
- **Sistema di gestione dell'acqua (Water Management System).** L'acqua, prodotta e resa disponibile dalla reazione chimica catodica della cella a combustibile, deve essere rimossa, immagazzinata e pompata ad una pressione adatta alle varie tipologie di funzionamenti. In particolare, nelle celle PEM, i gas reagenti devono essere opportunamente umidificati per evitare la disidratazione della membrana polimerica. Inoltre, laddove è presente, il processo di fuel reforming richiede acqua per reagire con gli idrocarburi che vengono utilizzati come sorgenti di energia originali. L'umidificazione dei gas reagenti è un aspetto fondamentale nel funzionamento delle PEM FC, ovvero per il loro corretto funzionamento è essenziale una sufficiente umidificazione del flusso di gas, dato che le molecole di acqua si muovono con gli ioni durante la reazione di scambio ionico attraverso la membrana (cfr. § 1.4). Infatti, una insufficiente umidificazione disidrata la membrana e può portare alla formazione di buchi: ciò determina, come conseguenza, un incremento della resistenza alla conduzione protonica dovuto proprio al suo essiccamento, un cortocircuito chimico, un locale mescolamento di gas, macchie calde e possibile bruciatura della membrana. Al contrario, un eccesso di umidificazione dà luogo ad una condensazione dell'acqua e ad un allagamento (flooding) dei canali di flusso dei piatti bipolarari con conseguente diminuzione della superficie attiva del MEA (Membrane Electrode Assembly - cfr. § 1.4) e, quindi, delle sue prestazioni. Al limite, ciò può dar luogo ad un fenomeno noto sotto il nome di inversione della cella o cell reversal, in cui le celle affette da questo fenomeno producono una tensione nulla o negativa. Generalmente vengono installati dei sistemi di monitoraggio per rilevare il cell reversal prima che la cella effettivamente si danneggi. In generale, valori elevati di portate e temperature e valori bassi di correnti e pressioni conducono verso una situazione di deficit di acqua e viceversa [10] L'umidità viene generalmente misurata come umidità relativa, poiché essa dipende dalla temperatura e dalla pressione del gas. Quando il gas ha assorbito tanta acqua, quanto ne è fisicamente capace di assorbire ad una data pressione e temperatura, allora si dice che il gas è saturo ed ha un'umidità relativa del 100%. Pertanto, se il gas saturo si riscalda, senza ulteriore aggiunta di acqua, l'umidità relativa diminuisce: in particolare, per ogni grado centigrado di aumento della temperatura, l'umidità relativa diminuisce approssimativamente del 4%. Se, invece, il gas saturo si raffredda, una parte dell'acqua si condensa ed il gas rimane saturo

alla nuova temperatura. Tale dipendenza dalla temperatura della quantità d'acqua che un gas può assorbire è molto più sensibile a bassa pressione. In definitiva, i gas più caldi possono trattenere più acqua dei gas più freddi. Poiché l'obiettivo dell'umidificazione è quello di saturare i gas reagenti con la maggior quantità di acqua possibile, i gas devono essere umidificati ad una temperatura quanto più elevata possibile, quindi ad una temperatura uguale o prossima a quella di funzionamento della cella a combustibile: questa temperatura è fissata dal refrigerante (sistema di raffreddamento) dello stack. Si sottolinei che l'uso di acqua per scopi di umidificazione limita la temperatura di immagazzinamento del carburante tra $0 \div 100^\circ\text{C}$. Si osservi, inoltre, che l'acqua umidificatrice deve rimanere non conduttiva, altrimenti si causano dei cortocircuiti e delle correnti di corrosione dentro lo stack. L'acqua diventa conduttiva quando assorbe ioni H^+ : quindi, per eliminare questi ioni, l'acqua deve continuamente scorrere attraverso un filtro deionizzante. Nei sistemi di generazione con celle di tipo PEM si hanno sia umidificatori interni sia umidificatori esterni. Gli umidificatori interni sono costituiti da una serie addizionale di placche di grafite assemblate all'interno dello stack: in tal modo, si ha sia una sezione attiva dello stack contenente le celle, sia una sezione inattiva contenente le placche dell'umidificatore. Gli umidificatori esterni prelevano l'acqua o dal sistema di raffreddamento oppure da un circuito di umidificazione separato.

- **Sistema di gestione termica (Thermal Management System).** Non tutta l'energia sviluppata da uno stack di celle PEM è disponibile per la conversione in energia elettrica a causa del calore prodotto. Questo calore deve essere, in generale, smaltito per mantenere la cella alla temperatura di esercizio ($70 \div 90^\circ\text{C}$). In particolare:

- nelle AFC, il raffreddamento dello stack avviene direttamente tramite la circolazione dell'elettrolita liquido;
- nelle PEM e nelle PAFC, invece, viene utilizzata acqua o altro liquido refrigerante circolante all'interno dello stack;
- nelle celle ad alta temperatura, infine, sono gli stessi flussi reagenti ad avere il compito di asportare il calore (in questo caso, una parte del calore può servire per la reazione di reforming interno).

L'energia termica prodotta dallo stack può essere utilizzata sia all'interno dell'impianto (trattamento del combustibile, sistema di areazione), ma anche all'esterno per utenze di cogenerazione o più semplicemente rilasciata nell'ambiente circostante senza alcun utilizzo. Ogni tecnologia di fuel cells richiede una propria configurazione per quel che riguarda il sistema di gestione del calore (scambiatori, ventilatori, pompe, compressori necessari per riscaldare e raffreddare i diversi flussi in ingresso ed in uscita dalla fuel cell e dal reformer). Un metodo di refrigerazione della cella molto utilizzato, ispirato agli scambiatori di calore a piastre, consiste nell'interposizione, fra i piatti bipolari, di piatti di raffreddamento all'interno dei quali passa un liquido refrigerante che, in genere, è l'acqua (figura 1.5). Tali placche di raffreddamento hanno un design simile alle placche utilizzate per la canalizzazione del combustibile e dell'ossidante: i canali del flusso refrigerante sono progettati per avere una gestione efficace del calore. Le placche di raffreddamento e quelle per il combustibile e l'ossidante hanno incorporate delle porte d'ingresso e di uscita per i gas e per l'acqua usate per distribuire uniformemente il combustibile, l'ossidante ed il refrigerante che entrano ed escono dallo stack. Poi, delle sigillature tra le varie placche assicurano che questi diversi flussi non si mescolino.

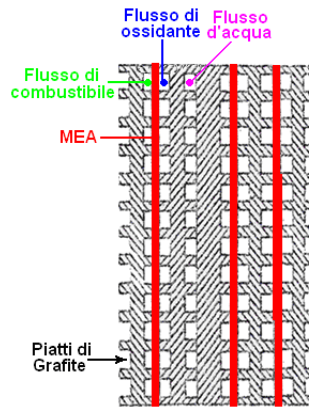


Figura 1.5: Sezione di uno stack con piatto intermedio di refrigerazione

- **Trattamento del combustibile (Fuel Processor).** I flussi dei gas reagenti devono essere condizionati alla temperatura appropriata, prima di poter essere immessi nello stack.
- **Condizionamento della potenza elettrica (Power Conditioner: inverter DC/AC).** La tensione resa disponibile dallo stack deve essere convertita nella tensione richiesta dal carico, ovvero è necessario adattare le caratteristiche elettriche dell'energia generata dalla cella a quelle richieste dall'utenza, oltre che a quelle necessarie per alimentare gli ausiliari del sistema e interfacciarsi con il sistema di controllo. Pertanto, il sistema di condizionamento della potenza: regola la tensione di uscita dal generatore a fuel cells, trasforma la potenza da continua in alternata, fornisce la potenza reattiva necessaria a mantenere elevato il fattore di potenza dell'applicazione, fornisce energia agli ausiliari del sistema (pompe, compressori, soffianti, ecc.) ed infine si interfaccia con il generatore ed il sistema di controllo. Più in particolare, poiché lo stack produce una tensione continua che varia con il carico, allora viene utilizzato un convertitore di potenza (inverter DC/AC) per adattare la tensione prodotta dallo stack alle esigenze applicative e per proteggere le fuel cells dai picchi di corrente causati dalle variazioni di carico e dalle drastiche diminuzioni della tensione che ne conseguono. Nelle applicazioni di back-up (UPS) il sistema di condizionamento della potenza deve anche gestire l'accensione del generatore nei momenti di interruzione della rete. Nelle applicazioni in cui vi è funzionamento in parallelo alla rete, è necessaria, invece, la sincronizzazione delle forme d'onda di tensione e corrente erogata dal generatore con quelle della rete stessa, nonché la contabilizzazione dell'energia fornita alla rete nei momenti di surplus di autoproduzione. L'organismo di normazione elettrotecnica internazionale IEEE sta sviluppando lo Standard P1547 per dare indicazioni univoche e coerenti sugli standard di interconnessione alla rete di sistemi di generazione distribuita dell'energia.

Va, poi, sotto il nome di *"balance of plant"* la sezione dei cosiddetti servizi ausiliari, ossia quella parte di impianto costituita da pompe, turbine, compressori, ecc.. Esiste, infine, una sezione di regolazione e controllo che assicura il coordinamento delle diverse sezioni dell'impianto, e regola tutti i flussi di materia ed energia.

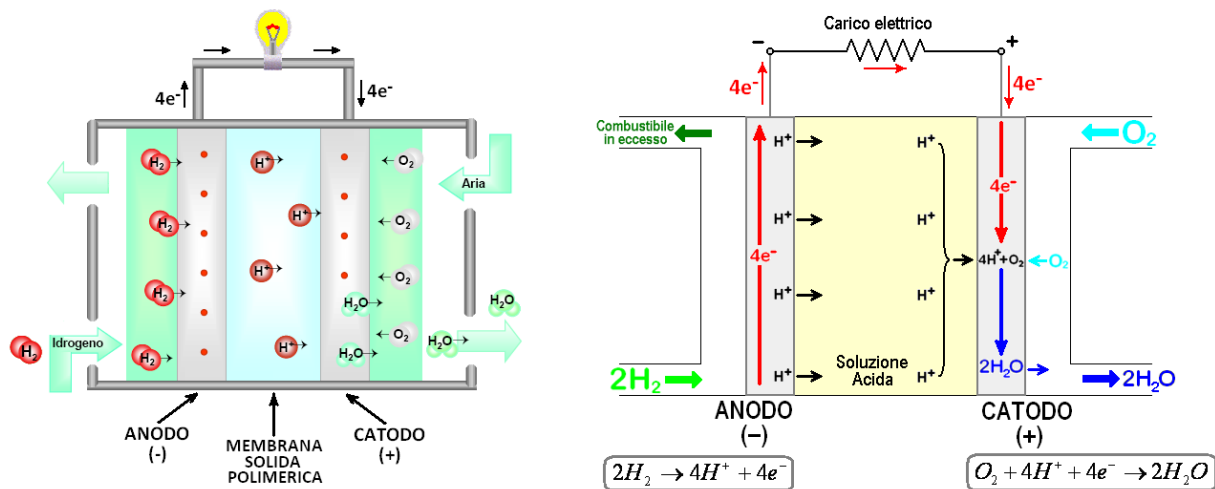


Figura 1.6: Principio di funzionamento di una cella PEM

1.4 Principio di funzionamento delle celle ad elettrolita solido polimerico

La crescente attenzione rivolta nei confronti delle applicazioni della tecnologia a membrana polimerica come sorgente primaria di potenza nei veicoli a propulsione elettrica ha consentito alle PEM FC di essere caratterizzate dai maggiori sviluppi in campo tecnologico (non solo per applicazioni veicolari, ma anche per la cogenerazione stazionaria di piccola e media taglia). Le PEM FC, funzionando ad una temperatura inferiore ai $100\text{ }^\circ\text{C}$ ($80\text{ }^\circ\text{C}$ circa), risultano essere le dirette concorrenti delle AFC [17]. Si osservi, però, che, a differenza della tecnologia alcalina, l'elettrolita di una cella PEM è una membrana solida di materiale polimerico che non presenta una soluzione liquida circolante: questa membrana è un isolante per il flusso di elettroni, ma è anche un eccellente conduttore di ioni (elevata conducibilità protonica). In altre parole, lo scopo di questa membrana è quello di garantire la conducibilità protonica in ambiente acido (figura 1.6). La bassa temperatura di lavoro del sistema comporta, però, dei rallentamenti nelle reazioni chimiche: di conseguenza, è necessaria la presenza di catalizzatori agli elettrodi al fine di velocizzare le corrispondenti reazioni.

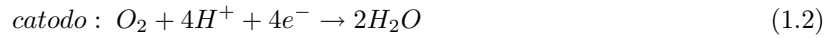
Le PEM FC sono dei componenti elettrochimici nei quali, in corrispondenza dell'elettrodo definito *anodo*, si ha la reazione di ossidazione dell'idrogeno (per ossidazione s'intende quella reazione chimica in cui un reagente subisce una perdita di elettroni) ed in corrispondenza dell'elettrodo definito *catodo*, invece, si ha la reazione di riduzione dell'ossigeno contenuto nell'aria (per riduzione s'intende, invece, quella reazione chimica in cui un reagente subisce un acquisto di elettroni). La sostanza (elemento, composto o ione) che subisce ossidazione (cioè si ossida) si comporta da riducente, mentre la sostanza (elemento, composto o ione) che subisce riduzione (cioè si riduce) si comporta da ossidante. È opportuno mettere in evidenza la differenza esistente fra il comportamento della pila ed il comportamento della cella elettrolitica. Si osservi che nella pila l'anodo è l'elettrodo negativo (rappresentato convenzionalmente a sinistra), nel quale, infatti, il metallo elettrodico passa in soluzione come catione (si ossida), lasciando sull'elettrodo i suoi elettroni, cioè caricandolo negativamente (questo polo, agendo come sorgente di elettroni verso l'esterno, tende a ridurre i sistemi con esso collegati). Il catodo, invece, è l'elettrodo positivo (rappresentato convenzionalmente a destra), nel quale gli elettroni passano in soluzione, lasciando sull'elettrodo i soli ioni positivi, cioè caricandolo positivamente (tendendo a sottrarre elettroni ai sistemi esterni con esso collegati, questo polo esercita su di essi effetti ossidanti). Nella cella elettrolitica (cioè in quella cella in cui

si verifica il processo forzato dell'elettrolisi) l'anodo è l'elettrodo positivo, in quanto, verificandosi in esso l'ossidazione, la sorgente esterna ivi sottrae elettroni. Il catodo, invece, è l'elettrodo negativo, in quanto, verificandosi in esso la riduzione, la sorgente esterna vi invia elettroni.

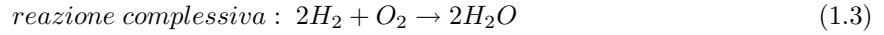
Facendo riferimento alla rappresentazione schematica della PEM FC riportata in figura 1.6, si può considerare che quando l'idrogeno viene a contatto con la soluzione acida contenente gli ioni (elettrolita), avviene la reazione:



ossia si formano gli ioni positivi H^+ e si liberano elettroni. Tali ioni H^+ migrano attraverso l'elettrolita e, venendo a contatto con l'ossigeno, danno luogo alla reazione:



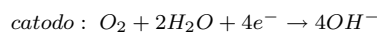
Gli elettroni che partecipano a quest'ultima reazione sono quelli liberati dalla prima reazione e provenienti dal circuito esterno utilizzatore. Sommando algebricamente le due suddette reazioni agli elettrodi, si ottiene la seguente reazione complessiva:



Pertanto, all'anodo è consumato l'idrogeno derivato dal flusso di gas combustibile, producendo elettroni disponibili all'elettrodo e ioni H^+ che entrano nell'elettrolita, mentre al catodo, l'ossigeno si combina con gli elettroni e gli ioni H^+ prodotti all'anodo per formare acqua.¹

Storicamente, l'evoluzione dello sviluppo delle celle PEM è passato dal polistirene sulfonato come elettrolita nelle prime celle della General Electric degli anni '60, all'attuale membrana a scambio ionico costituita da un polimero acido sulfonico clorurato come il NAFION 117 [17]. Tale membrana è inserita tra due elettrodi porosi, impregnati di platino con funzione di catalizzatore (spessore $50 \div 50\mu m$); le facce esterne degli elettrodi sono rese idrorepellenti mediante un rivestimento di Teflon che permette la diffusione dei gas verso gli elettrodi e mantiene l'acqua a contatto con la membrana [1]. L'assemblaggio tra la membrana e gli elettrodi è indicato con l'acronimo MEA (Membrane Electrode Assembly): rappresenta il "cuore" di una PEM, essendo costituito dalla membrana polimerica inserita tra due elettrodi di carbonio poroso (figura 1.7a). Ciascuna di queste unità elementari MEA, aventi forma planare, viene poi sovrapposta, andando a ripetere l'alternanza catodo-elettrolita-anodo in modo da formare lo stack: nella figura 1.7 si nota la presenza di piatti bipolari di grafite, la cui funzione è quella di collegare elettricamente le varie celle e di creare i passaggi per la distribuzione dei gas. Pertanto, tali placche saranno dotate (figura 1.7b) di porte di ingresso e di uscita dei gas reagenti e di terminali elettrici dai quali viene estratta la potenza elettrica. Si osservi, inoltre, che all'interno dello stack vengono previsti dei canali di passaggio del fluido refrigerante (generalmente, acqua o aria).

¹Si osservi che se fra i due elettrodi si utilizza una soluzione alcalina (anziché acida), le due reazioni agli elettrodi divengono le seguenti (quella complessiva resta invariata):



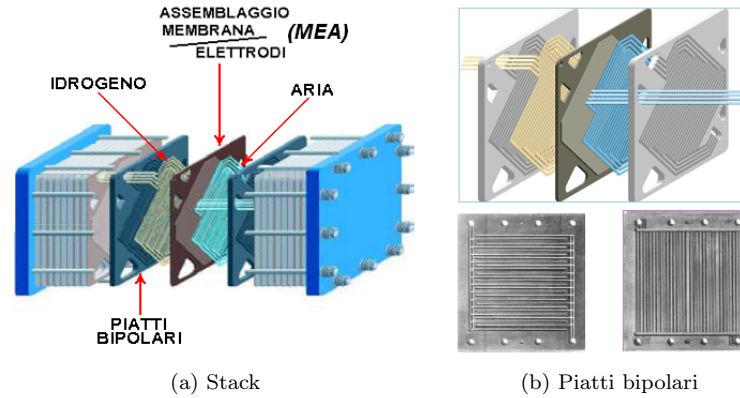


Figura 1.7: Assemblaggio stack PEM

Gli **elettrodi** forniscono l'interfaccia tra i gas reagenti e l'elettrolita, per cui devono permettere la permeazione di gas umido, fornire una superficie di reazione laddove sono in contatto con l'elettrolita ed, infine, essere conduttivi nei confronti degli elettroni liberi che fluiscono dall'anodo verso il catodo. I materiali che rispondono a queste caratteristiche sono le fibre di carbonio, essendo queste porose, idrorepellenti, conduttive e non corrosive. Inoltre, tale materiale è molto sottile al fine di massimizzare il trasporto di gas ed acqua.

Le due reazioni agli elettrodi 1.1 e 1.2 non hanno luogo spontaneamente: nella realtà, infatti, affinché il processo si realizzi e la produzione di elettroni (e quindi di corrente elettrica) sia il più veloce possibile, con tensioni non troppo basse, è necessario utilizzare un catalizzatore, cioè una sostanza che acceleri la reazione pur non partecipandovi direttamente. Un catalizzatore è un elemento che accelera una reazione deviandone il percorso verso meccanismi il cui stadio cineticamente determinante presenta energia di attivazione inferiore a quella tipica della reazione non catalizzata (l'energia di attivazione è la quantità minima di energia che bisogna fornire per provocare la reazione). Si sottolinei che i catalizzatori, per essere considerati tali, devono rimanere inalterati alla fine della reazione. Il catalizzatore che dà migliori risultati è il platino, ma si possono adoperare anche altri materiali come il nichel, il palladio, il cobalto, l'argento, ecc. [17]. Tale catalizzatore è aggiunto sulla superficie di ciascun elettrodo dal lato in cui esso è a contatto con l'elettrolita ed è costituito da polvere di carbone, avente granulometria media di 10 nm di diametro, su cui sono adsorbite particelle di platino aventi un diametro medio di $2 \div 3\text{ nm}$. Affinché sia realmente efficace, è necessario che la polvere di Pt/C sia intimamente miscelata con la forma ionomerica della membrana polimerica, in modo tale da assicurare un'adeguata conduzione ionica tra lo strato catalitico e la membrana stessa [8]. L'elettrocatalizzatore risulta, pertanto, composto da una miscela di Pt/C/inomero ed ognuno dei tre componenti è uniformemente distribuito nello strato catalitico stesso. Nel caso si alimenti la cella con idrogeno ottenuto dal reforming di idrocarburi (quindi non puro), bastano piccole concentrazioni di CO (superiori a 10 ppm) per avvelenare i siti attivi del catalizzatore. I requisiti di un elettrocatalizzatore anodico per PEM FC possono così riassumersi: elevata attività nell'ossidazione dell' H_2 , anche a basso carico di catalizzatore ($0,2 \div 0,5\text{ mg/cm}^2$); tolleranza alla presenza di CO ($10 \div 100\text{ ppm}$), anche a basso carico di catalizzatore ($0,2 \div 0,5\text{ mg/cm}^2$); stabilità in condizioni operative; basso costo.

L'**elettrolita**, come detto, è una sottile membrana di polimeri solidi che richiede la presenza di acqua per la conduttività degli ioni H^+ , poiché questi si muovono insieme alle molecole di acqua durante la reazione di scambio ionico. Per ottenere un efficace valore di conduttività, il rapporto acqua/ioni tipicamente risulta pari a 3/1: di conseguenza, i gas a contatto con la membrana devono essere saturi di

acqua per avere un funzionamento efficace della PEM. A livello molecolare, il polimero ha una struttura tubolare in cui dei gruppi di acido solfato sono situati nella superficie interna dei tubi: questi gruppi forniscono dei canali idrofili per la conduzione. Le parti esterne dei tubi sono costituiti, invece, da materiale idrorepellente. Tali strutture tubolari si restringono quando il contenuto di acqua diminuisce: quando i tubi si restringono durante la disidratazione, la conduttività diminuisce bruscamente dando luogo ad una più elevata resistenza di contatto tra la membrana e l'elettrodo e ciò può produrre dei danneggiamenti alla membrana. Tutti gli elettroliti, pertanto, devono presentare le seguenti fondamentali caratteristiche: essere conduttivi per i protoni (ioni H^+), essere isolanti per gli elettroni liberi e separare i gas reagenti. Inoltre, i costruttori si sforzano di produrre membrane che possano sostenere ragionevoli stress meccanici, che abbiano resistenza al gonfiore, che abbiano alta conduttività ionica e basso peso equivalente, e che siano facilmente realizzabili dal punto di vista della manifatturabilità. La membrana quasi universalmente utilizzata è prodotta dalla Du Pont ed è composta da un polimero (NAFION) costituito da un perfluorocarburo sulfonato acido (PFSA), in cui la catena idrocarburica fluorurata funge da spina dorsale [17]. Queste membrane, infatti, possiedono un'elevata stabilità chimica a lungo termine in condizioni sia ossidanti che riducenti. Poiché, come già accennato, il meccanismo di trasporto protonico della membrana è basato sulla presenza di molecole di acqua che solvatano lo ione, la membrana deve operare in condizioni di umidificazione tali da ottimizzare la conduzione protonica, evitando però il flooding, ovvero il ristagno di acqua nella cella. In genere, l'acqua prodotta dalla reazione non è praticamente sufficiente all'idratazione della membrana, a causa del flusso elettroosmotico dall'anodo al catodo: diventa, quindi, necessario adottare un opportuno metodo di gestione dell'acqua (cfr. § 1.3). A contatto immediato con lo strato catalitico (figura 1.8) c'è uno strato diffusivo costituito da un supporto di carbone poroso o di un tessuto a base di carbone ricoperto da uno strato di carbone miscelato con un agente idrofobizzante (politetrafluoroetilene, PTFE). Infine, sui due strati diffusivi (catodico e anodico) viene depositato un ulteriore foglio di carbon paper (tessuto di carbone) ad elevata porosità, che funge da supporto per tutto l'assemblato.

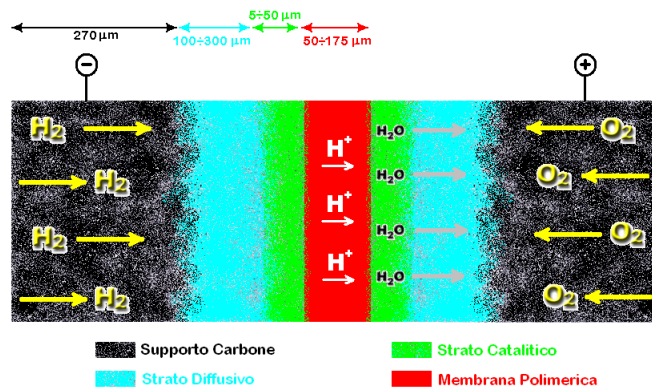


Figura 1.8: Sezione (non in scala) di un MEA

In corrispondenza dell'interfaccia elettrodo/elettrolita avviene il fenomeno chimico-fisico dell'adsorbimento che regola l'interazione tra le molecole contenute in un certo fluido e la superficie con cui tale fluido viene a contatto, ovvero è quel processo tale per cui le molecole di una sostanza, presente in fase gassosa, vengono attratte e tendono ad accumularsi sulla superficie di un solido che viene considerato "attivo" nei loro confronti. Tale interazione consiste nella formazione di legami chimici di intensità variabile, tra una parte delle molecole presenti nel fluido e gli atomi costituenti la superficie del solido: questi legami possono essere deboli (legami secondari), e quindi reversibili al mutare delle condizioni fisiche del sistema, o forti (legami primari) caratterizzati dal fatto di non essere reversibili.

Si definisce adsorbimento quel meccanismo chimico-fisico per cui molecole, atomi o ioni formano un legame chimico o instaurano un'interazione di tipo chimico-fisico, attraverso forze di Van der Waals, sulla superficie di interfase. L'interfase, cioè la superficie di separazione tra due diverse fasi, coinvolta è spesso del tipo solido/liquido o solido/gas. Nel processo di adsorbimento le molecole adsorbite perdono in parte i loro gradi di libertà traslazionali, ma non vibrazionali e rotazionali, legandosi alla superficie; il legame alla superficie può essere quindi visto come un vincolo. In termini generali, l'adsorbimento è un particolare tipo di assorbimento, ossia un processo in cui il numero totale di particelle che emergono dopo aver attraversato un mezzo materiale, sia attraverso una superficie sia nell'intero volume del mezzo, è ridotto rispetto al numero di particelle incidenti sul mezzo, o è differito nel tempo. Questo come risultato dell'avvenuta interazione tra particelle e mezzo. Se l'assorbimento avviene solo sulla superficie si parla più specificatamente di adsorbimento; se, invece, l'assorbimento avviene entro un volume si parla di assorbimento. A seconda del tipo di interazioni che si manifestano tra "adsorbato" (soluti $\rightarrow$ fase gassosa) e "adsorbente" (substrato $\rightarrow$ fase solida), si parla di (figura 1.9):

- adsorbimento chimico o chemiadsorbimento, quando gli atomi (o gli ioni) del gas adsorbito vengono fissati alla superficie attraverso veri e propri legami chimici (legami covalenti); in tal caso l'entalpia di formazione dei legami adsorbente-adsorbato (calore di adsorbimento) è dell'ordine di $20 \div 100 \text{ kcal/mole}$;
- adsorbimento fisico, quando le molecole del gas vengono trattenute sulla superficie mediante forze più deboli dei legami chimici che vengono tecnicamente chiamate forze di van der Waals (calore di adsorbimento inferiore o uguale a 5 kcal/mole).

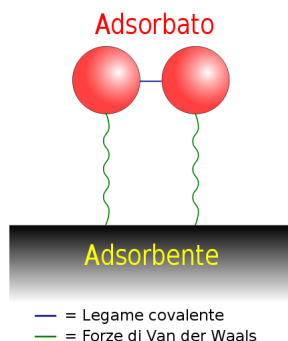
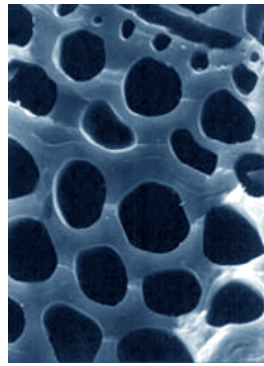


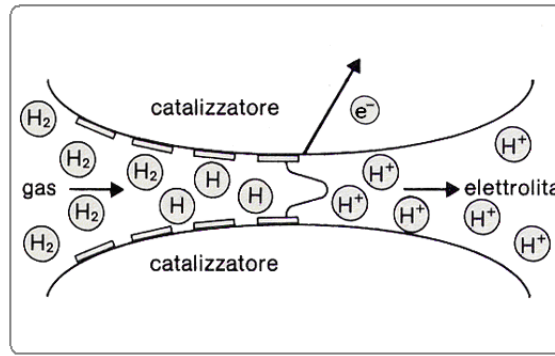
Figura 1.9: Fenomeno adsorbimento

Mentre nell'adsorbimento fisico le molecole di gas si fermano in punti specifici della superficie, detti siti attivi, da cui poi modificando le condizioni ambientali possono essere rimossi, in quello chimico (adsorbimento attivato), ossia nel caso in cui le forze di interazione tra molecole di gas e solido siano dell'ordine di grandezza di quelle del legame tra atomi nella molecola, sulla superficie del solido si formano veri e propri composti chimici, in seguito a reazioni esotermiche e quindi non risulta più possibile il recupero del composto adsorbito a meno di non operare in condizioni tali da favorire la decomposizione dello stesso. L'ossigeno ad esempio viene adsorbito su carbone attivo e può essere rimosso ad alta temperatura, liberando CO e CO_2 , ovvero decomponendo una parte del solido adsorbente.

In linea di principio tutti i solidi possono essere soggetti a tale processo; però, se il solido è poroso e dotato di grande sviluppo superficiale interno a struttura microscopica, cioè se possiede elevate superfici per unità di peso (tipicamente superiori a $500 \text{ m}^2/\text{g}$), allora il quantitativo di sostanza in grado di legarsi assume proporzioni considerevoli. Pertanto, la configurazione più idonea per elevare l'area superficiale di una struttura che costituisce gli elettrodi di una cella PEM è quella porosa (figura 1.10).



(a) Vista al microscopio della superficie di un materiale adsorbente



(b) Rappresentazione schematica degli equilibri gas-catalizzatore-elettrolita in un poro ideale di elettrodo ad idrogeno

Figura 1.10: Porosità e catalizzazione degli elettrodi di una cella PEM

Si considerino le seguenti reazioni:



dove con H_{ads} si è indicato l'idrogeno adsorbito, cioè uno ione idrogeno che, venendo a contatto con l'elettrodo, forma un legame chimico con un elettrone che sta sulla superficie dell'elettrodo stesso.

All'anodo l'idrogeno si diffonde attraverso la struttura porosa dello stesso elettrodo (cioè, come si dice, viene adsorbito) e, successivamente e in funzione delle condizioni come temperatura, pressione, concentrazione dell'elettrolita, passa allo stato di ione in soluzione, lasciando un elettrone sulla superficie dell'elettrodo. Quest'ultimo, essendo conduttore, manterrà gli elettroni nello strato più esterno e cioè in prossimità dell'elettrolita: di conseguenza, nella parte di elettrolita in prossimità dell'elettrodo si formerà, per azione della forza elettrostatica, un accumulo di ioni positivi. Pertanto si viene a determinare una struttura a doppio strato ed un conseguente gradiente di potenziale (figura 1.11a). Dopo un po' di tempo si instaura un equilibrio che determina il potenziale ideale reversibile del sistema a elettrodo. Considerazioni del tutto analoghe valgono al CATODO, dove viene fatto reagire l'ossigeno (figura 1.11b): pertanto, collegando i due elettrodi si creerà una circolazione degli elettroni sul circuito esterno.

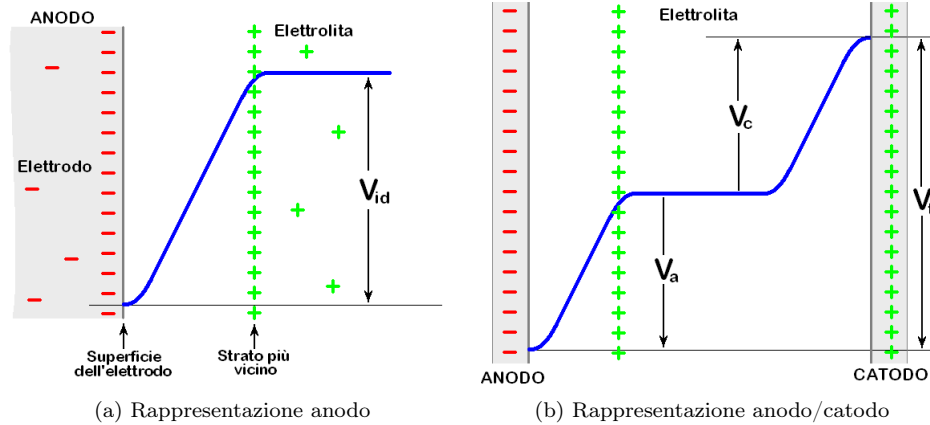


Figura 1.11: Schema di principio del doppio strato e dei gradienti di potenziale tra gli strati di cariche e gli elettrodi

1.5 Modellistica di celle a combustibile PEM FC

Dall'analisi della struttura di un sistema a cella a combustibile (figura 1.12) è possibile individuare i seguenti sottomodelli:

- modello del compressore;
- modello del radiatore;
- modello del umidificatore;
- modello del collettore di andata;
- modello del catodo;
- modello del collettore di ritorno;
- modello dell'anodo.

Il modello del compressore, del collettore di andata e ritorno, dell'umidificatore e del radiatore costituiscono i componenti ausiliari di un sistema a cella a combustibile.

Il modello del nucleo del sistema, rappresentato dallo stack di celle, è composto dai seguenti quattro sottomodelli:

1. modello della tensione di stack;
2. modello della portata all'anodo;
3. modello della portata al catodo;
4. modello dell'idratazione della membrana.

Al fine di ottenere una maggiore semplicità di trattazione e ridurre sensibilmente i tempi di simulazione, si ritiene più opportuno, però, evitare di considerare il modello dettagliato del sistema (con tutti i suoi

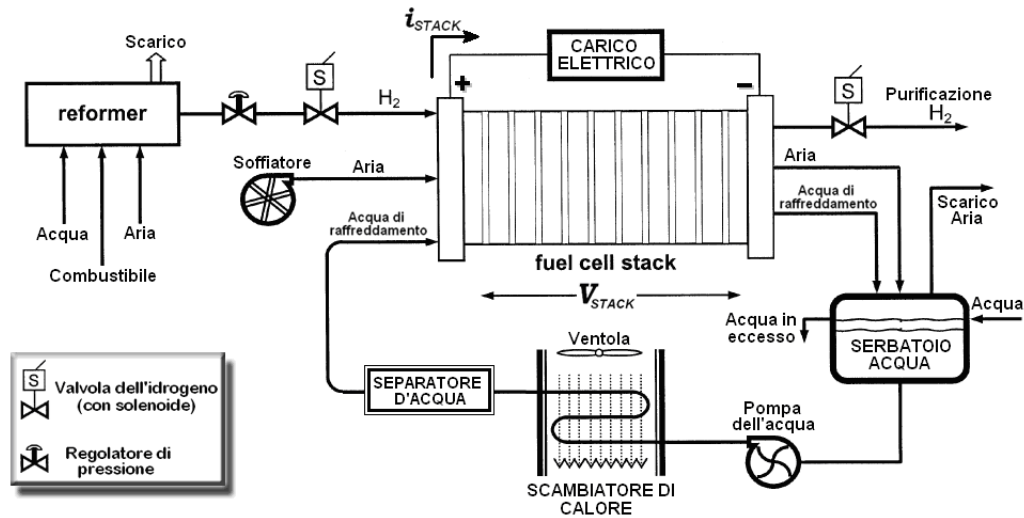


Figura 1.12: Struttura di un sistema a celle a combustibile

componenti ausiliari). In particolare, si considera un sistema concentrato ed isotermico come quello riportato in figura 1.13.

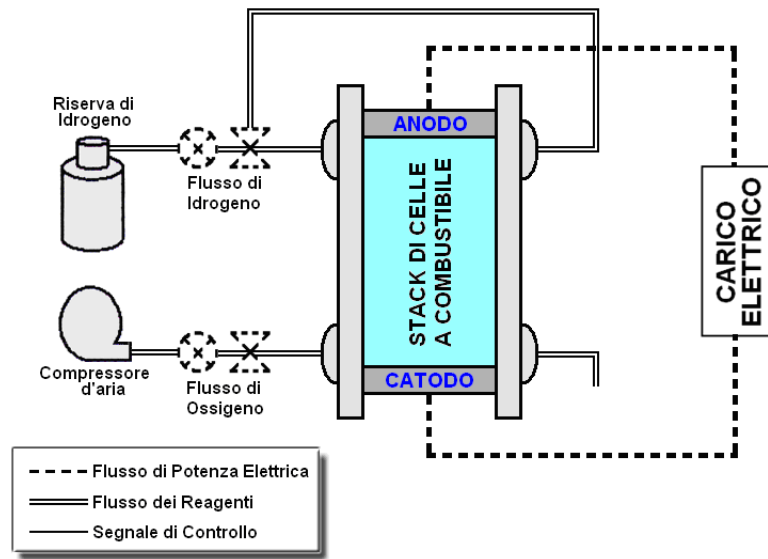


Figura 1.13: Struttura semplificata di un sistema a celle a combustibile

In questa tesi di dottorato è stato implementato il modello della tensione dello stack tralasciando lo studio degli altri sottomodelli, comunque disponibili in letteratura. Ciò non comprometterà la bontà dei risultati come è stato dimostrato dalla validazione dei modelli (cfr. capitolo 5).

Nel capitolo successivo si è proceduto, pertanto, con l'analisi delle tre principali categorie di modelli matematici della tensione di stack, che tengono conto del principio di funzionamento e delle approssimazioni per l'identificazione del sistema "cella a combustibile a membrana polimerica", con l'obiettivo di validare un utile strumento matematico da utilizzare nella più complessa modellizzazione di un sistema di propulsione per automotive.

Capitolo 2

Modelli di uno stack di celle PEM e del relativo adattatore di tensione per sistemi di propulsione per automotive

2.1 Generalità

Gli azionamenti per veicoli elettrici sono, in genere, equipaggiati da motori elettrici brushless, asincroni e in corrente continua a magneti permanenti o con eccitazione separata. Il sistema di conversione (convertitore elettronico di potenza) è costituito, invece, da chopper e da inverter ed il controllo di tale sistema può avvenire tramite “controllo diretto di coppia”, “controllo vettoriale”.

In un veicolo elettrico a celle a combustibile (figura 2.1), l'energia prodotta dalle celle farà muovere un motore elettrico, il quale darà la propulsione necessaria agli organi di trasmissione del veicolo. Per il sistema di generazione da installare a bordo si possono considerare diverse alternative, a seconda delle scelte effettuate riguardo al combustibile utilizzato (idrogeno, metanolo o benzina) ed alla configurazione del sistema di propulsione (solo cella o ibrido cella/batteria).

In particolare, si hanno (figura 2.2):

- sistemi in cui la potenza elettrica è fornita esclusivamente dalle celle a combustibile;

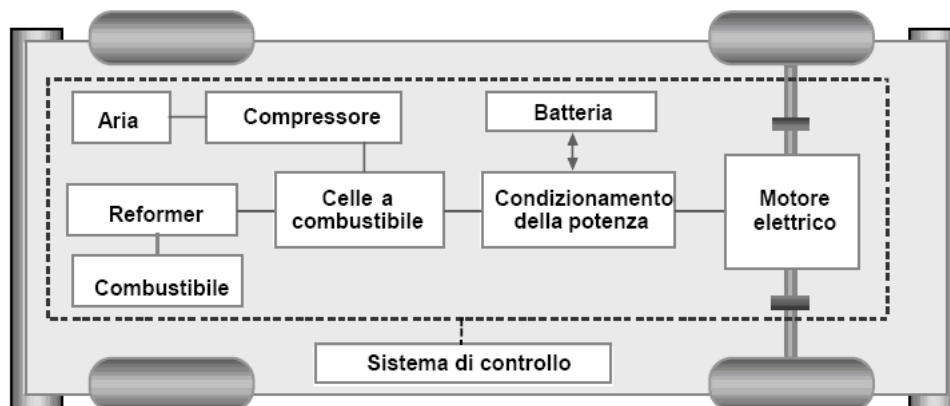


Figura 2.1: Schema a blocchi di un impianto con celle a combustibile presente in un veicolo elettrico

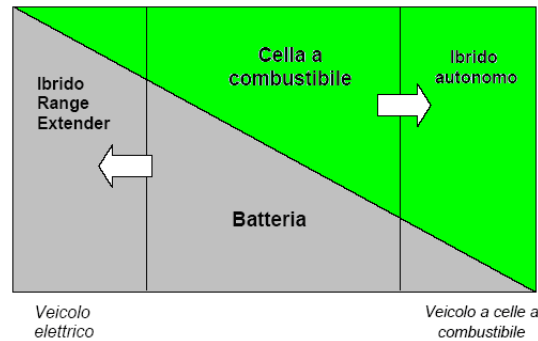


Figura 2.2: Possibili livelli di ibridizzazione del veicolo elettrico

- sistemi ibridi, in cui la trazione è affidata ad un motore alimentato dalle fuel cells, nei quali esiste anche un pacco batterie che apporta il complemento di energia necessario nei casi di forti accelerazioni e che consente il recupero di energia in frenata.

Nel caso in cui lo stack di celle a combustibile copre meno del 25% della potenza fornita al motore, in cui si parla di configurazione “range extender”, le fuel cells vengono utilizzate per la carica delle batterie e per aumentare l'autonomia del veicolo.

In linea di principio per beneficiare al massimo dei vantaggi energetici ed ambientali delle celle a combustibile rispetto ai motori convenzionali, la quota di potenza coperta dalla cella dovrebbe essere in genere la più alta possibile. La tecnologia PEFC è oggetto di notevole attenzione da parte dell'industria automobilistica che sta investendo notevoli risorse nella realizzazione di prototipi dimostrativi per diverse tipologie di veicoli. A fronte di questo interesse e valutati i notevoli progressi compiuti dalla tecnologia negli ultimi anni, per lo sviluppo commerciale della tecnologia è necessario risolvere ancora una serie di problemi. È importante che gli sforzi di sviluppo siano diretti non solo al miglioramento delle prestazioni e ad un'ottimizzazione dei pesi e degli ingombri del sistema nel suo complesso, ma soprattutto ad una riduzione dei costi, ancora troppo elevati per le notevoli diseconomie di scala. La riduzione dei costi viene perseguita intervenendo sia sui materiali costituenti lo stack, sia sui processi di fabbricazione.

Più in generale, la crescente attenzione rivolta nei confronti delle applicazioni della tecnologia PEM come sorgente primaria di potenza nei veicoli a propulsione elettrica ha consentito alle PEM FC di essere caratterizzate dai maggiori sviluppi in campo tecnologico (non solo per applicazioni veicolari, ma anche per la cogenerazione stazionaria di piccola e media taglia).

Nell'ottica della realizzazione di un sistema di propulsione per automotive particolare rilevanza assume il ruolo svolto dalla modellizzazione matematica, poichè ciò consente di valutare, già in sede teorica, il comportamento dello stack di celle PEM in diverse possibili condizioni di carico elettrico, inserito in un sistema elettrico che deve garantire determinate prestazioni [47, 48].

In letteratura vari sono gli approcci alla modellizzazione di uno stack di celle a combustibile, per esempio [40, 41, 42] affrontano tale problema utilizzando la logica fuzzy, altri [43, 44, 45] utilizzano le reti neurali. In questo lavoro viene preso in considerazione solo l'approccio di tipo parametrico [16, 21, 35, 36, 37, 38, 30, 31].

In tale sistema elettrico, particolare rilevanza assume il processo di conversione dc-dc che consente di adattare la tensione in uscita allo stack *Nuvera*, preventivamente regolata e stabilizzata dal dispositivo di regolazione di cui è dotato lo stesso modulo PowerFlow, ai dati di targa dell'inverter PWM che andrà ad alimentare il motore e quindi alle particolari richieste dell'azionamento per automotive.

La validazione del modello matematico, che consente di valutare, in sede teorica, il comportamento dello stack PEM del modulo PowerFlow (*Nuvera*) in diverse possibili condizioni di carico elettrico, consente

di effettuare tutta una serie di prove simulate esenti dal rischio di danneggiamento o usura delle reali parti che compongono le celle polimeriche per la progettazione di sistemi alimentati da tale stack di celle PEM. Ciò presenta, inoltre, il vantaggio di potere avere disponibile una caratterizzazione del comportamento dinamico, con un certo grado di approssimazione, del sistema elettrochimico in questione, già prima di avere effettuato un impegno economico cospicuo. In particolare, tale strumento assume notevole rilevanza scientifica e tecnologica nel momento in cui viene ad essere utilizzato all'interno di un più complesso modello matematico che consenta di valutare in simulazione il comportamento dinamico di un azionamento elettrico per la propulsione nel campo dell'automotive. Tale modellizzazione include un azionamento brushless controllato per seguire il profilo di velocità prescritto dalla normativa internazionale CEN/TC 301 [33, 30, 31, 34] relativa ai sistemi di propulsione elettrica nei veicoli stradali, per simulare, in sede teorica, la tipica condizione di funzionamento nella quale si potrebbe trovare lo stack di PEM FC di un veicolo elettrico. In particolare, tali *test cycle* consentono di simulare un funzionamento del sistema di propulsione elettrico, imponendo in ingresso due tipologie di profili di velocità [33]:

1. il *Basic Urban Cycle* per ottenere delle condizioni di lavoro analoghe a quelle in cui si troverebbe l'intero azionamento elettrico (con il modulo *PowerFlow - Nuvera*) in un tipico percorso del veicolo elettrico fra le strade di un centro urbano (figura 2.3);
2. il *Extra Urban Cycle* per ottenere delle condizioni di lavoro analoghe a quelle in cui si troverebbe l'intero azionamento elettrico (con il modulo *PowerFlow - Nuvera*) in un tipico percorso del veicolo elettrico fra le strade extra-urbane (figura 2.4).

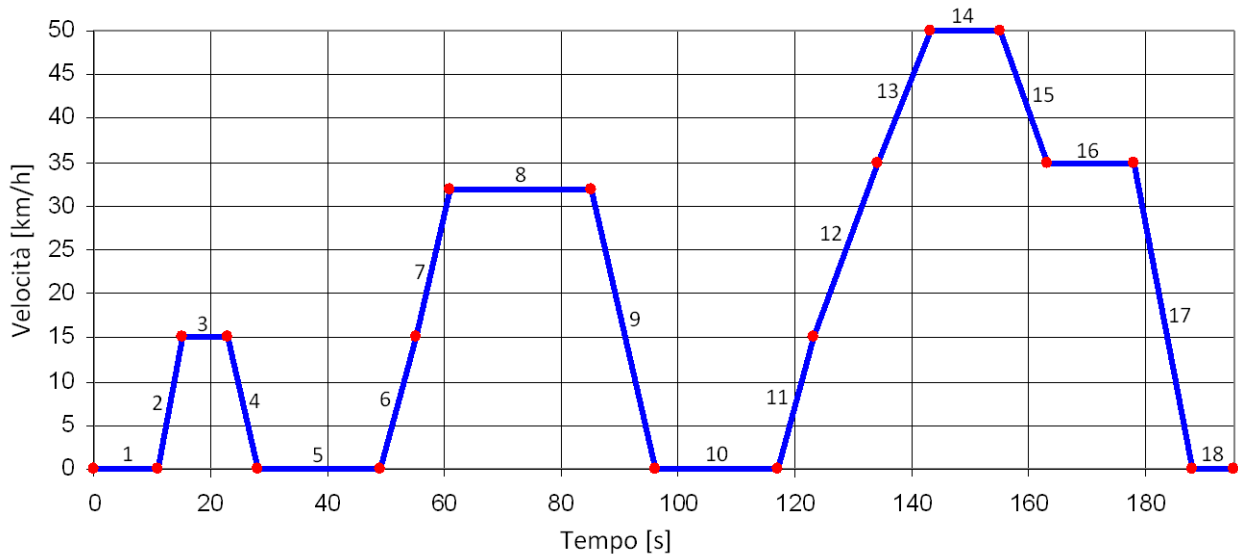
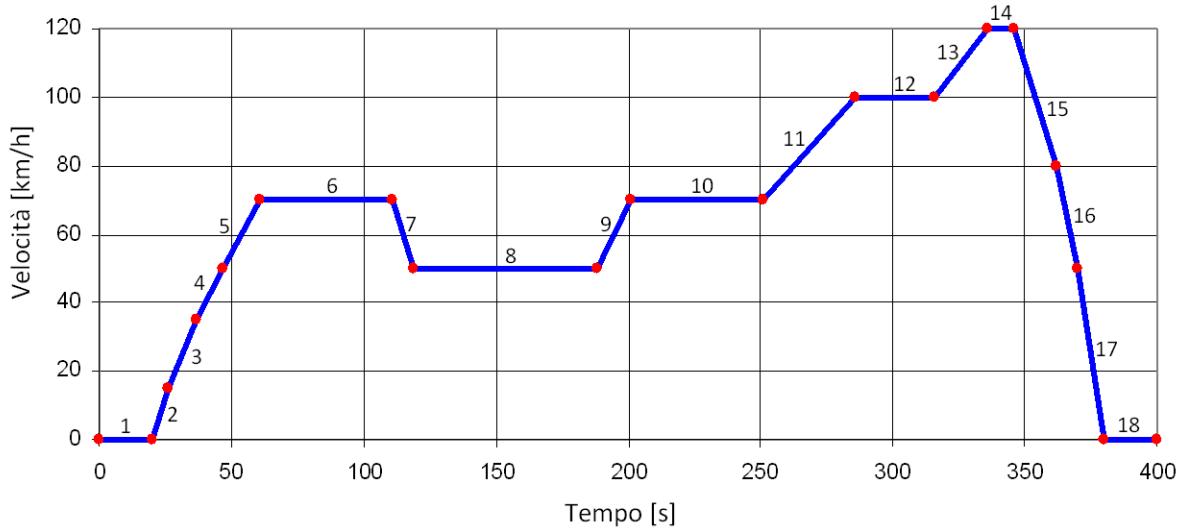


Figura 2.3: Ciclo urbano base (*Basic Urban Cycle*)

Questi cicli tengono conto, in linea generale, delle possibili fasi di lavoro tipiche di un veicolo stradale in queste condizioni: partenze e ripartenze da fermo, accelerazioni e decelerazioni variabili a gradini nelle diverse fasi di lavoro, raggiungimento di diversi livelli di velocità di crociera [33, 31, 30, 34]. Più in dettaglio, la NORMA internazionale CEN/TC 301 [33] fornisce l'andamento del ciclo base urbano ed extra-urbano con le corrispondenti tabelle contenenti le 18 fasi, le relative durate ed i corrispondenti valori della velocità e dell'accelerazione. Il *basic urban cycle* ha una durata di 195 s: la NORMA prevede, poi, che il test completo si effettui ripetendo in successione 4 volte questo ciclo base (per un tempo complessivo

Figura 2.4: Ciclo extra-urbano (*Extra-urban cycle*)

di 780 s). L'*extra urban cycle* ha, invece, una durata complessiva di 400 s. Si tenga presente che, per questa tipologia di test su veicoli elettrici, fra velocità lineare del veicolo u [km/h] e velocità angolare del motore ω [giri/min] intercorre un relazione del tipo [34]:

$$u = \left(\frac{2653}{R \cdot h} \right) \cdot \omega \quad (2.1)$$

dove R è il raggio della ruota [m] e h è il fattore di riduzione, pari al rapporto fra la velocità angolare del motore e quella della ruota, del veicolo a trazione elettrica sottoposto al test. Tale fattore di riduzione e il fattore di conversione $\text{giri/min} \rightarrow \text{rad/s}$ consentono di determinare i cicli da inserire nel modello completo.

La valutazione del comportamento dell'azionamento brushless in queste particolari condizioni di funzionamento consiste, poi, nella rilevazione della corrente continua presente nel DC-Link dell'inverter: infatti, è proprio questa quella che deve fornire lo stack del PowerFlow in esame. L'obiettivo è pertanto quello di valutare il comportamento delle PEM FC, andando a determinare gli andamenti della tensione di cella, della tensione di stack, della potenza e dell'efficienza in queste particolari condizioni di funzionamento alle quali deve, poi, essere sottoposto il reale veicolo elettrico nei suoi test di prova su strada. Si sottolinea qui l'importanza assunta dalla validazione di questo strumento matematico che consente di studiare il comportamento dello stack PEM già al calcolatore e prima di qualsivoglia prova sperimentale direttamente eseguita sull'azionamento dotato di reale stack di celle polimeriche, con tutto quello che questo comporta in termini di complessità dell'impianto (impegno economico ed organizzativo per l'acquisto e l'attivazione, non solo dello stack, ma anche di tutti gli ausiliari quali, ad esempio, i sistemi di gestione dei flussi di idrogeno ed ossigeno per l'alimentazione delle celle ed il sistema di raffreddamento dello stack). In definitiva, affinché si possa rilevare il comportamento del modulo PowerFlow sotto le già citate condizioni di carico, è opportuno spostare inizialmente l'attenzione sull'implementazione dell'azionamento brushless da cui tirar fuori l'andamento della corrente nel DC-Link dell'inverter, che rappresenta, poi, il segnale d'ingresso da fornire al modello dello stack medesimo. Pertanto, è opportuno considerare il modello matematico del motore brushless anisotropo [17] (sistema di equazioni differenziali che interpreta il suo comportamento meccanico ed elettrico, sia in regime di funzionamento dinamico che in regime stazionario) inserito all'interno di un più complesso schema a blocchi che realizza un controllo di velocità del motore (figura 2.5),

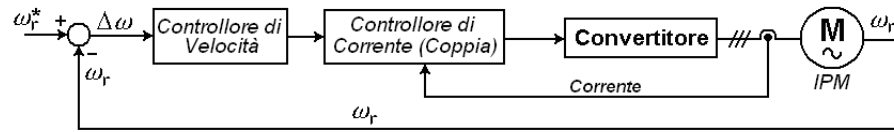


Figura 2.5: Schema di principio del controllo di velocità per il motore brushless IPM

utilizzando tre regolatori PI, uno di velocità e due per le correnti i_d e i_q .

Il sistema di conversione è certamente costituito dall'inverter, il cui modello simula il comportamento del convertitore gestito con tecnica di modulazione vettoriale (molto utilizzata in ambito industriale visto minore contenuto armonico presente nelle tensioni generate dal convertitore). A monte dell'inverter bisogna infine considerare l'interfaccia "stack/DC-Link": essa risulta costituita dal regolatore di tensione proprietario *Nuvera* e dal convertitore DC/DC (chopper step-up). A partire dalla tensione di stack in uscita al modulo PowerFlow (variabile tra $28 \div 48 V$), il regolatore *Nuvera* consente di ottenere in uscita la tensione di $48 V$: per ottenere, poi, le tensioni del DC-Link dall'inverter è necessario considerare il chopper step-up.

In quest'ottica, il capitolo in esame è stato così sviluppato:

- una prima parte caratterizzata dall'analisi completa della modellizzazione matematica di una cella PEM, con le relative descrizioni delle varie fasi di implementazione dei modelli al calcolatore e delle diverse possibili tipologie di simulazione digitale;
- una seconda parte in cui si effettua un studio preliminare dei processi di conversione DC/DC e delle relative apparecchiature elettriche che consentono questa conversione, nonché viene sviluppato un modello di chopper step-up.

2.2 Modelli matematici della cella a membrana polimerica

L'equazione di Nernst costituisce lo strumento analitico fondamentale per implementare un qualsiasi modello matematico di PEM FC [17], fornendo il valore della tensione ai capi della cella ad una certa temperatura di funzionamento in condizioni ideali (cioè di reversibilità) e con cella a vuoto (corrente erogata nulla).

Com'è noto, la tensione massima teorica ottenibile per ciascuna cella a membrana polimerica è circa $1,2 V$: in realtà, invece, il valore più alto della tensione ottenibile in uscita si ottiene soltanto a circuito aperto, cioè in assenza di carico e la tensione diminuisce con l'aumentare della corrente. Questo comportamento della tensione è noto come "fenomeno di polarizzazione" ed è rappresentato dalla curva di polarizzazione, la quale mostra l'efficienza elettrochimica della cella a combustibile in corrispondenza ad ogni valore di corrente di funzionamento, poiché tale efficienza è pari al rapporto tra la tensione di funzionamento e la tensione massima teorica raggiungibile dalla cella prima citata.

Le differenze fra i modelli matematici consistono essenzialmente nel modo analitico con il quale vengono rappresentati i fenomeni di polarizzazione (di attivazione alle basse correnti, ohmica alle medie correnti e di concentrazione alle alte correnti). Lo scostamento del potenziale della fuel cell dal comportamento ideale è una conseguenza diretta della somma di questi tre fattori in tutto l'intero range di corrente.

Oltre all'equazione di Nernst, che definisce la tensione ideale di cella (nel caso della singola unità PEM idrogeno/ossigeno ed alle condizioni standard $t = 25^\circ C$ e $p = 1 atm$, come detto, vale $1,2 V$ circa), il modello matematico si compone di almeno altre tre equazioni che definiscono altrettante cadute di tensione (V_{att} , V_{ohm} e V_{conc}) dovute proprio ai suddetti fenomeni di polarizzazione.

La polarizzazione di attivazione è legata alla barriera di energia che deve essere superata affinché possa iniziare la reazione chimica: nella regione delle basse correnti, il trasferimento degli elettroni è lento ed una parte del potenziale si perde per compensare la mancanza di attività elettro-catalitica.

La polarizzazione ohmica è causata dalla resistenza opposta dall'elettrolita al flusso di ioni e dai materiali costituenti gli elettrodi e nelle connessioni terminali della cella al flusso di elettroni.

La polarizzazione di concentrazione rappresenta, infine, quel complesso di fenomeni dovuti, essenzialmente, all'incapacità dei reagenti di diffondersi all'interno dell'elettrolita e/o dei prodotti di lasciare spazio ai nuovi reagenti con velocità tali da garantire quel determinato livello di corrente. Ciò determina la formazione di gradienti di concentrazione che danno luogo ad una caduta di tensione ai capi della cella (fenomeni di trasporto di massa che ostacolano le reazioni agli elettrodi).

La modellizzazione matematica di una cella a membrana polimerica è funzione di alcuni parametri liberi ed in base al numero di essi si distinguono le seguenti tre principali categorie di modelli:

- modello a dieci parametri;
- modello a sei parametri;
- modello a quattro parametri.

2.2.1 Modello a dieci parametri

Il modello a dieci parametri si basa sulle seguenti ipotesi semplificative:

1. le reazioni chimiche nella membrana polimerica avvengono istantaneamente;
2. i gas reagenti si considerano ideali.

La tensione disponibile ai capi dello stack [16] è data dall'espressione seguente:

$$v_{fc} = E_{Nernst} - v_{act} - v_{ohm} - v_{conc} \quad (2.2)$$

dove:

- E_{Nernst} è la tensione ideale, cioè senza perdita, disponibile ai capi della cella, detta tensione di Nernst;
- v_{act} è la caduta di tensione di attivazione;
- V_{ohm} è la c.d.t. ohmica;
- V_{conc} è la c.d.t. di concentrazione.

L'equazione che consente di determinare la tensione di Nernst è ricavata considerando il bilancio energetico dell'energia chimica posseduta dai reagenti e l'energia elettrica prodotta. L'energia elettrica rilasciata dalla cella a combustibile può essere calcolata dalla variazione dell'energia libera di Gibbs, cioè tramite la differenza fra l'energia libera di Gibbs dei prodotti e quella dei reagenti [17]. La tensione di Nernst è la seguente:

$$E_{Nernst} = -\frac{\Delta g}{2F} = -\frac{\Delta g_o}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}} \quad (2.3)$$

dove:

- T è la temperatura dello stack [K];

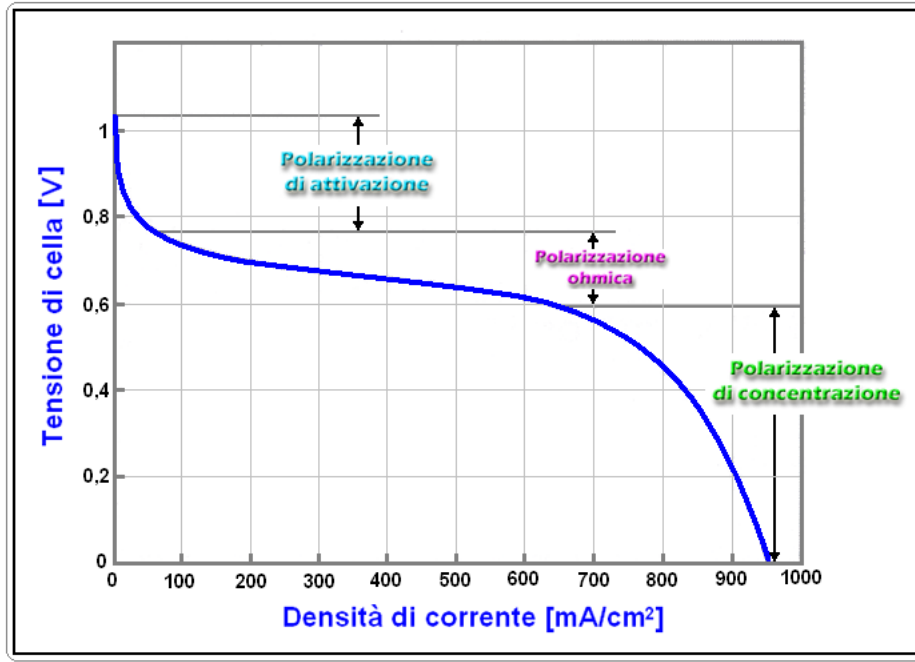


Figura 2.6: Curva di polarizzazione di una PEM FC

- p_{H_2} pressione parziale dell'idrogeno [atm];
- p_{O_2} pressione parziale dell'ossigeno [atm].

Utilizzando i valori standard di variazione di entropia e della costante F, si ottiene la seguente relazione semplificata:

$$E_{Nernst} = 1,229 - 0,85 \cdot 10^{-3} (T - 298,15) + 4,3085 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln \left(p_{H_2} + \frac{1}{2} p_{O_2} \right) \quad (2.4)$$

Il valore di tensione ricavato è espresso in Volt se le pressioni sono espresse in atmosfere e la temperatura in Kelvin. In realtà, il processo che interessa la produzione di energia elettrica nella cella a combustibile non è reversibile, poiché parte dell'energia chimica è convertita in calore e quindi la differenza di potenziale disponibile all'esterno della cella è minore del valore ideale fornito dall'equazione di Nernst. Le perdite di potenza, e conseguentemente le cadute di tensione, riscontrabili in una cella a combustibile, come è noto [17], possono essere individuate in precise zone della curva di polarizzazione (figura 2.6) e della caratteristica di potenza (figura 2.7) di una PEM FC.

Queste due curve caratteristiche di una cella a combustibile verranno determinate inizialmente dai tre modelli matematici fondamentali, che sono stati implementati in Simulink, e successivamente, nel processo di validazione, saranno ricavate sperimentalmente.

Verranno di seguito esaminate le cadute di tensione nel caso di modello a 10 parametri.

La caduta di tensione dovuta al fenomeno di polarizzazione di attivazione è data dalla seguente espressione [16, 17, 18, 19, 21, 23, 24]:

$$V_{att} = - [\xi_1 + \xi_2 T + \xi_3 T \cdot \ln(C_{O_2}) + \xi_4 T \cdot \ln(i_{fc})] \quad (2.5)$$

dove:

- i_{fc} è la corrente dello stack [A];

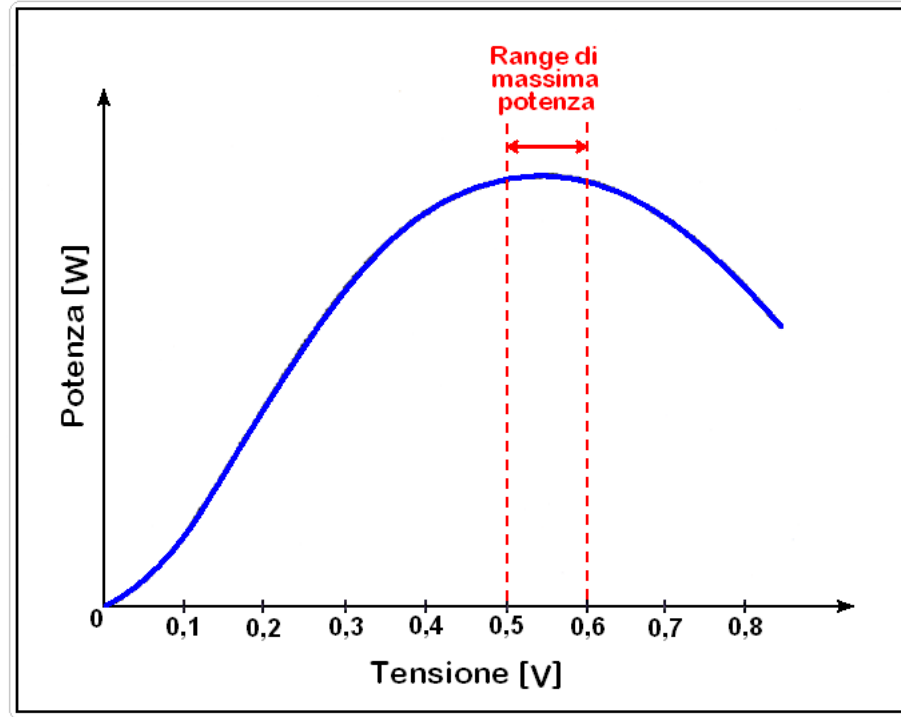


Figura 2.7: Caratteristica di potenza di una PEM FC

- T è la temperatura dello stack $[K]$;
- ξ_i sono dei coefficienti parametrici, i cui valori sono noti in letteratura:
 - $\xi_1 = -0,948$;
 - $\xi_2 = 0,00286 + 0,0002 \cdot \ln(A) + (4,3 \cdot 10^{-5}) \cdot \ln(C_{H_2})$;
 - $\xi_3 = 7,6 \cdot 10^{-5}$;
 - $\xi_4 = -1,93 \cdot 10^{-4}$;
 - $C_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{RT}$;
- $C_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{5,08 \cdot 10^6 \cdot e^{\left(-\frac{498}{T}\right)}}$ è la concentrazione di ossigeno [16, 17, 25] nel catodo $[mol/cm^3]$.

La caduta di tensione dovuta al fenomeno di polarizzazione ohmica è data, invece, dalla seguente espressione [17]:

$$V_{ohm} = i_{fc} \cdot (R_m + R_c) \quad (2.6)$$

dove:

- $R_m = \frac{\rho_m \cdot L}{A}$ è la resistenza al flusso di elettroni [17, 18, 23], con L pari allo spessore della membrana $[cm]$, A corrispondente all'area attiva della membrana $[cm^2]$ e $\rho_m = \frac{181,6 \cdot \left[1 + 0,03 \left(\frac{i_{fc}}{A} \right) + 0,062 \left(\frac{T}{303} \right)^2 \left(\frac{i_{fc}}{A} \right)^{2,5} \right]}{\left[\psi - 0,634 - 3 \left(\frac{i_{fc}}{A} \right) \right] \cdot e^{\left(4,18 \frac{T-303}{T} \right)}}$ definita resistività [17] (il termine esponenziale è il coefficiente di correzione termica, quando la cella non lavora alla temperatura di 30°C);
- R_c è la resistenza equivalente alla conduzione protonica, considerata costante.

L'ultimo termine relativo alle c.d.t., dovuto al fenomeno di polarizzazione di concentrazione, è definito dalla seguente espressione [16, 17, 18, 21]:

$$V_{conc} = -m \cdot e^{ni} \quad (2.7)$$

dove:

- m è un coefficiente (noto in letteratura) legato alla conduttività e funzione della temperatura dello stack secondo la legge [26]:

$$- m = 3,3 \cdot 10^{-4} - 8,2 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 273,15) \quad \text{per } T \leq 312,15 \text{ K};$$

$$- m = 1,1 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 273,15) \quad \text{per } T > 312,15 \text{ K};$$

- $n = 8,3 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{mA}$ è a un coefficiente (noto in letteratura) legato alla porosità dello strato diffusivo del gas;
- i è la densità di corrente erogata dallo stack $[A/cm^2]$.

Per la determinazione della pressione parziale dei reagenti, idrogeno ed ossigeno, sono state impiegate le seguenti relazioni [19]:

$$p_{H_2} = 0,5 \cdot p_{H_2O}^{sat} \cdot e^{-\frac{1,63 \cdot \frac{i}{A}}{T^{1,334}} \frac{p_a}{p_{H_2O}^{sat}}} - 1 \quad (2.8)$$

$$p_{O_2} = p_{H_2O}^{sat} \cdot e^{-\frac{4,192 \cdot \frac{i}{A}}{T^{1,334}} \frac{p_c}{p_{H_2O}^{sat}}} - 1 \quad (2.9)$$

dove la pressione di saturazione dell'acqua si determina dalla seguente espressione:

$$\log_{10} p_{H_2O}^{sat} = -2,18 + 2,95 \cdot 10^{-2} \cdot T_c - 9,18 \cdot 10^{-5} \cdot T_c^2 + 1,44 \cdot 10^{-7} \cdot T_c^3 \quad (2.10)$$

nella quale $T_c = T - 273,15$.

Nel modello a 10 parametri la temperatura dello stack è ritenuta variabile. Dal modello termodinamico di una cella PEM, la variazione della temperatura dello stack è data dall'equazione differenziale [19]:

$$C_t \frac{dT}{dt} = i(E - V_{cell}) - H(T - T_f) \quad (2.11)$$

dove:

- C_t è la capacità termica totale dell'intero volume o massa della fuel cell;
- H è il coefficiente totale di trasmissione termica per tutta la superficie della fuel cell;
- $T_f = 30 + 273,15$.

L'equazione 2.11 si risolve utilizzando il blocco integratore di Simulink, ponendo come condizione iniziale, T_o , la temperatura ambiente $[K]$. In figura 2.8 è riportato lo schema a blocchi del modello a 10 parametri, mentre nelle figure 2.9, 2.10, 2.11, 2.12, 2.13 quelli dei relativi sottosistemi che lo compongono.

Una volta implementato il modello matematico a dieci parametri, sono state eseguite le simulazioni al fine di determinare la curva di polarizzazione che, successivamente, è stata messa a confronto con quella ricavata sperimentalmente. Per la determinazione della curva di polarizzazione è necessario rilevare la tensione disponibile ai capi dello stack variando la corrente da esso erogata da un valore inizialmente

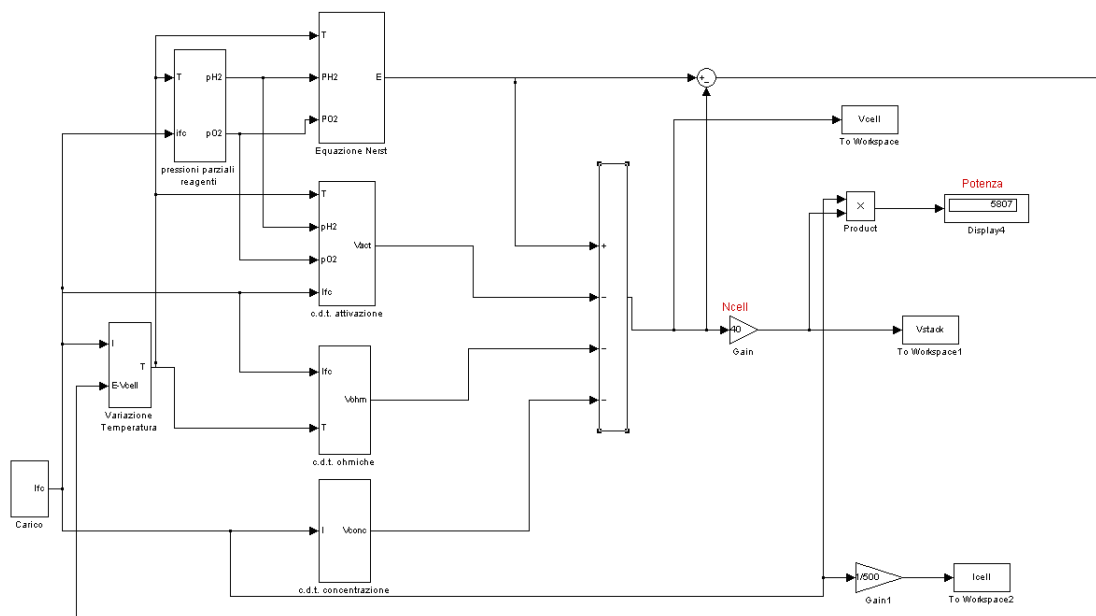


Figura 2.8: Schema a blocchi del modello a 10 parametri

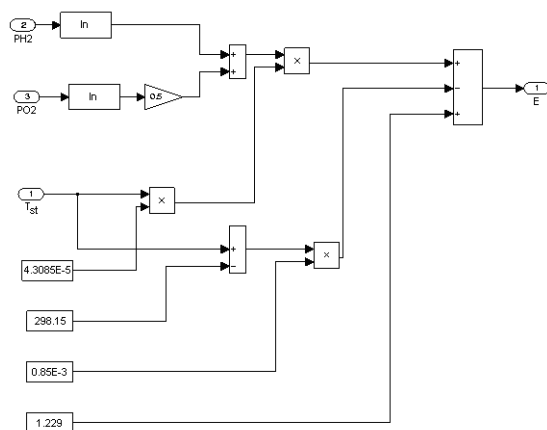


Figura 2.9: Schema a blocchi del sottosistema “tensione di Nernst”

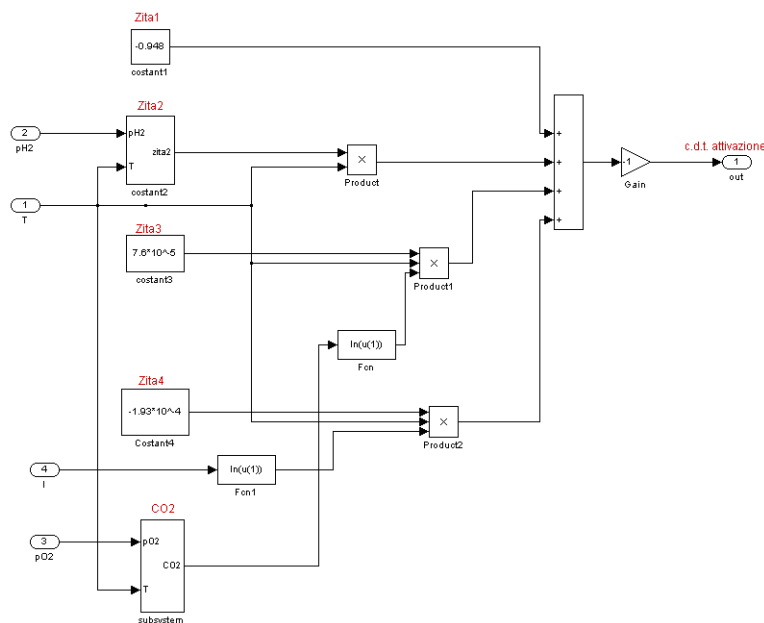


Figura 2.10: Schema a blocchi del sottosistema “c.d.t. attivazione”

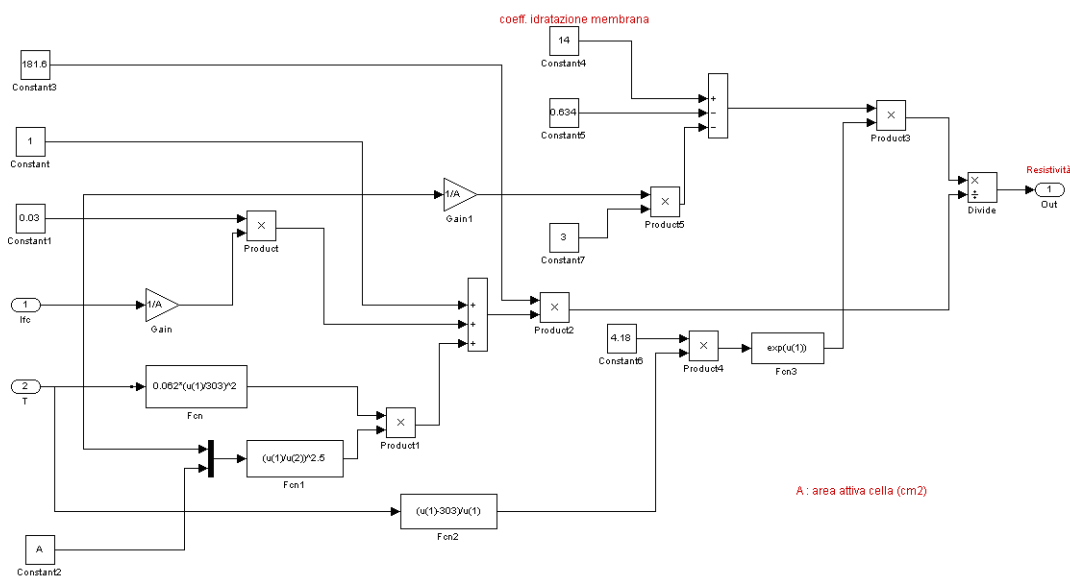


Figura 2.11: Schema a blocchi del sottosistema “c.d.t. ohmica”

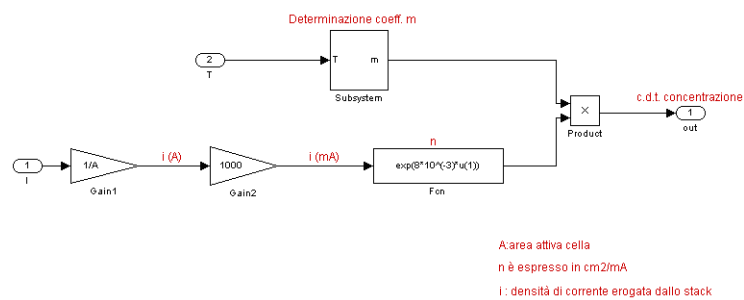


Figura 2.12: Schema a blocchi del sottosistema “c.d.t. ohmica”

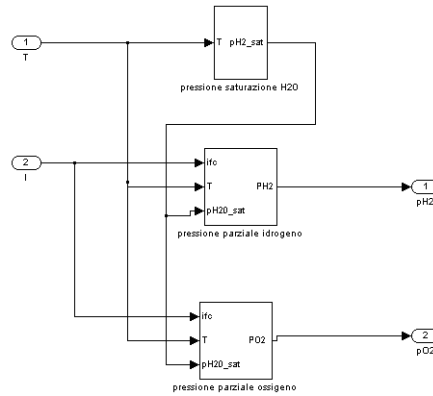


Figura 2.13: Schema a blocchi del sottosistema per la determinazione delle pressioni parziali dei reagenti

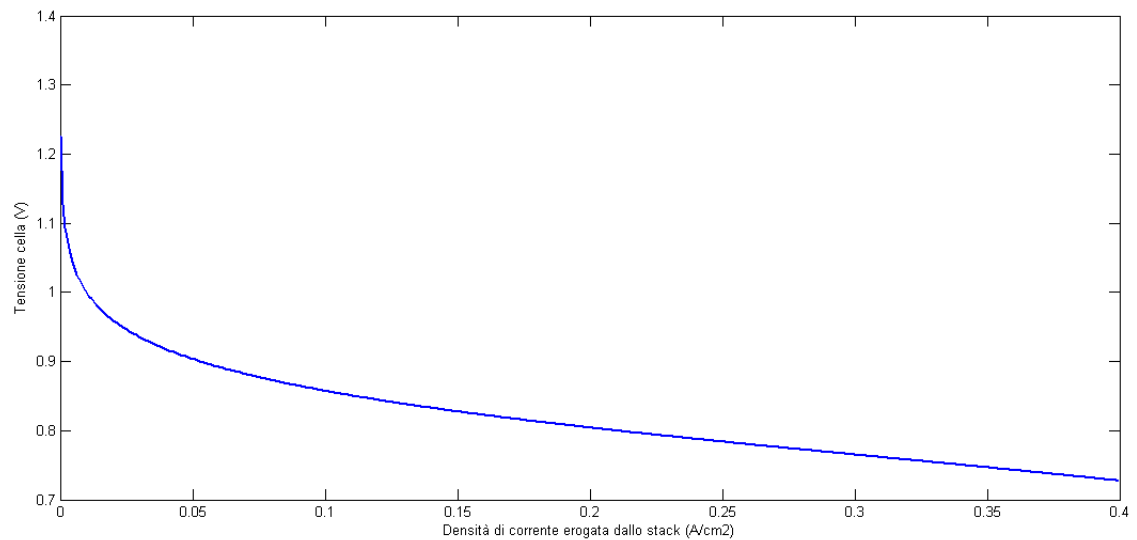


Figura 2.14: Curva di polarizzazione ottenuta dal modello a dieci parametri

nullo, corrispondente alla condizione di funzionamento a vuoto, sino a quella massima ammissibile, che per la cella in esame è pari a 200 A, corrispondente alla condizione di massima potenza. Questa variazione viene simulata tramite un generatore di rampa ed un blocco saturatore che ne limita la corrente. Avviando la simulazione e facendo variare il carico in un intervallo di tempo pari a 20 secondi, la curva di polarizzazione ed il corrispondente andamento della potenza erogata dallo stack ottenuti vengono mostrati, rispettivamente, in figura 2.14 ed in figura 2.15.

Gli andamenti delle tre tipologie di c.d.t. per i fenomeni di polarizzazione, delle pressioni parziali dei reagenti e della temperatura dello stack in funzione della densità di corrente sono altresì riportati, rispettivamente, nelle figure 2.16, 2.17, 2.18, 2.19, 2.20, 2.21.

L'andamento ottenuto evidenzia uno dei problemi tipici nell'utilizzo delle celle a combustibile. Le celle PEM presentano una temperatura massima di funzionamento di 100°C e, in base a quanto già esaminato, è stato necessario dimensionare correttamente un sistema di smaltimento del calore interno. Può risultare utile, in particolari condizioni termiche dell'ambiente di prova, utilizzare sistemi di smaltimento del calore esterni come ad esempio cappe aspiratrici, sistemi condizionamento aria ecc.. Il problema si manifesta in particolare quando la cella a combustibile è chiamata a lavorare per lunghi periodi a correnti prossime

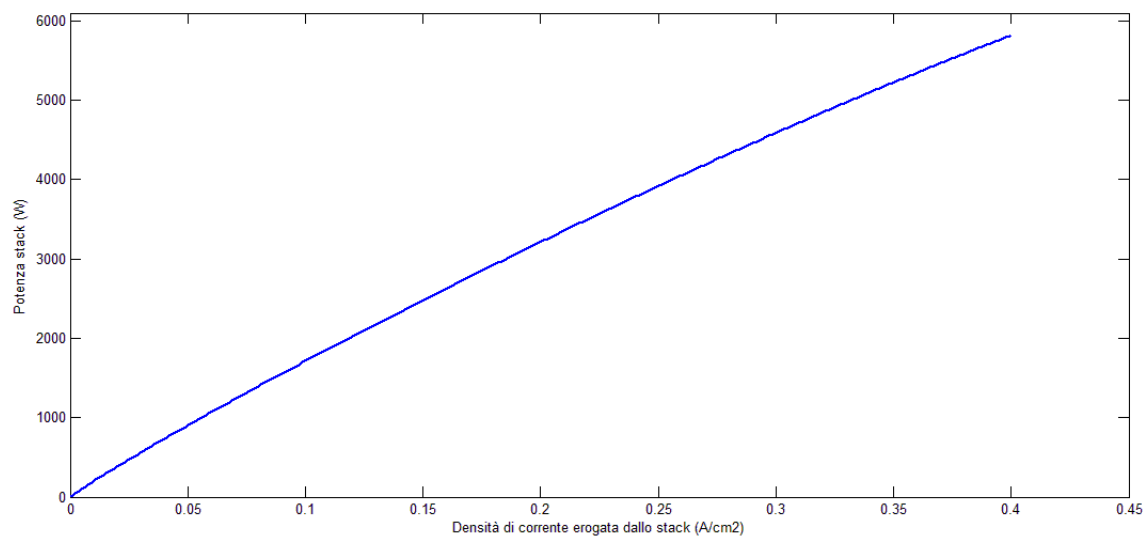


Figura 2.15: Curva potenza/corrente ottenuta dal modello a dieci parametri

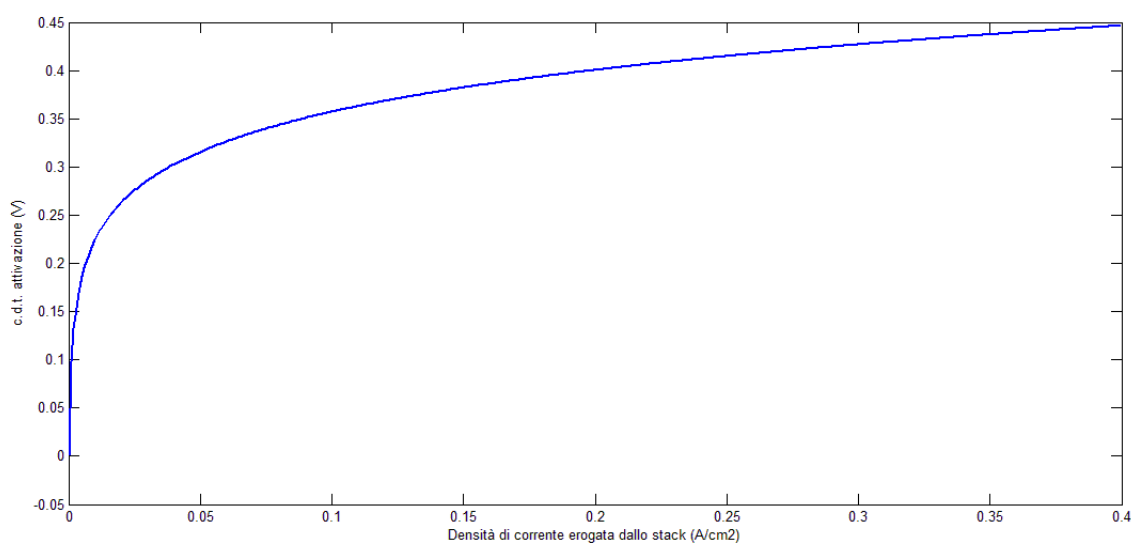


Figura 2.16: Andamento della c.d.t. di attivazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack

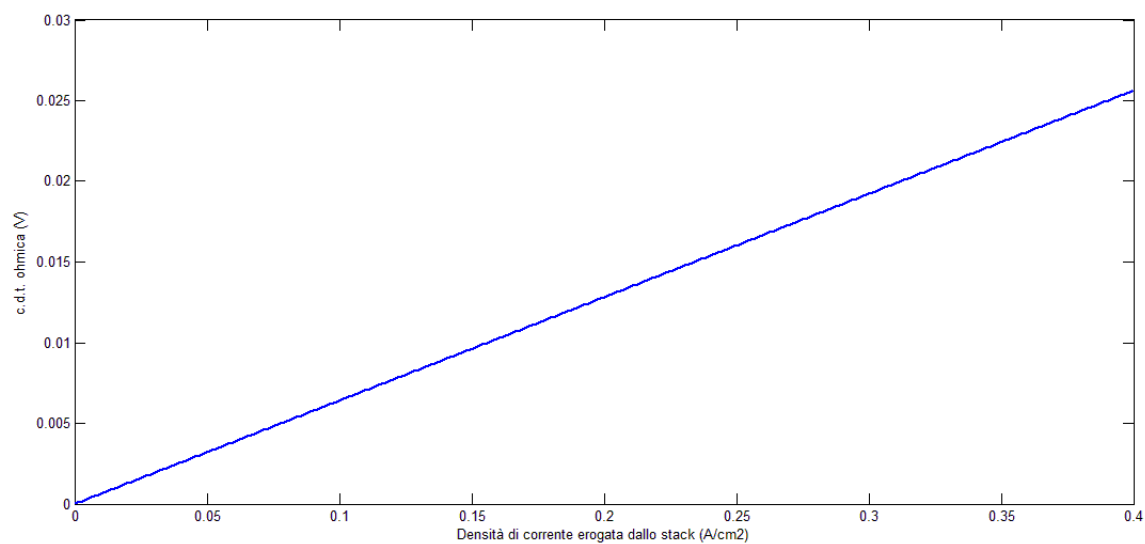


Figura 2.17: Andamento della c.d.t. ohmica in funzione della densità di corrente erogata dallo stack

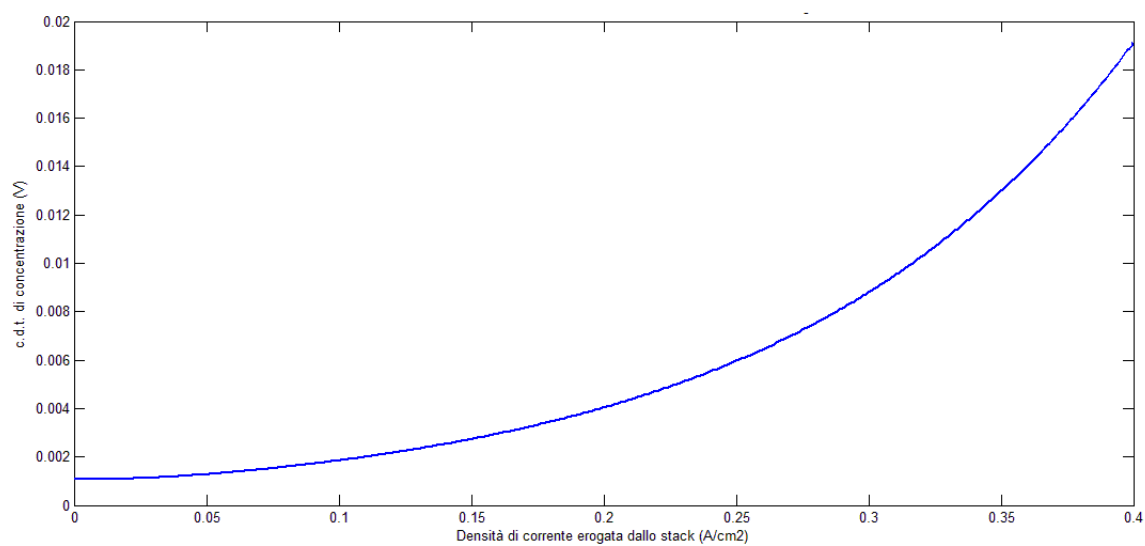


Figura 2.18: Andamento della c.d.t. di concentrazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack

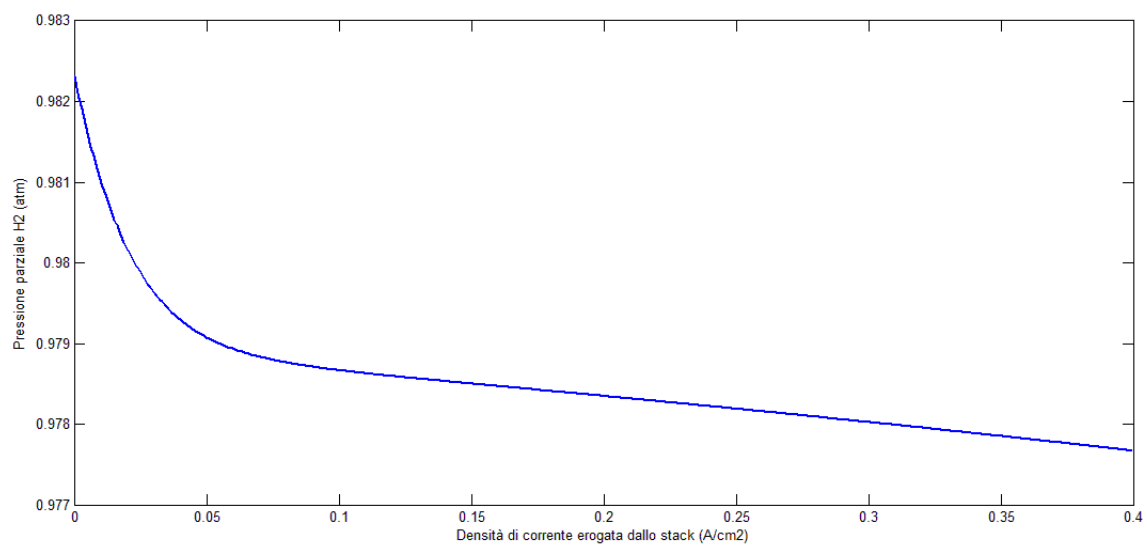


Figura 2.19: Andamento della pressione parziale dell'idrogeno in funzione della densità di corrente erogata dallo stack

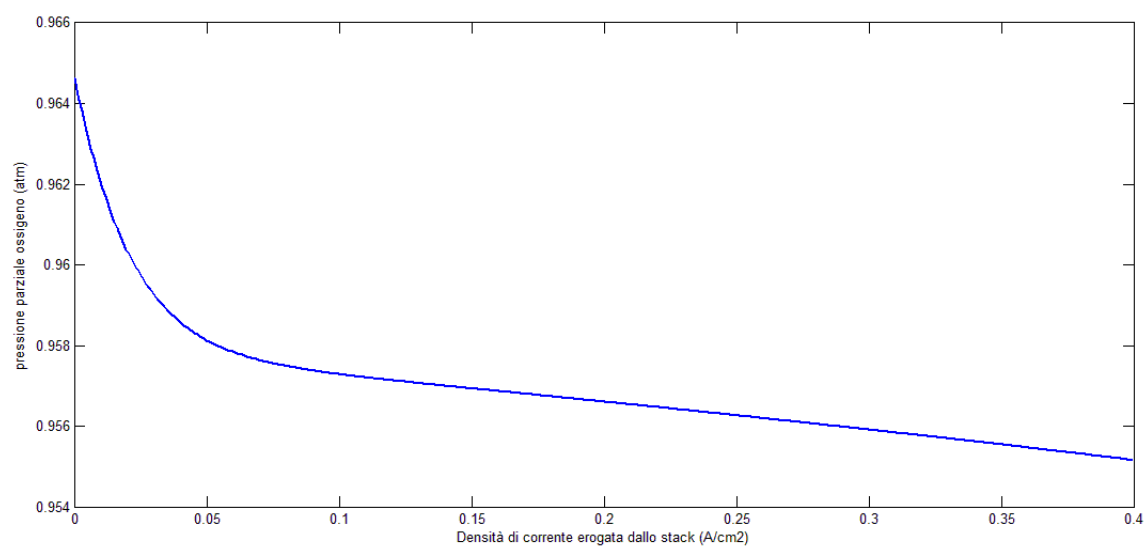


Figura 2.20: Andamento della pressione parziale dell'ossigeno in funzione della densità di corrente erogata dallo stack

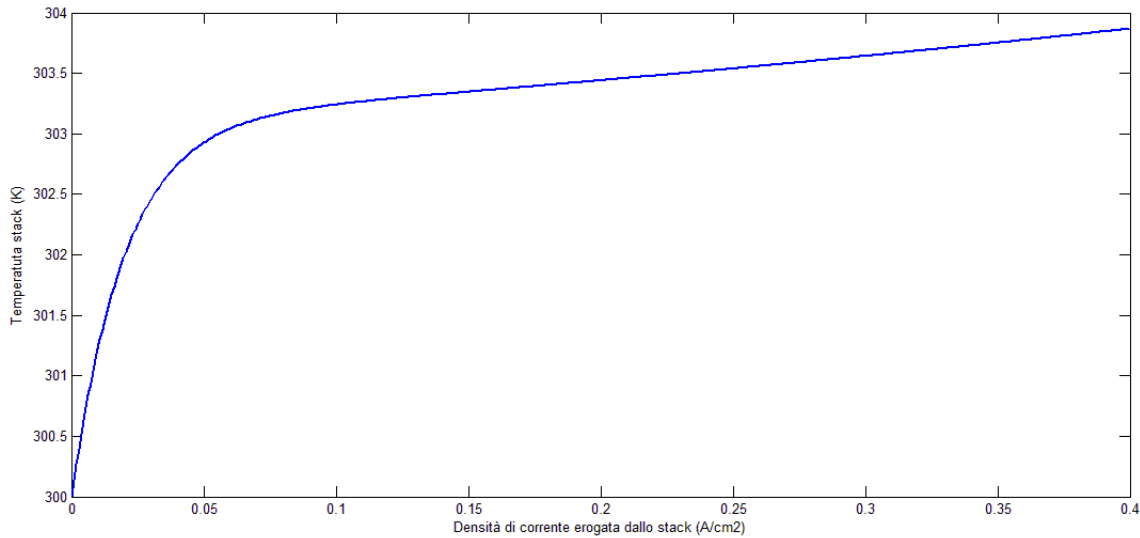


Figura 2.21: Andamento della temperatura dello stack in funzione della densità di corrente erogata

a quelle massime ammissibili dallo stack. Le prove che sono state eseguite, presso lo SDESLAB, per la determinazione della curva di polarizzazione reale delle celle del modulo Powerflow (Nuvera) hanno richiesto l'installazione di una cappa aspiratrice (figura 4.3) per evitare che la temperatura ambiente e quindi quella dello stack, aumenti a seguito del calore irradiato dalla cella stessa. La temperatura dell'ambiente di prova è fortemente influenzata dalla presenza del carico elettronico che dissipa potenza (max 5 kW) per effetto joule con conseguente aumento della temperatura ambiente. Questo ha richiesto l'uso, oltre della cappa ispiratrice, di un opportuno sistema di condizionamento aria.

Come è noto, la curva di polarizzazione, ottenuta dal modello in esame, si può suddividere in tre diverse zone in corrispondenza delle quali prevalgono determinate componenti di caduta di tensione. Per basse densità di corrente le perdite di attivazione sono quelle più rilevanti a differenza delle perdite ohmiche e di concentrazione che possono, con buona approssimazione, essere ritenute trascurabili. Nella zona centrale della curva di polarizzazione diventano prevalenti le perdite ohmiche, le perdite di attivazione si mantengono pressoché costanti e pari al loro massimo valore mentre le perdite di concentrazione possono ancora essere ritenute trascurabili. In fine nell'ultimo tratto della curva di polarizzazione possiamo finalmente rilevare l'effetto delle perdite di concentrazione, che diventano rilevabili solo per densità di correnti prossime a quelle massime ammissibili dallo stack. In molti modelli disponibili in letteratura, quest'ultimo tipo di perdite viene ritenuto trascurabile visto che difficilmente la fuel cell è portata a lavorare con densità di corrente molto prossime a quelle massimi ammissibili, condizione di funzionamento che può provocare una riduzione della vita media della cella.

Può risultare utile vedere come l'andamento della curva di polarizzazione, determinata utilizzando questo modello, si modifica al variare della temperatura dello stack. Le simulazioni sono state fatte, ipotizzando costanti per tutto l'intervallo e pari ai seguenti valori di temperatura: 313,15 K (60°C), 323,15 K (70°C), 333,15 K (80°C), 343,15 K (90°C). Gli andamenti ottenuti, riportati in figura 2.22, evidenziano quanto già rilevato in sede teorica ossia all'aumentare della temperatura la tensione ai capi della cella subisce un piccolo incremento.

Come è noto [17], la cella a combustibile manifesta un comportamento durante il transitorio noto come "*fenomeno del doppio strato di carica*". Ogni volta che due materiali diversi sono posti a contatto diretto c'è un passaggio di cariche superficiali da un corpo all'altro. In prossimità dell'interfaccia elettrodo/elettrolita

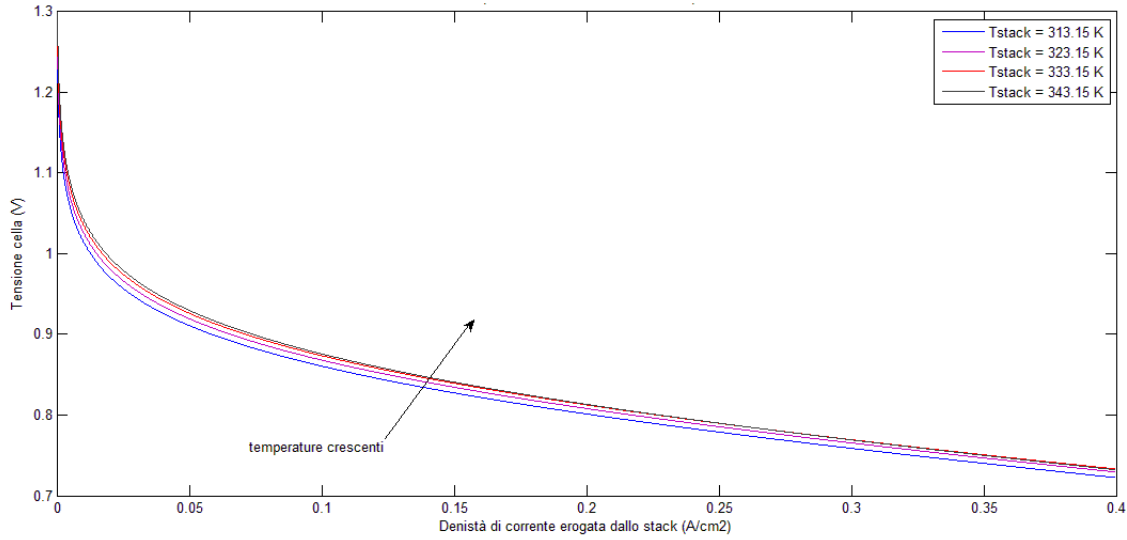


Figura 2.22: Curve di polarizzazione in funzione della temperatura dello stack

c'è uno strato di cariche, dovute al fenomeno della diffusione, chiamato “doppio strato di carica” che immagazzina cariche elettriche e quindi energia. Considerando la superficie del catodo in una cella a combustibile, è noto che l'elettrodo funge da collettore di elettroni mentre la membrana elettrolitica attrae gli ioni positivi H^+ . Questi ioni ed elettroni insieme all'ossigeno fornito al catodo reagiscono dando luogo alla reazione chimica $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$. La probabilità che avvenga questa reazione dipende dalla concentrazione degli elettroni e degli ioni sulla superficie degli elettrodi e dell'elettrolita. Maggiore è la quantità di carica presente, maggiore sarà la quantità di corrente erogata. Anche se non si eroga corrente, la disposizione di tale cariche determina l'instaurarsi di una certa differenza di potenziale, cioè la sovratensione di attivazione. L'esistenza di questo doppio strato di cariche è necessaria per l'instaurarsi della reazione chimica. Se la corrente richiesta dal carico aumenta, deve aumentare la carica presente in questo strato esaminato e quindi anche la sovratensione di attivazione sarà maggiore. Tuttavia l'effetto catalizzatore dell'elettrodo consente di ridurre al minimo l'entità del doppio strato di carica anche per correnti erogate elevate.

Questo strato di carica descritto si comporta come un condensatore e quindi la sua carica mutuerà in accordo alle richieste del carico con un certo ritardo. Pertanto, in corrispondenza di una variazione di corrente erogata è necessario un certo intervallo di tempo prima che la sovratensione per attivazione e di concentrazione seguono il cambiamento di corrente, mentre vi è una immediata caduta di tensione ohmica visto che quest'ultima è direttamente proporzionale alla corrente e ne segue istantaneamente le variazioni. Nello schema del circuito equivalente della cella a combustibile durante il transitorio, mostrato in figura 2.23, è possibile individuare, per le tre tipologie di perdite (attivazione, ohmica e concentrazione), dei termini che moltiplicati per la corrente di stack permettono di quantificare le rispettive cadute di tensione introdotte. Questi termini vengono assimilati circuitualmente a delle resistenze elettriche: R_{ohm} è la resistenza ohmica, R_{att} è la resistenza per perdite di attivazione, R_{conc} è la resistenza per perdite di concentrazione. Infine C è la capacità che giustifica la presenza del fenomeno del doppio strato di carica [17, 24, 25, 27, 28, 29].

L'equazione differenziale che fornisce il valore della tensione dinamica v_d è:

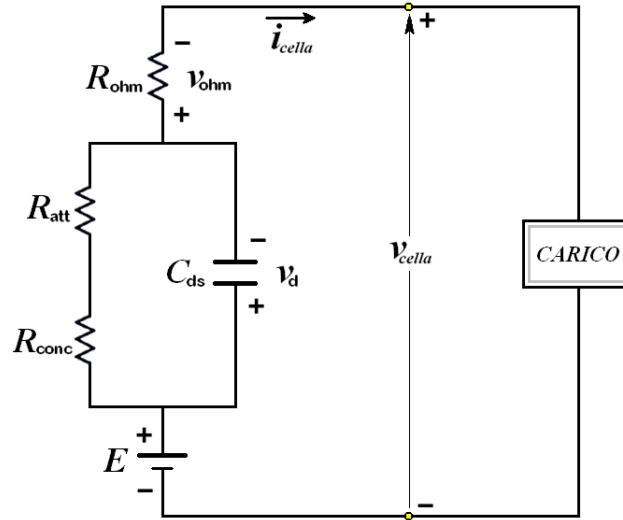


Figura 2.23: Schema del circuito equivalente della cella a combustibile durante il transitorio

$$\frac{dv_d}{dt} = \frac{i}{C} - \frac{v_d}{\tau} \quad (2.12)$$

dove:

- C , in base ai dati disponibili in letteratura, vale $2,5 \div 3F$;
- $\tau = \frac{C(V_{att} + V_{conc})}{i}$ è la costante di tempo della cella.

In definitiva, la tensione della singola cella si può definire come:

$$V_{cell} = E_{nernst} - V_{ohm} - v_d \quad (2.13)$$

Lo schema a blocchi del modello dinamico a 10 parametri implementato risulta pertanto quello in figura 2.24, nel quale si evidenzia il sottosistema che implementa l'equazione differenziale 2.12 (figura 2.25).

Per la valutazione del comportamento dinamico della cella è stata eseguita una simulazione con una variazione a gradino della corrente richiesta dal carico. Il valore iniziale di corrente richiesta alla cella è stata posta pari a $20 A$, mentre all'istante $t = 5 s$ è stata fissata una corrente pari a $100 A$. In tal modo si è ottenuto l'andamento della tensione della cella, messa a confronto con quella del modello statico prima realizzato, riportato in figura 2.26.

Da questo confronto è possibile rilevare un'ottima risposta dinamica della fuel cell ottenuta in simulazione che, successivamente, verrà messa a confronto con quella determinata sperimentalmente. In figura 2.27 viene altresì messa a confronto la curva di polarizzazione ottenuta a partire dal modello statico con quella ottenuta col modello dinamico.

Si osservi che le curve si differiscono principalmente per le c.d.t. di attivazione e concentrazione, mentre le c.d.t. ohmiche rimangono invariate. Può risultare comodo mettere a confronto le c.d.t. di attivazione ricavate considerando il modello statico e quello dinamico, visto che sono proprio queste c.d.t. a risentire maggiormente del fenomeno del doppio strato di carica (figura 2.28).

È possibile evidenziare, inoltre, un piccolo scostamento tra i due andamenti in corrispondenza di densità di corrente erogata allo stack prossime a zero e a $0,4 A/cm^2$.

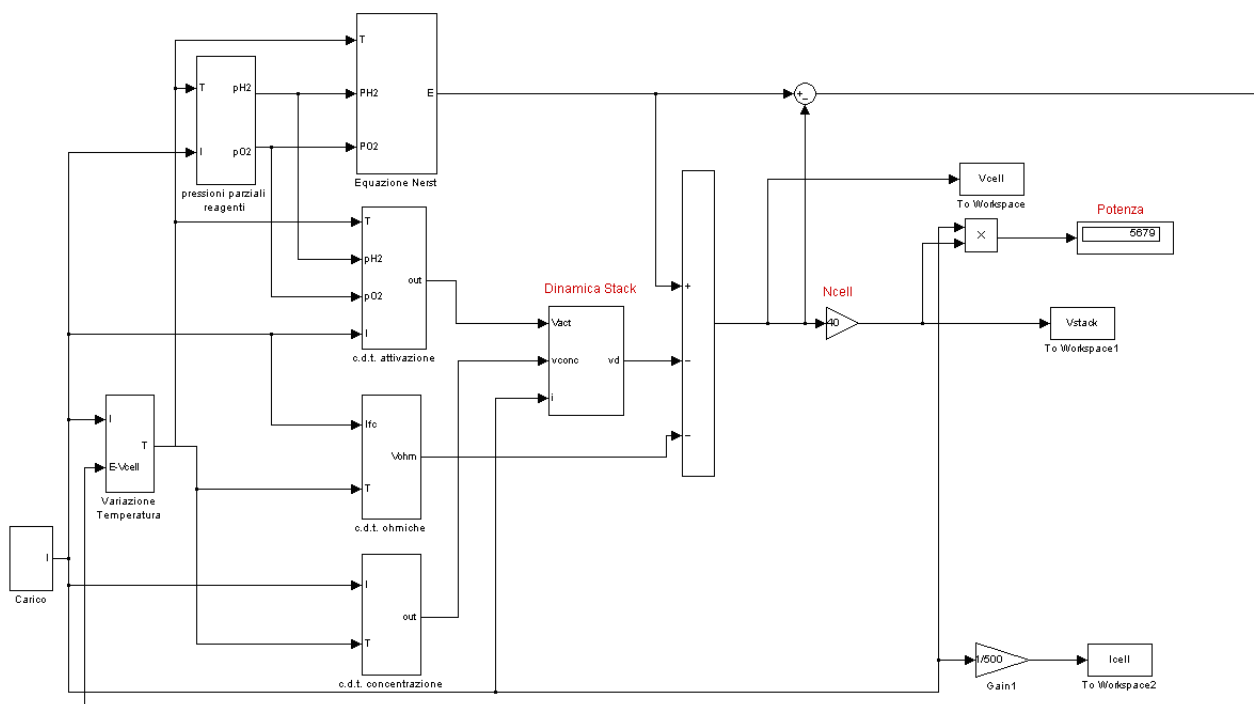


Figura 2.24: Schema a blocchi del modello dinamico a 10 parametri

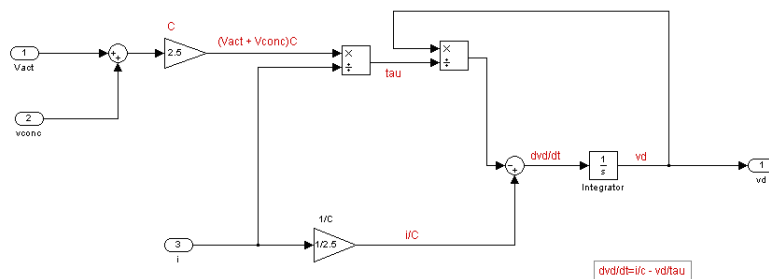


Figura 2.25: Schema a blocchi del sottosistema per l'implementazione dell'equazione differenziale 2.12

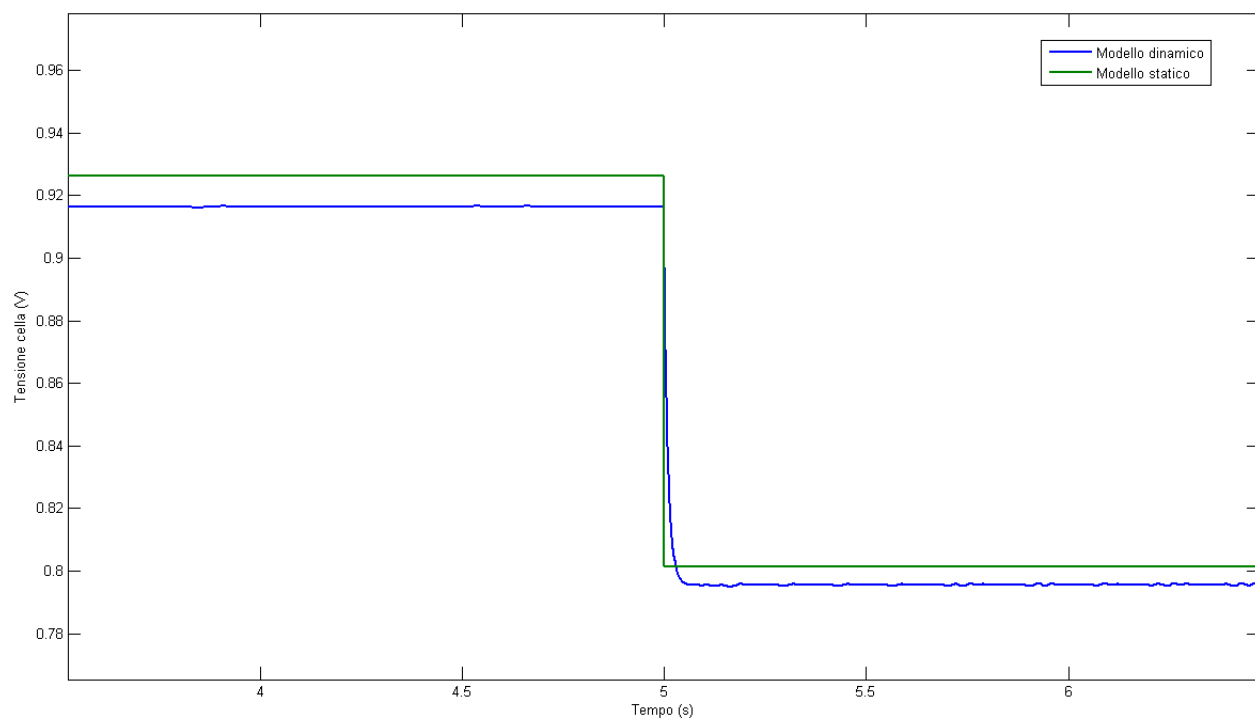


Figura 2.26: Confronto tra la risposta del modello statico e dinamico, ad una variazione a gradino del carico

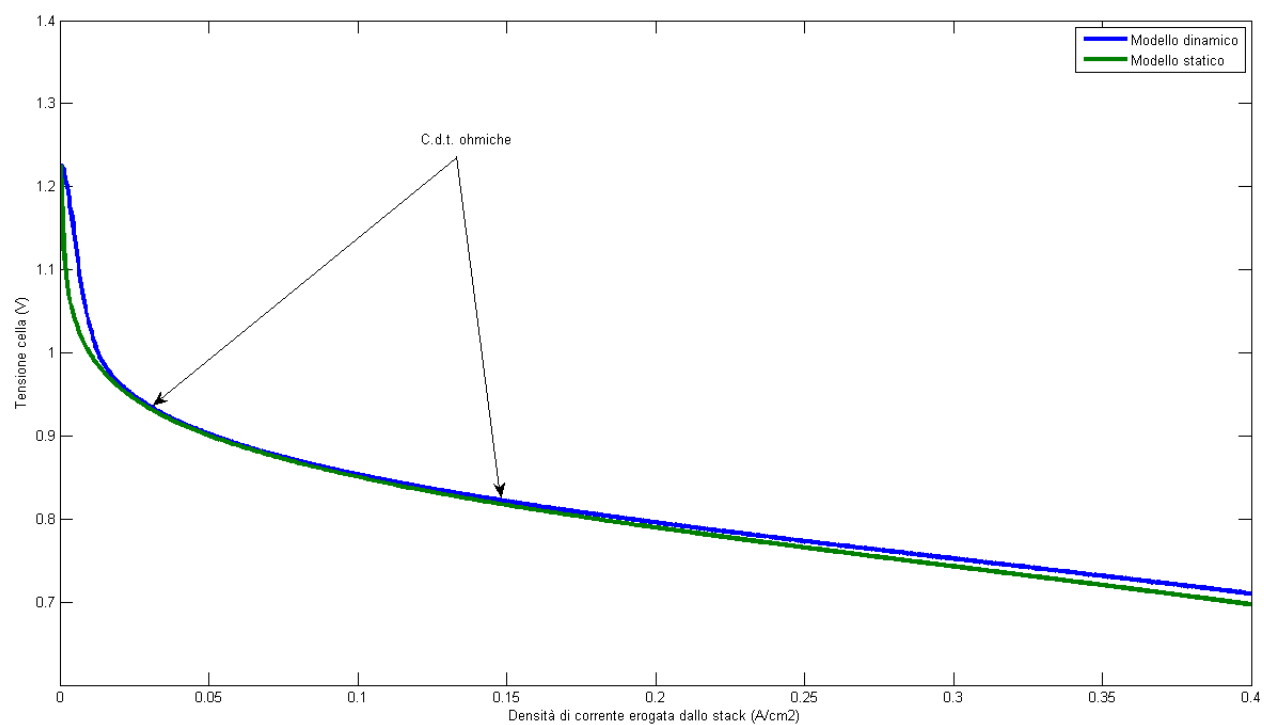


Figura 2.27: Confronto tra le curve di polarizzazione ottenute col modello statico e dinamico

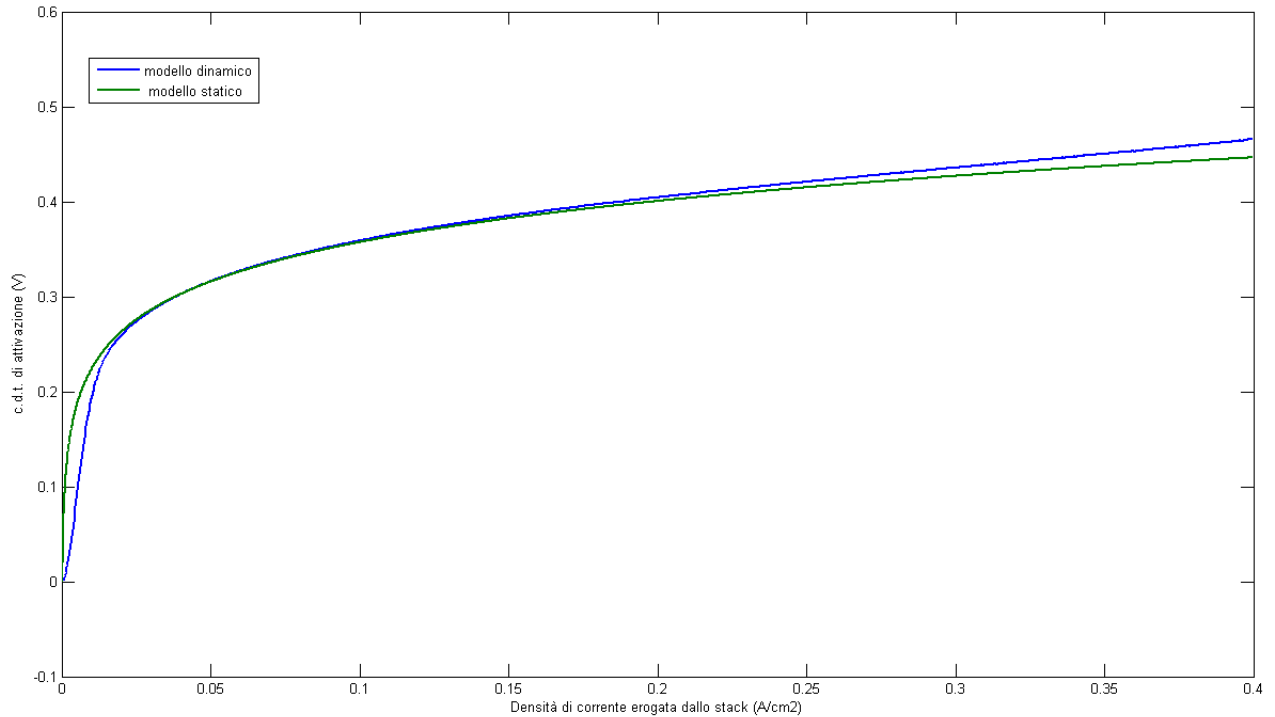


Figura 2.28: Confronto tra le c.d.t. di attivazione del modello statico e dinamico

Nel processo di caratterizzazione di una cella a combustibile è molto importante valutare la sua risposta dinamica. Per la determinazione della curva di polarizzazione, si è supposto una variazione del carico, da 0 a 200 A in 20 s. Il passo successivo è quello di considerare una variazione di carico, sempre all'interno di questo range, in tempi sempre più brevi sino ad considerare una variazione a gradino. L'analisi è stata effettuata per le seguenti variazioni di carico (figura 2.29):

- 0 ÷ 200 A in 10 s;
- 0 ÷ 200 A in 5 s;
- 0 ÷ 200 A in 2 s;
- variazione a gradino 0 ÷ 200 A, dall'istante $t = 0,5$ s.

La risposta dello stack ottenuta dalle simulazioni svolte è riportata in figura .

Per valutare l'entità dello scostamento fra l'andamento dinamico da quello statico, nelle figure 2.31, 2.32, 2.33, 2.34 vengono messe a confronto le curve di polarizzazione ottenute, applicando le stesse variazioni di carico, ai due modelli matematici esaminati.

Da questi confronti si rileva che tanto più spinta è la variazione di carico, tanto maggiore sarà lo scostamento, a livello delle c.d.t. di attivazione, tra il modello dinamico e quello statico. A conferma di ciò, è possibile mettere a confronto il modello dinamico con quello statico supponendo una variazione del carico tra 0÷200 A in 100 s (figura 2.35). Con buona approssimazione, è possibile ritenere equivalenti le due curve di polarizzazione, evitando di implementare il sottosistema in figura 2.25 ed alleggerendo il modello.

Dalle reazioni chimiche che si verificano in una cella è noto che vengono trasferiti quattro elettroni per ogni mole di ossigeno [18, 21, 30]:

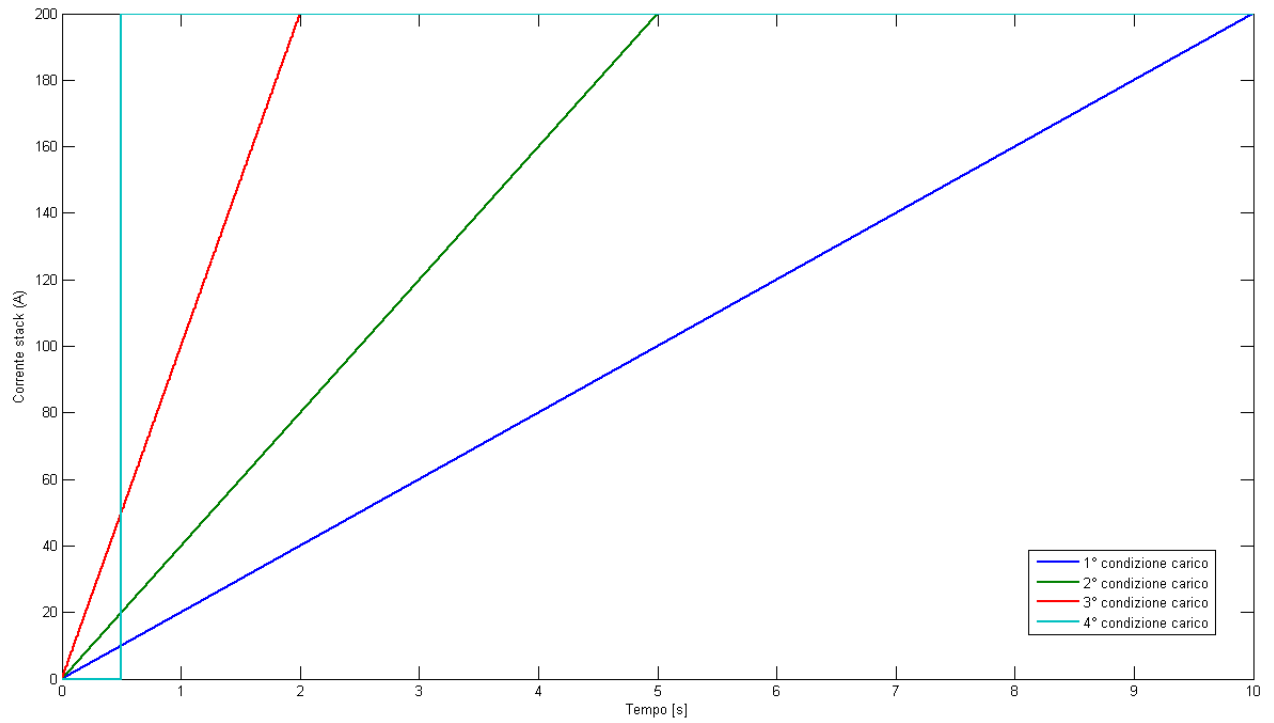


Figura 2.29: Variazioni di carico

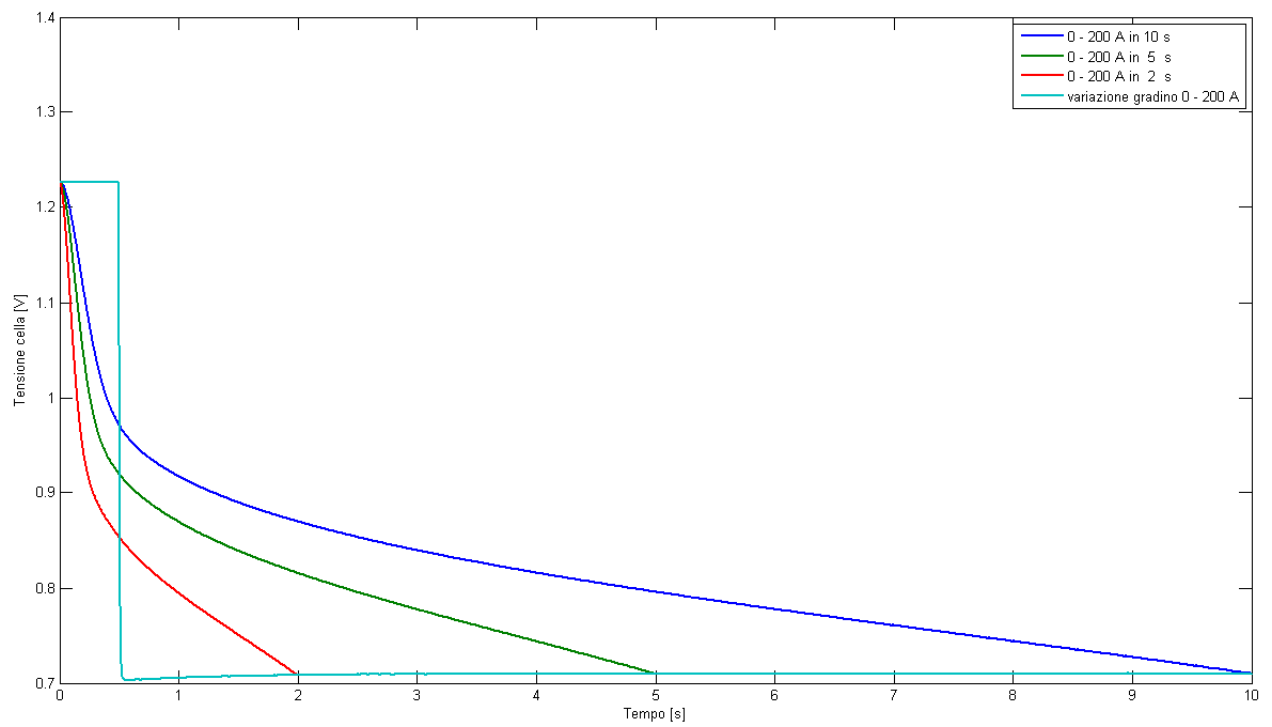


Figura 2.30: Risposta dello stack per diverse condizioni di carico di figura 2.29

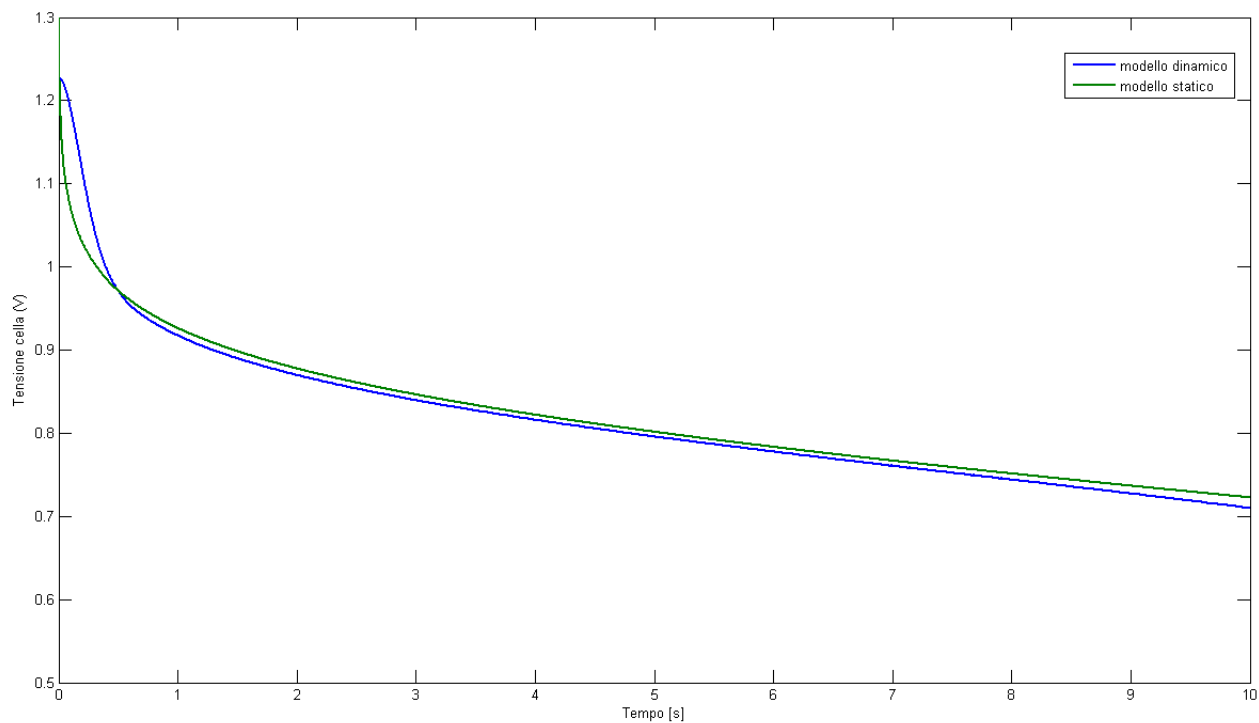


Figura 2.31: Confronto curve di polarizzazione del modello statico e dinamico per variazione di carico $0 \div 200 \text{ A}$ in 10 s

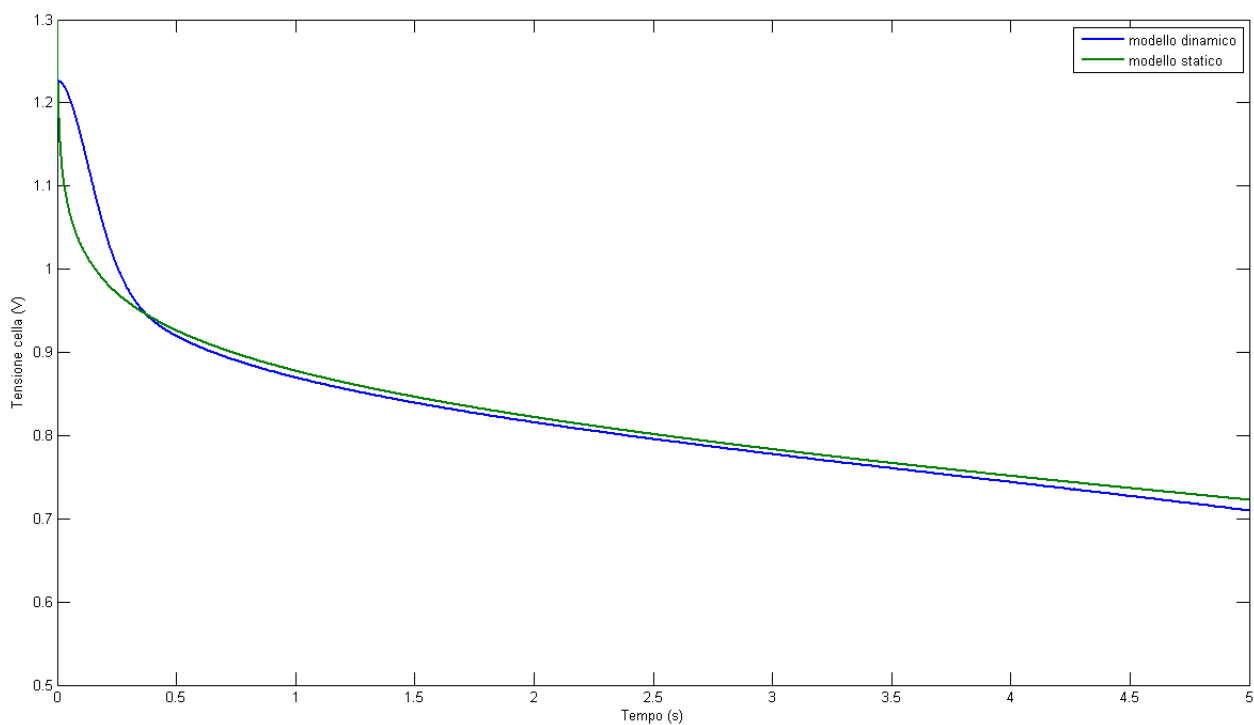


Figura 2.32: Confronto curve di polarizzazione del modello statico e dinamico per variazione di carico $0 \div 200 \text{ A}$ in 5 s

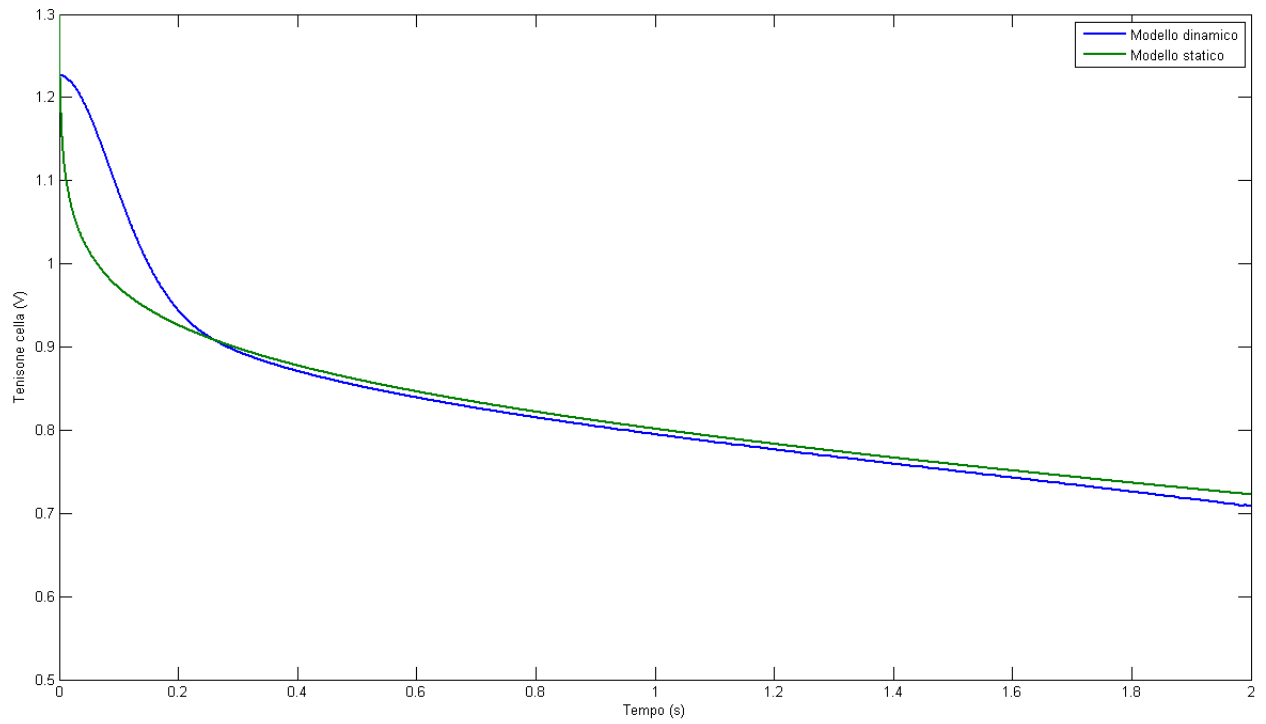


Figura 2.33: Confronto curve di polarizzazione del modello statico e dinamico per variazione di carico $0 \div 200 \text{ A}$ in 2 s

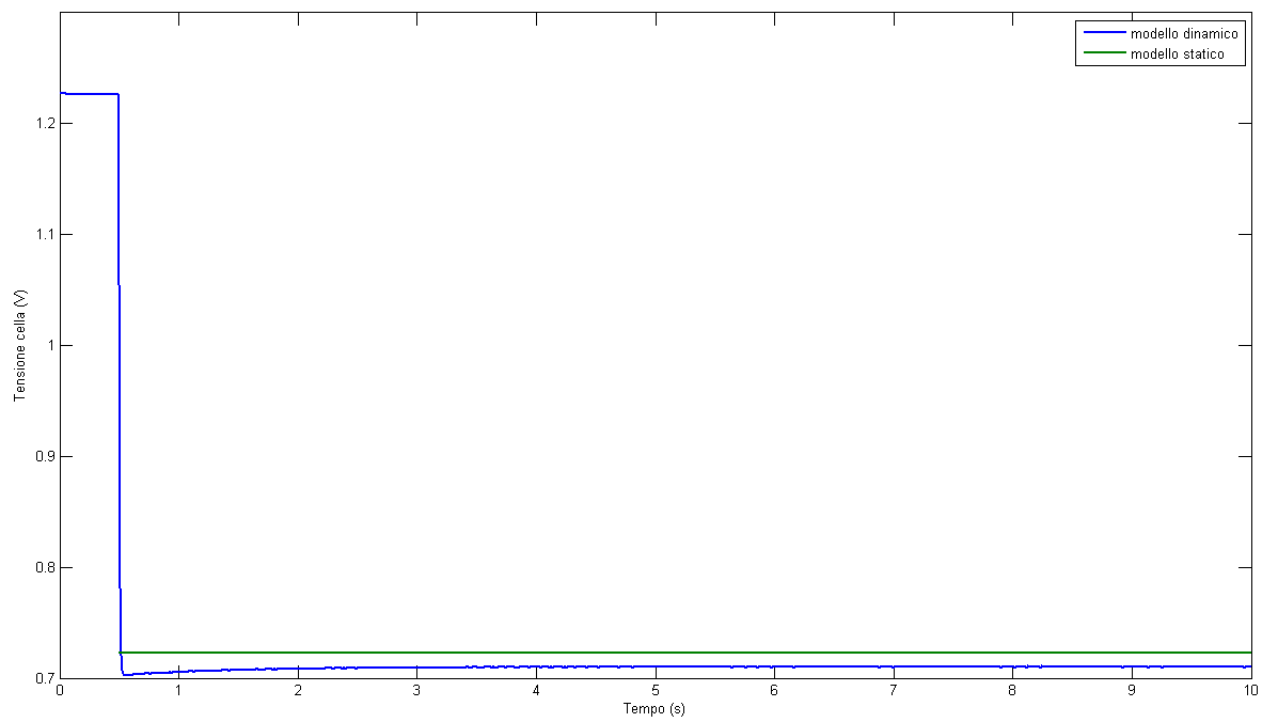


Figura 2.34: Confronto curve di polarizzazione del modello statico e dinamico per *variazione a gradino* del carico

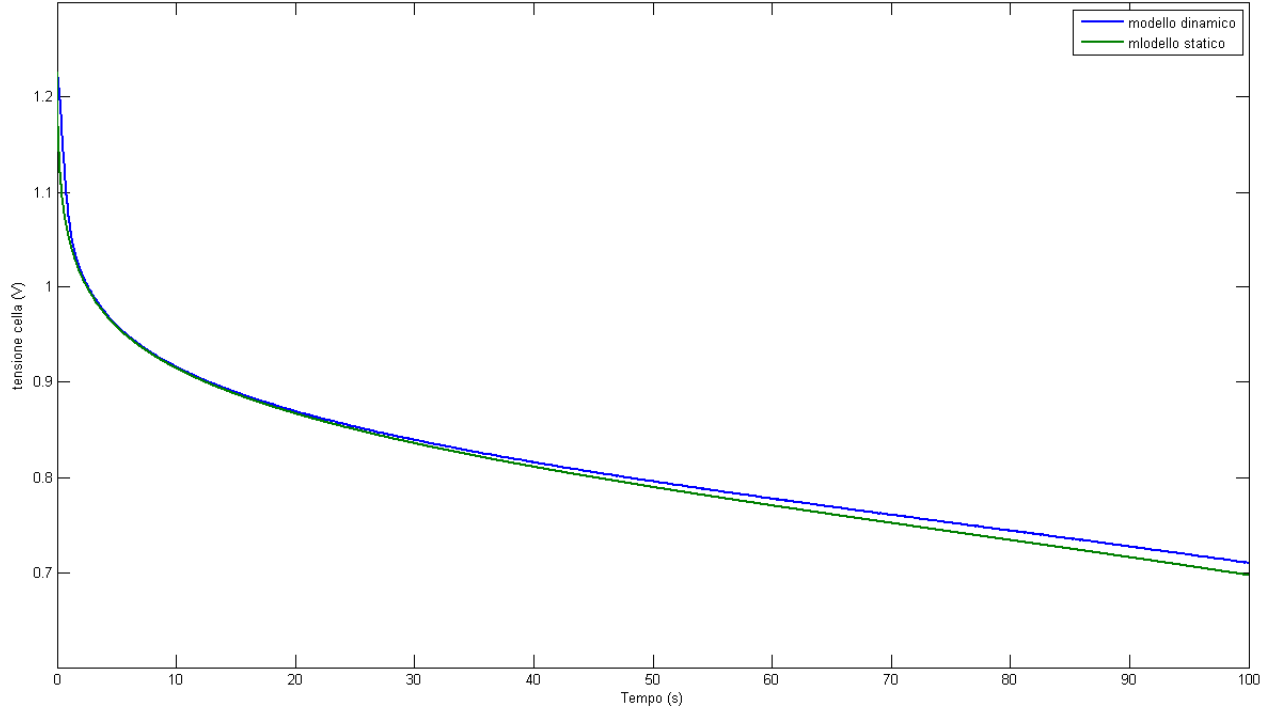


Figura 2.35: Confronto curve di polarizzazione del modello statico e dinamico per variazione di carico $0 \div 200 \text{ A}$ in 100 s

$$Carica = 4F \cdot Quantità_{O_2} \quad (2.14)$$

$$O_{2,utilizzato} = \frac{I}{4F} \left[\frac{mole}{s} \right] \quad (2.15)$$

dove $F = 96485 \text{ C}$ è la costante di Faraday. Per uno stack ad N celle si ha che:

$$O_{2,utilizzato} = \frac{I \cdot N}{4F} \left[\frac{mole}{s} \right] \quad (2.16)$$

Ricordando che la potenza erogata dallo stack vale $P = V_{FC} \cdot I \cdot N$, si ricava che $I \cdot N = \frac{P}{V_{FC}}$ dove V_{FC} è la tensione della singola cella. Pertanto, l'ossigeno utilizzato si può esprimere come:

$$O_{2,utilizzato} = \frac{P}{4 \cdot F \cdot V_{FC}} \left[\frac{mole}{s} \right] \quad (2.17)$$

Dalla massa molare dell'ossigeno è possibile inoltre scrivere:

$$O_{2,utilizzato} = 8,29 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{P}{V_{FC}} \left[\frac{mole}{s} \right] \quad (2.18)$$

Ragionamento analogo si può fare per la determinazione dell'idrogeno utilizzato. Dalle reazioni chimiche che si manifestano all'interno della cella, è noto che, per ogni mole di idrogeno, vengono trasferiti due elettroni e quindi:

$$Carica = 2F \cdot Quantità_{H_2} \quad (2.19)$$

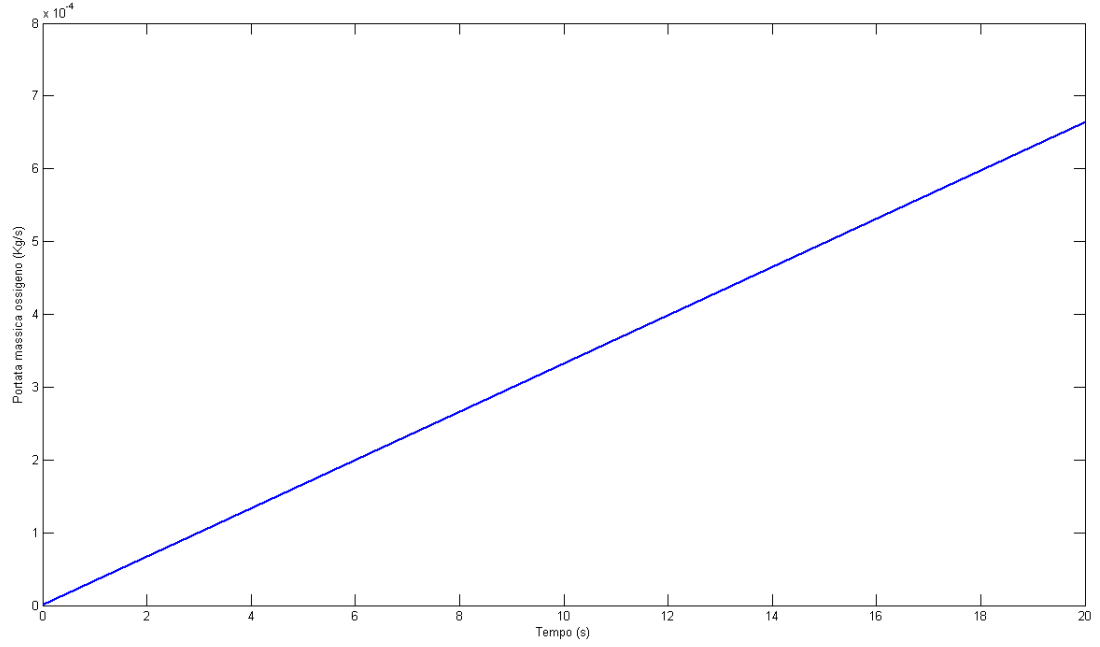


Figura 2.36: Andamento della portata massica d'ossigeno utilizzata in funzione del tempo

Pertanto:

$$H_{2,utilizzato} = \frac{I}{2F} \left[\frac{mole}{s} \right] \quad (2.20)$$

ovvero:

$$H_{2,utilizzato} = \frac{P}{2F} V_{FC} \left[\frac{mole}{s} \right] \quad (2.21)$$

Tenendo presente che la massa molare dell'idrogeno è $2,02 \cdot 10^{-3} [Kg/mol]$, la quantità di idrogeno utilizzato può essere così espressa:

$$H_{2,utilizzato} = 1,05 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{P}{V_{FC}} \left[\frac{kg}{s} \right] \quad (2.22)$$

È noto che la portata massica indica la quantità di massa di idrogeno ed ossigeno che viene trattata. Nelle figure 2.36 e 2.37 sono riportati gli andamenti della portata massica dell'ossigeno e dell'idrogeno al variare del carico, dalla condizione a vuoto sino alla condizione di massima potenza erogabile dallo stack, entro 20 secondi.

L'efficienza della fuel cell può essere così ottenuta [17]:

$$\eta = \mu_f \cdot \frac{V_{cella}}{1,48} \quad (2.23)$$

dove μ_f è il coefficiente di utilizzazione del combustibile (generalmente 95%) e $1,48 V$ rappresenta la massima tensione che può essere ottenuta utilizzando l'Higher Heating Value (potere calorifico superiore, HHV) per l'entalpia dell' H_2 , oppure può essere espressa come:

$$\eta = \mu_f \cdot \frac{V_{cella}}{1,25} \quad (2.24)$$

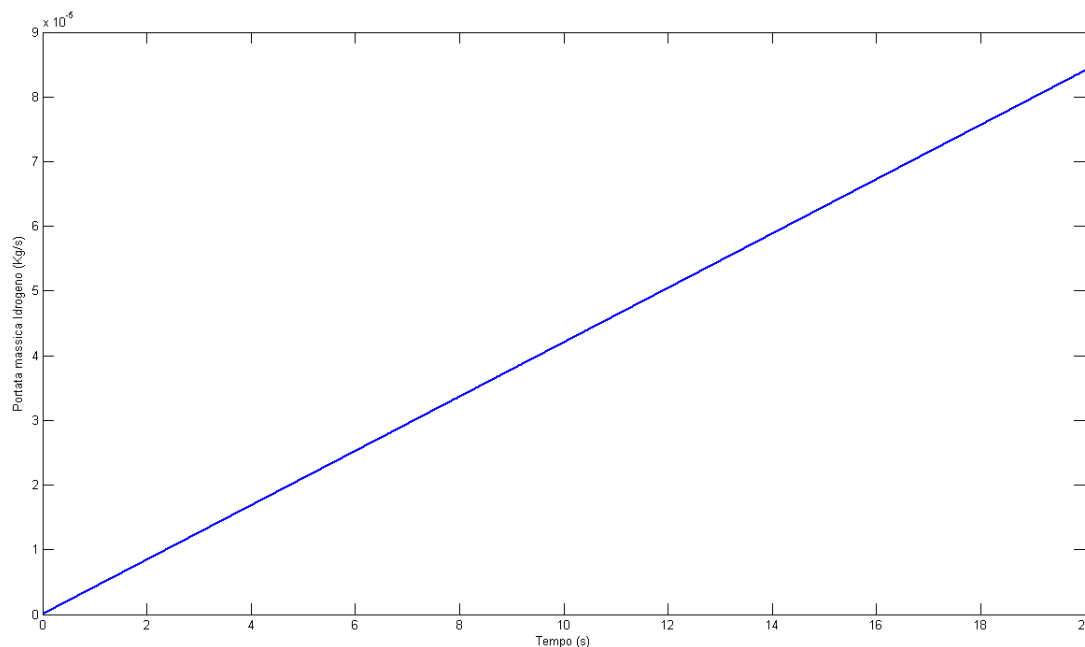


Figura 2.37: Andamento della portata massica d'idrogeno utilizzata in funzione del tempo

dove 1,45 rappresenta la massima tensione che può essere ottenuta utilizzando il Low Heating Value (potere calorifico inferiore, LHV). A partire da queste espressioni, in figura 2.38 viene riportato l'andamento dell'efficienza della cella al variare della densità di corrente erogata dallo stack.

L'efficienza va riducendosi all'aumentare della densità di corrente erogata dallo stack raggiungendo un valore minimo pari al 45 %. È necessario mantenere una certa distanza da valori di densità di corrente prossimi a quelli massimi ammissibili, in corrispondenza delle quali si registra una riduzione della vita media della cella e valori minimi del rendimento. Secondo quanto detto, conviene lavorare nella zona centrale della curva di polarizzazione in corrispondenza della quale il rendimento della cella assume valori anche superiori al 60 %, senza compromettere la sua integrità.

2.2.2 Modello a sei parametri

Il modello a sei parametri si basa sulle seguenti ipotesi semplificative:

1. le reazioni chimiche nella membrana polimerica avvengono istantaneamente;
2. la temperatura dello stack è considerata costante e omogenea all'interno dello stack stesso;
3. le pressioni parziali dei reagenti sono ritenute costanti.

Questo secondo modello si differisce da quello a dieci parametri per queste ultime due ipotesi semplificative, che rendono il modello più semplice, aumentando però lo scostamento rispetto ai valori rilevati sperimentalmente.

Il modello della tensione dello stack richiede i seguenti ingressi:

- il contenuto medio di acqua della membrana λ_m : il valore che viene assunto varia nell'intervallo 0 - 23 a cui corrisponde un intervallo di umidità relativa del 0 - 1;

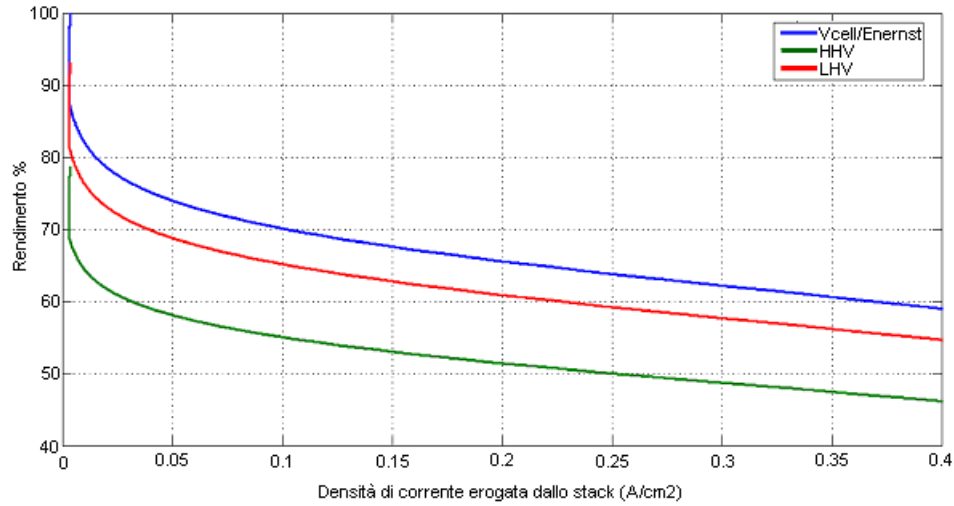


Figura 2.38: Andamento del rendimento di una cella in funzione della densità di corrente erogata dallo stack

- la temperatura dello stack T [K] definita come ingresso esterno costante;
- la corrente elettrica [A] richiesta dal carico elettrico collegato al sistema con celle a combustibile in esame;
- la pressione parziale dell'ossigeno del canale catodico [atm];
- la pressione parziale dell'idrogeno del canale anodico [atm].

La tensione ideale ai capi della singola cella si ottiene sempre dall'equazione di Nernst 2.4: restano da valutare le singole componenti di c.d.t..

Le perdite di attivazione, dette anche sovratensione di attivazione, sono legate alla barriera di energia che deve essere superata affinché possa iniziare la reazione chimica. E' una fenomenologia strettamente legata alla velocità delle reazioni elettrodiche. Le sovratensioni per attivazioni avvengono in entrambi gli elettrodi della cella a combustibile, ma nel quantificare queste sovratensioni bisogna tener conto che la reazione di ossidazione dell'idrogeno all'anodo avviene molto più rapidamente della reazione di riduzione dell'ossigeno al catodo. L'equazione seguente, detta equazione di Tafel, descrive il legame esistente fra la sovratensione di attivazione e la densità di corrente i [18, 21]:

$$v_{att} = A \ln \left(\frac{i}{i_o} \right) \quad (2.25)$$

dove A è una costante ed i_o è la densità di corrente di scambio. Entrambe le costanti sono determinate empiricamente. In particolare, la costante A assume valori particolarmente elevati per le reazioni chimiche lente e quindi, essendo la reazione più lenta quella che avviene al catodo, la caduta di tensione dovuta alle perdite di attivazione è prevalentemente dipendente dalle condizioni di reazione al catodo. La costante i_o rappresenta il minimo valore di densità di corrente in corrispondenza della quale la sovratensione per attivazione si manifesta con un valore diverso da zero, quindi l'equazione di Tafel è valida solo per quei valori di densità di corrente $i > i_o$. Il metodo migliore per ridurre la sovratensione per attivazione è agire sul valore della corrente i_o che può assumere valori variabili di diversi ordini di grandezza. Questo valore dipende anche dalla natura e dal materiale costituente gli elettrodi. Il valore di i_o è importante per il controllo delle performance della cella a combustibile ed è indispensabile che essa assuma il maggior

valore possibile. Il valore della tensione disponibile ai morsetti di una cella a combustibile, considerando solamente le perdite per attivazione, è dato dalla seguente espressione:

$$v_{fc} = E - A \ln \left(\frac{i}{i_o} \right) \quad (2.26)$$

Come detto, le perdite per il fenomeno di attivazione sono prevalenti al catodo a seguito della lentezza della reazione chimica. Tuttavia, per particolari celle, la sovratensione anodica non è trascurabile e quindi occorre prenderla in considerazione. Generalmente si ha [18, 21]:

$$v_{att} = A_{an} \ln \left(\frac{i}{i_{oan}} \right) + A_{cat} \ln \left(\frac{i}{i_{ocat}} \right) \quad (2.27)$$

dove:

- A_{an} e A_{cat} sono rispettivamente la costante anodica e catodica;
- i_{oan} e i_{ocat} sono rispettivamente la densità di corrente di scambio anodica e catodica.

L'espressione 2.27 può anche essere espressa nel seguente modo:

$$v_{att} = A \ln \left(\frac{i}{b} \right) \quad (2.28)$$

con $A = A_{an} + A_{cat}$ e $b = i_{oan} + i_{ocat}$.

Per facilitare l'implementazione del modello della tensione dello stack al calcolatore, quest'ultima equazione può essere approssimata così come segue [28]:

$$v_{att} = v_o + v_a (1 - e^{-c_1 i}) \quad (2.29)$$

dove v_o è la caduta di tensione in corrispondenza di una densità di corrente erogata nulla, mentre v_a e c_1 sono delle costanti note in letteratura.

In particolare, v_o dipende dalla temperatura dello stack, dalla pressione catodica e dalla pressione di saturazione, secondo la legge:

$$v_o = 0,279 - 8,5 \cdot 10^{-4} (T_{fc} - 298,15) + 4,308 \cdot 10^{-5} \cdot T_{fc} \left\{ \ln \left[\frac{p_{ca} - p_{sat}}{1,01325} \right] + \frac{1}{2} \ln \left[\frac{0,1173 (p_{ca} - p_{sat})}{1,01325} \right] \right\} \quad (2.30)$$

Il termine v_a invece è dato da:

$$v_a = (1,618 \cdot 10^{-5} T_{fc} + 1,618 \cdot 10^{-2}) \left(\frac{p_{O_2}}{0,1173} + p_{sat} \right)^2 + (-1,8 \cdot 10^{-4} T_{fc} - 0,166) \left(\frac{p_{O_2}}{0,1173} + p_{sat} \right)^2 + (-5,8 \cdot 10^{-4} T_{fc} - 0,5736) \quad (2.31)$$

Infine, c_1 è pari a 10. Per PEM FC, le sovratensioni anodiche possono, con buona approssimazione, essere ritenute trascurabili: pertanto, l'equazione utilizzata sarà la 2.25, nella quale la costante A è data da:

$$A = \frac{RT}{2\alpha F} \quad (2.32)$$

dove:

Tabella 2.1: Densità di corrente di scambio per i diversi metalli costituenti gli elettrodi

Metallo	Densità di corrente di scambio $[A/cm^2]$
Piombo	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Zinco	$3 \cdot 10^{-11}$
Argento	$3 \cdot 10^{-7}$
Nickel	$6 \cdot 10^{-6}$
Platino	$5 \cdot 10^{-4}$
Palladio	$4 \cdot 10^{-3}$

- α è il coefficiente di trasferimento di carica, cioè la parte di energia elettrica applicata che è sfruttata per cambiare la velocità di reazione. Il suo valore dipende principalmente dal tipo di reazione chimica coinvolta e dal materiale costituente gli elettrodi ed il range di variazione è compreso tra $0 \div 1$;
- T è la temperatura della cella $[K]$ (all'aumentare della temperatura aumenta questa costante A e quindi le perdite di attivazione);
- R ed F sono rispettivamente la costante dei gas e quella di Faraday.

Si è visto che per ridurre le perdite di attivazione è necessario incrementare il più possibile la densità di corrente di scambio specialmente nella zona catodica. Questo obiettivo si raggiunge: aumentando la temperatura della cella, utilizzando catalizzatori differenti (in funzione del metallo costituente l'elettrodo, la corrente di scambio i_o subisce notevoli variazioni - tabella 2.1), esaltando la ruvidità degli elettrodi che consente di incrementare la superficie reale di contatto con i reagenti, incrementando la concentrazione dei reagenti (ad esempio, utilizzando più ossigeno in sostituzione dell'aria) ed infine incremento la pressione dei reagenti.

Poiché le celle PEM hanno una temperatura massima di funzionamento di $100^\circ C$, la soluzione frequentemente adottata per ridurre tale perdite prevede l'uso di catalizzatori differenti, generalmente il platino. Questa soluzione è stata in passato uno dei principali ostacoli dello sviluppo commerciale delle celle a combustibile, visto che comportava costi di realizzazione elevati. Le nuove tecnologie hanno portato oggi ad una sensibile riduzione della quantità di platino riducendo il costo ad esso legato.

Le perdite ohmiche sono dovute alla resistenza offerta dalla membrana polimerica al trasferimento dei protoni, alla resistenza dell'elettrodo e dei "piatti" al trasferimento di elettroni. La caduta di tensione dovuta agli effetti ohmici è proporzionale alla densità di corrente secondo la legge:

$$v_{ohm} = i \cdot R_{ohm} \quad (2.33)$$

dove i è la densità di corrente in A/cm^2 ed R_{ohm} è la resistenza interna per unità di superficie espressa in $\Omega \cdot cm^2$. Nella maggior parte delle celle a combustibile tale resistenza è imputabile principalmente all'elettrolita. Occorre comunque considerare la resistenza di connessione nel caso di più celle collegate in serie. Il valore di tensione disponibile ai morsetti di una cella a combustibile considerando le sole perdite ohmiche è:

$$v_{fc} = E - i \cdot R_{ohm} \quad (2.34)$$

La resistenza interna dipende fortemente dall'umidità della membrana e dalla temperatura della cella. Alcuni metodi mostrano come questa resistenza interna è funzione della conduttività della membrana secondo la legge [18]:

Tabella 2.2: Parametri caratteristici del modello a sei parametri

Parametro	Valore
b_{11}	0,005139
b_{12}	0,003243
b_2	350
α	0,205
T_{fc}	318,15 K
c_3	2

$$R_{ohm} = \frac{t_m}{\sigma_m} \quad (2.35)$$

dove t_m è lo spessore della membrana. Una relazione che consente di determinare la conduttività della membrana polimerica è:

$$\sigma_m = b_1 e^{b_2 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{fc}} \right)} \quad (2.36)$$

dove la costante b_2 è determinata empiricamente, mentre il parametro b_1 è dato dalla seguente espressione:

$$b_1 = (b_{11}\lambda - b_{12}) \quad (2.37)$$

dove b_{11} e b_{12} sono anch'essi determinati empiricamente e λ è la velocità stechiometrica. Considerando i parametri riportati in tabella 2.2, la caduta di tensione ohmica implementata è data dalle seguente espressione:

$$v_{ohm} = \frac{i \cdot t_m}{b_1 e^{b_2 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{fc}} \right)}} \quad (2.38)$$

Al fine di ridurre le perdite ohmiche è possibile: (1) utilizzare elettrodi con conduttività più elevata possibile; (2) adottare un design ed uso appropriato per i piatti bipolari; (3) ridurre quanto più possibile lo spessore della membrana elettrolitica (compatibilmente con il requisito fondamentale di robustezza meccanica che deve essere comunque garantito).

Il fenomeno di polarizzazione per concentrazione, infine, determina delle perdite e delle cadute di tensione dovute alla variazione della concentrazione dei reagenti, ossigeno ed idrogeno, che variano durante la reazione. Durante il funzionamento della cella a combustibile si registra una lieve riduzione della concentrazione di ossigeno nella regione dell'elettrodo in cui avviene la reazione di riduzione. Questa diminuzione di concentrazione di ossigeno causa una diminuzione della pressione parziale dello stesso e quindi, in accordo con la relazione di Nernst 2.3, anche una diminuzione del valore della f.e.m. a vuoto.

Queste perdite sono la ragione per cui, per elevate densità di corrente, si manifestano rapide cadute di tensione (ultimo tratto della curva di polarizzazione). L'entità di questa diminuzione di concentrazione di ossigeno dipende dalla corrente erogata verso il carico e da altri fattori legati alla possibilità di circolazione dell'aria attorno al catodo e di rifornimento del contenuto di ossigeno richiesto. Vi è una riduzione della concentrazione di idrogeno nella regione dell'elettrodo in cui avviene la reazione di ossidazione. Questa diminuzione di idrogeno dipende dagli stessi fenomeni prima descritti per la diminuzione della concentrazione di ossigeno. Il risultato finale è sempre una diminuzione del valore della f.e.m. a vuoto. Inoltre, i reagenti vengono consumati ad una velocità maggiore di quella con cui vengono forniti ed il prodotto della reazione si accumula con una velocità maggiore rispetto alla velocità con cui viene rimosso.

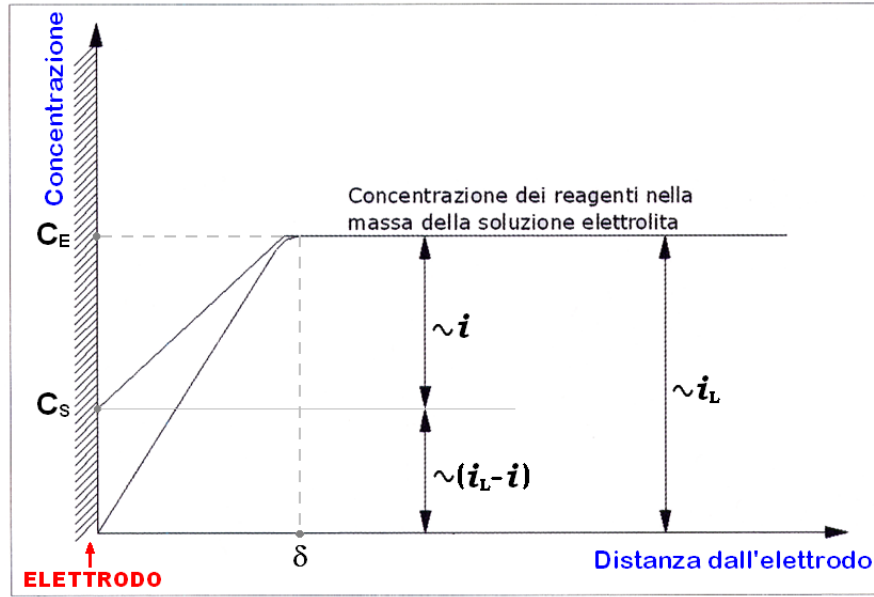


Figura 2.39: Gradiente di concentrazione in funzione della distanza dall'elettrodo

Alla fine questi effetti inibiscono completamente la reazione e la tensione di cella diminuisce fino ad annullarsi. Dal punto di vista analitico, la velocità di trasporto di massa, in molti casi, può essere descritta dalla *prima legge di Fick* sulla diffusione [17]:

$$i = \frac{nFD}{\delta} (C_B - C_S) \quad (2.39)$$

dove D è il coefficiente di diffusione delle sostanze reagenti, C_B è la concentrazione delle sostanze reagenti nella massa dell'elettrolita, C_S è la concentrazione sulla superficie dell'elettrodo e δ è lo spessore dello strato di diffusione.

Dalla figura 2.39 si evince che il gradiente di concentrazione $(C_B - C_S)/\delta$ tende al valore massimo (insieme con i) per $C_S \rightarrow 0$: in questo caso, $i \rightarrow i_L$, dove i_L è la corrente di limitazione, cioè quel valore di corrente limite raggiunta quando l'elettrodo è governato solo da fenomeni di diffusione. Essa, definita dalla 2.40, può essere intesa anche come una misura della massima velocità con la quale i reagenti possono essere forniti agli elettrodi.

$$i_L = \frac{nFD}{\delta} C_B \quad (2.40)$$

La diminuzione della tensione ai morsetti della cella a combustibile, per una diminuzione di pressione parziale dell'idrogeno, è fornita dalla seguente relazione:

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (2.41)$$

dove p_1 e p_2 rappresentano il valore della pressione parziale dell'idrogeno in corrispondenza della quale la densità di corrente erogata assume, rispettivamente, il valore zero ed il valore generico i .

La densità di corrente i può assumere soltanto i valori compresi nel range $[0, i_1]$. Il valore i_1 è la massima densità di corrente erogabile dalla cella a combustibile in esame alla quale corrisponderà una pressione parziale dell'idrogeno nulla.

Supponendo lineare l'andamento esistente fra il valore della pressione parziale dell'idrogeno e la densità di corrente erogata ed ipotizzando inoltre un efficiente sistema di ricircolo dell'aria all'anodo tale da

sopperire alla diminuzioni di pressione parziale dell'ossigeno, il valore generico di pressione p_2 è dato da:

$$p_2 = p_1 \left(1 - \frac{i}{i_1} \right) \quad (2.42)$$

Sostituendola quest'ultima espressione nella 2.44 si ottiene:

$$\Delta V = \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_1} \right) \quad (2.43)$$

Poichè la quantità fra parentesi è sempre minore di uno, la variazione di tensione è negativa, ovvero si tratta di una caduta di tensione. Il valore di tensione disponibile ai morsetti di una cella a combustibile considerando le sole perdite di concentrazione è pertanto:

$$v_{fc} = E - \frac{RT}{2F} \ln \left(1 - \frac{i}{i_1} \right) = E - B \ln \left(1 - \frac{i}{i_1} \right) \quad (2.44)$$

In questa relazione non si è tenuto conto degli effetti di una temperatura molto bassa e degli effetti dei prodotti di scarto. Una relazione più semplice di carattere empirico che consente di determinare la caduta di tensione per perdita di concentrazione è [32]:

$$v_{conc} = i \cdot \left(c_2 \cdot \frac{i}{i_{max}} \right)^{c_3} \quad (2.45)$$

dove c_2 , c_3 ed i sono costanti che dipendono dalla temperatura e dalle pressioni parziali dei reagenti e possono essere determinate empiricamente, mentre i_{max} è la massima densità di corrente ammissibile ($0,4 \text{ A/cm}^2$ per la cella a combustibile *Nuvera* in esame). In particolare, il coefficiente c_2 viene calcolato attraverso due equazioni in funzione dalla pressione di saturazione:

$$c_2 = \begin{cases} (7,16 \cdot 10^{-4} \cdot T_{st} - 0,622) \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{0,1173} + p_{sat} \right) + (-1,45 \cdot 10^{-3} \cdot T_{st} + 1,68) & \text{se } \left(\frac{p_{O_2}}{0,1173} + p_{sat} \right) < 2 \text{ atm} \\ (8,66 \cdot 10^{-5} \cdot T_{st} - 0,068) \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{0,1173} + p_{sat} \right) + (-1,6 \cdot 10^{-4} \cdot T_{st} + 0,54) & \text{se } \left(\frac{p_{O_2}}{0,1173} + p_{sat} \right) > 2 \text{ atm} \end{cases} \quad (2.46)$$

Il calcolo della pressione di saturazione viene invece eseguito implementando la seguente relazione:

$$p_{sat} = 1,508 \cdot 10^{-6} \cdot T_{st}^4 - 0,0018 \cdot T_{st}^3 + 0,857 \cdot T_{st}^2 - 1,796 \cdot 10^2 \cdot T_{st} + 1,428 \cdot 10^4 \quad \text{se } 333,15 \text{ K} < T_{st} < 433,1 \text{ K} \quad (2.47)$$

Le perdite per concentrazione assumono particolare rilevanza nel caso in cui l'idrogeno provenga da fonti rinnovabili, dove potrebbe essere difficoltoso incrementare la quantità di idrogeno in modo da soddisfare la richiesta del sistema di controllo della portata dei reagenti. Inoltre si potrebbe presentare lo stesso problema di perdita di concentrazione al catodo nel caso in cui non vi sia un'efficiente sistema di ricircolo d'aria. Si osservi che, una volta consumato l'ossigeno presente nell'aria, il gas maggiormente presente è l'azoto: questo può creare ulteriori problemi di rifornimento di ossigeno. Nelle PEM FC la rimozione dell'acqua prodotta può causare ulteriori perdite di concentrazione, in quanto in esse viene trasportato vapore acqueo misto ad aria contenente ossigeno.

Poiché uno stack è composto da numerose celle collegate tra di loro in serie, per determinare la differenza di potenziale ai terminali dello stack, nell'ipotesi che le celle sia identiche fra di loro, è necessario moltiplicare il valore di tensione della singola tensione di cella per il numero complessivo delle celle presenti. In figura 2.40 è mostrato lo schema a blocchi del modello matematico a sei parametri.

Anche in questo modello è possibile individuare:

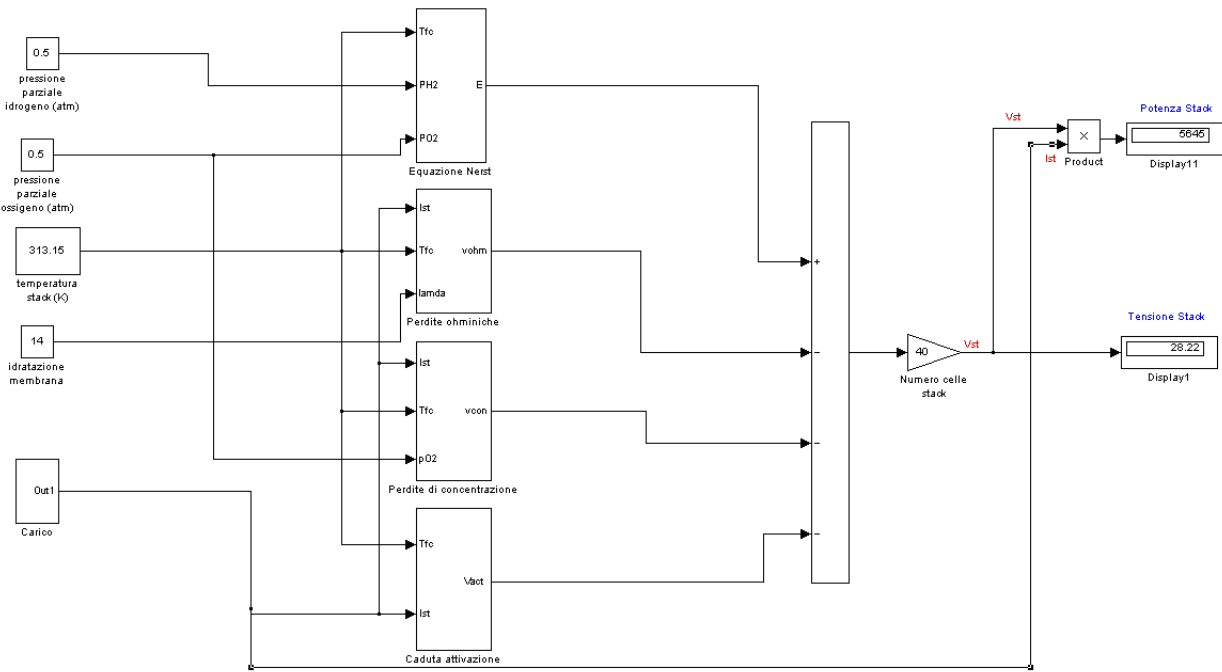


Figura 2.40: Schema a blocchi del modello a 6 parametri

- il sottosistema “equazione di Nerst”, il quale ha la stessa struttura già esaminata per il modello a dieci parametri, essendo identica l’equazione utilizzata (cfr. 2.3, 2.4);
- il sottosistema “c.d.t di attivazione”, che è stato ottenuto implementando la relazione 2.25 (figura 2.41) ed ha fornito un andamento della relativa c.d.t. dal quale si evince come questa assume valori rilevanti per piccole densità di corrente erogata (figura 2.44);
- il sottosistema “c.d.t. ohmiche”, che è stato ottenuto implementando la relazione 2.38 (figura 2.42) ed ha fornito un andamento della relativa c.d.t. che cresce proporzionalmente con la densità di corrente erogata (figura 2.45);
- il sottosistema “c.d.t. concentrazione”, che è stato ottenuto implementando la relazione 2.45 (figura 2.43) ed ha fornito un andamento della relativa c.d.t. dal quale si evince come questa assume valori rilevanti solo oltre una certa densità di corrente erogata, in corrispondenza della quale si registra una significativa variazione delle concentrazioni dei reagenti (figura 2.46).

Per la determinazione della curva di polarizzazione è stata seguita la stessa procedura descritta per il modello a 10 parametri, ottenendo in tal modo l’andamento in figura 2.47. In figura 2.48 è invece riportata la corrispondente curva potenza/corrente.

Il passo successivo è stato quello di verificare la variazione dell’andamento della curva di polarizzazione al variare delle grandezze (temperatura stack e pressioni parziali dei reagenti) ipotizzate costanti nel modello a 6 parametri, al fine di verificare quanto queste grandezze influenzano il suo andamento. Questo studio consente, nota la curva di polarizzazione reale, di individuare l’influenza di ciascuna delle ipotesi semplificative adottate sulla bontà del modello.

Inizialmente è stata variata la pressione parziale dell’idrogeno e successivamente quella dell’ossigeno, considerando i seguenti valori: $p_{H_2} = 1,5 \text{ atm}$, $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$, $p_{H_2} = 0,5 \text{ atm}$, $p_{H_2} = 0,2 \text{ atm}$. Nelle figure 2.49, 2.50 sono riportati gli andamenti delle curve di polarizzazione e delle curva potenza/corrente al

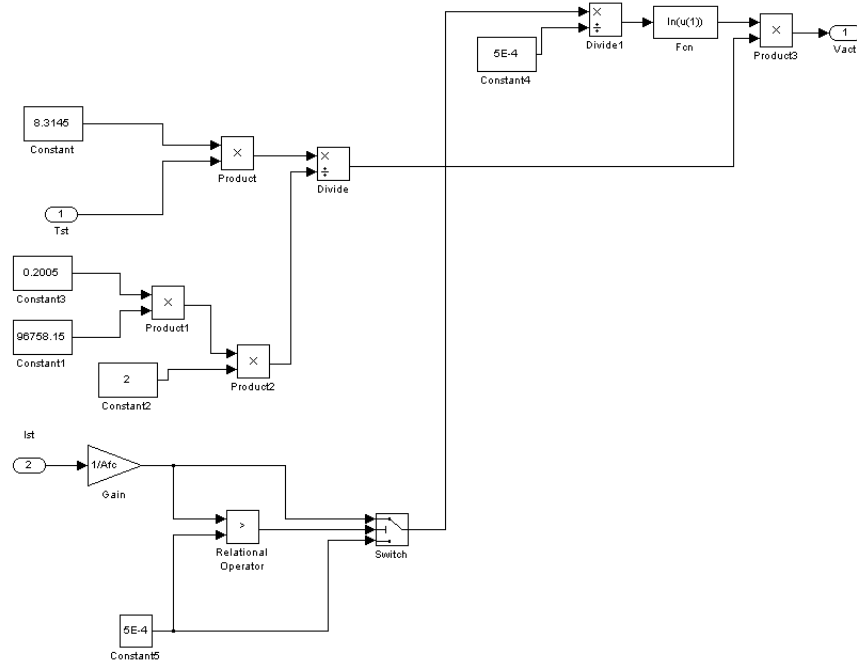


Figura 2.41: Schema a blocchi del sottosistema “c.d.t. di attivazione”

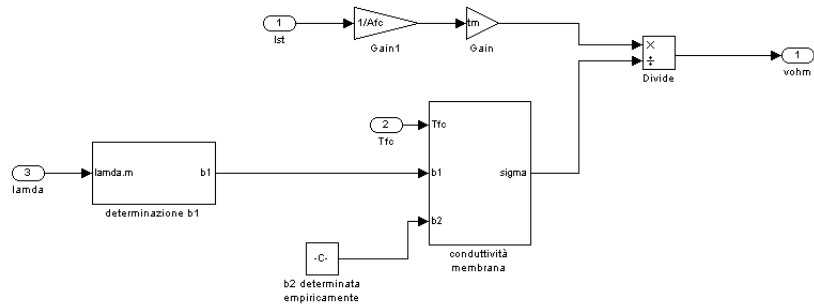


Figura 2.42: Schema a blocchi del sottosistema “c.d.t. ohmica”

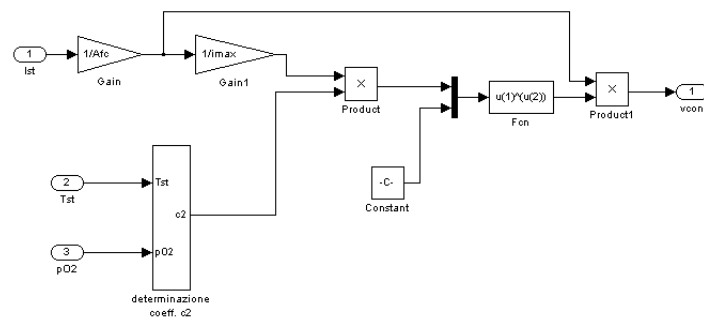


Figura 2.43: Schema a blocchi del sottosistema “c.d.t. concentrazione”

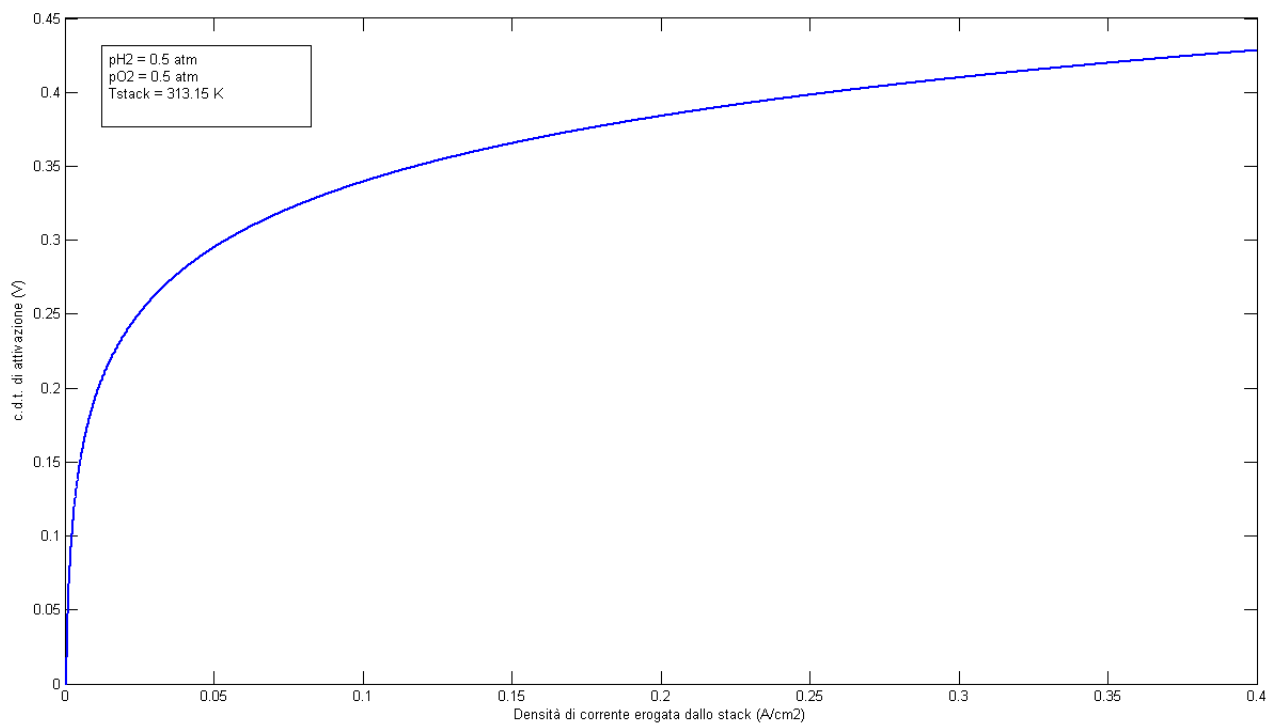


Figura 2.44: Andamento della c.d.t. di attivazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack

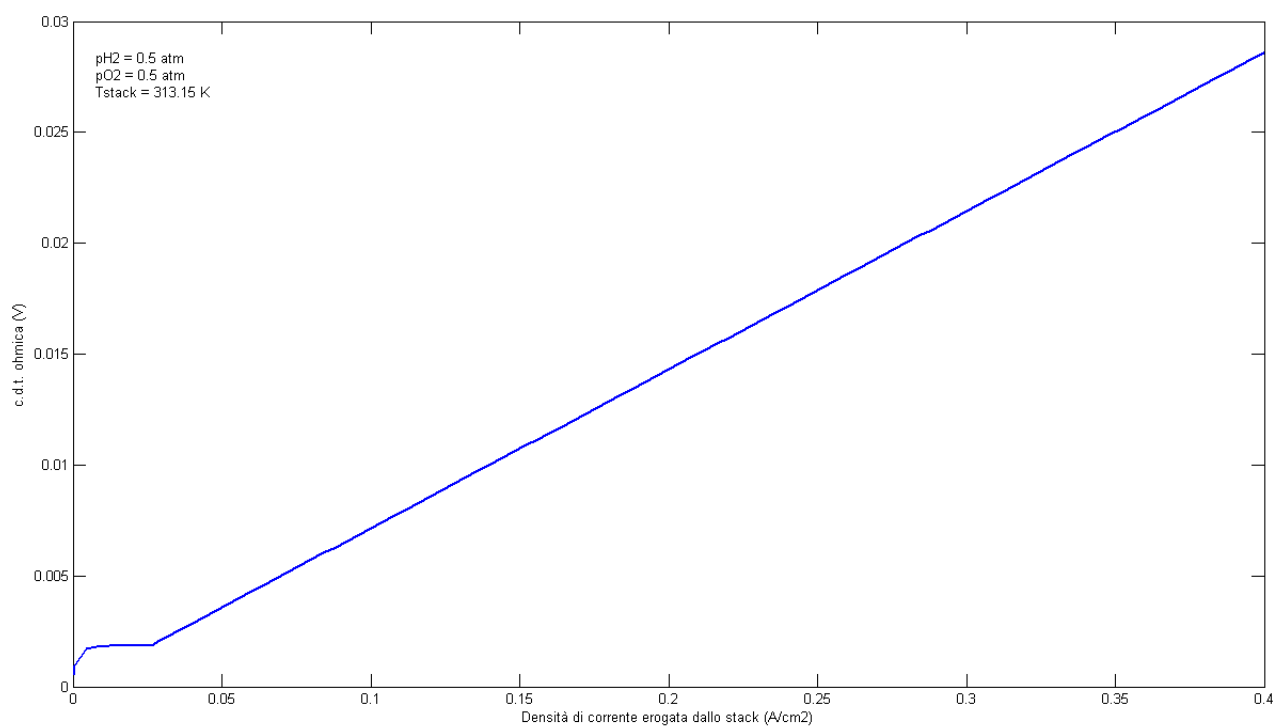


Figura 2.45: Andamento della c.d.t. ohmica in funzione della densità di corrente erogata dallo stack

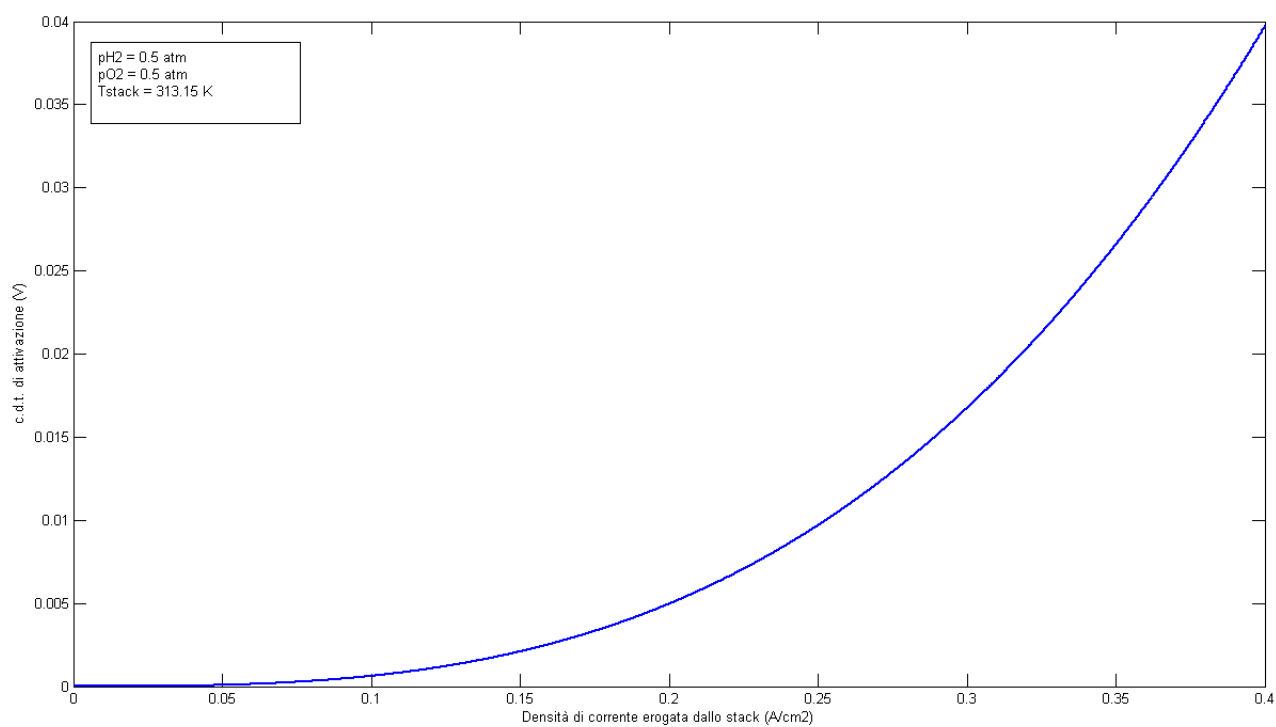


Figura 2.46: Andamento della c.d.t. di concentrazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack

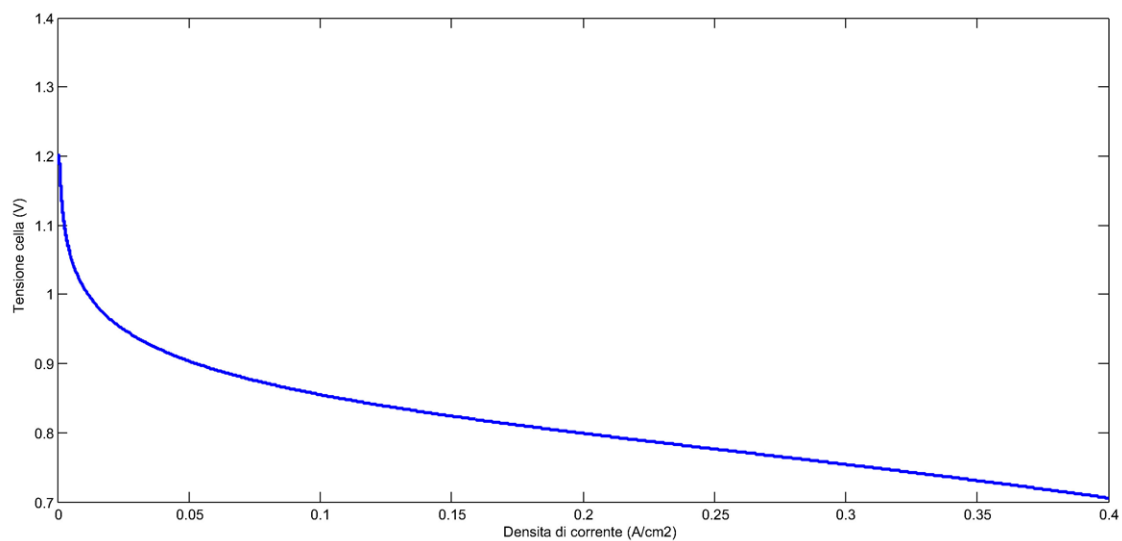


Figura 2.47: Curva di polarizzazione ottenuta dal modello a 6 parametri

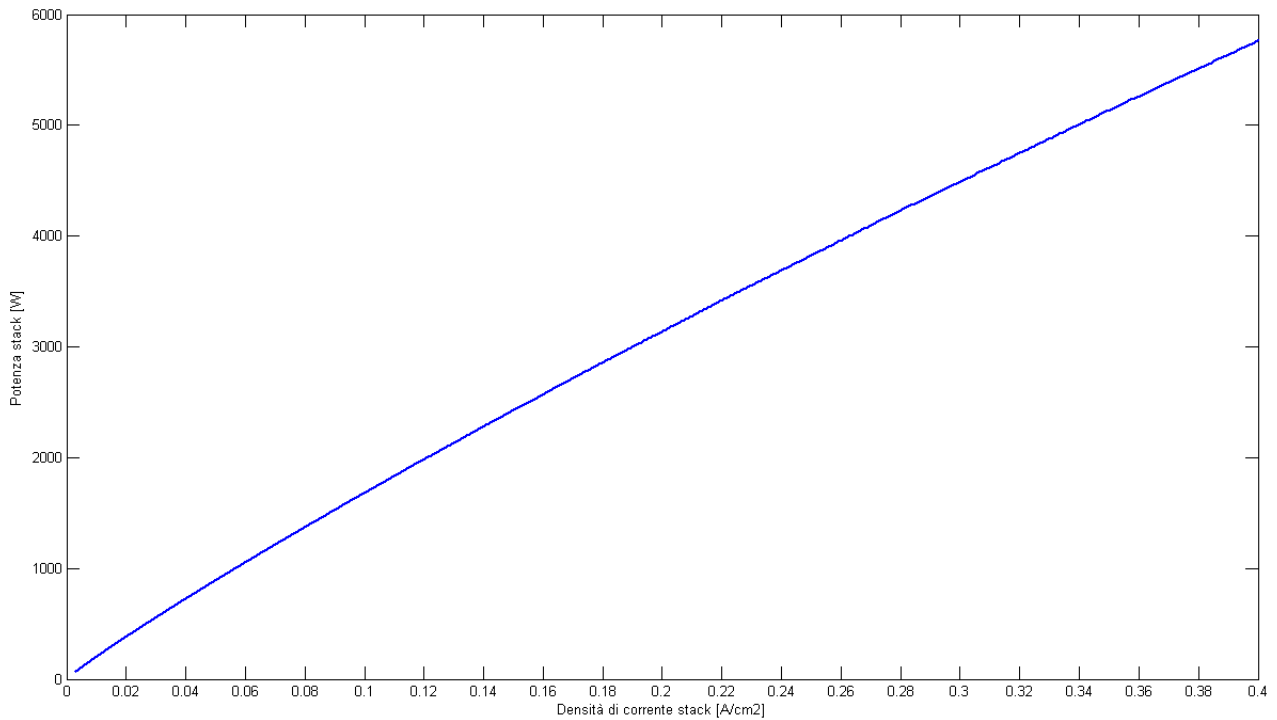


Figura 2.48: Andamento della potenza della cella in funzione della densità di corrente ottenuto dal modello a 6 parametri

variare della pressione parziale dell'idrogeno, mentre nelle figure 2.51, 2.52 le variazioni in funzione della pressione parziale dell'ossigeno.

Nel caso dell'idrogeno, si è visto che per correnti prossime a quelle massime ammissibili, si registra una significativa riduzione della concentrazione dei reagenti che comporta una riduzione delle corrispondenti pressioni parziali. Questo si traduce in una riduzione della tensione a vuoto, giustificando le c.d.t. di concentrazione. Pertanto, all'aumentare della pressione parziale dei reagenti le c.d.t. di concentrazioni si riducono con conseguente aumento della tensione disponibile ai capi dello stack nell'ultimo tratto della curva di polarizzazione. I risultati ottenuti in simulazione evidenziano come tale variazione influenzi poco l'andamento della curva di polarizzazione e ovviamente della potenza erogata dallo stack.

Nel caso di variazione della pressione parziale dell'ossigeno, dalle simulazioni effettuate si nota come variazioni contenute di questa pressione comportano variazioni significative delle tensioni disponibili ai capi dello stack e ovviamente della potenza erogata.

Gli andamenti ottenuti evidenziano come all'aumentare della pressione parziale dei reagenti la tensione disponibile ai capi dello stack aumenta leggermente nell'ultimo tratto della curva di polarizzazione dove prevalgono le c.d.t. di concentrazione. Questo conferma quanto premesso in sede teorica. Variazioni analoghe si ottengono per la curva potenza/corrente.

Successivamente, è stata variata la temperatura dello stack considerando i seguenti valori: $T = 313,15\text{ K}$ (40°C), $T = 323,15\text{ K}$ (50°C), $T = 333,15\text{ K}$ (60°C), $T = 343,15\text{ K}$ (70°C). Gli andamenti ottenuti (figure 2.53 e 2.54) mostrano che all'aumentare della temperatura dello stack, la tensione disponibile ai suoi capi si riduce, in contrasto con quanto affermato in sede teorica e ricavato dal modello a dieci parametri. Questi inattesi andamenti sono da attribuirsi all'espressione della c.d.t. di attivazione. Per confermare quanto detto, è stato sostituito il sottosistema "c.d.t. di attivazione" del modello a sei parametri con quello utilizzato nel modello a dieci parametri. Considerando le stesse variazioni di tempe-

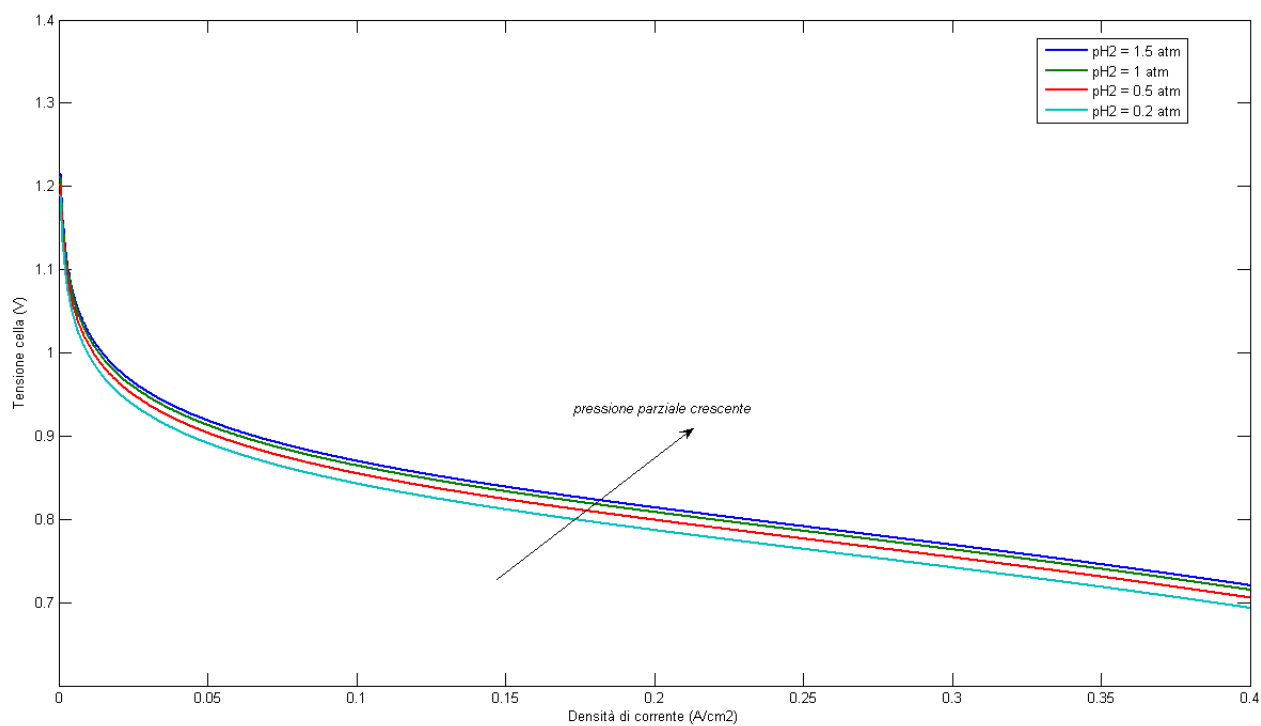


Figura 2.49: Andamento curva di polarizzazione al variare della pressione parziale dell'idrogeno - modello 6 parametri

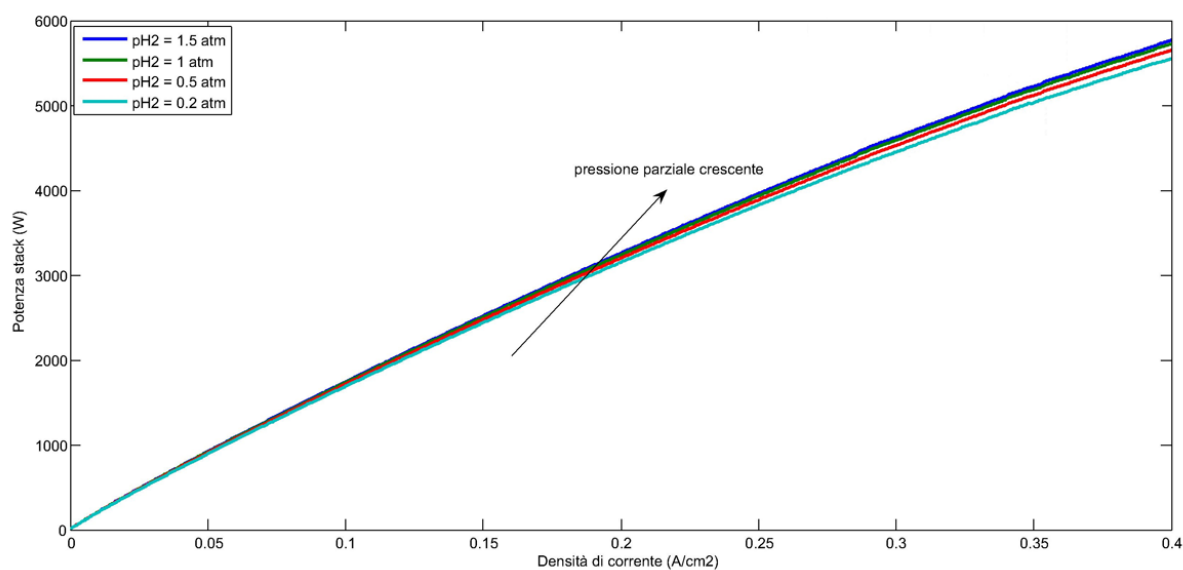


Figura 2.50: Andamento della potenza dello stack al variare della pressione parziale dell'idrogeno - modello 6 parametri

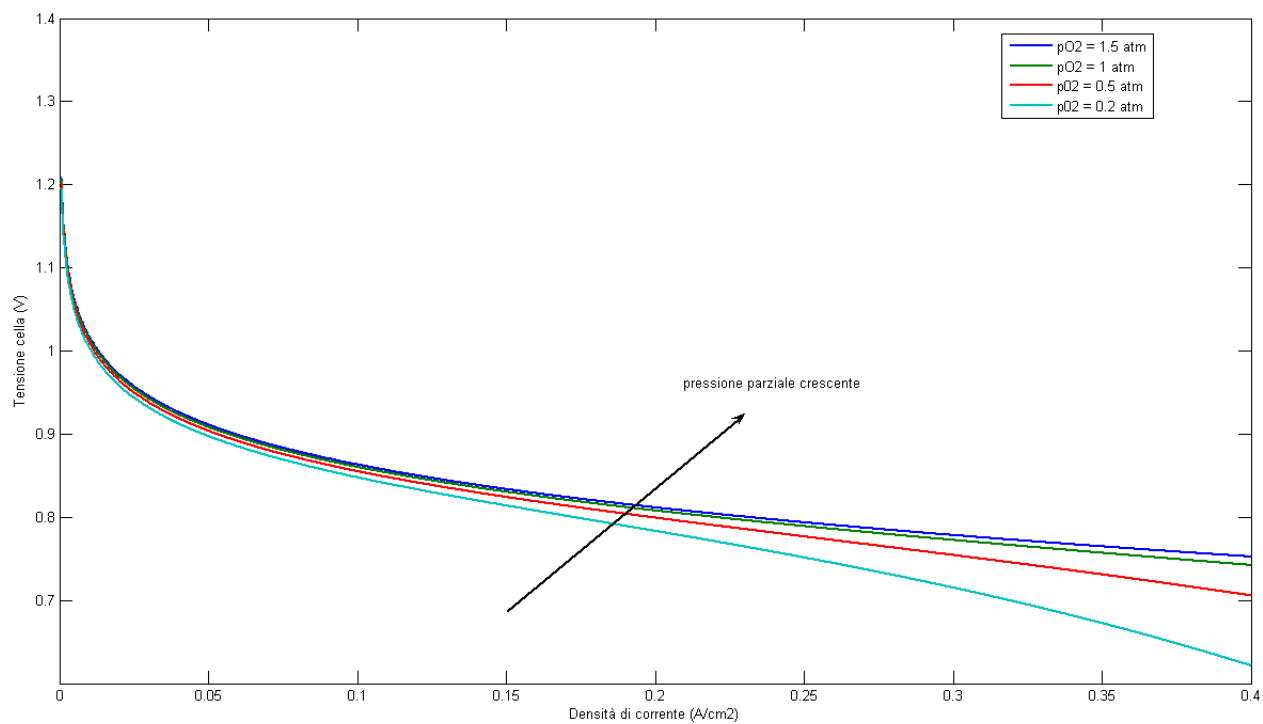


Figura 2.51: Andamento curva di polarizzazione al variare della pressione parziale dell'ossigeno - modello 6 parametri

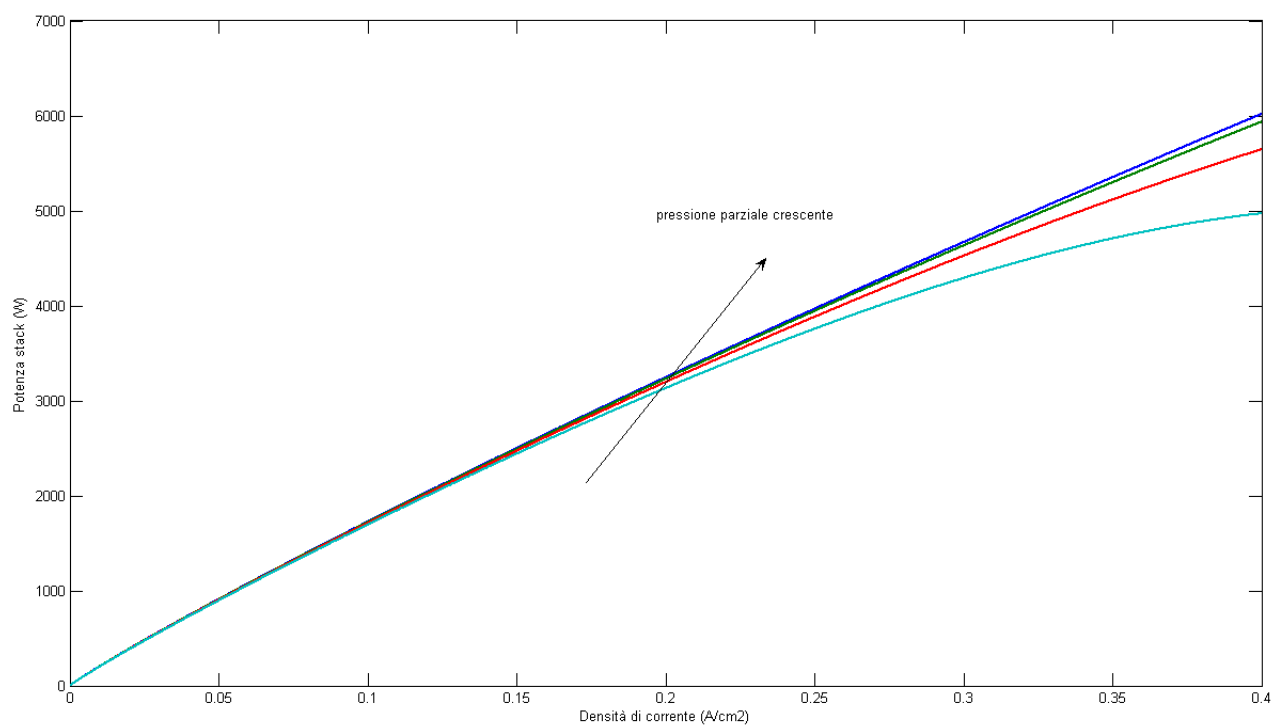


Figura 2.52: Andamento della potenza dello stack al variare della pressione parziale dell'ossigeno - modello 6 parametri

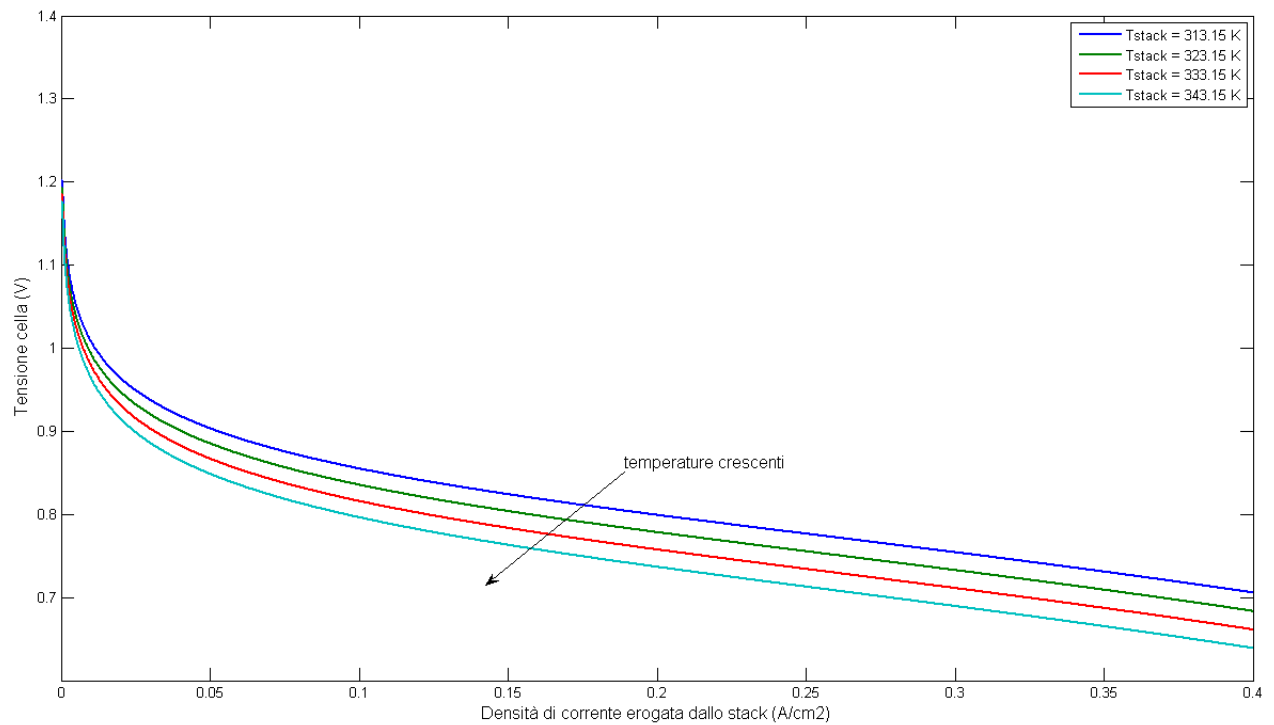


Figura 2.53: Andamento curva di polarizzazione al variare della temperatura dello stack - modello 6 parametri

ratura ed avviando le simulazioni otteniamo gli andamenti attesi. Quanto ottenuto mette in luce come i svariati modelli disponibili in letteratura non sono sempre affidabili.

Per individuare quali tra le singole componenti di c.d.t. risentano maggiormente degli effetti delle ipotesi semplificative adottate, sono stati ricavati i loro andamenti considerando le variazioni della temperatura dello stack prima esaminati (figure 2.55, 2.56, 2.57). Si osservi come al crescere della temperatura dello stack, le c.d.t. ohmiche si riducono in particolare nella zona centrale della curva di polarizzazione a differenza delle c.d.t. di attivazione che crescono.

La variazione della pressione parziale sia dell'idrogeno e dell'ossigeno influenzano il valore della tensione di Nernst che si mantiene comunque costante al variare della densità di corrente erogata dallo stack, come mostrato nelle figure 2.58, 2.59.

In entrambi i casi si registra un leggero aumento della tensione di Nernst al crescere delle pressioni parziali dei reagenti. Confrontando quest'ultimi due andamenti si nota che la tensione di Nernst risente maggiormente della variazione della pressione parziale dell'idrogeno.

La curva di polarizzazione che caratterizza ciascuna cella a combustibile è riferita ad una data temperatura dello stack. Nella determinazione sperimentale di questa curva la difficoltà principale che si riscontra è quella di mantenere costante questa temperatura, visto che quest'ultima tende a crescere con la corrente richiesta dal carico.

In letteratura esistono diversi metodi che consentono di contenere tale variazione entro i 2°C , in modo da poter ritenere la curva di polarizzazione a temperatura comunque costante. La procedura adottata nel caso in esame è quella di far variare la corrente richiesta dallo stack, tra $0 \div 200 \text{ A}$ in 3 s . Dallo studio appena descritto si rileva che eventuali variazioni di temperatura dello stack, incideranno principalmente sulla c.d.t. di attivazione; sono invece trascurabili le variazioni della c.d.t. ohmica e di concentrazione.

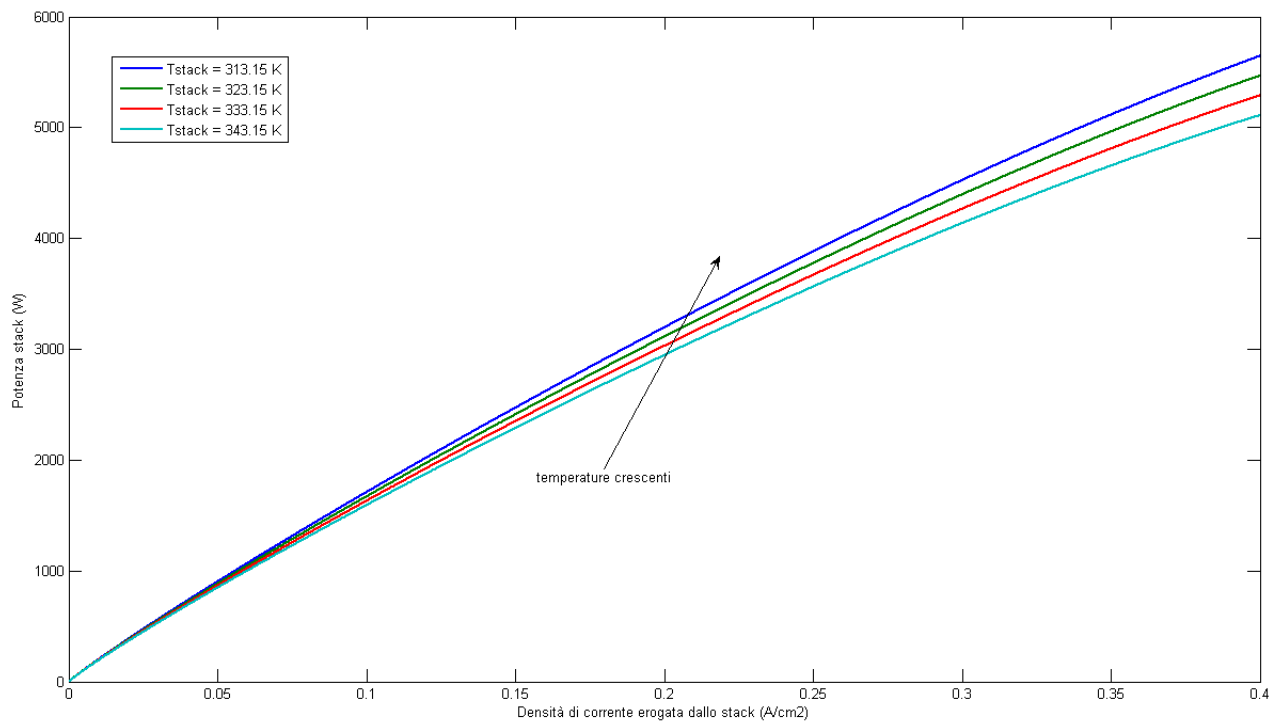


Figura 2.54: Andamento della potenza dello stack al variare della sua temperatura - modello 6 parametri

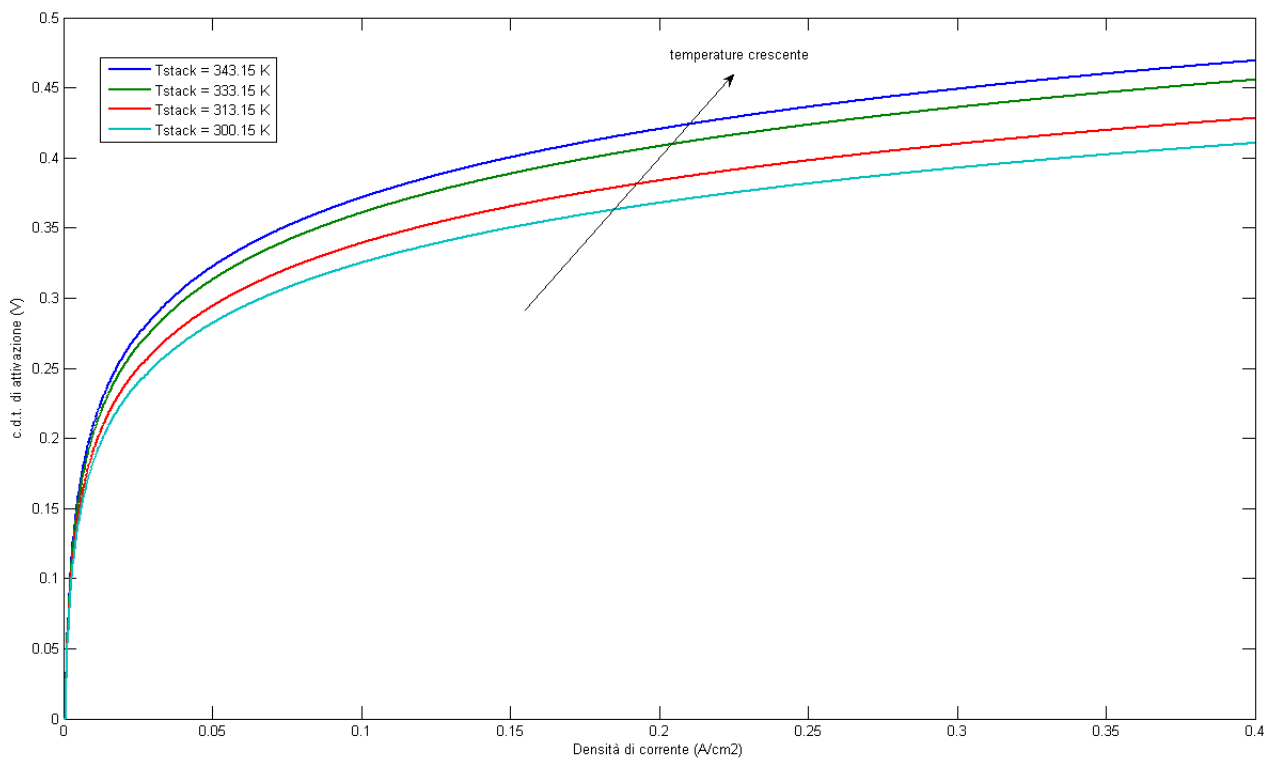


Figura 2.55: Andamento della c.d.t. di attivazione al variare della temperatura dello stack - modello 6 parametri

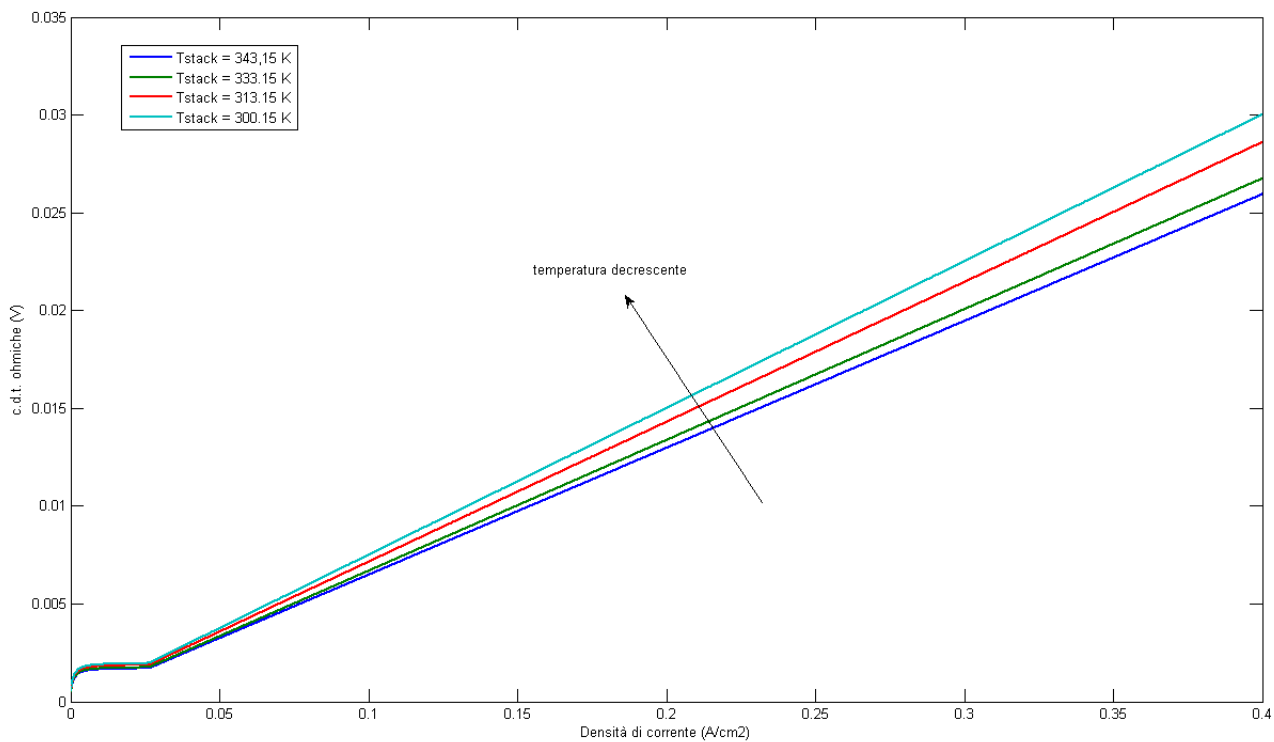


Figura 2.56: Andamento della c.d.t. ohmiche al variare della temperatura dello stack - modello 6 parametri

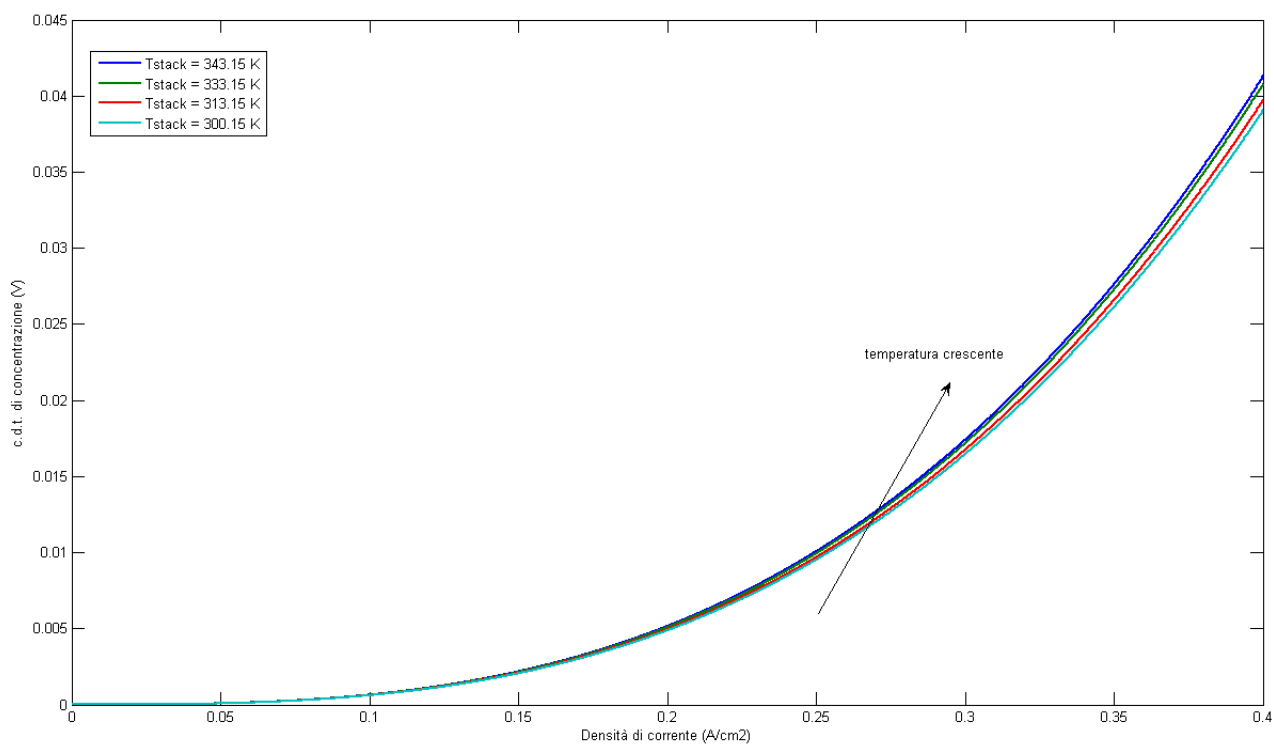


Figura 2.57: Andamento della c.d.t. di concentrazione al variare della temperatura dello stack - modello 6 parametri

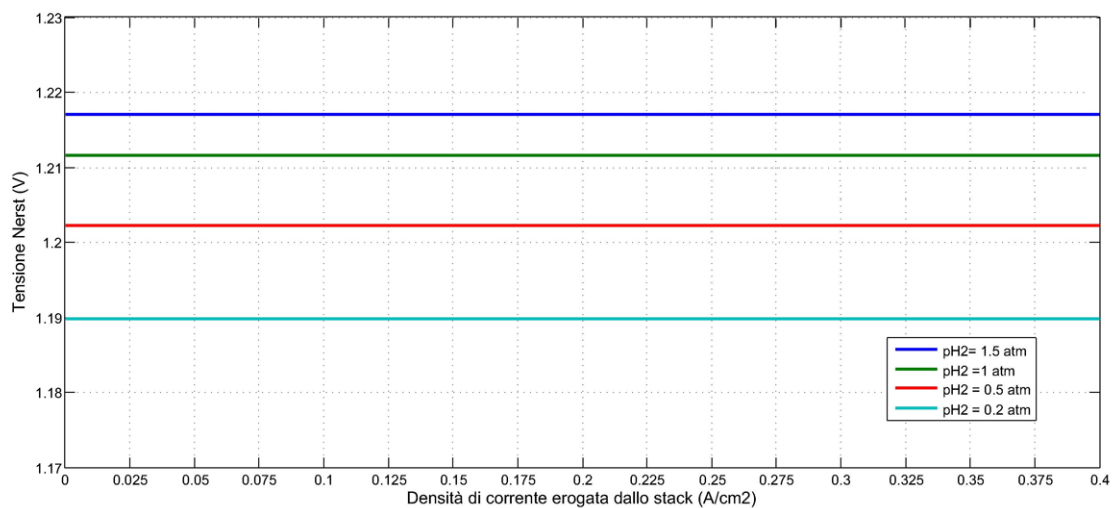


Figura 2.58: Andamento della tensione di Nernst al variare della pressione parziale dell'idrogeno - modello 6 parametri

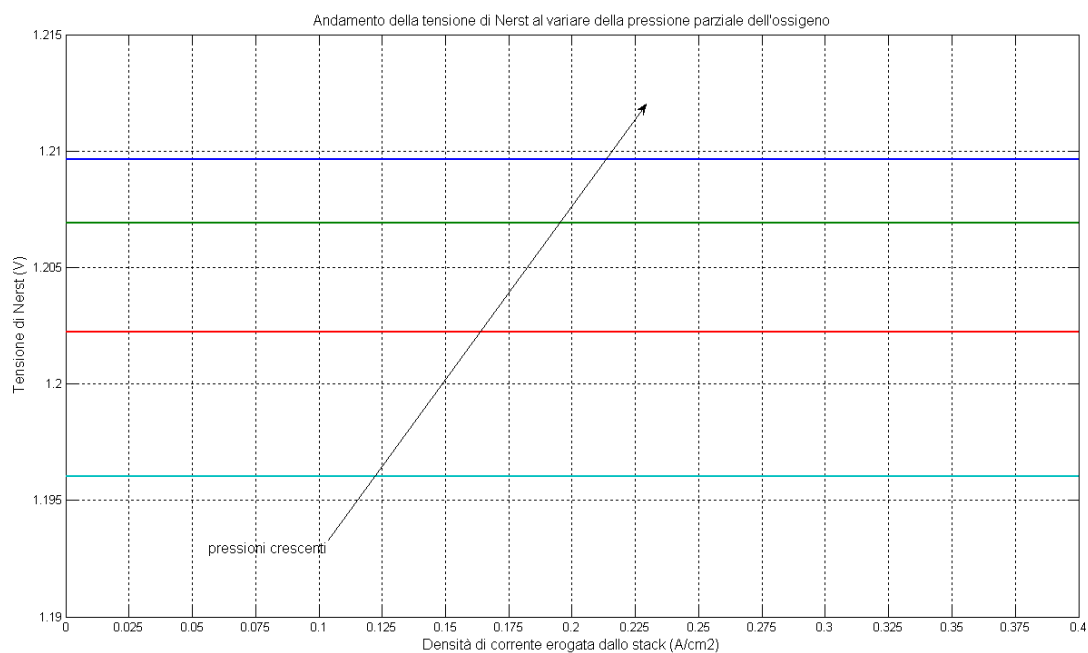


Figura 2.59: Andamento della tensione di Nernst al variare della pressione parziale dell'ossigeno - modello 6 parametri

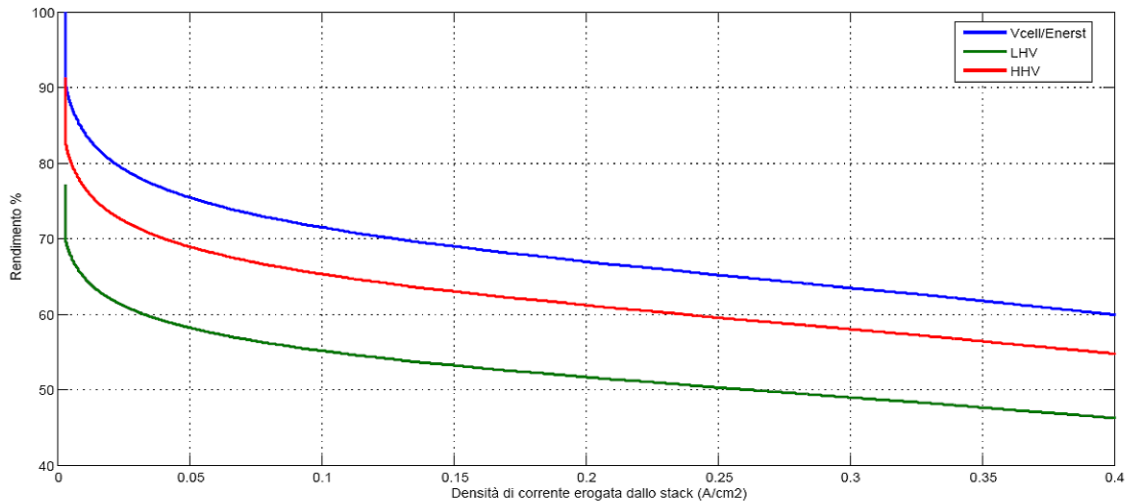


Figura 2.60: Andamento dell'efficienza di una cella PEM in funzione della densità di corrente erogata - modello 6 parametri

Infine, è stato ricavato l'andamento dell'efficienza della cella a combustibile in funzione dell'andamento della densità di corrente erogata dallo stack. Gli andamenti ottenuti (figura 2.60) confermano quanto già detto in precedenza.

Così come già visto nel modello a dieci parametri, è possibile tener conto del comportamento dello stack, durante il transitorio, tramite il sottosistema "dinamic stack". In figura 2.61 vengono messi a confronto le curve di polarizzazione ottenute rispettivamente dal modello statico e da quello dinamico, considerando una variazione della corrente richiesta allo stack, da 0 ÷ 200 A in 10 s.

A differenza di quanto ottenuto dal modello a dieci parametri, dove l'effetto del fenomeno del doppio strato di carica comportava solo una sensibile variazione delle c.d.t. di attivazione, nel caso in questione di modello a sei parametri si registra un'evidente variazione della curva di polarizzazione, rispetto a quella ottenuta dal modello statico, in tutto il range di variazione della corrente, con particolare riferimento alla zona centrale dove prevalgono le c.d.t. ohmiche.

Questo risultato consente di rilevare una ulteriore anomalia del modello esaminato, visto che, come è noto, l'effetto del doppio strato di carica si manifesta principalmente sulle c.d.t. di attivazione e di concentrazione, a differenza di quanto si evince in figura 2.61.

2.2.3 Modello a quattro parametri

Nel modello a quattro parametri, a differenza di quanto avveniva nei precedenti modelli, non compare più la grandezza "temperatura dello stack". Questa ulteriore ipotesi semplificativa consente di ritenere costante il parametro fittizio dimensionalmente assimilabile ad una resistenza equivalente ed introdotto per tenere conto della c.d.t. dovuta al fenomeno di polarizzazione ohmica. Questa ulteriore ipotesi semplificativa, che si aggiunge a quelle già adottate nel modello a sei parametri, semplifica sensibilmente le operazioni di simulazione. In particolari applicazioni, dove si richiedono simulazioni di sistemi comunque complessi, ad esempio sistemi ibridi ad idrogeno solare, può essere necessario adottare modelli più semplici per velocizzare le simulazioni. A questa necessità risponde quest'ultimo modello, dovendo comunque tener conto del maggiore scostamento rispetto ai valori reali.

La singole componenti di c.d.t vengono calcolate tramite le seguenti relazioni [20]:

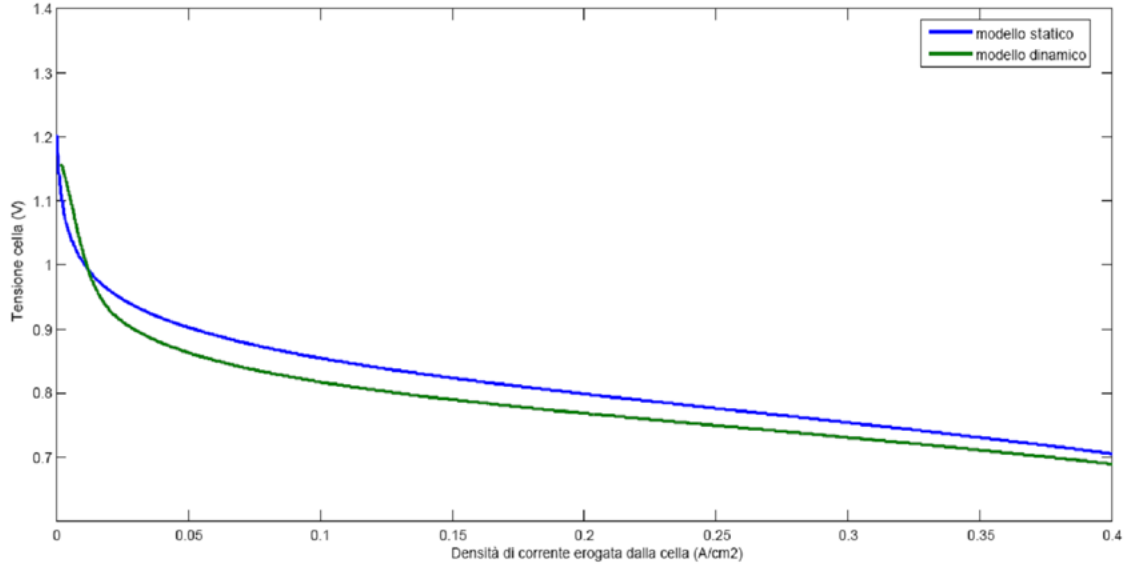


Figura 2.61: Confronto delle curve di polarizzazione ottenute con i modelli a sei parametri statico e dinamico

Tabella 2.3: Parametri della cella Nuvera

Parametro	Valore
n (<i>numerocelle</i>)	40
K_1	0,035
K_2	0,092
b	1,36
T (<i>temp. stack</i>)	313,15 K
i_o	$5 \cdot 10^{-6}$
C_{eq}	0,08 S/cm

$$v_{att} = b \cdot \ln \left(\frac{i_{fc}}{i_o} \right) \quad (2.48)$$

$$v_{ohm} = R_{ohm} \cdot i_{fc} \quad (2.49)$$

$$v_{conc} = K_1 \cdot i_{fc} \cdot e^{K_2 i_{fc}} \quad (2.50)$$

dove b , K_1 e K_2 sono costanti note in letteratura, i_{fc} [A/cm²] è la densità di corrente dello stack ed i_o è la corrente di attivazione dipendente dal catalizzatore utilizzato (tabella 2.3).

La C_{eq} è la conducibilità equivalente alla conduzione protonica e da essa è possibile determinare la resistenza dello stack. È noto, infatti, che:

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} \quad (2.51)$$

Essendo, inoltre, la resistività l'inverso della conducibilità, allora:

$$\rho = \frac{1}{C_{eq}} = 12,5 \, \Omega \cdot cm \quad (2.52)$$

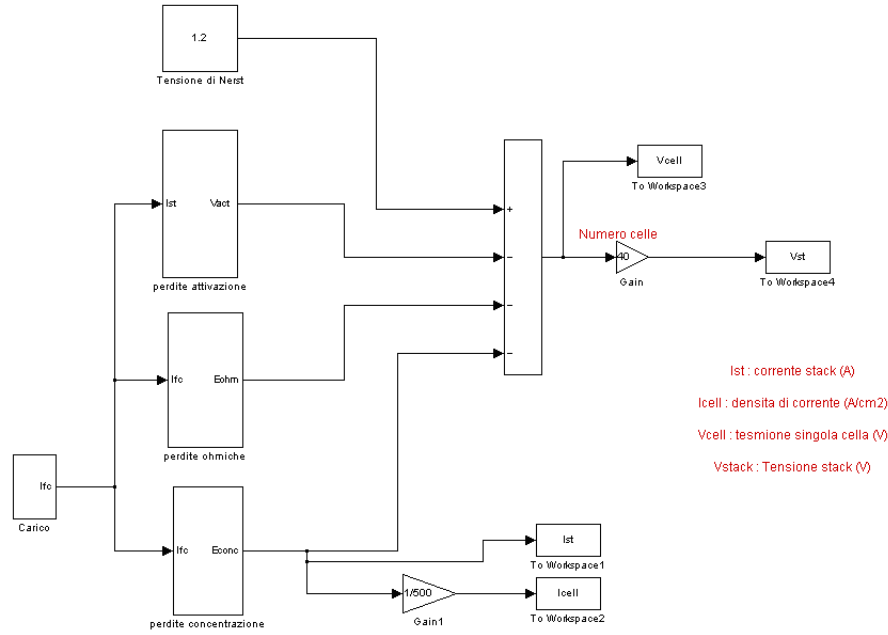


Figura 2.62: Schema a blocchi del modello a 4 parametri

Nell'espressione 2.51, la superficie S corrisponde all'area attiva della membrana di ciascuna cella, pari a 500 cm^2 , mentre la lunghezza L corrisponde allo spessore della membrana, pari a $0,0051 \text{ cm}$. Il valore della resistenza dello stack, supposta costante con la temperatura, risulta pertanto pari a:

$$R_{ohm} = 0,0001275 \Omega \quad (2.53)$$

A differenza dei due modelli descritti precedentemente, la tensione di Nernst si ritiene costante e pari a $1,2 \text{ V}$, trascurando la sua variabilità con le pressioni parziali dei reagenti e con la temperatura dello stack. Questa ulteriore ipotesi semplificativa consente una sostanziale semplificazione del processo di implementazione, venendo meno il sottosistema "Tensione di Nernst" (figura 2.62). Mettendo a confronto quest'ultimo modello con quelli dei modelli a 10 e a 6 parametri si rileva un minor numero di sottosistemi ciascuno dei quali, poi, ha una struttura interna più semplice.

Nelle figure 2.63, 2.64, 2.65 vengono riportati i relativi andamenti ottenuti in simulazione delle c.d.t. determinate dai tre fenomeni di polarizzazione.

L'andamento delle c.d.t. di attivazione conferma quanto già verificato con i primi due modelli, ovvero come queste c.d.t. sono rilevanti per basse densità di corrente.

Seguendo le procedure già descritte per i precedenti modelli, sono state ricavate le curve di polarizzazione e potenza/corrente del modello a quattro parametri, mostrate nelle figure 2.66 e 2.67.

Infine, è stato ricavato l'andamento dell'efficienza in funzione della densità di corrente erogata dallo stack (figura 2.68), notando come l'efficienza è minima per densità di correnti prossime a quelle massimi ammissibili dallo stack.

Così come già visto per i modelli precedenti, il passo successivo è stato l'analisi della risposta dinamica del modello a quattro parametri. L'effetto del doppio stato di carica si può prendere in considerazione, utilizzando il blocco "dinamic stack" già esaminato in precedenza.

Considerando una variazione di carico, $0 \div 200 \text{ A}$ in 20 s , sono state messe a confronto le curve di polarizzazione ottenute col modello statico e con quello dinamico (figura 2.69).

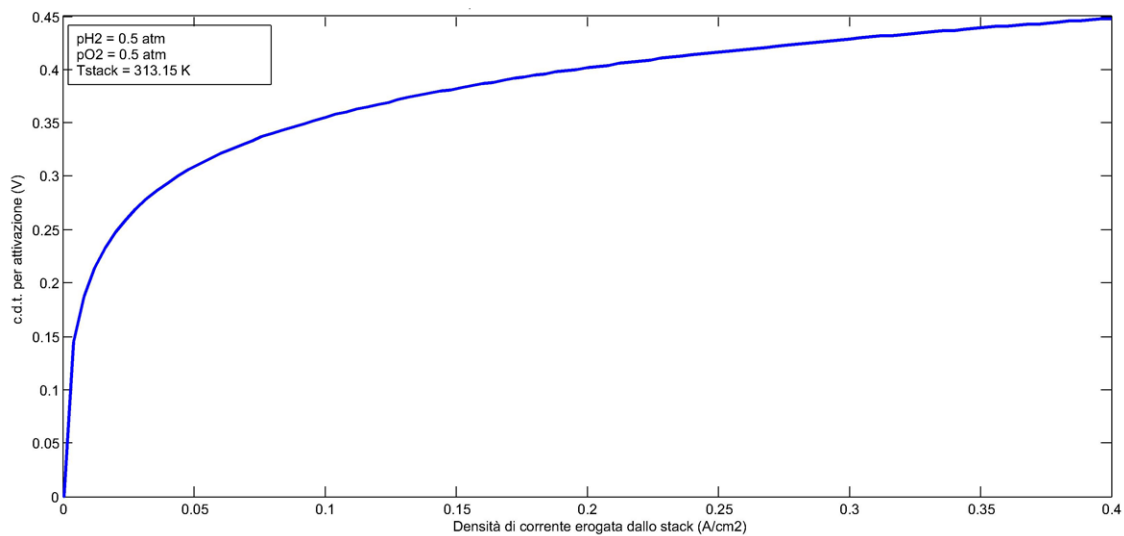


Figura 2.63: Andamento della c.d.t. di attivazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack - modello 4 parametri

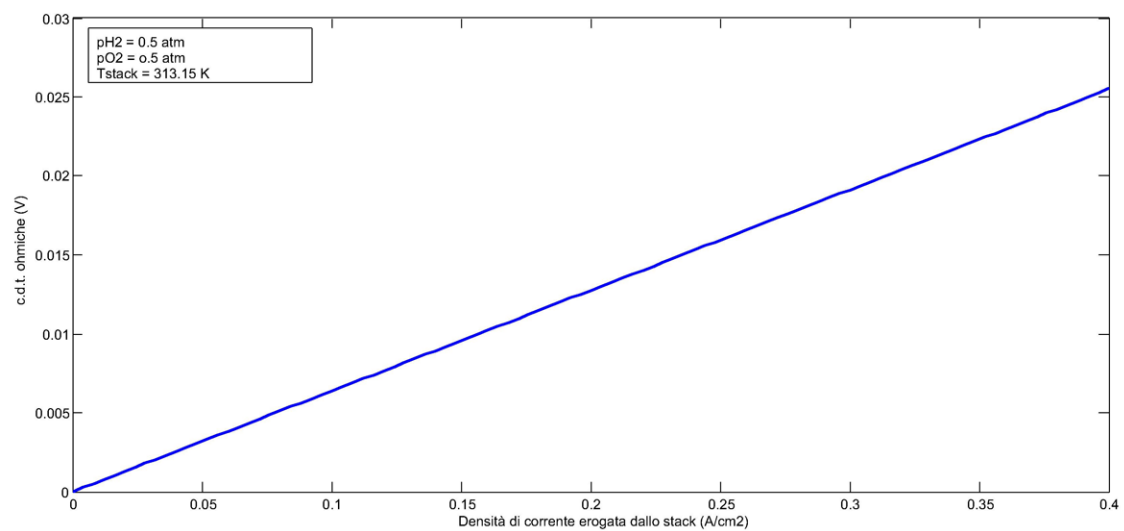


Figura 2.64: Andamento della c.d.t. ohmica in funzione della densità di corrente erogata dallo stack - modello 4 parametri

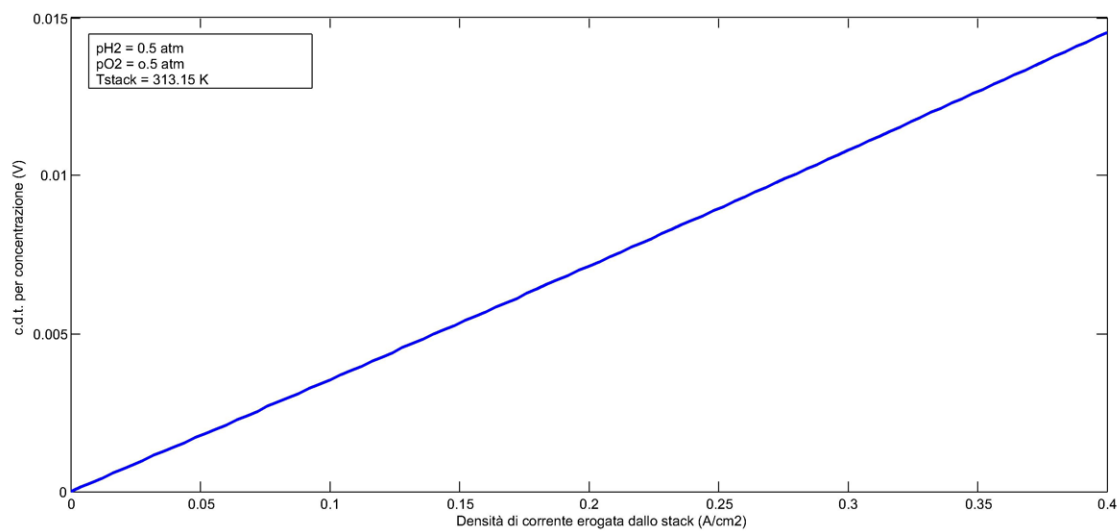


Figura 2.65: Andamento della c.d.t. di concentrazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack - modello 4 parametri

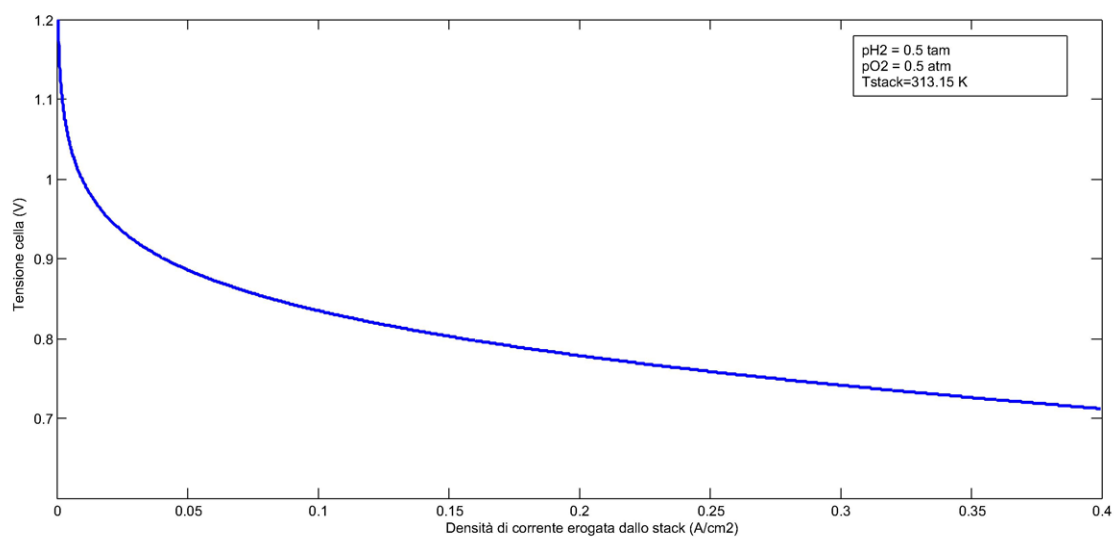


Figura 2.66: Curva di polarizzazione ottenuta dal modello a 4 parametri

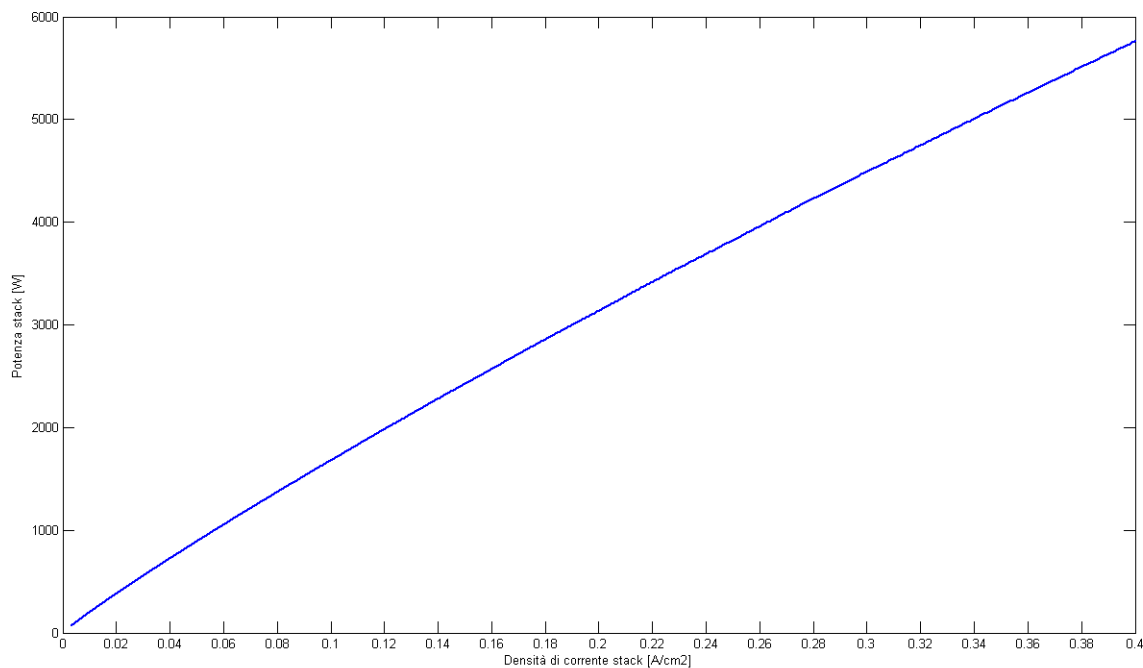


Figura 2.67: Andamento della potenza della cella in funzione della densità di corrente ottenuto dal modello a 4 parametri

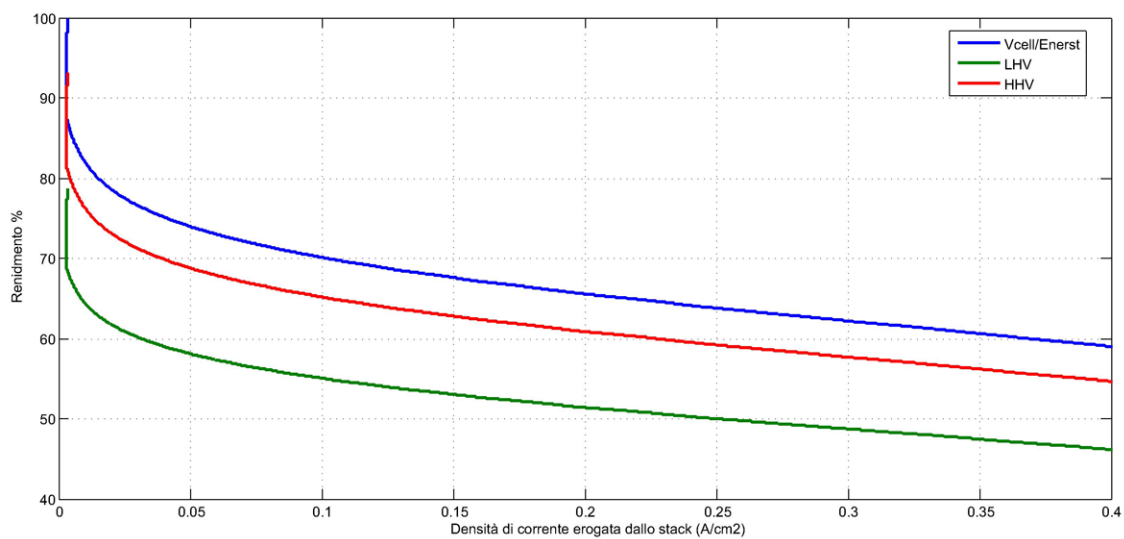


Figura 2.68: Andamento dell'efficienza di una cella PEM in funzione della densità di corrente erogata - modello 4 parametri

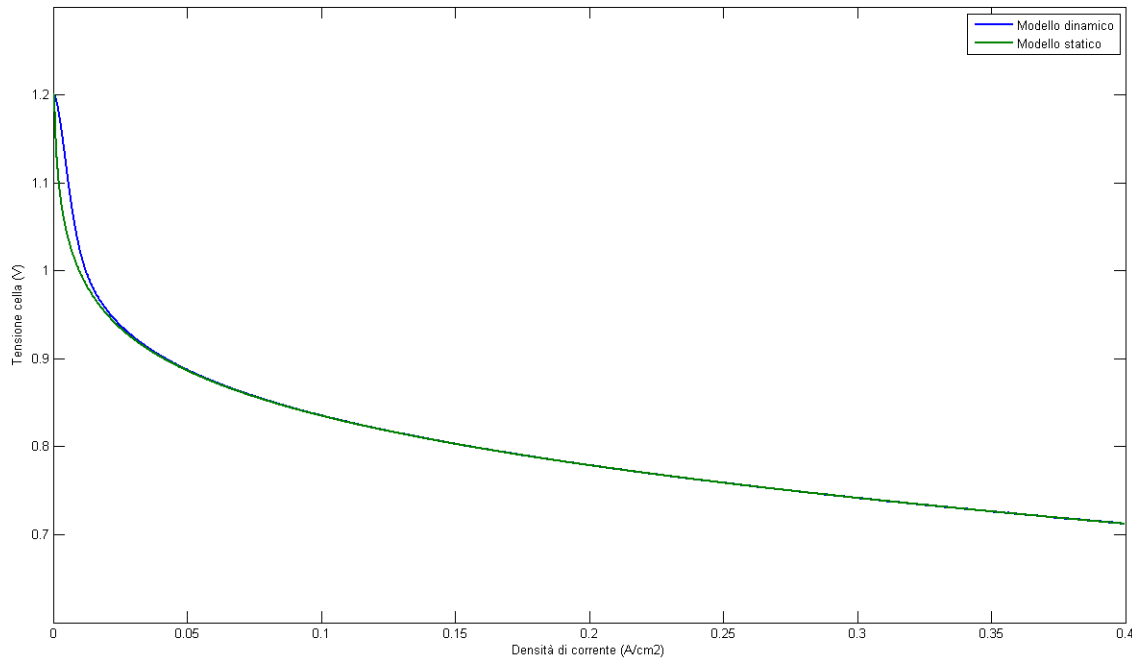


Figura 2.69: Confronto delle curve di polarizzazione ottenute con i modelli a quattro parametri statico e dinamico

Gli andamenti ottenuti confermano quanto già evidenziato per i due precedenti modelli, ossia l'effetto del doppio strato di carica influenza principalmente l'andamento delle c.d.t. di attivazione, in corrispondenza delle quali è massimo lo scostamento rispetto al modello statico. Nel processo di validazione dei modelli, che verrà approfondito nel successivo capitolo, sarà possibile individuare il modello dinamico più corretto, cioè quello che meglio approssima il comportamento dinamico reale dello stack.

2.2.4 Chiusura dell'anello di corrente

Nei tre modelli esaminati per la determinazione della curva di polarizzazione, è stata sempre imposta dall'esterno una variazione lineare della corrente richiesta allo stack, da $0 \div 200\text{ A}$ in un prefissato intervallo di tempo. Questa variazione può essere adottata solo in fase di simulazione, ma nell'applicazioni reali difficilmente si presentano casi di carichi che determinano una variazione lineare della corrente. Per ovviare a questo problema è stata divisa la tensione disponibile ai capi dello stack per una data variazione di carico (per la determinazione della curva di polarizzazione si è sempre supposto una variazione di carico lineare), ottenendo la corrente erogata che va applicata nei vari blocchi destinati alla determinazione delle singole componenti di c.d.t. Gli schemi ottenuti per i tre modelli esaminati sono riportati nelle figure 2.70, 2.71 e 2.72.

Per la determinazione della curva di polarizzazione, è stato simulata una variazione di carico tale da far variare la corrente dello stack nel range $0 \div 200\text{ A}$ in 20 s : nelle figure 2.73 e 2.74 sono riportati rispettivamente l'andamento della corrente e la corrispondente variazione di carico, prendendo in considerazione il modello a dieci parametri.

In figura 2.75 viene invece messo a confronto la curva di polarizzazione ottenuta con e senza retroazione di corrente.

Particolare interesse pratico assume la verifica del comportamento della cella a combustibile a seguito di variazioni di carico tipiche di un'utenza domestica. A tal fine è stata imposta la variazione di carico

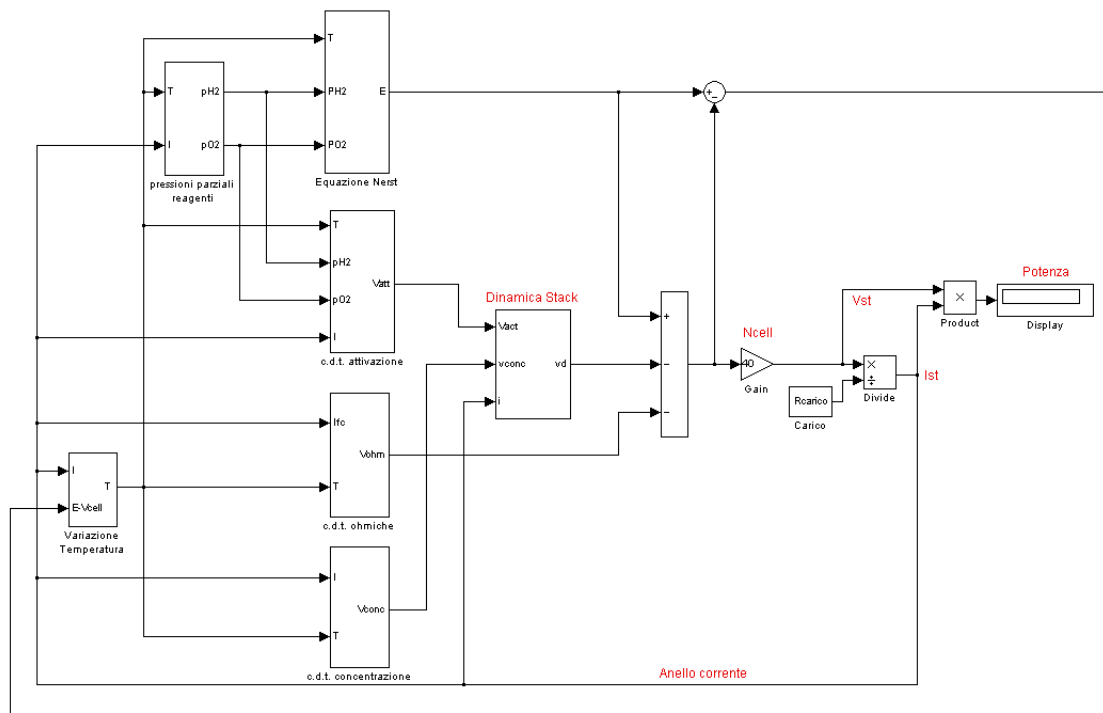


Figura 2.70: Schema a blocchi del modello a 10 parametri con retroazione di corrente

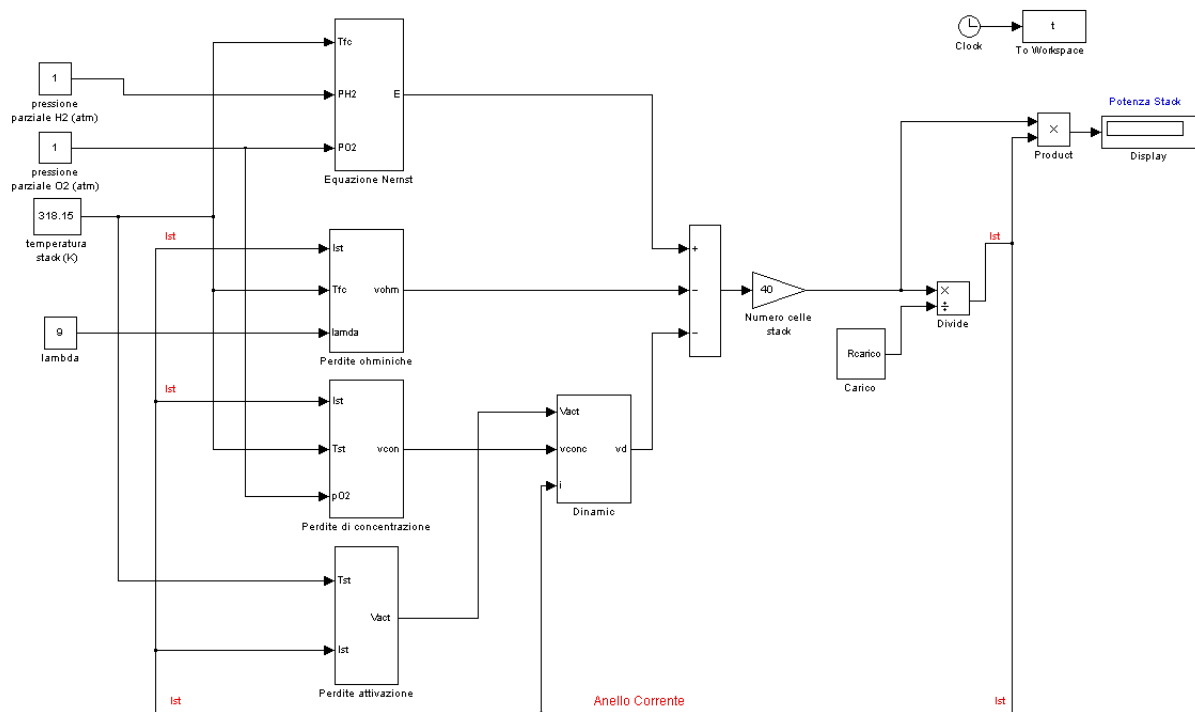


Figura 2.71: Schema a blocchi del modello a 6 parametri con retroazione di corrente

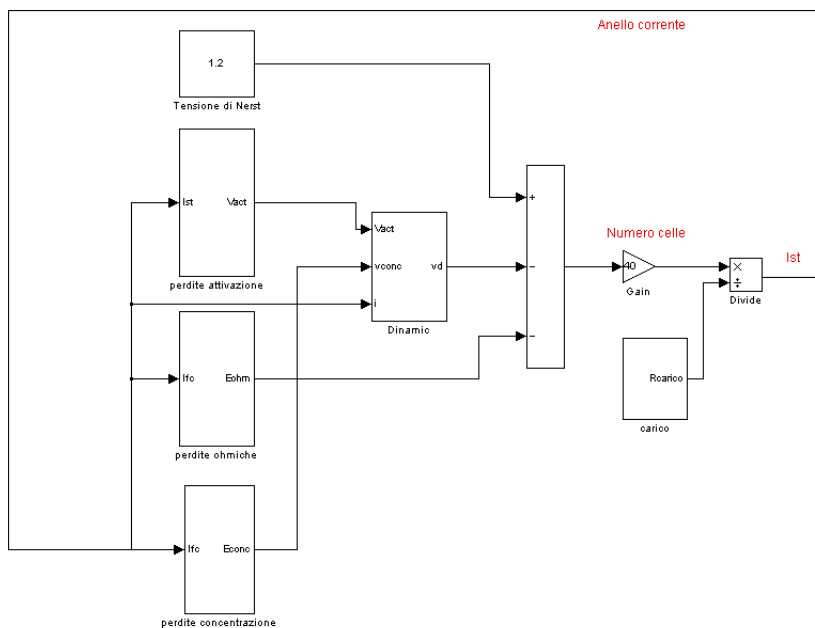


Figura 2.72: Schema a blocchi del modello a 4 parametri con retroazione di corrente

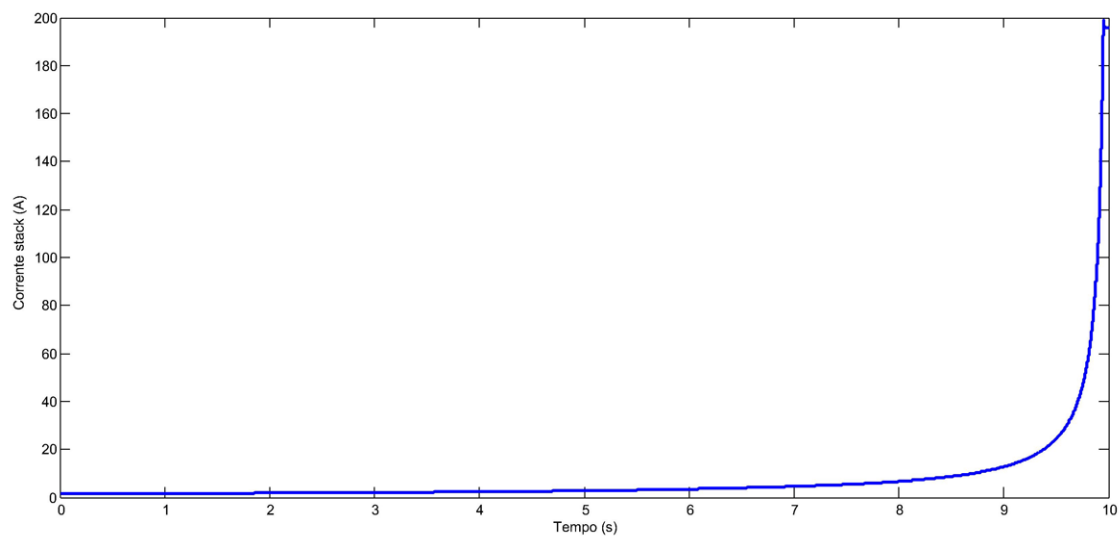


Figura 2.73: Andamento della corrente erogata dallo stack in funzione del tempo

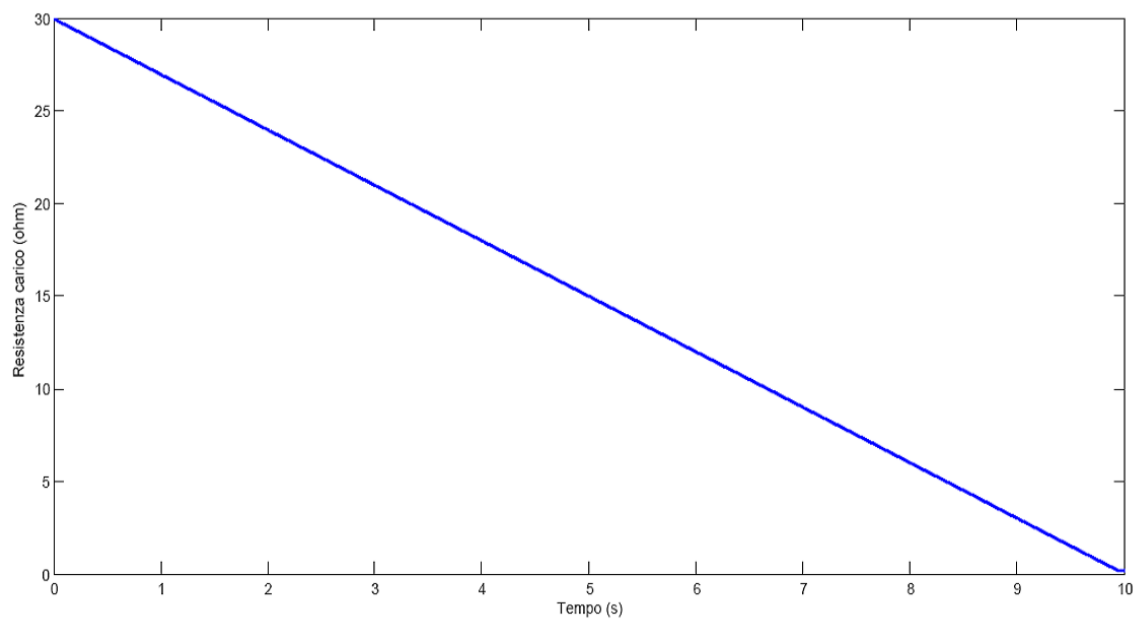


Figura 2.74: Variazione di carico imposta con il blocco “ramp”

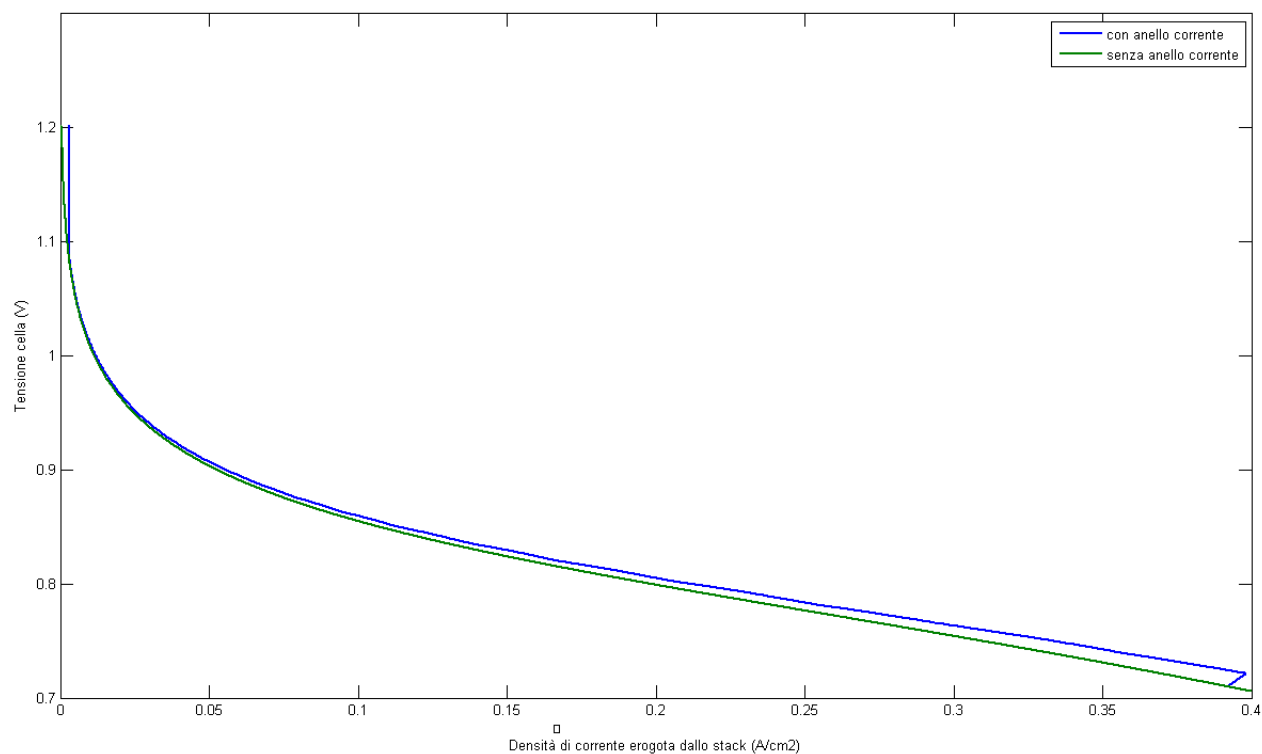


Figura 2.75: Confronto tra le curve di polarizzazione ottenute dal modello a dieci parametri con e senza retroazione di corrente

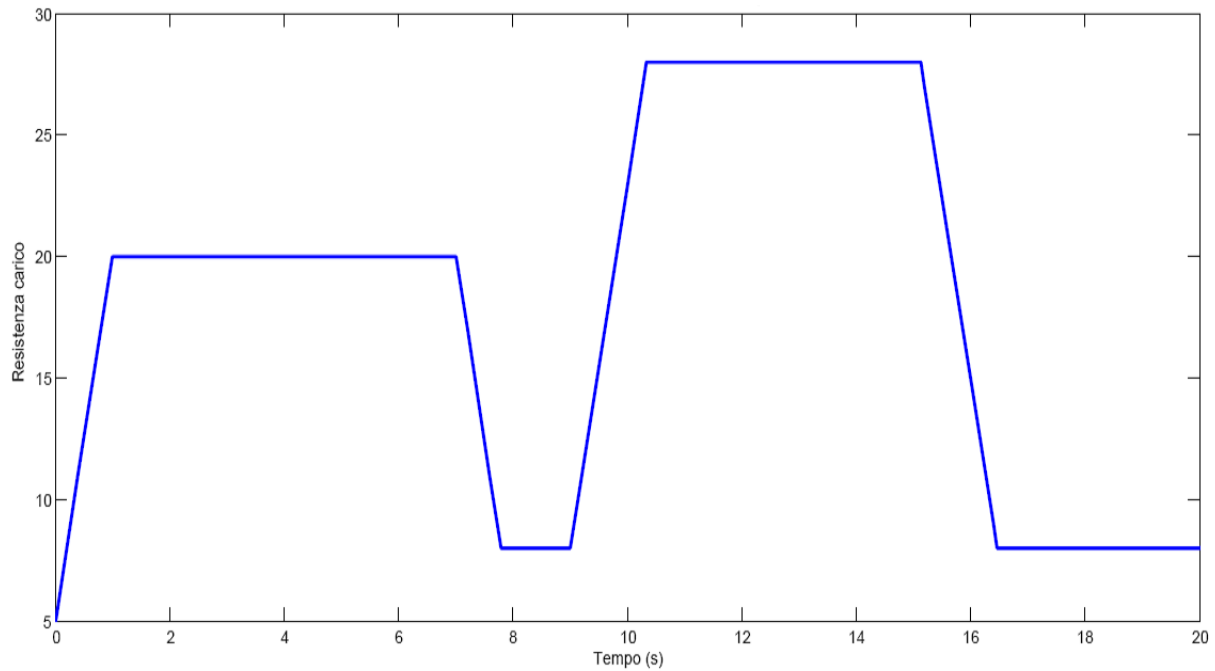


Figura 2.76: Variazione di carico imposta

rappresentata in figura 2.76 alla quale corrisponde una variazione della corrente erogata dallo stack rappresentata in figura 2.77. Ciò ha consentito di ottenere l'andamento della tensione ai capi della singola cella in figura 2.78.

Fondamentale importanza, nella caratterizzazione di una cella a combustibile, riveste la valutazione delle sue caratteristiche dinamiche. A tal fine si è supposto di simulare una variazione a gradino del carico da $30\ \Omega$ ad $0,1\ \Omega$, alla quale corrisponde una variazione della corrente richiesta allo stack $0 \div 200\ A$. La simulazione è stata eseguita utilizzando il modello a dieci parametri che, per le minori ipotesi semplificative adottate, è stato ritenuto quello più prossimo al comportamento reale dello stack. La variazione di carico applicata (figura 2.79) è di tipo a gradino in corrispondenza dell'istante $t = 1\ s$. Ciò ha consentito di ottenere le variazioni di corrente e tensione riportate, rispettivamente, nelle figure 2.80 e 2.81.

Dai risultati ottenuti si rileva come all'istante $t = 1\ s$, la corrente erogata dallo stack subisce una brusca variazione, assumendo valori ben oltre quelli massimi ammissibili, circa $250\ A$, per poter poi attestarsi rapidamente al valore di $200\ A$.

I risultati sperimentali illustrati nel successivo capitolo mostreranno come, ad una variazione a gradino del carico, la corrente reale erogata dalla cella a combustibile avrà un picco ben più contenuto di quello ottenuto dai modelli matematici, a parità di condizioni di prova. Si osservi, peraltro, che lo stack di celle PEM Nuvera ammette correnti massime sino a $220\ A$ ed è provvisto di un sistema di protezione che manda in shutdown il modulo PowerFlow non appena la richiesta di corrente da parte del carico supera tale limite.

Dalle prove sperimentali è stata, inoltre, accertata l'impossibilità di ottenere la condizione di funzionamento a vuoto, che permetterebbe di registrare la massima tensione ai capi dello stack corrispondente alla tensione ideale di Nernst. Ciò al fine di evitare eventuali fenomeni di allagamento che potrebbero nel tempo danneggiare la membrana elettrolitica. Questi risultati mettono in luce un limite, sotto questo aspetto, del sottosistema "dinamic stack" precedentemente illustrato. La tensione della cella, a questa variazione di carico, si adegua rapidamente al valore a regime, sottolineando l'ottima risposta dinamica

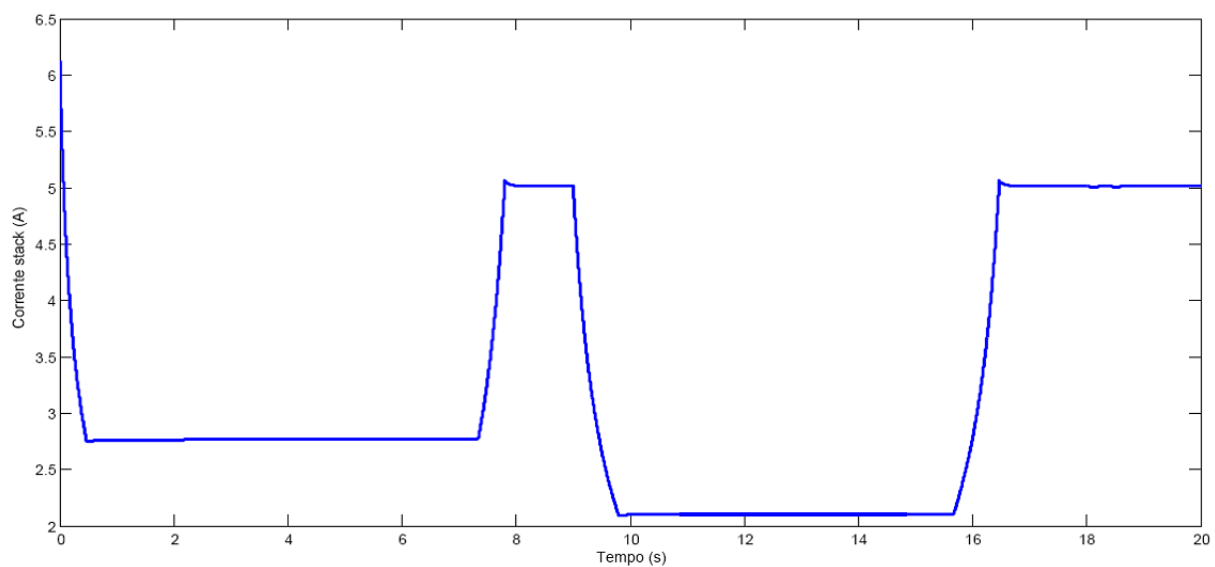


Figura 2.77: Variazione della corrente erogata dallo stack dovuta alla variazione di carico di figura 2.76

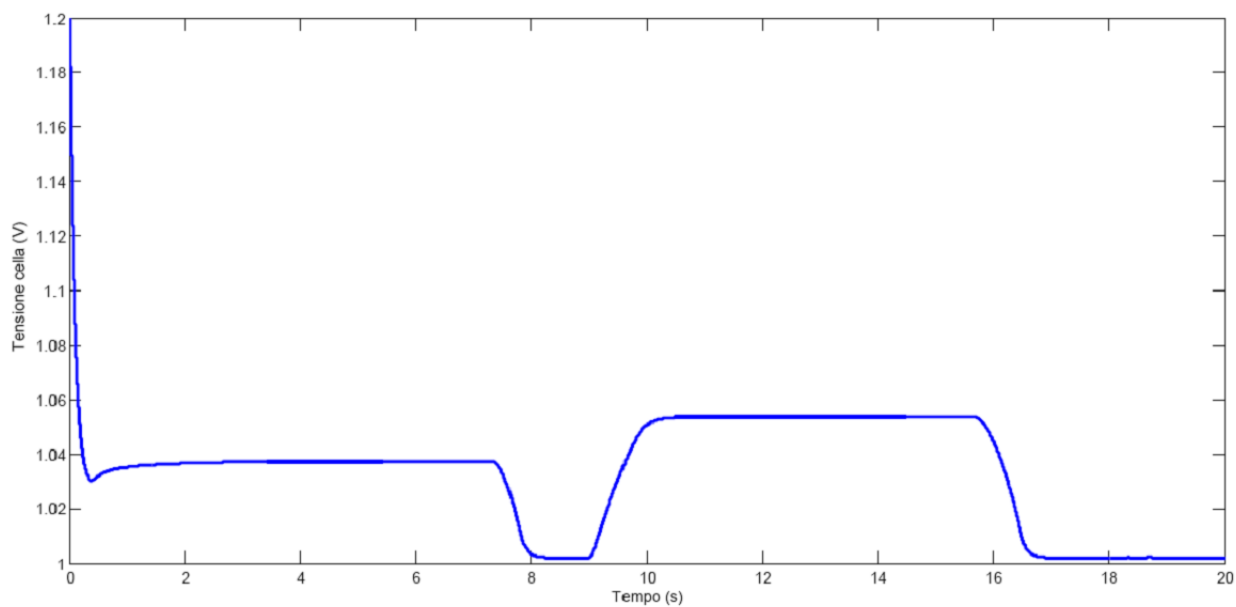


Figura 2.78: Variazione della tensione disponibile ai capi della singola cella dovuta alla variazione di carico di figura 2.76

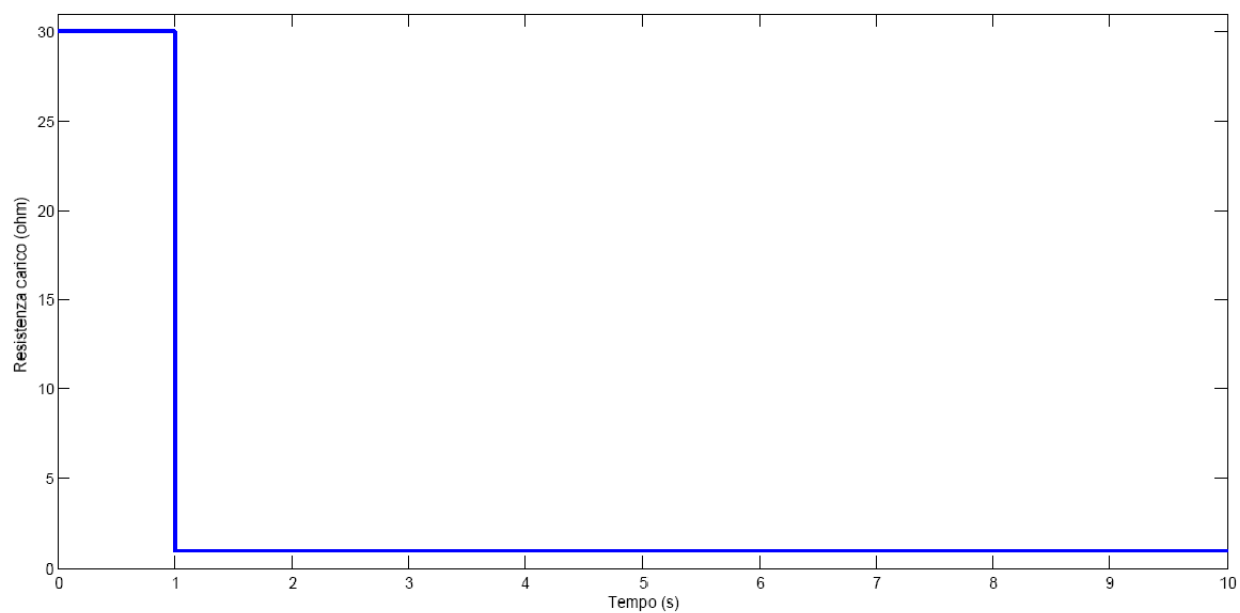


Figura 2.79: Variazione a gradino del carico

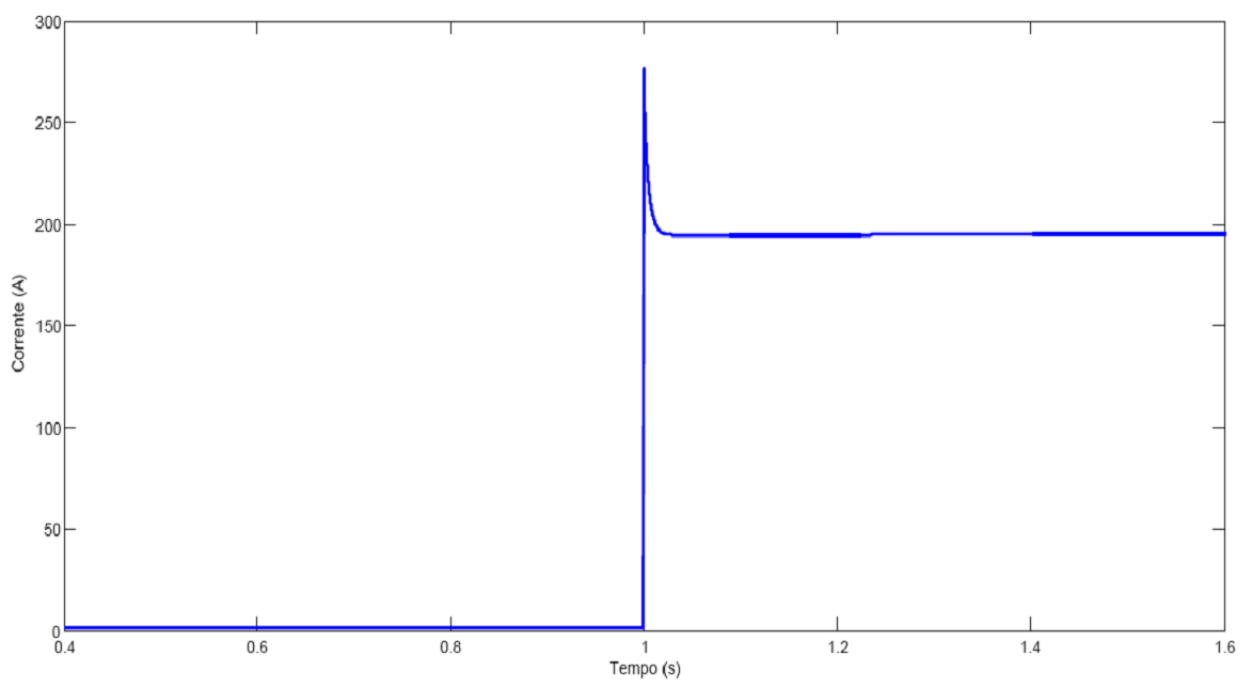


Figura 2.80: Variazione della corrente erogata dallo stack per una variazione a gradino del carico (0÷200A)

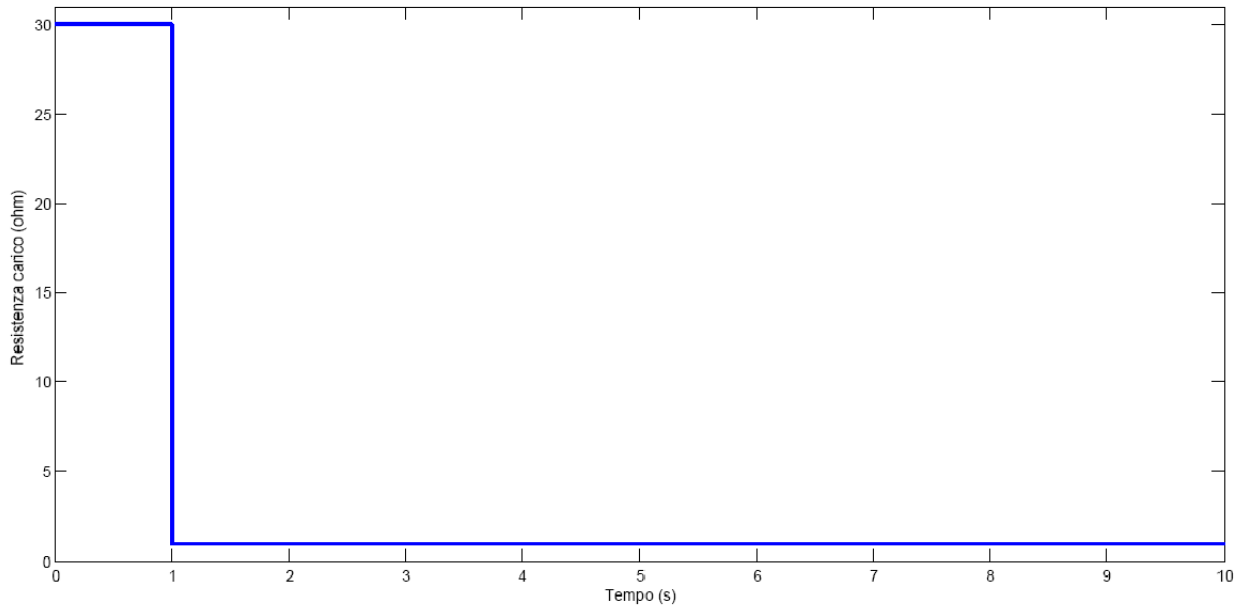


Figura 2.81: Variazione della tensione ai capi della cella per una variazione a gradino del carico ($0 \div 200 A$)

della cella che verrà comunque confermata nella validazione dinamica dei modelli.

2.2.5 Confronto tra i modelli statici

Le curve di polarizzazione ottenute dai tre modelli esaminati vengono messe a confronto, come mostrato in figura 2.82, al fine di verificare quanto le ipotesi semplificative possono influire sulla bontà dei modelli. Il modello a dieci parametri, in base al minor numero di ipotesi semplificative adottate, è stato assunto come riferimento essendo quello più prossimo al comportamento reale dello stack. Quanto dedotto verrà confermato dalla validazione dei modelli. Inoltre, tale confronto permette di individuare per quali condizioni di funzionamento è possibile adottare modelli più semplici (a sei/quattro parametri) al fine di semplificare le implementazioni al calcolatore e le corrispondenti simulazioni, senza compromettere la bontà dei risultati.

Dall'analisi degli andamenti ottenuti in figura 2.82 si rileva che le curve di polarizzazione dei tre modelli non si differiscono di molto.

Nelle figure 2.83, 2.84 e 2.85 vengono riportati gli scostamenti tra le tre curve di polarizzazione nelle seguenti tre regioni:

1. per bassi valori delle densità di corrente, dove divengono rilevanti le c.d.t di attivazione;
2. per valori medi delle densità di corrente, dove divengono rilevanti le c.d.t ohmiche;
3. per densità di corrente prossime a quelle massime ammissibili dallo stack, dove divengono rilevanti le c.d.t di concentrazione.

Questa analisi consente di individuare per quali componenti di c.d.t. i tre modelli si discosteranno maggiormente.

Nel primo caso, si ha uno scostamento minimo, circa $0,01 V$, tra il modello a dieci e quello a quattro parametri; maggiore è invece lo scostamento, circa $0,03 V$, tra quello a dieci e a sei parametri. Questo

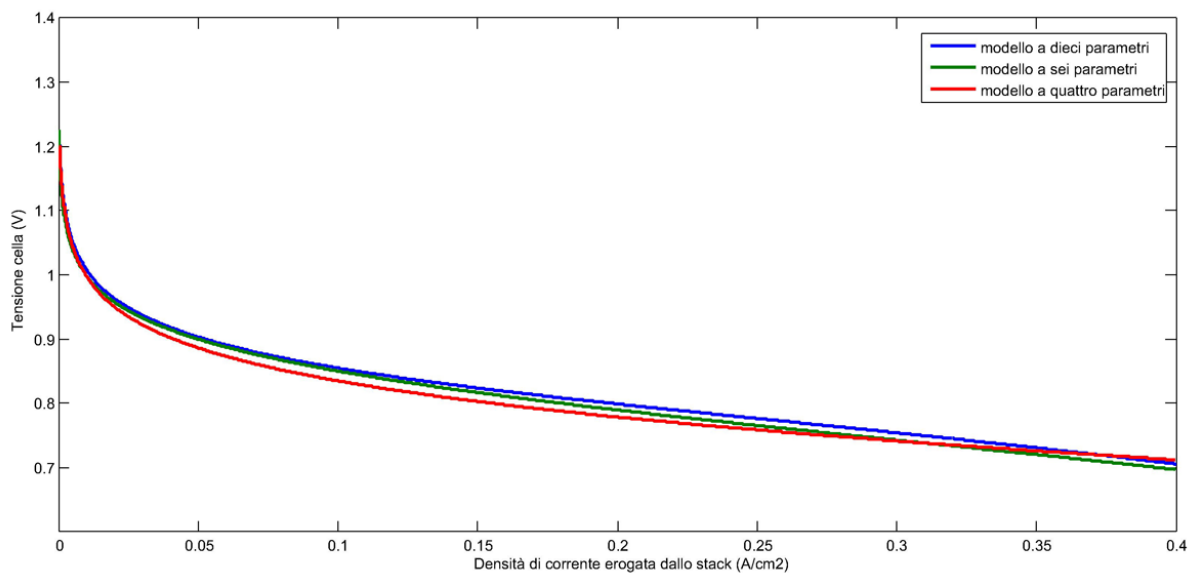


Figura 2.82: Confronto tra le curve di polarizzazione ottenute dai tre modelli di PEM FC

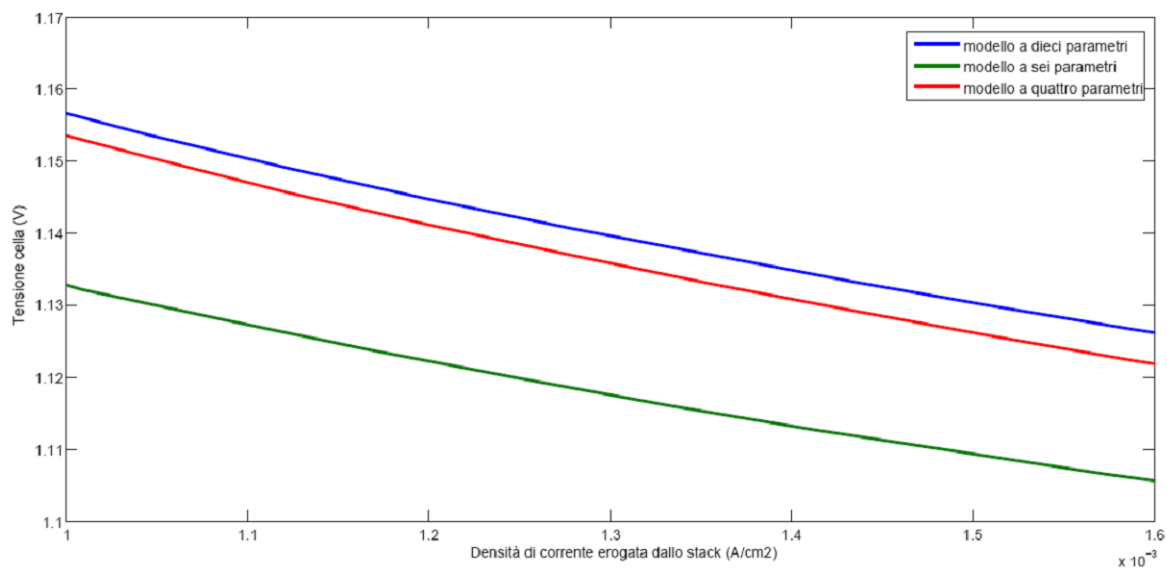


Figura 2.83: Confronto tra le curve di polarizzazione nella regione in cui si verifica il fenomeno di attivazione ottenute dai tre modelli di PEM FC

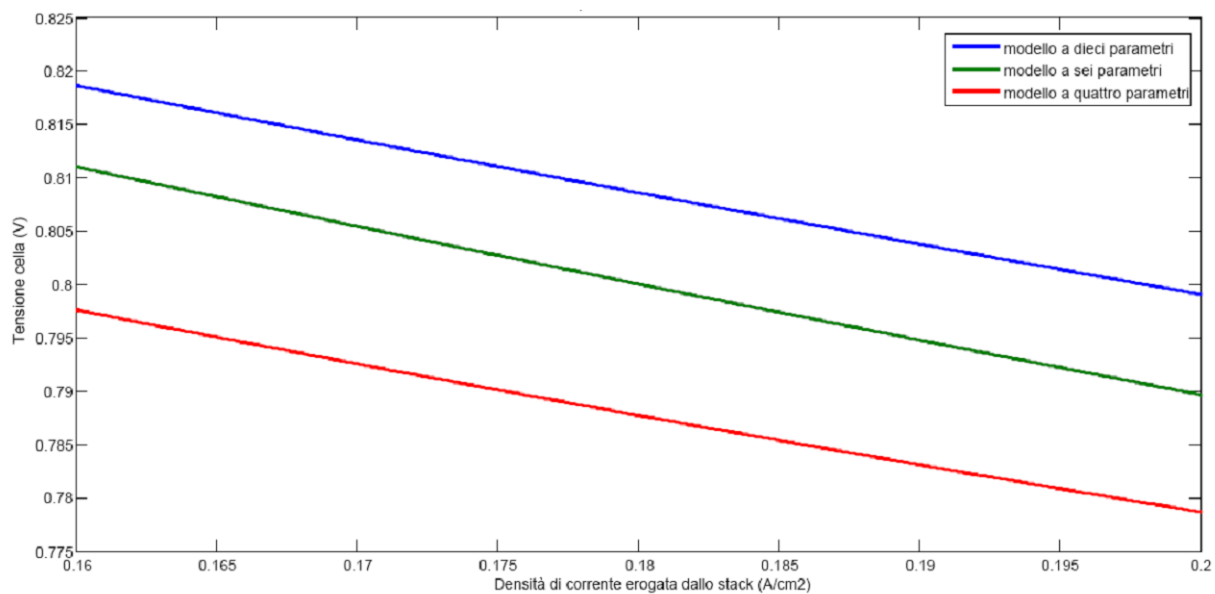


Figura 2.84: Confronto tra le curve di polarizzazione nella regione in cui si verifica il fenomeno ohmico ottenute dai tre modelli di PEM FC

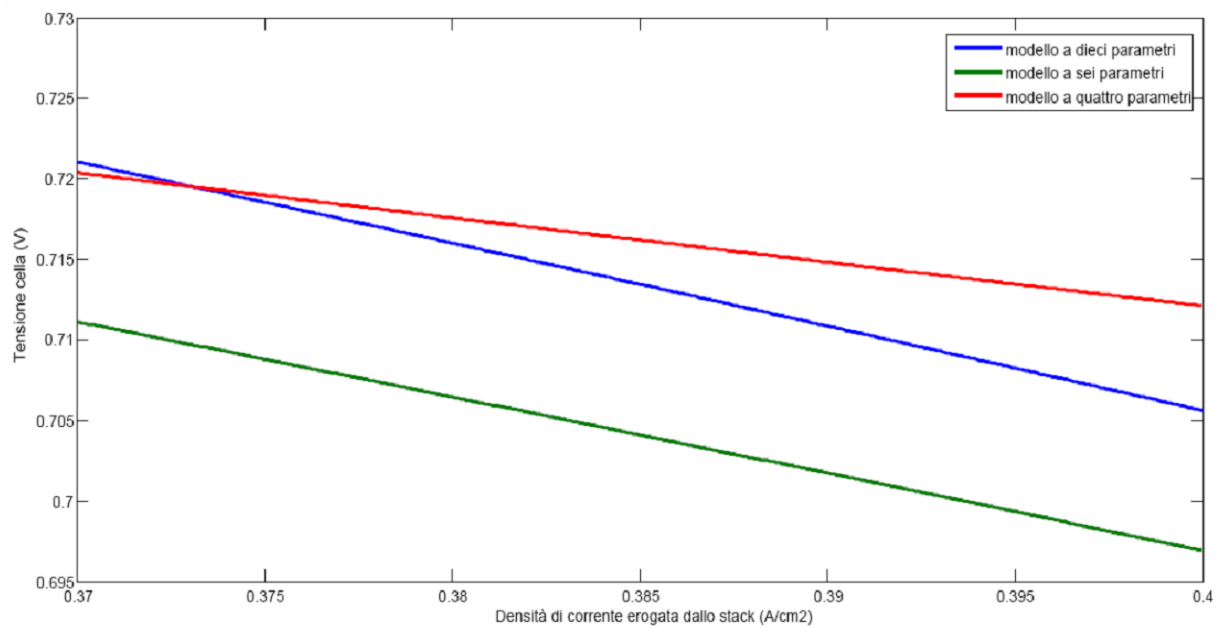


Figura 2.85: Confronto tra le curve di polarizzazione nella regione in cui si verifica il fenomeno di concentrazione ottenute dai tre modelli di PEM FC

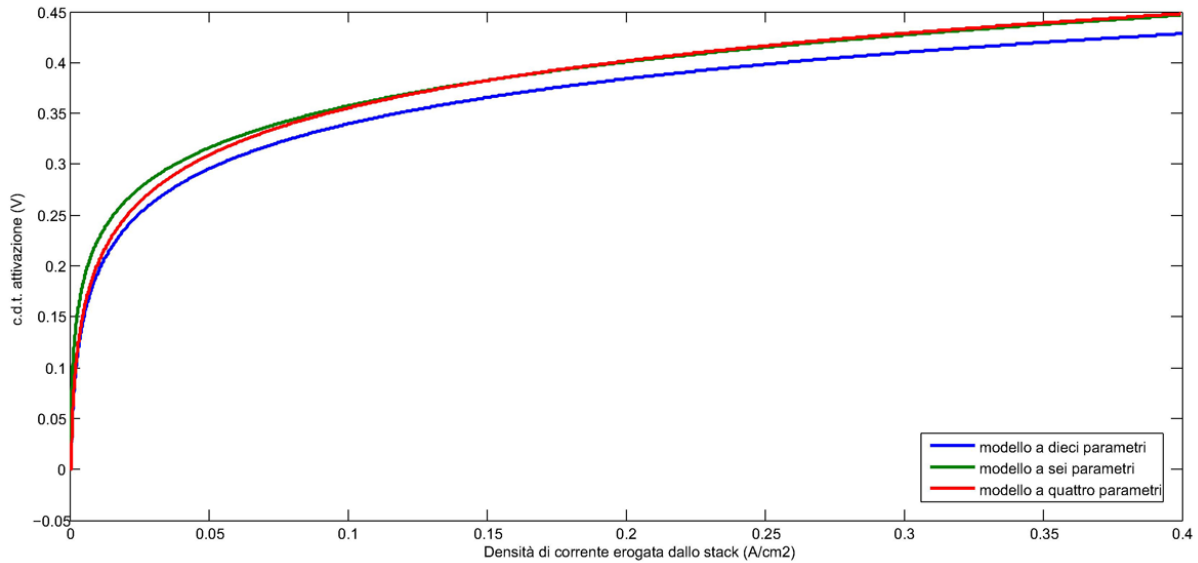


Figura 2.86: Confronto tra gli andamenti delle c.d.t. di attivazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack per i tre modelli di PEM FC

risultato conferma quanto dedotto in precedenza circa l'anomalia riscontrata nell'espressione della c.d.t. di attivazione del modello a sei parametri.

Nel secondo caso, invece, lo scostamento tra i tre modelli si mantiene costante nella zona della curva di polarizzazione a bassa densità di corrente, sempre al di sotto di qualche millivolt. In base alle ipotesi semplificative adottate nel modello a quattro parametri, dove la resistenza si ritiene indipendente dalla temperatura dello stack, si può intuire che lo scostamento tra questo modello è quello assunto come riferimento, nella regione di polarizzazione ohmica è quello massimo; più piccolo sarà invece lo scostamento del modello a sei parametri. Lo scostamento del modello a sei parametri è circa $0,1\text{ V}$, mentre quello del modello a quattro parametri è di circa $0,15\text{ V}$. Questo conferma quanto dedotto precedentemente.

Infine, nel terzo caso, lo scostamento del modello a sei parametri si mantiene costante e circa pari a $0,01\text{ V}$; più piccolo è invece lo scostamento del modello a quattro che si annulla per densità di corrente pari a circa $0,373\text{ A/cm}^2$.

In definitiva, quindi, lo scostamento massimo tra le tre curve di polarizzazione si ha nella regione di polarizzazione ohmica.

Una migliore visione degli scostamenti esistenti tra le tre curve di polarizzazione si può avere mettendo a confronto, sempre in funzione della densità di corrente erogata dallo stack, le tre componenti di c.d.t. come mostrato nelle figure 2.86, 2.87 e 2.88.

Gli andamenti ottenuti in figura 2.86 confermano quanto detto prima, poichè all'aumentare della densità di corrente erogata dallo stack, lo scostamento tra il modello a dieci e a quello a sei parametri si mantiene costante, mentre si riduce, sino a annullarsi, lo scostamento tra quello a sei e a quattro parametri.

Quanto riportato in figura 2.87 conferma quanto ipotizzato, evidenziando come questo scostamento cresce all'aumentare della densità di corrente erogato dallo stack.

Dalla figura 2.88 si rileva che nel modello a dieci parametri le c.d.t. di concentrazione sono nulle per densità di corrente prossime allo zero, trascurabili nella zona centrale per poter diventare significative per correnti prossime a quelle massime ammissibili. A questo andamento si avvicina maggiormente il modello a sei parametri, mentre per il modello a quattro l'andamento risulta essere lineare. Questo conferma

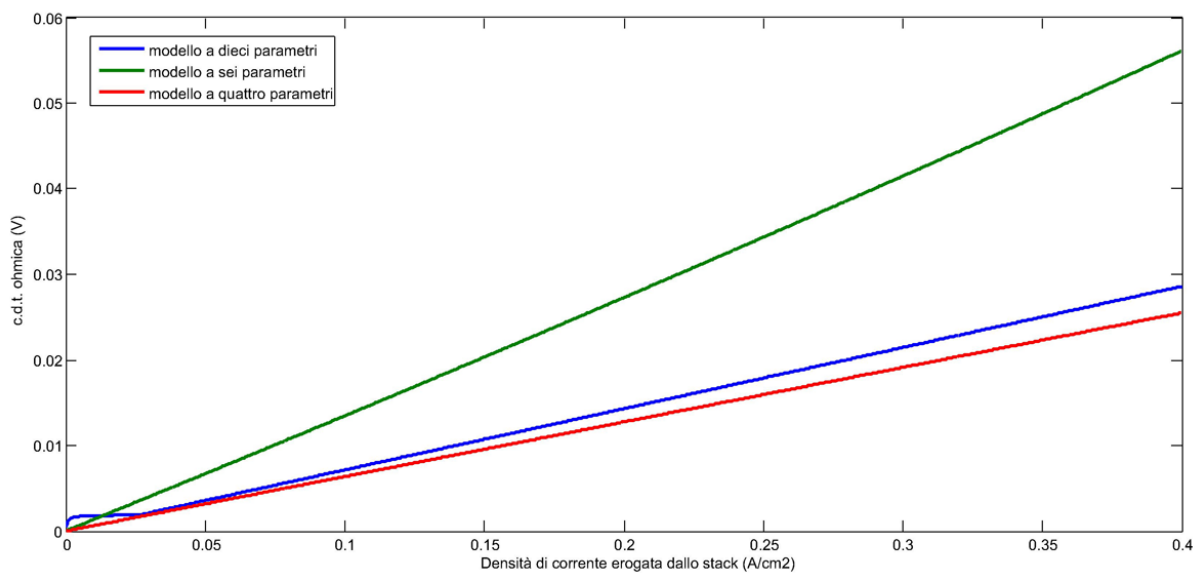


Figura 2.87: Confronto tra gli andamenti delle c.d.t. ohmiche in funzione della densità di corrente erogata dallo stack per i tre modelli di PEM FC

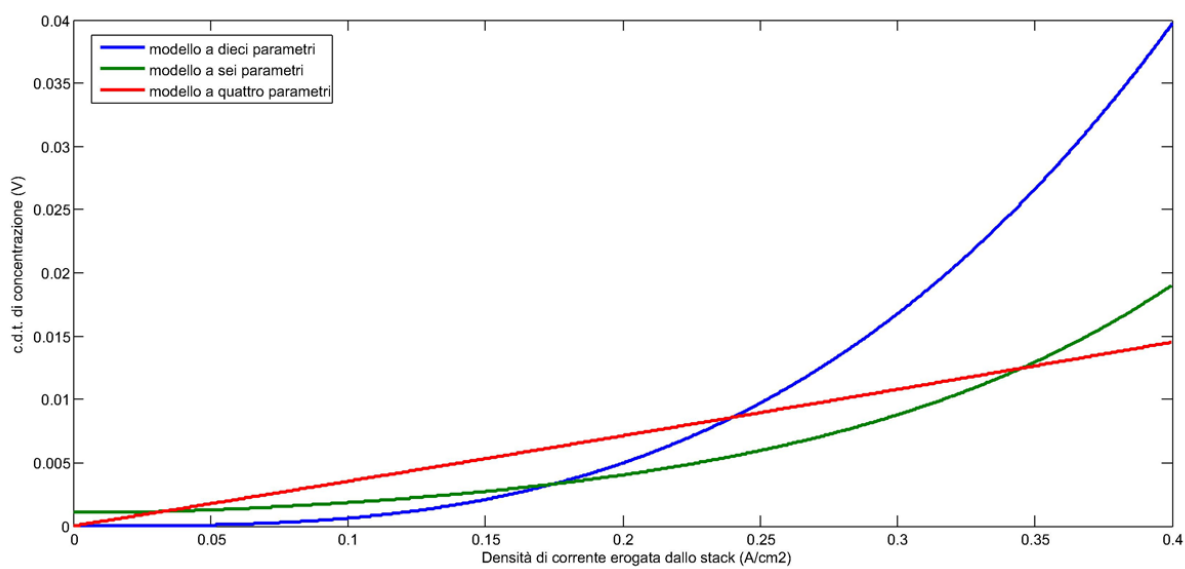


Figura 2.88: Confronto tra gli andamenti delle c.d.t. di concentrazione in funzione della densità di corrente erogata dallo stack per i tre modelli di PEM FC

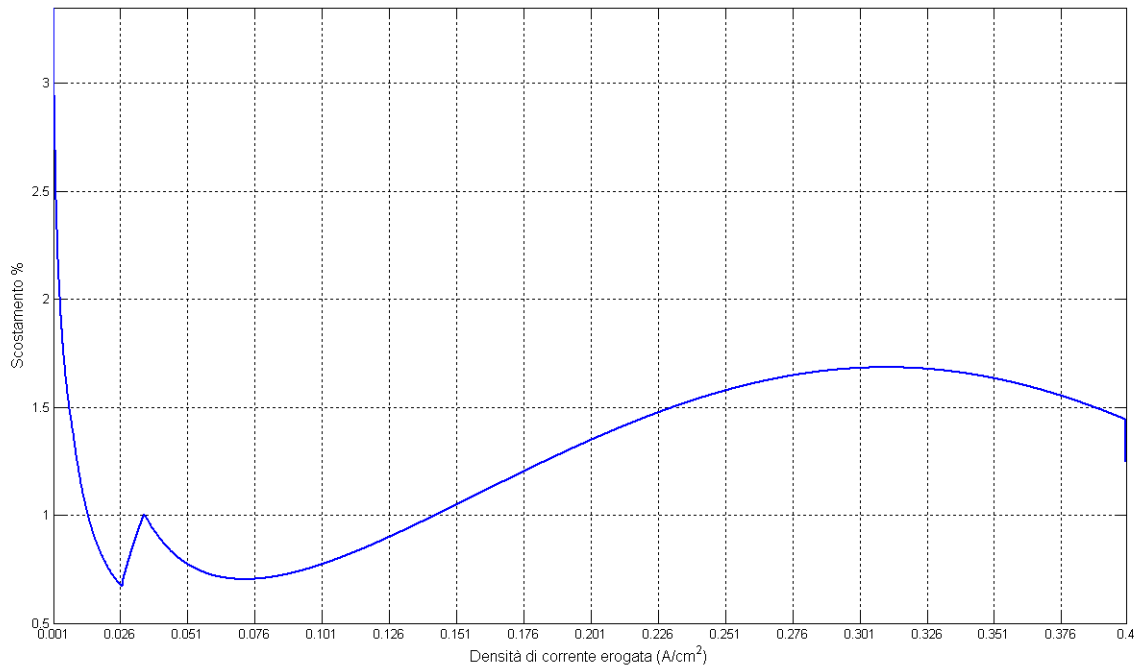


Figura 2.89: Andamento dello scostamento percentuale tra il modello a dieci e a sei parametri

come il modello a dieci parametri riesce a riprodurre più fedelmente gli andamenti reali, così come verrà confermato dalla validazione dei modelli.

Può risultare utile avere una visione immediata degli scostamenti, in valore assoluto, esistenti tra le curve di polarizzazione ottenute dai tre modelli statici esaminati.

Sia per il modello a sei che per quello a quattro parametri lo scostamento massimo si ha per densità di correnti prossime allo zero.

Dalla figura 2.89 si rileva che lo scostamento del modello a sei parametri oscilla intorno all'1% al variare della densità di corrente erogata dallo stack. La figura 2.90 mostra che lo scostamento del modello quattro parametri è di qualche percento superiore a quello del modello a sei, ma si annulla per densità di corrente circa pari a $0,01 \text{ A/cm}^2$ e $0,31 \text{ A/cm}^2$.

Questi andamenti consentono di individuare per quali condizioni di funzionamento è possibile utilizzare un modello a minor numero di parametri senza compromettere la bontà dei risultati. Ad esempio nelle applicazioni dove si lavora a basse densità di corrente si può adottare, al fine di velocizzare le simulazioni, il modello a sei o meglio a quattro parametri, considerando che l'errore che commetteremo sarà comunque accettabile e al massimo pari al 2%.

2.2.6 Confronto tra i modelli dinamici

Per i tre modelli esaminati si è sempre preso in considerazione l'effetto del doppio strato di carica, durante il transitorio. In figura 2.91 vengono messe a confronto le risposte dinamiche dei tre modelli, considerando una variazione della corrente richiesta allo stack nel range $0 \div 200 \text{ A}$ in 10 s .

Confrontando gli scostamenti delle curve di polarizzazione dei modelli statici (figura 2.82) con quelli delle curve relative ai modelli dinamici (figura 2.91) si rileva che è maggiore lo scostamento in quest'ultimo caso. Nelle figure 2.92 e 2.93 è riportato l'andamento, in funzione della corrente erogata dallo stack, dello scostamento tra il modello a dieci, assunto come riferimento, ed il modello a sei e a quattro parametri.

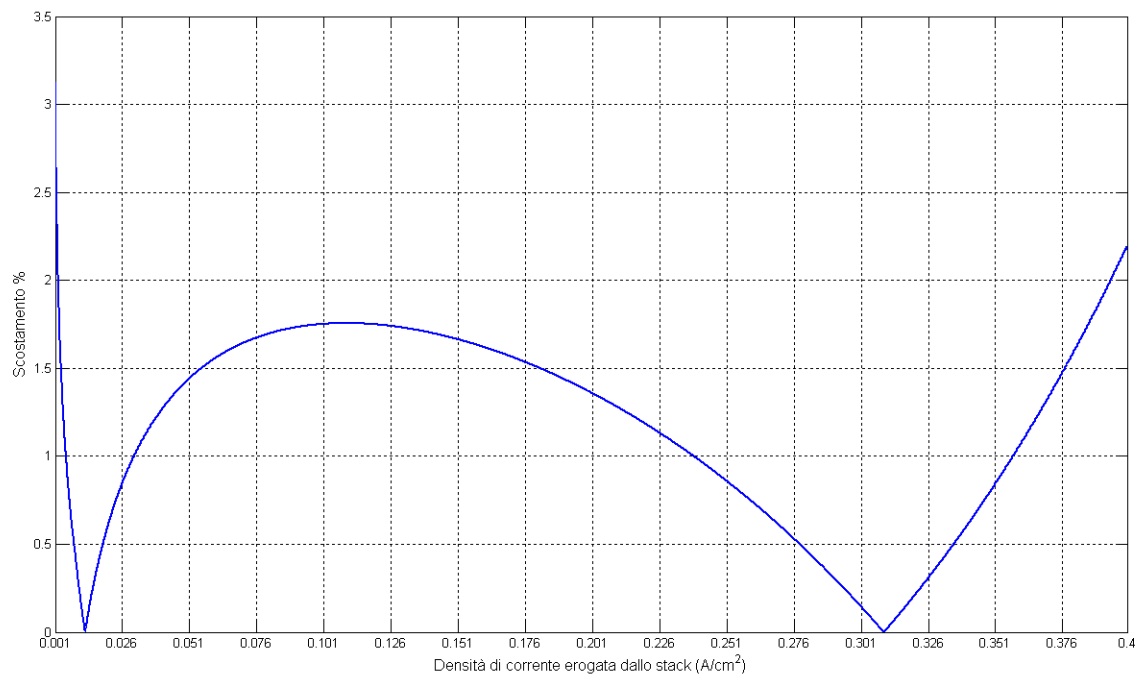


Figura 2.90: Andamento dello scostamento percentuale tra il modello a dieci e a quattro parametri

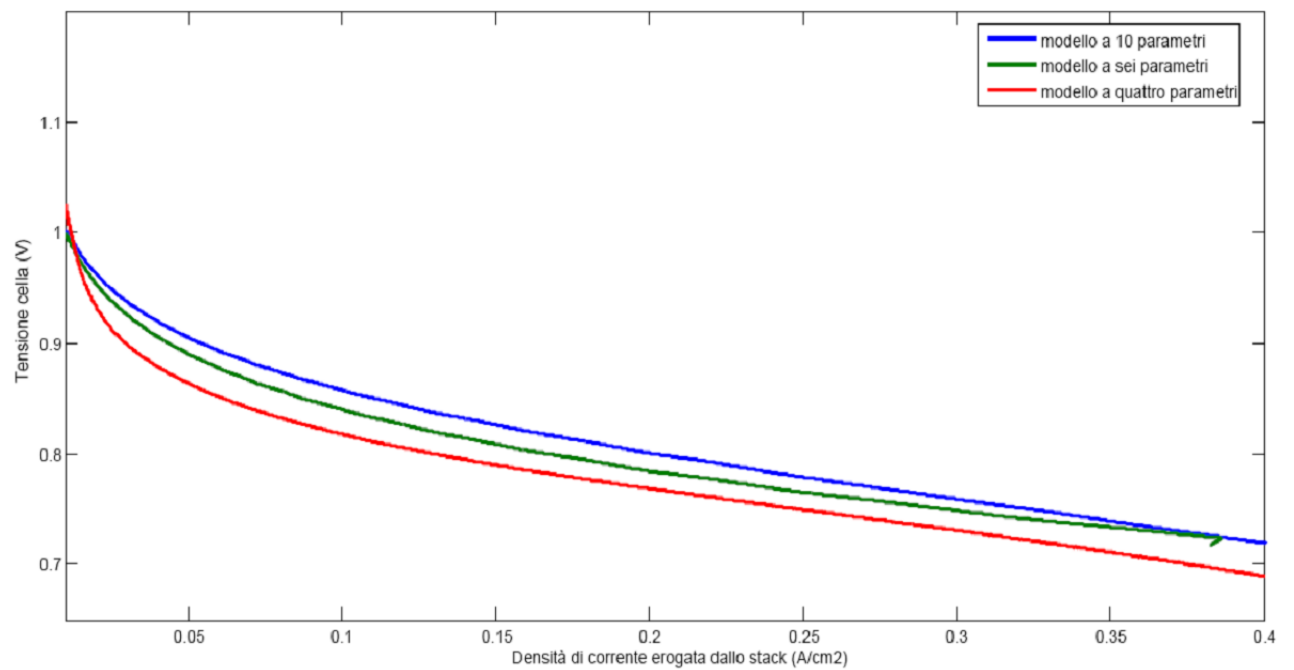


Figura 2.91: Confronto fra le risposte dinamiche dei tre modelli di PEM FC

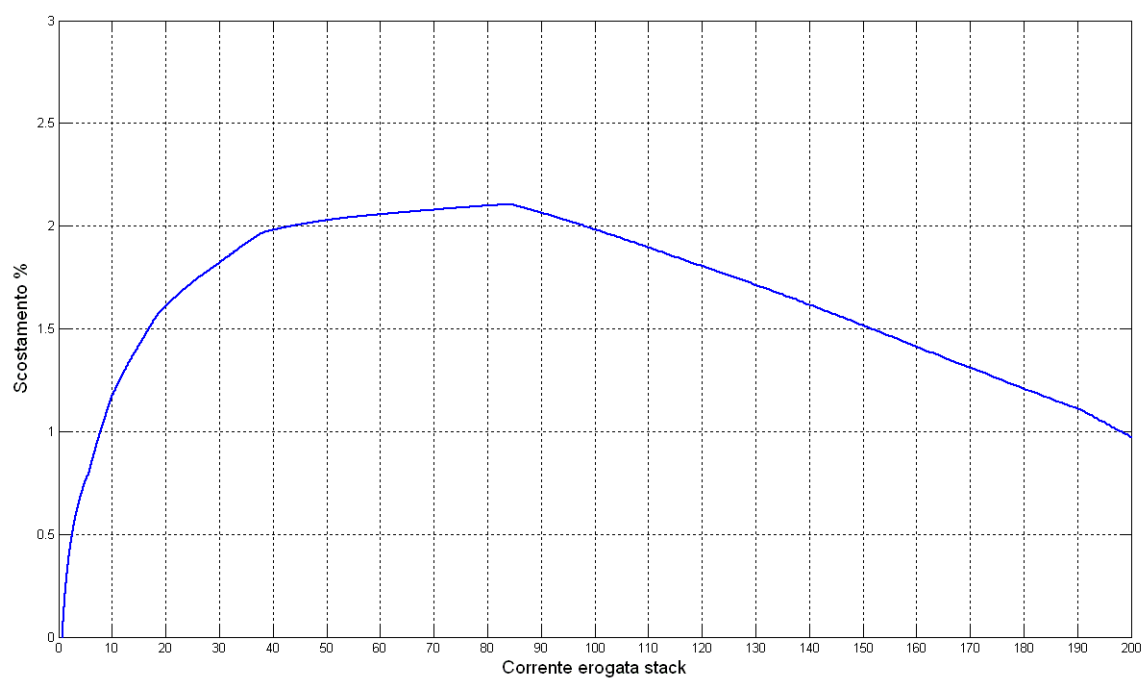


Figura 2.92: Andamento dello scostamento percentuale tra il modello dinamico a dieci e a sei parametri

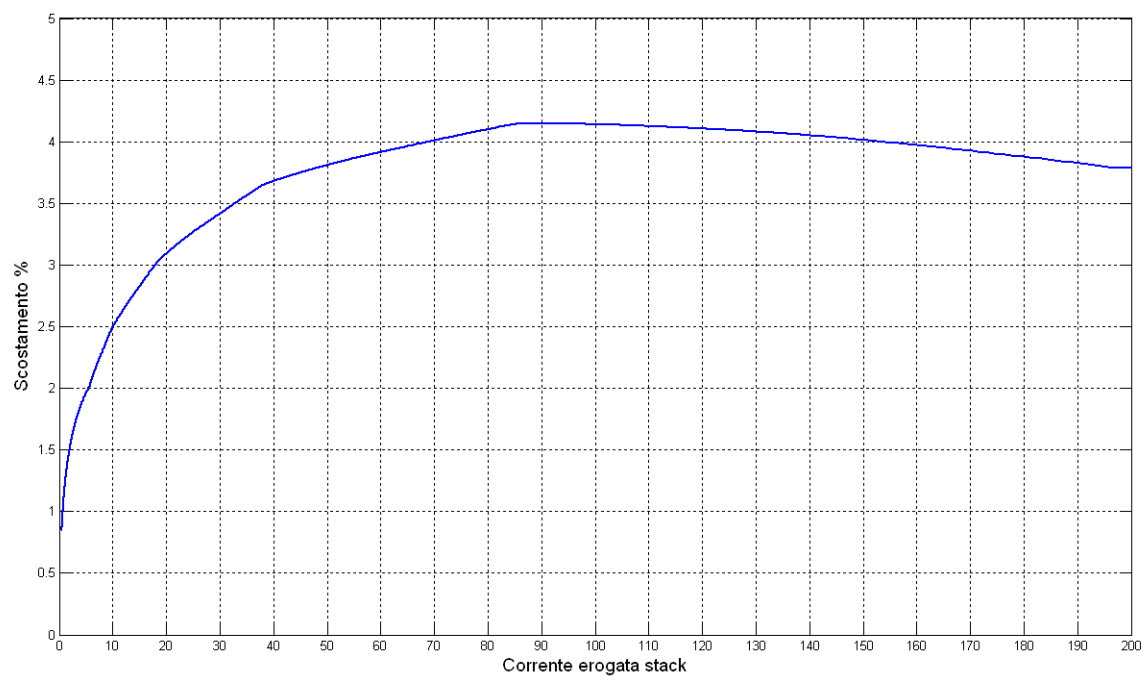


Figura 2.93: Andamento dello scostamento percentuale tra il modello dinamico a dieci e a quattro parametri

Nel caso del modello a sei parametri, lo scostamento massimo è pari a circa il 2%, per correnti prossime a 100 A, ovvero nella regione di polarizzazione ohmica. Il valore minimo, prossimo allo zero, si ha nella regione di polarizzazione di attivazione. Nell'ultimo tratto della curva di polarizzazione, dove prevalgono le c.d.t. di concentrazione, lo scostamento si mantiene prossimo all'1%. I risultati ottenuti mettono dunque in evidenza come l'aver ritenuto costante la temperatura dello stack e le pressioni parziali dei reagenti, ha introdotto un errore che è massimo nella zona centrale della curva di polarizzazione, circa pari al 2%, che si può ritenere accettabile a fronte della notevole semplificazione del modello.

Nel caso del modello a quattro parametri, visto il maggior numero di ipotesi semplificative adottate, lo scostamento è maggiore di quello del modello a sei parametri. L'errore massimo, prossimo al 4%, si ha sempre nella zona centrale della curva di polarizzazione. Per correnti prossime allo zero, l'errore assume il suo minimo valore, mediamente pari al 2%. Nell'ultimo tratto della curva di polarizzazione, l'errore si mantiene pressoché costante e circa pari al 3,5%.

Gli andamenti ottenuti confermano quanto già detto nel confronto tra i modelli statici prima descritti.

2.3 Conversione dc-dc

Molte applicazioni industriali richiedono la conversione di una tensione continua di valore fisso in una tensione continua regolabile: questa specifica funzione viene svolta dal convertitore dc-dc. In pratica, esso può essere considerato come l'equivalente in corrente continua di un trasformatore con rapporto spire variabile con continuità: come un trasformatore, tale convertitore può essere utilizzato sia per abbassare che per innalzare una tensione continua. Inoltre, essi permettono di ottenere un controllo graduale dell'accelerazione ed elevati valori del rendimento e della velocità di risposta. Pertanto, questi convertitori dc-dc possono essere usati per il controllo dei motori nei veicoli elettrici e nella frenatura a recupero dei motori a corrente continua, particolarmente utile in tutti quei sistemi di trasporto che devono effettuare frequenti fermate. Un convertitore dc-dc può altresì essere utilizzato nei regolatori di tensione continua e anche, unitamente ad un induttore, per realizzare le sorgenti in corrente continua negli azionamenti elettrici con inverter.

2.3.1 Principio di funzionamento

I convertitori dc-dc a commutazione¹ sono impiegati per trasformare la tensione continua d'ingresso non regolata in una tensione continua d'uscita regolata al livello desiderato (figura 2.94). Se la tensione media d'uscita è superiore (inferiore) rispetto a quella d'ingresso, tale convertitore si definisce elevatore o *chopper step-up* (abbassatore o *chopper step-down*).

¹I convertitori sono analizzati in regime permanente, gli interruttori sono considerati ideali e sono trascurate le perdite negli elementi induttivi e capacitivi. Inoltre, si fa l'ipotesi che la sorgente della tensione continua in ingresso abbia una impedenza interna nulla e che l'uscita alimenti un carico rappresentato da una resistenza equivalente (nel caso di motore a corrente continua può essere rappresentato da una tensione continua in serie con una resistenza e induttanza sull'avvolgimento del motore).

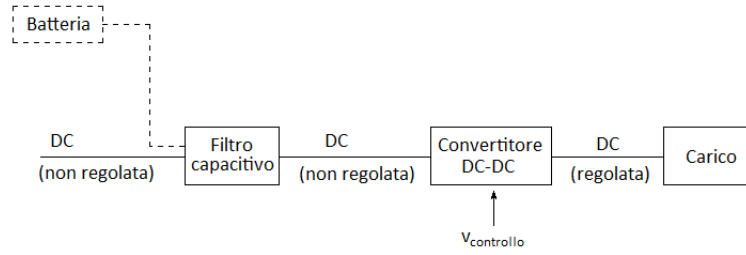


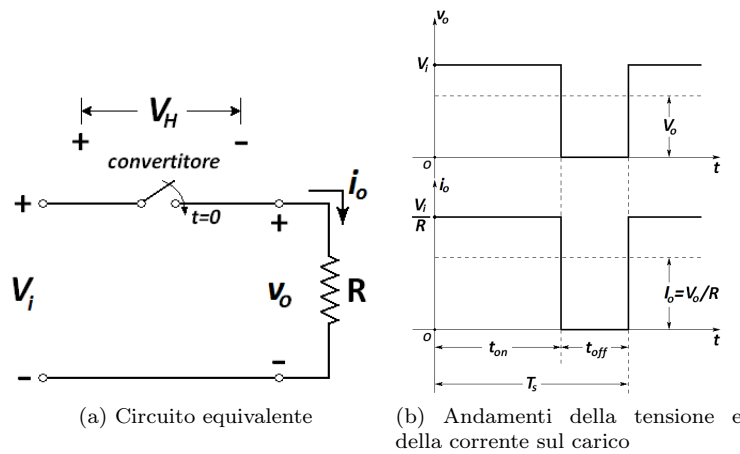
Figura 2.94: Sistema di conversione dc-dc

Nei convertitori dc-dc, la tensione media di uscita deve essere controllata in modo da uguagliare il livello desiderato, anche se la tensione d'ingresso e il carico di uscita oscillano. Tali convertitori utilizzano uno o più interruttori per trasformare la tensione continua da un livello ad un altro. In un convertitore dc-dc con una data tensione di ingresso, la tensione media di uscita è controllata regolando i tempi di chiusura e di apertura (t_{on} e t_{off}) dell'interruttore. Per spiegare il concetto di conversione mediante interruttore, si consideri il circuito in figura 2.95a. Il valore medio V_o della tensione di uscita v_o dipende da t_{on} e t_{off} : infatti, quando l'interruttore è chiuso per un tempo t_{on} , la tensione d'ingresso V_i appare ai capi del carico, mentre quando l'interruttore rimane aperto per un tempo t_{off} , la tensione sul carico è zero (figura 2.95b). L'interruttore del convertitore può essere realizzato a mezzo di un BJT di potenza, di un MOSFET di potenza, di un GTO o ancora di un IGBT. Tali dispositivi di potenza hanno una caduta di tensione finita ($0,5 \div 2V$) che, per semplicità, nel seguito sarà trascurata. Com'è noto, il valore medio della tensione e della corrente d'uscita sono dati dalle seguenti espressioni:

$$V_o = \frac{1}{T_s} \int_0^{t_{on}} v_o dt = \frac{t_{on}}{T_s} V_i = DV_i = f_s t_{on} V_i \quad (2.54)$$

$$I_o = \frac{V_o}{R} = D \frac{V_i}{R} \quad (2.55)$$

dove si definisce T_s periodo di commutazione, $f_s = 1/T_s$ frequenza di commutazione e $D = t_{on}/T_s$ duty cycle.

Figura 2.95: Principio di funzionamento di un convertitore dc-dc abbassatore (*chopper step-down*)

La resistenza d'ingresso effettiva vista dal generatore, espressa dalla 2.56, varia in funzione del duty cycle secondo l'andamento in figura 2.96.

$$R_i = \frac{V_i}{I_o} = \frac{V_i}{DV_i/R} = \frac{R}{D} \quad (2.56)$$

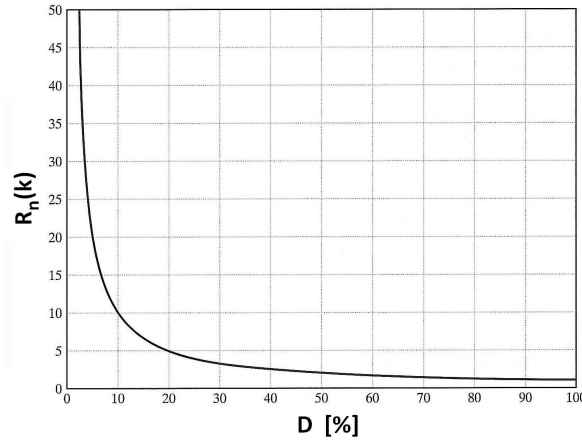


Figura 2.96: Resistenza d'ingresso effettiva in funzione del duty cycle

Considerando il convertitore privo di perdite, la potenza in ingresso è uguale a quella di uscita ed è data da:

$$P_i = \frac{1}{T_s} \int_0^{DT_s} v_o i dt = \frac{1}{T_s} \int_0^{DT_s} \frac{v_o^2}{R} dt = D \frac{V_i^2}{R} \quad (2.57)$$

Il duty cycle D può essere variato tra 0 e 1 agendo su t_{on} , T_s o f_s . Pertanto, il chopper step-down si comporta come un carico resistivo variabile, fornendo una tensione d'uscita che può essere regolata tra 0 e V_i agendo su D con conseguente regolazione del flusso di potenza. In particolare, si può avere:

1. funzionamento a frequenza di commutazione costante (periodo $\rightarrow T_s = t_{on} + t_{off} = \text{cost}$) e variando la durata t_{on} di chiusura dell'interruttore: in questo tipo di controllo, definito **PWM** (*Pulse Width Modulation*, modulazione della larghezza dell'impulso), viene variato il fattore di utilizzazione o di intermittenza (*duty cycle*) $D = t_{on}/T_s$;
2. funzionamento a frequenza di commutazione variabile (e quindi il periodo $\rightarrow T_s$), dove, oltre alla f_s , si fa variare uno fra i due tempi t_{on} o t_{off} : in questo metodo, detto **modulazione di frequenza**, per ottenere una completa variazione della tensione d'uscita, la frequenza deve essere variata su un ampio intervallo.

Sebbene un convertitore dc-dc possa lavorare sia a frequenza fissa che variabile, si preferisce in genere operare a frequenza fissa con duty cycle variabile.

Nella commutazione a frequenza costante (PWM), il segnale di comando dell'interruttore, che regola il suo stato (chiuso o aperto), viene generato confrontando una tensione di controllo, a livello di segnale, con un'onda ripetitiva: solitamente, la tensione del segnale di controllo è ottenuta amplificando l'errore, cioè la differenza tra la tensione reale di uscita ed il suo valore di riferimento (figura 2.97).

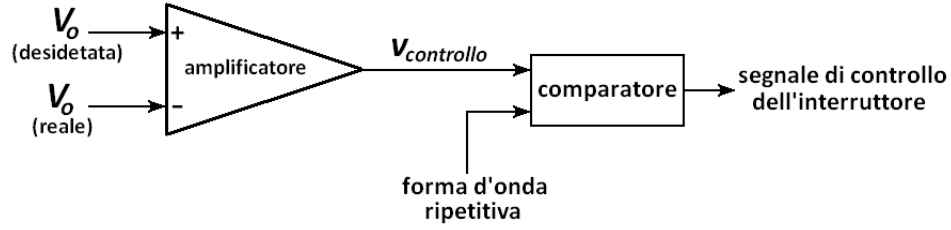


Figura 2.97: Schema di principio per la generazione di un segnale di controllo

La frequenza dell'onda ripetitiva con valore di picco costante (andamento a “dente di sega” in figura 2.98) determina la frequenza di commutazione $f_s = 1/T_s$. Nel controllo PWM questa frequenza è mantenuta costante e compresa fra pochi kHz e alcune centinaia di kHz. Quando il segnale d'errore amplificato, che varia molto lentamente nel tempo rispetto alla frequenza di commutazione, è più grande della triangolare a dente di sega, il segnale che comanda l'interruttore diventa alto e ne determina la chiusura; in caso contrario, l'interruttore rimane aperto. In altre parole, il duty cycle può essere generato confrontando (figura 2.98) un segnale continuo di riferimento v_{cr} con una portante a dente di sega $v_r = \frac{V_r}{T_s}t$ che deve essere uguale al segnale di riferimento $v_{cr} = V_{cr}$ per $t = DT_s$. Pertanto $V_{cr} = \frac{V_r}{T_s}DT_s$, dalla quale si ricava il duty cycle:

$$D = \frac{V_{cr}}{V_r} = M \quad (2.58)$$

dove M è detto *indice di modulazione*. Variando il segnale v_{cr} da 0 a V_{cr} , il duty cycle può essere variato da 0 a 1.

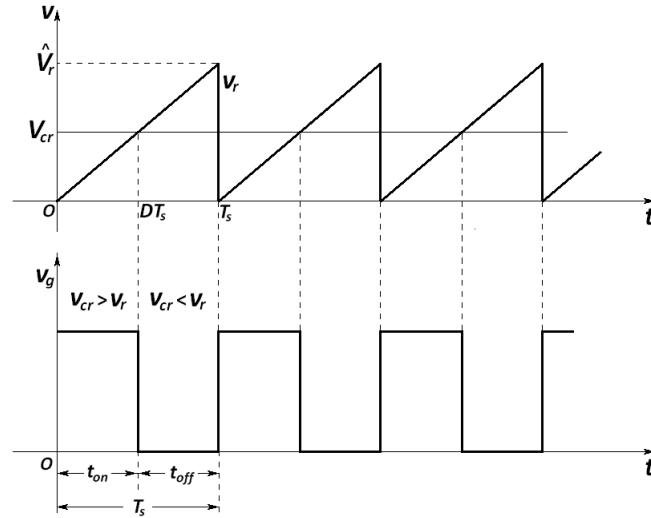


Figura 2.98: Confronto fra segnale di riferimento e segnale portante

L'algoritmo per generare il segnale di gating è il seguente:

1. generare una forma d'onda triangolare di periodo T_s come segnale portante v_r e un segnale di riferimento in continua v_{cr} ;

2. confrontare questi segnali utilizzando un comparatore per ottenere un impulso di gate a onda quadra, di larghezza DT_s , che dovrà essere applicato ad un dispositivo di commutazione attraverso un circuito d'isolamento;
3. il duty cycle varia linearmente con v_{cr} .

2.3.2 Convertitore dc-dc elevatore: chopper step-up

I convertitori dc-dc possono avere due diverse modalità di funzionamento: conduzione continua della corrente e conduzione discontinua. In realtà un convertitore può funzionare in entrambi i modi: pertanto, un convertitore ed il suo sistema di controllo dovrebbero essere progettati tenendo presente entrambi i modi di funzionamento.

Il convertitore elevatore², il cui circuito elementare è rappresentato in figura 2.99, è caratterizzato dal fatto che la tensione d'uscita è sempre più grande di quella d'ingresso. Quando l'interruttore è chiuso, il diodo è polarizzato inversamente, la sezione d'uscita è isolata e l'ingresso fornisce energia all'induttore. Quando l'interruttore è aperto, la sezione d'uscita riceve energia sia dall'induttore, sia dall'ingresso.

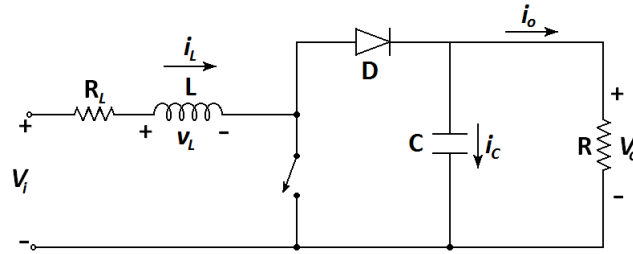


Figura 2.99: Convertitore dc-dc elevatore

2.3.3 Conduzione continua

Questa modalità di conduzione è caratterizzata da una corrente nell'induttore che scorre senza discontinuità (figura 2.100 → $i_L(t) > 0$). Dato che in regime permanente l'integrale della tensione dell'induttore in un periodo deve essere uguale a zero, si ha:

$$V_i \cdot t_{on} + (V_i - V_o) \cdot t_{off} = 0 \quad (2.59)$$

Dividendo entrambi i membri per T_s e riordinando si ottiene:

$$\frac{V_o}{V_i} = \frac{T_s}{t_{off}} = \frac{1}{1 - D} \quad (2.60)$$

Supponendo il circuito privo di perdite, si ha $P_i = P_o \rightarrow V_i I_i = V_o I_o$ e quindi:

$$\frac{I_o}{I_i} = (1 - D) \quad (2.61)$$

²Nell'analisi in regime permanente, si considera un condensatore di capacità così elevata da assicurare una tensione d'uscita costante ($v_o(t) \simeq V_o$).

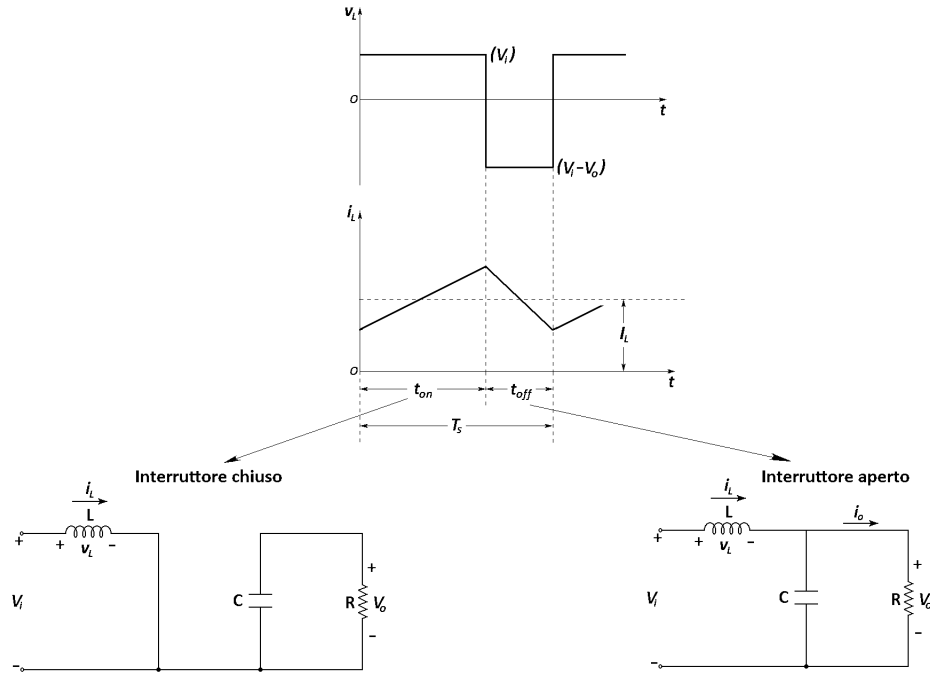


Figura 2.100: Modalità di conduzione continua

2.3.4 Limite fra conduzione continua e discontinua

Per definizione, in questa modalità di conduzione la corrente i_L diventa uguale a zero alla fine dell'intervallo di apertura (figura 2.101a). Il valore medio della corrente nell'induttore in questa situazione di confine è $I_{LB} = \frac{1}{2} i_{L,picco} = \frac{1}{2} \frac{V_i}{L} t_{on}$; tenendo conto della 2.60, si ottiene:

$$I_{LB} = \frac{T_s V_o}{2L} D(1 - D) \quad (2.62)$$

Ricordando che in un convertitore elevatore la corrente nell'induttore e quella di ingresso sono uguali ($i_i = i_L$), alla luce delle equazioni 2.61 e 2.62, si trova che il valore medio della corrente d'uscita al confine della conduzione continua è pari a:

$$I_{oB} = \frac{T_s V_o}{2L} D(1 - D)^2 \quad (2.63)$$

Di solito le applicazioni nelle quali è usato un convertitore elevatore richiedono che V_o sia mantenuto costante: pertanto, l'andamento della I_{oB} con $V_o = cost$ è funzione solo del duty cycle D (figura 2.101b). Con $V_o = cost$, la variazione del duty cycle implica una variazione della tensione d'ingresso. L'andamento in figura 2.101b mostra che la corrente I_{LB} raggiunge il valore massimo quando $D = 0,5$ e tale valore è pari a:

$$I_{LB,max} = \frac{T_s V_o}{8L} \quad (2.64)$$

La I_{oB} , invece, raggiunge il suo valore massimo quando $D = 1/3 = 0,333$, ossia:

$$I_{oB,max} = \frac{2}{27} \frac{T_s V_o}{L} = 0,074 \frac{T_s V_o}{L} \quad (2.65)$$

In definitiva, quindi, le espressioni delle correnti, I_{LB} e I_{oB} , sono le seguenti:

$$I_{LB} = 4D(1 - D)I_{LB,max} \quad (2.66)$$

$$I_{oB} = \frac{27}{4}D(1 - D)^2I_{oB,max} \quad (2.67)$$

L'andamento in figura 2.101b mostra che, per un dato D (con $V_o = \text{cost}$), se la corrente media nel carico scende sotto I_{oB} (e quindi quella nell'induttore sotto I_{LB}) allora la conduzione diventa discontinua.

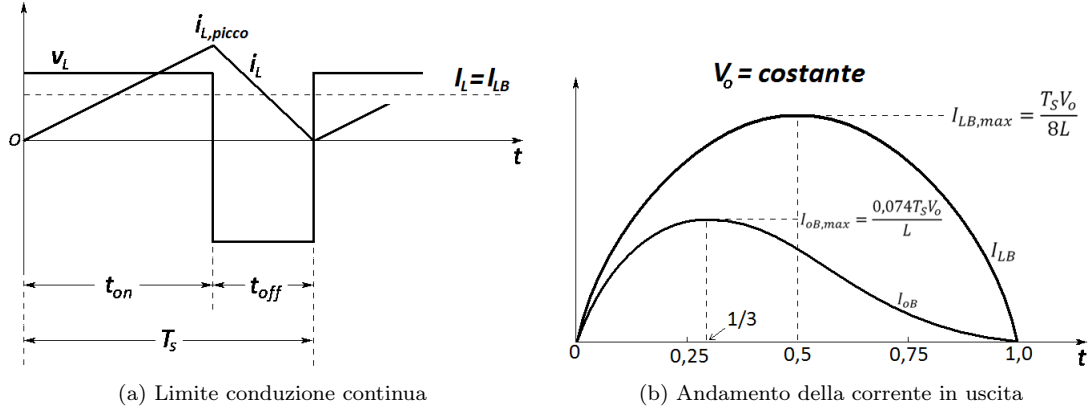


Figura 2.101: Convertitore elevatore dc-dc al limite fra conduzione continua e discontinua

2.3.5 Conduzione discontinua

Per comprendere la modalità di conduzione discontinua della corrente, si supponga che, per una diminuzione della potenza d'uscita, V_i e D rimangano costanti (sebbene, in pratica, D dovrebbe variare per tenere V_o costante). In figura 2.102 si riporta il confronto delle forme d'onda al confine fra conduzione continua e discontinua, nell'ipotesi che V_i e D siano costanti. In particolare, nella figura 2.102b la conduzione discontinua della corrente avviene in conseguenza di una diminuzione di $P_o = (P_i)$ e quindi di un più basso valore di $I_L = (I_i)$, poichè V_i è costante. Poichè in figura 2.102, $i_{L,picco}$ è la stessa per entrambe le modalità, un valore più basso di I_L (e quindi una I_L discontinua) è possibile solo se V_o cresce in figura 2.102b. Se si uguaglia a zero l'integrale della tensione dell'induttore esteso a un periodo si ha $V_i D T_s + (V_i - V_o) \Delta_1 T_s = 0$, dalla quale si ricava:

$$\frac{V_o}{V_i} = \frac{\Delta_1 + D}{\Delta_1} \quad (2.68)$$

e, tenendo presente che $P_i = P_o$, si ha:

$$\frac{I_o}{I_i} = \frac{\Delta_1}{\Delta_1 + D} \quad (2.69)$$

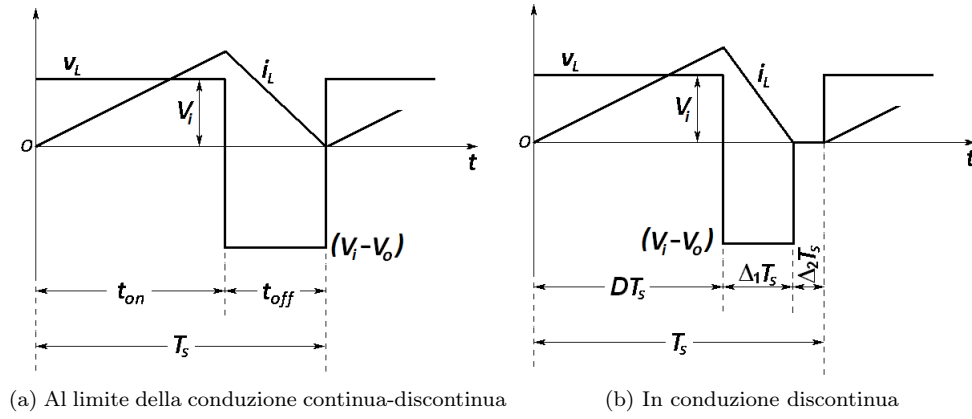


Figura 2.102: Modalità di conduzione discontinua

Dalla figura 2.102b si ricava che il valor medio I_i della corrente d'ingresso (uguale a quello sull'induttore, tenendo presente che $i_{L,picco} = \frac{V_i}{L} t_{on}$):

$$I_i = \frac{\frac{1}{2} \frac{V_i}{L} DT_s \cdot DT_s + \frac{1}{2} \frac{V_i}{L} DT_s \cdot \Delta_1 T_s}{T} \rightarrow$$

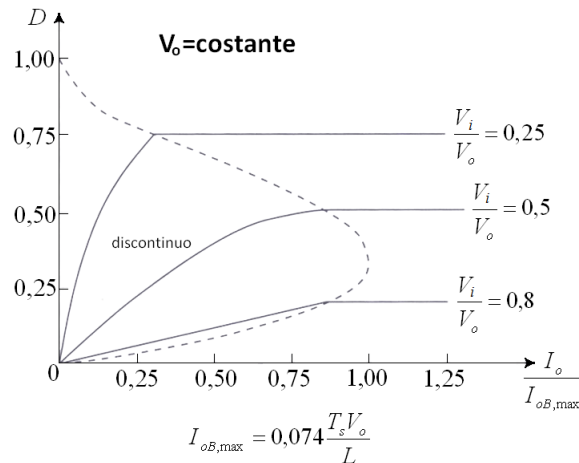
$$I_i = \frac{V_i}{2L} DT_s (D + \Delta_1) \quad (2.70)$$

Sostituendo la 2.69 si ottiene:

$$I_o = \frac{T_s V_i}{2L} D \Delta_1 \quad (2.71)$$

Poichè V_o è tenuto costante e D varia in risposta alle variazioni di V_i , è molto più utile ottenere il duty cycle D richiesto in funzione della corrente nel carico per differenti valori di V_o/V_i . In particolare, ricavando il duty cycle dall'equazione 2.71 ed ivi sostituendo l'espressione di $\Delta_1 = f(D)$ ottenuta dalla 2.68, tenuto conto anche della 2.65, si ottiene:

$$D = \sqrt{\frac{4}{27} \frac{V_o}{V_i} \left(\frac{V_o}{V_i} - 1 \right) \frac{I_o}{I_{oB,max}}} \quad (2.72)$$

Figura 2.103: Caratteristiche di un convertitore dc-dc elevatore a $V_o = \text{cost}$

Nel diagramma in figura 2.103, il duty cycle D è rappresentato in funzione del rapporto $I_o/I_{oB,max}$ per differenti valori di V_i/V_o . Il confine fra la conduzione continua e quella discontinua è indicato dalla curva tratteggiata. Nella modalità discontinua, se V_o non è controllata durante ogni periodo di commutazione, almeno l'energia $\frac{L}{2} i_{L,picco}^2 = \frac{(V_i D T_s)^2}{2L}$ [Ws] viene trasferita dall'ingresso al condensatore in uscita e al carico. Se il carico non è in grado di assorbire questa energia, la tensione V_o ai capi del condensatore cresce fino a quando si stabilisce una situazione di equilibrio energetico. Se il carico diventa molto basso, l'incremento di V_o può causare la rottura del condensatore o generare una pericolosa tensione elevata.

Gli elementi parassiti di un convertitore dc-dc sono dovuti alle perdite associate all'induttore, al condensatore, all'interruttore e al diodo. La figura 2.104 mostra in modo qualitativo l'effetto di questi elementi parassiti sul rapporto di trasformazione della tensione. Diversamente dalla caratteristica ideale, nella realtà V_o/V_i decade quando il duty cycle si avvicina all'unità. Poichè l'interruttore è usato in modo poco efficace con questo duty cycle, le curve in questo intervallo sono tratteggiate. Questi elementi parassiti sono stati ignorati in questa trattazione semplificata: tuttavia, per progettare questi convertitori tali elementi vengono inseriti nella simulazione all'elaboratore elettronico.

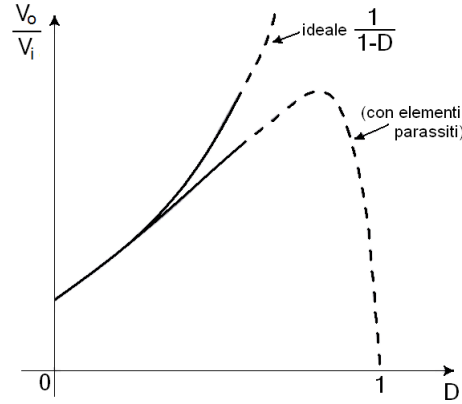


Figura 2.104: Effetti degli elementi parassiti sul rapporto di conversione delle tensioni in un convertitore dc-dc elevatore

Il valore picco-picco del ripple della tensione d'uscita può essere calcolato considerando le forme d'onda mostrate in figura 2.105 per una modalità di funzionamento continuo. Supponendo che tutto il ripple della corrente del diodo i_D circoli nel condensatore e che il valore medio della i_D circoli nel carico resistivo, l'area evidenziata in figura 2.105 rappresenta la carica ΔQ . Quindi il valore picco-picco della tensione è dato da:

$$\Delta V_o = \frac{\Delta Q}{C} = \frac{I_o D T_s}{C}$$

Supponendo una corrente d'uscita costante si ha:

$$\Delta V_o = \frac{V_o}{R} \frac{D T_s}{C} \quad (2.73)$$

Indicando con $\tau = RC$ la costante di tempo, si ha:

$$\frac{\Delta V_o}{V_o} = \frac{D T_s}{RC} = D \frac{T_s}{\tau} \quad (2.74)$$

Un'analisi simile può essere eseguita per la modalità di conduzione discontinua.

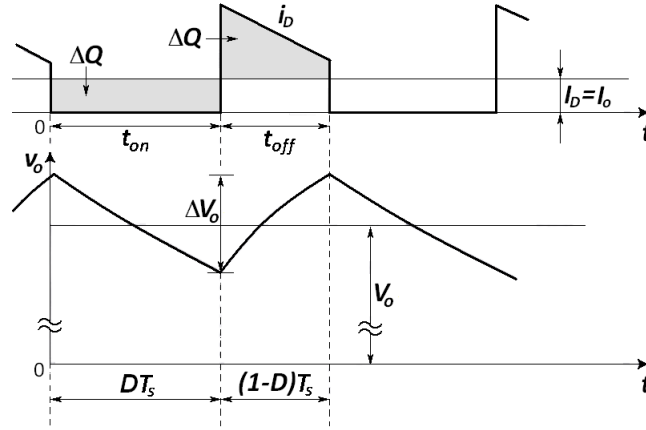


Figura 2.105: Ripple della tensione d'uscita in un convertitore elevatore

2.3.6 Modellizzazione matematica di un chopper step-up

L'interruttore statico, posto fra l'induttanza ed il diodo (figura 2.99), può assumere due configurazioni cui viene associata la variabile binaria S .

- $S = 1$ equivale allo stato di conduzione dell'interruttore statico. Pertanto, l'induttanza è chiusa in corto circuito sulla sorgente di alimentazione ed immagazzina energia. Il condensatore, dotato di carica iniziale, invece, si scarica leggermente e sostiene la corrente di carico.
- $S = 0$ equivale invece allo stato di interdizione dell'interruttore statico. In tal caso, l'alimentazione fornisce corrente all'induttanza, alla capacità ed al carico. Tuttavia nei primi istanti della fase interdizione la maggior parte della corrente di carico viene dall'induttanza, quindi la capacità viene ricaricata sino al raggiungimento del valore iniziale di tensione. Sia la tensione sul carico che la corrente oscillano attorno a determinati valori medi. La presenza del diodo assicura che la capacità non potrà mai scaricarsi sull'alimentazione, come naturalmente avverrebbe in sua assenza considerando che la v_i è sempre minore di v_o .

Il modello matematico del chopper step-up è essenzialmente un modello circuitale per il quale vengono scritte le equazioni di equilibrio elettrico nelle due fasi di conduzione ed interdizione.

Si faccia dapprima riferimento alla fase di conduzione. Per tale fase ($S = 1$) valgono le equazioni:

$$v_i = R_L \cdot i_L + L \frac{di_L}{dt} \quad (2.75)$$

$$-i_o = C \frac{dv_o}{dt} \quad (2.76)$$

In genere, il valore di R_o (resistenza parassita dell'induttore) è molto piccolo e nei calcoli pratici viene trascurato. Nella fase di interdizione ($S = 0$) invece si ha:

$$v_i - v_o = R_L \cdot i_L + L \frac{di_L}{dt} \quad (2.77)$$

$$i_L - i_o = C \frac{dv_o}{dt} \quad (2.78)$$

È possibile ricavare un modello unico tenendo conto della variabile dello stato di funzionamento S . Infatti, le due precedenti coppie di equazioni possono essere messe nella forma completa:

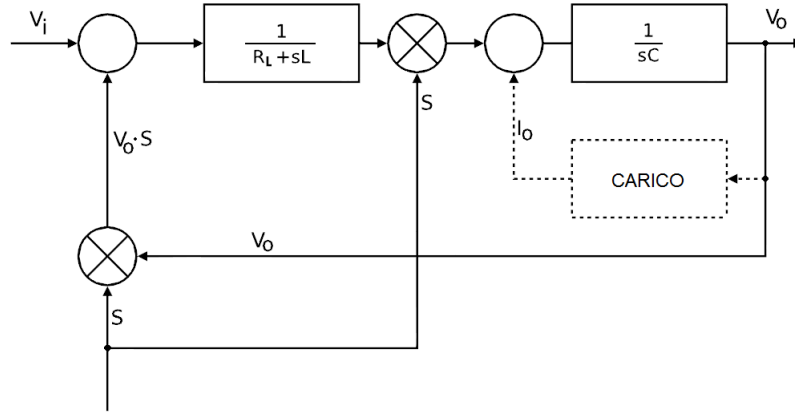


Figura 2.106: Schema a blocchi del modello matematico del chopper step-up

$$v_i - (1 - S)v_o = R_L \cdot i_L + L \frac{di_L}{dt} \quad (2.79)$$

$$(1 - S)i_L - i_o = C \frac{dv_o}{dt} \quad (2.80)$$

alla quale corrisponde anche lo schema a blocchi della figura 2.106.

Nella pratica, per il calcolo dei valori medi delle grandezze nei programmi di simulazione, al fine di velocizzarne l'esecuzione, viene spesso usato il modello ai valori medi istantanei (*average model*) ottenuto dalle precedenti equazioni sostituendo la variabile S con il duty cycle D . Ciò si giustifica considerando che il valore medio di S , integrato nell'intero periodo di chopper, vale esattamente D . Infatti, considerato che $S = 1$ solo durante l'accensione e zero altrimenti, si ha:

$$\frac{1}{T_s} \int_0^{T_s} S(t) dt = \frac{1}{T_s} \int_0^{t_{on}} S(t) dt = \frac{t_{on}}{T_s} = D \quad (2.81)$$

Le grandezze elettriche sono costituite da un valore medio sovrapposto ad un ripple. Integrando la corrente $i(t) = i_m + \Delta i$ nel periodo T_s si ha:

$$\frac{1}{T_s} \int_{T_s} i(t) dt = \frac{1}{T_s} \int_{T_s} (i_m + \Delta i) dt = i_m \quad (2.82)$$

in quanto il contributo del secondo integrale è nullo. Integrando il prodotto con S si ha:

$$\frac{1}{T_s} \int_{T_s} i(t) S dt = \frac{1}{T_s} \int_{T_s} (i_m + \Delta i) (D + \Delta D) dt = \frac{1}{T_s} \int_{T_s} (i_m \cdot D + \Delta i \cdot D + \Delta D \cdot i_m + \Delta D \cdot \Delta i) = i_m \cdot D \quad (2.83)$$

poichè i termini incrementali danno contributo nullo. A partire da tali considerazioni, le equazioni 2.97 e 2.89 diventano:

$$v_i - (1 - D)v_o = R_L \cdot i_L + L \frac{di_L}{dt} \quad (2.84)$$

$$(1 - D)i_L - i_o = C \frac{dv_o}{dt} \quad (2.85)$$

le cui incognite sono, adesso, i valori medi istantanei delle tensioni e delle correnti (non più i valori istantanei). Tali equazioni si prestano bene alla rappresentazione con lo stato:

$$\frac{di_L}{dt} = -\frac{R_L}{L} \cdot i_L + \frac{v_i}{L} - \frac{1}{L} (1 - S) v_o \quad (2.86)$$

$$\frac{dv_o}{dt} = \frac{1}{C} (1 - S) i_L - \frac{i_o}{C} \quad (2.87)$$

ovvero:

$$\frac{di_L}{dt} = -\frac{R_L}{L} \cdot i_L + \frac{v_i}{L} - \frac{1}{L} (1 - D) v_o \quad (2.88)$$

$$\frac{dv_o}{dt} = \frac{1}{C} (1 - D) i_L - \frac{i_o}{C} \quad (2.89)$$

che in forma matriciale canonica diventano:

$$\begin{bmatrix} \dot{i}_L \\ \dot{v}_o \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{R_L}{L} & \frac{1-D}{L} \\ \frac{1-D}{C} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_L \\ v_o \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{L} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{C} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_i \\ i_o \end{bmatrix} \quad (2.90)$$

Il modello non è stazionario perché sia S che D possono dipendere dal tempo (anche se in forma discreta) in regime dinamico. È opportuno, quindi, separare la parte della matrice dinamica che dipende da D da quella che invece non dipende dalla stessa variabile:

$$\begin{bmatrix} \dot{i}_L \\ \dot{v}_o \end{bmatrix} = \left\{ \begin{bmatrix} -\frac{R_L}{L} & \frac{1}{L} \\ \frac{1}{C} & 0 \end{bmatrix} + D \begin{bmatrix} 0 & -\frac{1}{L} \\ -\frac{1}{C} & 0 \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} i_L \\ v_o \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{L} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{C} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_i \\ i_o \end{bmatrix} \quad (2.91)$$

In forma ancora più sintetica si scrive (per il modello ai valori istantanei):

$$\dot{x} = [A_1 + SA_2] x + Bu \quad (2.92)$$

con evidente significato dei simboli. Si noti come la corrente di carico viene considerata nel modello con lo stato come un secondo ingresso che agisce da disturbo. Se si prende l'uscita coincidente con lo stato, le equazioni del modello completo diventano:

$$\begin{cases} \dot{x} = [A_1 + SA_2] x + Bu \\ y = Cx \end{cases} \quad (2.93)$$

in cui C è evidentemente la matrice unità 2x2. La funzione di trasferimento del chopper nel dominio di Laplace vale dunque:

$$W(s, S) = C [sI_{2x2} - (A_1 + SA_2)]^{-1} B \quad (2.94)$$

Essendo dipendente da S , oltre che dalla variabile complessa s , allora il chopper presenta una banda passante dipendente dalla funzione di commutazione. Di fatto, dal punto di vista fisico, ciò si traduce in una differenza numerica dei valori di ripple di corrente e di tensione al variare di S . Nel dominio del tempo è possibile ricavare le soluzioni corrette per le variabili di stato con le classiche formule per i sistemi a tempo continuo. Si ha infatti:

$$x(t) = [sI - (A_1 + S(t)A_2)]^{-1} x_o + \int_0^t [sI - (A_1 + S(t-\tau)A_2)]^{-1} Bu(\tau) d\tau \quad (2.95)$$

Al fine di studiare le due fasi di commutazione, la precedente equazione va spezzata in due intervalli temporali (fase di conduzione e fase di interdizione) considerando che lo stato finale della fase di conduzione diventa quello iniziale della fase di interdizione. In tal modo, detto x_o lo stato iniziale della fase di conduzione e x_1 quello della fase di interdizione si avrà:

$$x_1 = [sI - (A_1 + S(t)A_2)]^{-1} x_o + \int_0^{DT_s} [sI - (A_1 + S(t - \tau)A_2)]^{-1} Bu(\tau) d\tau \quad (2.96)$$

$$x_o = [sI - (A_1 + S(t)A_2)]^{-1} x_1 + \int_0^{(1-D)T_s} [sI - (A_1 + S(t - \tau)A_2)]^{-1} Bu(\tau) d\tau \quad (2.97)$$

Ricorrendo alle equazioni 2.96 e 2.97 è possibile ricavare i valori corretti dello stato in corrispondenza degli istanti di commutazione e valutare, infine, il ripple. Nel seguito, per gli scopi che ci si prefigge, si seguirà una linea di analisi leggermente diversa che non userà la rappresentazione di stato, ma le equazioni dinamiche complete. Si farà, inoltre, riferimento al modello ai valori medi per considerare il problema delle grandi oscillazioni transitorie.

Con riferimento alla equazioni 2.100 e 2.101 a regime permanente, essendo costanti i valori medi della tensione e della corrente si trova:

$$v_i - (1 - D) v_o = R_L \cdot i_L \quad (2.98)$$

$$(1 - D) i_L - i_o = 0 \quad (2.99)$$

dalle quali si ricava, considerando trascurabile la resistenza parassita:

$$v_o = \frac{v_i - R_L \cdot i_L}{(1 - D)} = \frac{v_i}{(1 - D)} - \frac{R_L \cdot i_L}{(1 - D)} \rightarrow v_o = \frac{v_i}{(1 - D)} \quad (2.100)$$

$$i_o = (1 - D) i_L \quad (2.101)$$

dalle quali si vede che il chopper si comporta come un trasformatore innalzatore ($0 < D < 1$) con rapporto $1/(1-D)$. Dalle relazioni 2.100 e 2.101 si evince, inoltre, che $v_o i_o = v_i i_L$, il che deriva implicitamente dall'aver trascurato le perdite nel circuito³.

Al fine di esaminare il fenomeno della variazione della banda passante del chopper ed in particolare di valutare l'entità del ripple di tensione e di corrente, occorre risolvere separatamente le equazioni differenziali corrispondenti al funzionamento del chopper per $S = 1$ e per $S = 0$. In questa analisi, è lecito trascurare le perdite sulla resistenza parassita dell'induttore. L'analisi torna utile per stabilire l'importante confine tra la conduzione continua e la conduzione discontinua. Infatti, se il ripple di corrente è elevato ossia maggiore del valore medio della corrente, il chopper passa alla modalità di funzionamento discontinua per cui non valgono più le equazioni 2.100 e 2.101 e diventa inoltre impossibile controllare correttamente il chopper. Pertanto, acquista notevole importanza la scelta dei parametri del circuito, al fine di limitare la conduzione discontinua.

- Funzionamento per $S = 1$. In questo caso occorre considerare il sistema di equazioni:

$$v_i = L \frac{di_L}{dt} \quad (2.102)$$

³Il trascurare le perdite implica, inoltre, che la tensione di uscita del chopper può diventare infinita quando $D = 1$. Questa conseguenza chiaramente non è realistica come, del resto, indica l'eq. 2.100 per la quale, all'approssimarsi di D ad 1, si ha un brusco crollo della tensione del chopper.

$$-i_o = C \frac{dv_o}{dt} \quad (2.103)$$

È evidente che la corrente sull'induttanza cresce linearmente dal valore iniziale i_{L1} con legge:

$$i_L = I_{L1} + \frac{v_i}{L} t \quad (2.104)$$

e alla fine del periodo di carica assume il valore:

$$i_{L2} = I_{L1} + \frac{v_i}{L} DT_s \quad (2.105)$$

essendo $DT_s = t_{on}$. La capacità, invece, si scarica debolmente dal valore iniziale v_{o1} con legge lineare:

$$v_o = v_{o1} - \frac{i_o}{C} t \quad (2.106)$$

assumendo il valore finale:

$$v_{o2} = v_{o1} - \frac{i_o}{C} DT_s \quad (2.107)$$

- Funzionamento per $S = 0$. In questo caso, le condizioni finali del funzionamento per $S = 1$ divengono condizioni iniziali, purché si operi al contempo una opportuna traslazione temporale, ossia si consideri la variabile tempo ausiliaria $t^* = t - t_{on} = t - DT_s$. In questo caso si considerano le equazioni:

$$v_i - v_o = L \frac{di_L}{dt} \quad (2.108)$$

$$i_L - i_o = C \frac{dv_o}{dt} \quad (2.109)$$

che devono essere disaccoppiate prima di essere risolte. Nel disaccoppiamento si ipotizza che v_i e i_o siano entrambe costanti. In tal modo si perviene alle equazioni di un oscillatore LC classico:

$$LC \frac{d^2}{dt^2} i_L + i_L = i_o \quad (2.110)$$

$$LC \frac{d^2}{dt^2} v_o + v_o = v_i \quad (2.111)$$

che ammettono le soluzioni:

$$i_L = i_o + k_1 \sin(\omega_o t) + k_2 \cos(\omega_o t) \quad (2.112)$$

$$v_o = v_i + k_1^1 \sin(\omega_o t) + k_2^1 \cos(\omega_o t) \quad (2.113)$$

con $\omega_o = 1/\sqrt{LC}$ pulsazione caratteristica, da particolareggiare per le fissate condizioni iniziali. Per quanto riguarda le derivate prime tali condizioni risultano essere:

$$\frac{di_L}{dt}|_{0+} = \frac{v_i}{L} - \frac{1}{L} \left(v_{o1} - \frac{i_o}{C} DT_s \right) \quad (2.114)$$

$$\frac{dv_o}{dt}|_{0+} = \frac{i_o}{C} - \frac{1}{C} \left(i_{L1} - \frac{v_i}{L} DT_s \right) \quad (2.115)$$

Applicando le condizioni iniziali, si ottengono le seguenti espressioni delle variazioni nel tempo di i_L e v_o :

$$i_L(t) = I_o + \cos(\omega_o t) (i_2 - I_o) + \left[\frac{v_i}{L} - \frac{1}{L} \left(v_{o1} - \frac{I_o}{C} DT_s \right) \right] \sqrt{LC} \sin(\omega_o t) \quad (2.116)$$

$$v_o(t) = V_o + \cos(\omega_o t) (v_2 - V_o) + \left[\frac{I_o}{C} - \frac{1}{C} \left(i_{L1} - \frac{v_i}{L} DT_s \right) \right] \sqrt{LC} \sin(\omega_o t) \quad (2.117)$$

Si osservi che lo schema a blocchi del chopper step-up, mostrato nella figura 2.106, è analogo a quello di una macchina a corrente continua. I termini dell'analogia sono schematizzati nella tabella 2.4.

Tabella 2.4: Analogie tra chopper step-up e macchina a corrente continua

Macchina a CC	Chopper step-up
Armatura	Induttanza
Inerzia	Capacità
$k\Phi$	$1 - D$
Velocità della macchina	Tensione V_o
Coppia di carico	Corrente di carico

In base ad esse, è possibile implementare il controllo del chopper step-up in modo analogo a quello dell'azionamento di un motore a cc controllato in velocità con anello interno di corrente ed anello esterno di velocità. Nel caso del chopper, l'anello interno controlla la corrente sull'induttanza, mentre l'anello esterno controlla la tensione. Nel settaggio dei regolatori PI si tiene conto di opportuni termini di *feed-forward* per disaccoppiare le due dinamiche. Lo schema di regolazione è illustrato nella figura 2.107.

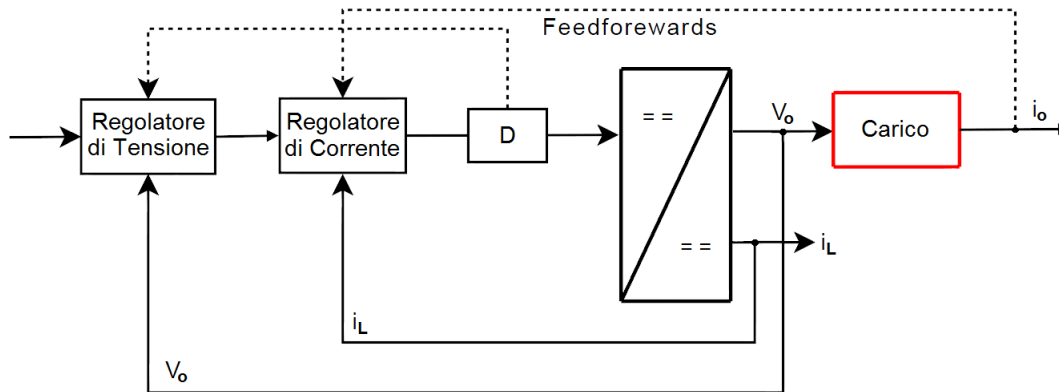


Figura 2.107: Schema di regolazione a doppio anello del chopper step-up

La dinamica di corrente è retta dall'equazione:

$$E = Ri + L \frac{di}{dt} + \beta v_o \quad (2.118)$$

in cui si è posto $\beta = 1 - D$. L'equazione del regolatore di corrente è quindi data da:

$$\left(k_p + \frac{k_i}{s}\right) (I_{ref} - I) + \beta V_o = V_{ref} \quad (2.119)$$

in cui V_{ref} è la tensione di riferimento inviata al chopper. Il termine di feed-forward βv_o rende del primo ordine la dinamica della corrente. La funzione di trasferimento a catena chiusa dell'anello di corrente è pertanto:

$$W_I = \frac{k_p + \frac{k_i}{s}}{R + sL \left(\frac{k_p + \frac{k_i}{s}}{R + sL} + 1 \right)} = \frac{k_p s + k_i}{sR + s^2 L + k_p s + k_i} = \frac{1}{\frac{s(R + sL)}{k_p s + k_i} + 1} \quad (2.120)$$

Si noti che, se si opera la scelta $k_p = L/T_s$ e $k_i = R/T_s$ la precedente espressione si riduce a:

$$W_I = \frac{1}{sT_s + 1} \quad (2.121)$$

È dunque possibile scegliere la dinamica della corrente imponendo la costante di tempo T_s e cancellando di fatto la dinamica dell'induttore.

Analoghe considerazioni valgono per l'anello di tensione. L'equazione del regolatore di tensione, comprensiva del termine di *feed-forward* della corrente di carico è infatti:

$$\left(k_p + \frac{k_i}{s}\right) (V_{ref} - V) + I_{carico} = I_{ref} \quad (2.122)$$

che implica la funzione di trasferimento a catena chiusa:

$$W_V = \frac{k_p + \frac{k_i}{s}}{s \left(\frac{k_p + \frac{k_i}{s}}{sC} + 1 \right) C} = \frac{k_p s + k_i}{s^2 C + k_p s + k_i} \quad (2.123)$$

Anche in questo caso, le scelte $k_p = C/T'_s$ e $k_i = 0$ implicano la dinamica del primo ordine $1/(1 + sT'_s)$. Tuttavia, tale dinamica implica la presenza di un errore a regime permanente. Per evitare l'errore, si adotta una dinamica del secondo ordine scegliendo i parametri in modo opportuno al fine di imporre il coefficiente di smorzamento della risposta indiciale e la pulsazione caratteristica. In alternativa, si impone la condizione $k_p = C/T'_s$ e poi si sceglie per tentativi il valore di k_i senza eccedere nel valore, onde limitare la tendenza ad oscillare della risposta transitoria. Inoltre, la F.d.T. a catena chiusa presenta uno zero a parte reale negativa che tuttavia rallenta la dinamica del sistema e riduce il margine di stabilità interna dell'anello di tensione.

La conduzione continua di corrente nel chopper step-up è fondamentale al fine di assicurare un buon controllo in dinamica del convertitore.

In figura 2.108 è riportato lo schema a blocchi del modello di chopper step-up. Nelle figure 2.109(a) e (b) sono riportati gli andamenti (modello ai valori medi e modello reale) della tensione del chopper. Considerando una doppia presa di carico sono stati ottenuti gli andamenti della tensione sul chopper e della corrente sull'induttanza riportati rispettivamente nelle figure 2.110(a) e (b) e nelle figure 2.111(a) e (b).

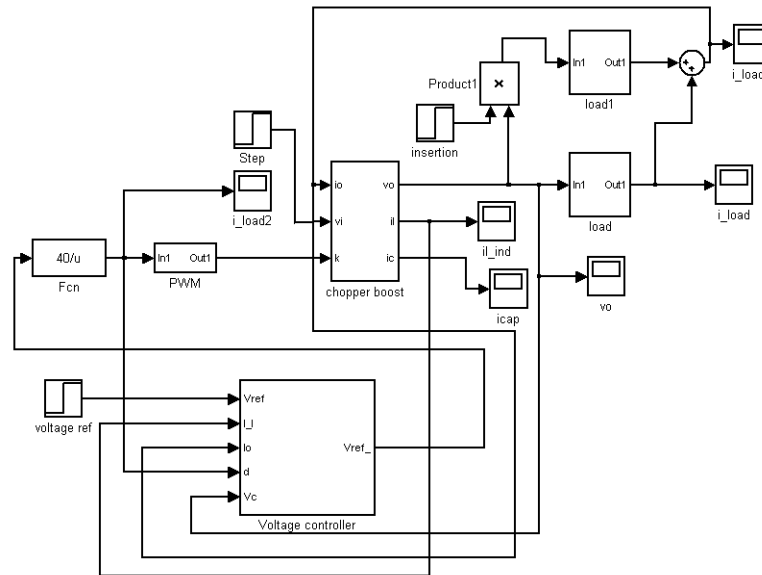
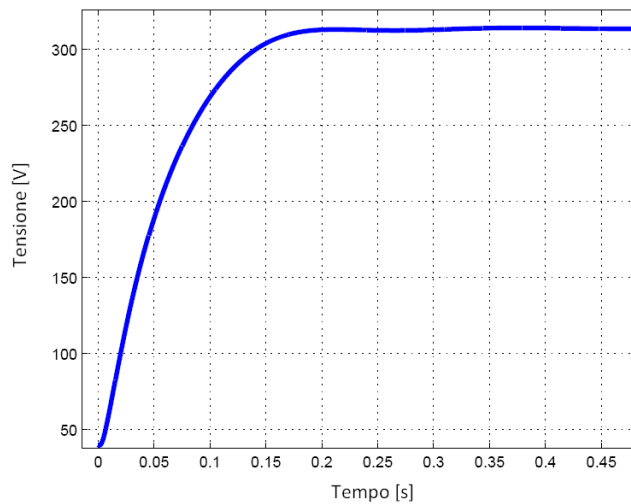
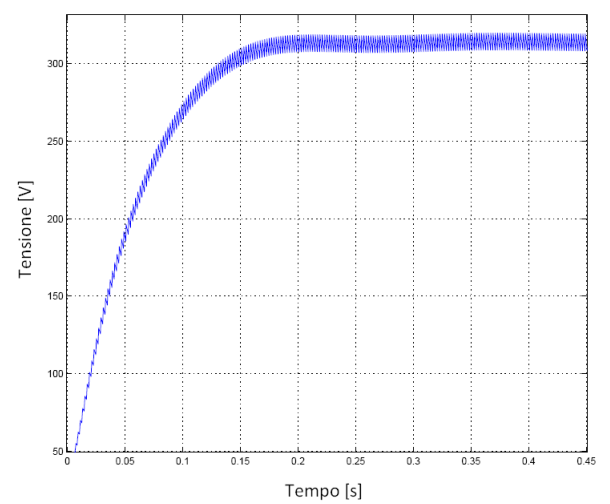


Figura 2.108: Schema a blocchi del modello del chopper step-up

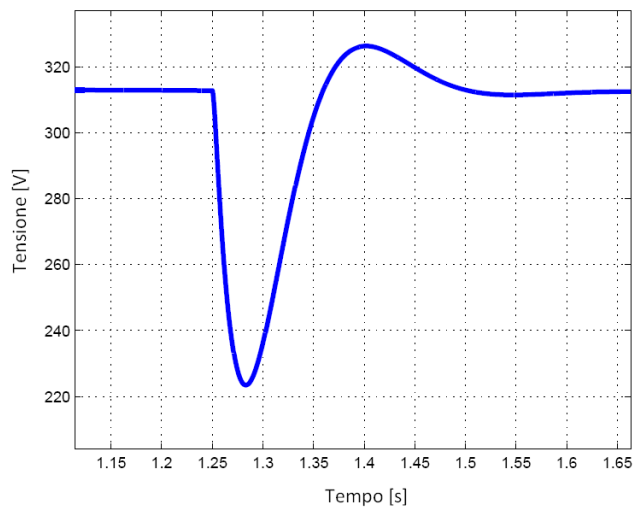


(a) Modello ai valori medi

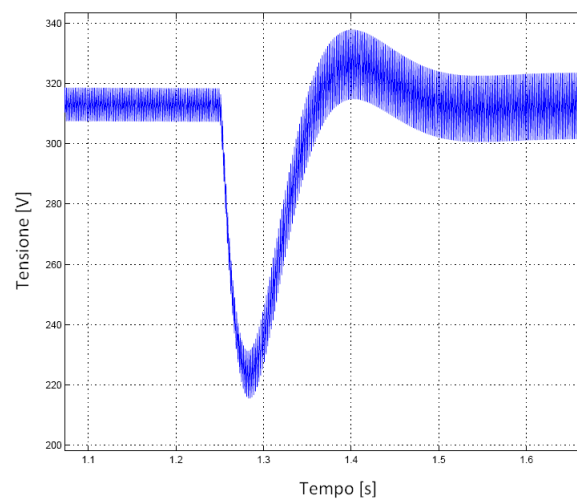


(b) Modello esatto

Figura 2.109: Andamento della tensione del chopper

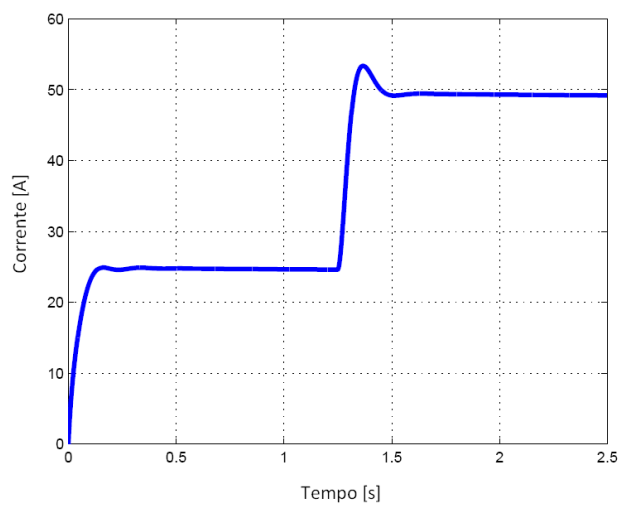


(a) Modello ai valori medi

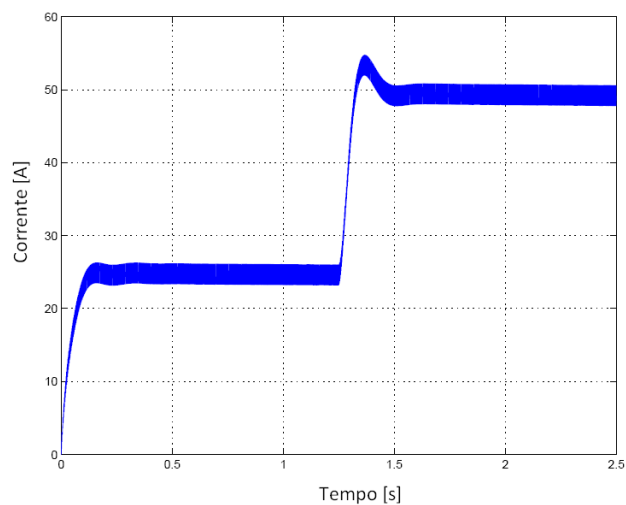


(b) Modello esatto

Figura 2.110: Regolazione della tensione del chopper per raddoppio del carico



(a) Modello ai valori medi



(b) Modello esatto

Figura 2.111: Andamento della corrente sull'induttanza.

Nei seguenti capitoli, dopo aver richiamato la Normativa sui sistemi di misura e di prova di celle a combustibile, vengono validati i risultati in simulazione dei vari modelli di tensione di stack di celle a combustibile sviluppati confrontandoli con quelli ricavati sperimentalmente dalla caratterizzazione di un sistema reale. Pertanto, prima di passare alla progettazione ed alla realizzazione del banco di prova per il modulo PowerFlow (*Nuvera*) con tutti i servizi ausiliari ad esso inclusi, nel capitolo successivo si è proceduto ad un'analisi della Normativa vigente in materia di celle a combustibile. Ciò ha consentito di svolgere i suddetti lavori di realizzazione del banco di prova sperimentale a regola d'arte.

Capitolo 3

Sistema normativo per un banco di prova di potenza a celle a combustibile

3.1 Generalità

La Norma CEI EN 62282-3-1/3 (105-6/8) fornisce le prescrizioni minime di sicurezza per l'installazione del sistema di potenza stazionario a celle a combustibile destinato ad erogare potenza in corrente continua senza capacità di recupero del calore utile. Una tipica installazione di un sistema di potenza a celle a combustibile stazionario è rappresentata in figura 3.1.

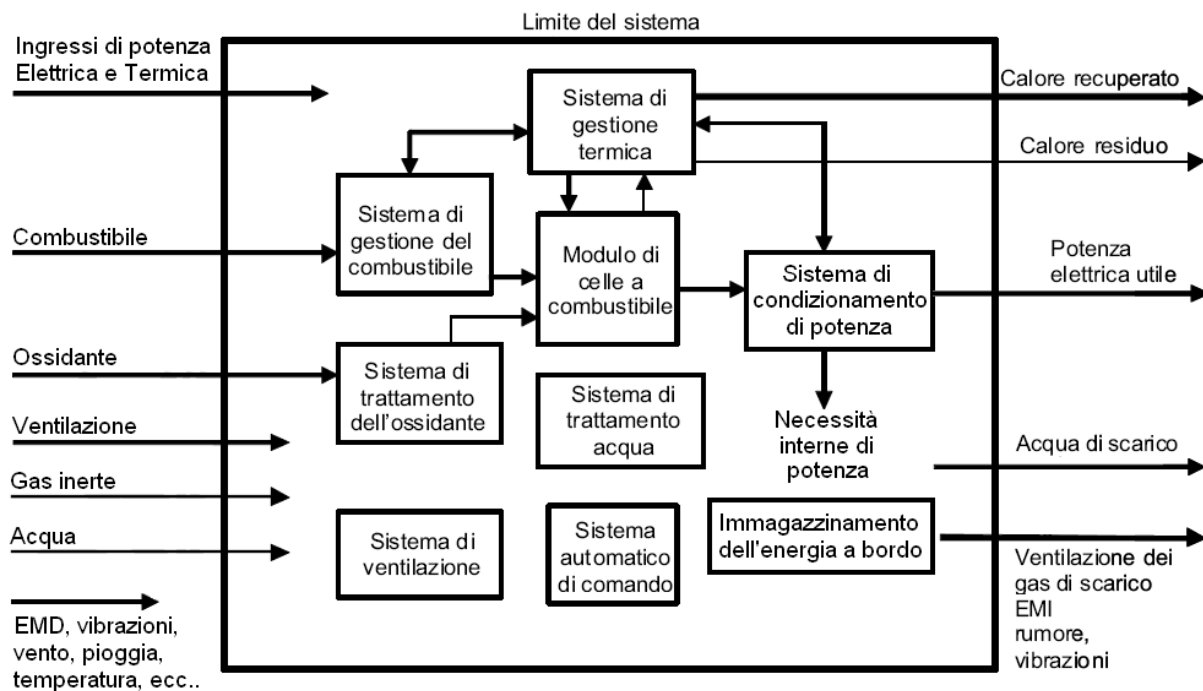


Figura 3.1: Schema a blocchi di un sistema di potenza a celle a combustibile

Il progetto generale del sistema di potenza previsto dalla Norma deve costituire un assieme di sistemi integrati destinati, ove necessario, a svolgere le seguenti funzioni designate:

- Sistema di trattamento del combustibile: apparecchiatura per il trattamento catalitico o chimico, oltre agli scambiatori di calore e ai comandi relativi, necessaria a preparare il combustibile all'uso in una cella a combustibile.
- Sistema di trattamento dell'ossidante: sistema che misura, condiziona, tratta ed eventualmente pressurizza l'alimentazione in ingresso per usarla all'interno del sistema di potenza a celle a combustibile.
- Sistema di gestione termica: fornisce il raffreddamento e la reiezione del calore per il mantenimento dell'equilibrio termico del sistema di potenza a celle a combustibile e può consentire il recupero del calore in eccesso e contribuire al riscaldamento del treno di potenza durante l'avvio.
- Sistema di trattamento delle acque: assicura il trattamento e la depurazione delle acque di recupero o aggiunte per l'uso nei sistemi di potenza a celle a combustibile.
- Sistema di condizionamento della potenza: apparecchiatura utilizzata per adattare l'energia elettrica prodotta alle prestazioni come specificato dal costruttore.
- Sistema di controllo automatico: insieme di sensori, attuatori, valvole, commutatori e componenti logici che mantiene i parametri del sistema di potenza a celle a combustibile entro i limiti specificati dal costruttore senza interventi manuali.
- Sistema di ventilazione: fornisce, con mezzi meccanici, aria all'armadio del sistema di potenza a celle a combustibile.
- Modulo di celle a combustibile: assieme di una o più pile a combustibile, collegamenti elettrici per la potenza erogata dalle pile a combustibile e mezzi per il monitoraggio e/o il controllo.
- Pila a combustibile: assieme di celle, separatori, piastre di raffreddamento, collettori e struttura di supporto che converte elettrochimicamente i reagenti, tipicamente gas ricchi di idrogeno e aria, in potenza in c.c., calore, acqua e altri sottoprodotti.
- Immagazzinamento interno di energia: sorgente interna di energia destinata a contribuire o integrare il modulo di celle a combustibile nel fornire potenza a carichi interni o esterni.

I sistemi di potenza a celle a combustibile si dividono in due categorie:

- piccoli sistemi, cioè quelli la cui potenza elettrica netta in uscita non è superiore a 10 kW;
- grandi sistemi, cioè quelli la cui potenza elettrica netta in uscita è superiore a 10 kW.

3.2 Prescrizioni di sicurezza e misure di protezione

In base alla quantità di combustibile e di altra energia immagazzinata, nei sistemi di potenza a celle a combustibile sorge la necessità di eliminare i pericoli potenziali. La strategia generale per la sicurezza dell'installazione dei sistemi di potenza a celle a combustibile deve essere stabilita in conformità alla seguente sequenza:

- evitare la possibile emissione di combustibili gassosi e/o tossici e inquinamenti gassosi, liquidi e solidi;

- evitare i pericoli all'esterno del sistema di potenza a celle a combustibile e dell'installazione relativa in caso di emissione quasi istantanea di energia o gas;
- prevedere marcature di sicurezza adeguate relative ai rischi residui di pericolo.

L'uso delle suddette tecniche deve comportare un'attenzione particolare volta ad affrontare i pericoli meccanici (superfici taglienti, rischi di inciampo, masse in movimento e loro instabilità, robustezza dei materiali), i pericoli elettrici (contatto di persone con parti in tensione, cortocircuiti, tensioni elevate), i pericoli termici (superfici calde, emissione di liquidi e gas ad alta temperatura, fatica termica), i pericoli di incendio ed esplosione (gas e liquidi infiammabili, miscele potenzialmente esplosive in condizioni di funzionamento normale o anormale ed in condizioni di avaria), i pericoli di malfunzionamento (funzionamento non in condizioni di sicurezza di apparecchiature relative all'installazione a causa di anomalie del software, guasti dei circuiti di controllo o dei componenti di protezione/sicurezza o fabbricazione difettosa o funzionamento errato), i pericoli da materiali e sostanze (deterioramento, corrosione, infragilimento dei materiali, emissioni tossiche, rischi di soffocamento), i pericoli da smaltimento degli scarti ed i pericoli ambientali (funzionamento non in condizioni di sicurezza in ambienti caldi/freddi, in condizioni di pioggia, alluvioni, vento, terremoti, incendi esterni, fumo).

Deve essere altresì condotta un'analisi della sicurezza per i sistemi di arresto di sicurezza non altrimenti valutati o certificati da un ente terzo (ad esempio, apparecchiature ausiliarie in loco e interfacce con il sistema di potenza a celle a combustibile approvato).

Il sistema di potenza a celle a combustibile e le apparecchiature associate, i componenti ed i controlli associati devono essere ubicati e installati in conformità alle istruzioni del costruttore e devono rispettare le prescrizioni di seguito riportate.

1. Devono essere solidamente posti e fissati in modo da non spostarsi, rovesciarsi o dislocarsi con facilità ed in modo da non risentire negativamente degli eventi sismici.
2. Devono essere posti in modo che il sistema di potenza e le apparecchiature non influenzino negativamente le uscite dell'edificio.
3. Devono essere posti in modo da consentire il servizio, la manutenzione e gli accessi d'emergenza, e comunque lontano da materiali combustibili ed altri fattori di pericolo di incendio.

Tutte le installazioni dei sistemi di potenza a celle a combustibile per interni devono essere provviste dei sistemi di ventilazione e di scarico di seguito indicati.

- I sistemi di ventilazione per le installazioni in interni devono essere progettati in modo da fornire una pressione negativa o neutra nel locale nel quale è posto il sistema di potenza a celle a combustibile, rispetto al resto dell'edificio.
- Gli ingressi dell'aria di un sistema di potenza a celle a combustibile devono essere posti in modo che l'impianto non risenta negativamente dell'influenza di altri scarichi.
- Le uscite degli scarichi delle aree contenenti componenti combustibili di un sistema di potenza a celle a combustibile devono essere poste in modo da non influenzare gli ingressi di riscaldamento, ventilazione ed aria condizionata, le finestre, le porte ed altre aperture degli edifici.

L'aria immessa nel locale nel quale è posto il sistema di potenza a celle a combustibile, prelevata dalle adiacenze del sistema da un locale contiguo o dall'esterno, può essere utilizzata come aria di ventilazione, aria di processo o entrambe. Se, per motivi di sicurezza, è prescritta una ventilazione forzata durante il

funzionamento normale, deve essere previsto un interblocco di controllo per avviare l'allarme e/o spegnere il sistema di potenza a celle a combustibile a seguito di perdita di ventilazione.

Più in generale, questa tipologia di sistemi di potenza devono essere progettati e costruiti in modo che, in caso di perdita delle alimentazioni, cioè di interruzione dell'alimentazione elettrica, idrica, dell'acqua di raffreddamento, dell'aria per gli strumenti, ecc., il sistema si arresti in sicurezza senza creare pericoli per la salute o per la sicurezza e senza produrre deformazioni permanenti o danni al sistema. Il costruttore deve fornire istruzioni per l'adeguata installazione, regolazione funzionamento e manutenzione dei sistemi di potenza a celle a combustibile.

Un sistema di rilevazione di gas deve essere installato nell'involucro, o nel sistema di scarico o nel locale ove è alloggiato il sistema di potenza a celle a combustibile. L'ubicazione del sistema di rilevazione del gas nel locale deve essere scelta allo scopo di fornire il massimo preavviso della presenza di gas combustibili (conforme alla IEC 61779-6). Inoltre, tale sistema deve essere predisposto per avviare un allarme al 25% del limite inferiore di infiammabilità (LFL)¹ e interbloccato per interrompere l'alimentazione del combustibile del sistema di potenza al 60% del LFL.

Devono essere previste valvole di intercettazione per tutte le apparecchiature e i sistemi nei quali è necessario il contenimento o il blocco del flusso dei fluidi di processo durante l'arresto, le prove, la manutenzione, le anomalie o le condizioni di emergenza. I valori nominali delle valvole di intercettazione devono essere basati su pressione e temperatura di servizio, nonché sulle caratteristiche del fluido. Tutto il combustibile fornito al sistema deve passare attraverso almeno due valvole automatiche, in serie, ognuna delle quali svolge funzioni di valvola di funzionamento e di valvola di interruzione di sicurezza [IEC 60730-2-17 - IEC 60730-2-19].

E' necessario porre una valvola manuale di intercettazione accessibile entro 1,8 m a monte del sistema di potenza a celle a combustibile. Una seconda valvola di intercettazione può essere posta all'interno del locale per operazioni di manutenzione. Le tubazioni, le valvole, i regolatori e le altre apparecchiature devono essere poste in modo da non essere esposte a danni fisici.

E' prescritta una prova di perdita di gas per le sole tubazioni installate in sito e tale prova deve essere svolta in conformità alle relative Norme nazionali. Devono, altresì, essere messe in opera procedure per le prove di manutenzione degli elementi installati in sito come prescritto per la normale manutenzione periodica da eseguire in conformità alle istruzioni del costruttore e ai regolamenti nazionali.

Le tubazioni devono essere conformi per dimensioni alle prescrizioni tecniche e i materiali devono essere compatibili con i fluidi previsti e i parametri di processo. Le porzioni filettate devono essere consentite esclusivamente quando una fuga non crei un pericolo, per esempio, nell'alimentazione d'aria e nei circuiti di raffreddamento. Tutti gli altri giunti devono essere saldati o avere almeno connessioni a raccordo con una zona di sigillatura definita, specificata dal costruttore. I raccordi di unione, quando utilizzati nelle condotte di gas combustibile, devono essere di tipo smerigliato o flangiato, oppure di tipo a compressione con guarnizioni resistenti all'azione dei gas combustibili. Le superfici interne dei tubi devono essere completamente pulite per rimuovere particelle libere e le estremità dei tubi devono essere accuratamente alesate per rimuovere ostruzioni e sbavature. Tali tubature metalliche devono essere idonee alle massime temperature e pressioni combinate di esercizio e compatibili con altri materiali e prodotti chimici con i quali possono venire in contatto durante il funzionamento e la manutenzione.

3.2.1 Documentazione

Poiché le interfacce utente sono poste nelle adiacenze del sistema di potenza a celle a combustibile, i dispositivi di inserimento devono essere chiaramente identificabili in lingua locale. In particolare, ogni

¹Concentrazione minima nell'aria di un gas/vapore infiammabile alla quale si propaga la fiamma.

dispositivo di emergenza deve essere contrassegnato in conformità ai regolamenti locali o nazionali. Tutte le tubazioni del combustibile devono essere marcate o identificate in conformità a una Norma nazionale relativa.

Nel pacchetto della documentazione o nel manuale di installazione deve essere inclusa una lista di controllo che deve essere tenuta dall'utilizzatore o dall'operatore dell'impianto. Questa deve riportare:

- Nome dell'azienda installatrice
- Nome dell'installatore
- Data dell'installazione
- Ubicazione dell'installazione del sistema di potenza a celle a combustibile.

La lista di controllo dell'installazione deve includere la conferma, mediante firma dell'installatore, dell'avvenuta installazione regolare di quanto segue:

1. Prescrizioni di collegamento dell'alimentazione del combustibile
2. Risultati della prova di perdita del gas
3. Connessioni alle apparecchiature ausiliarie
4. Connessioni alla ventilazione, costruzione e prova dell'interblocco della ventilazione
5. Connessioni elettriche e messa a terra come definite dai regolamenti nazionali
6. Sensori di sicurezza

Manuale di installazione, manuale di informazioni all'utilizzatore e manuale di manutenzione (conformi alla IEC 62282-3-1) devono essere forniti con il sistema di potenza a celle a combustibile (scritti in lingua locale o in più lingue compresa quella locale) e devono essere conservati dal proprietario o dall'operatore dell'impianto.

3.2.2 Prescrizioni generali

Il sistema di potenza a celle a combustibile con i relativi sistemi ausiliari deve essere realizzato in modo da evitare scivolamenti, inciampi o cadute di persone ed inoltre, per quanto possibile, deve essere privo di spigoli vivi, angoli acuminati e superfici ruvide suscettibili di provocare lesioni. Tale sistema deve altresì offrire una stabilità sufficiente nelle condizioni di funzionamento previste per essere utilizzato senza rischio di capovolgimento, caduta o movimenti inattesi. Altrimenti idonei mezzi di ancoraggio devono essere incorporati e indicati nelle istruzioni. Le varie parti del sistema in oggetto e i loro collegamenti devono essere realizzati in modo che:

- durante il normale utilizzo, non si verifichino instabilità, distorsioni, rotture o usure suscettibili di comprometterne la sicurezza;
- l'emissione di rumore aereo sia ridotta a un livello idoneo all'uso o alla località prevista, in conformità ai codici e alle norme regionali o nazionali applicabili.

I recipienti in pressione e i contenitori analoghi con i loro meccanismi di scarico della pressione, quali valvole di sfogo e dispositivi analoghi, devono essere costruiti e marcati in conformità ai codici e alle norme regionali o nazionali applicabili: la Norma ISO 16528 fornisce informazioni relative alle norme sulle

apparecchiature in pressione. Le tubazioni e i relativi giunti e raccordi devono essere conformi alle sezioni applicabili della Norma ISO 15649.

Tutti i componenti per lo spegnimento in sicurezza del sistema il cui guasto può provocare un evento pericoloso identificato dall'analisi di affidabilità/sicurezza di seguito riportata, devono essere riconosciuti, certificati o provati separatamente per l'utilizzo previsto.

3.2.3 Prescrizioni per la protezione dai pericoli di incendio o esplosione

I sistemi integrati del sistema di potenza a celle a combustibile devono essere montati in modo da evitare pericoli associati all'accumulo di atmosfera infiammabile all'interno del sistema stesso.

Il limite di diluizione delle perdite interne normali fino a meno del 25 % LFL può essere determinato mediante analisi fluidodinamica computazionale, gas traccianti o metodi analoghi, quali quelli contenuti nella IEC 60079-10.

Gli scomparti che contengono apparecchiature elettriche o meccaniche devono essere mantenuti ad una pressione positiva rispetto a scomparti adiacenti con sorgenti di gas o vapori infiammabili, in conformità all'IEC 60079-2. Il sistema di potenza a celle a combustibile deve essere fornito di mezzi passivi ed attivi o di una loro combinazione, per mantenere le fuoriuscite anormali al di sotto del 25 % LFL.

Il sistema di potenza a celle a combustibile deve essere progettato per disperdere in sicurezza i flussi di ventilazione e di scarico del processo. In particolare, nelle installazioni all'interno, gli scarichi di ventilazione di processo devono essere progettati per un collegamento ad un sistema di spurgo o di scarico.

Le tubazioni non metalliche che trasportano gas di idrogeno possono accumulare una carica elettrostatica sulle superfici esterne. Le scariche dalla superficie esterna di tali tubi possono essere sufficienti ad accendere una miscela di gas o vapori infiammabili nell'ambiente circostante: per ovviare devono essere prese misure per eliminare le scariche elettrostatiche.

3.2.4 Prescrizioni per la protezione dai pericoli elettrici

La tensione elettrica in uscita ad un sistema di potenza a celle a combustibile non deve superare i 600 V c.a. nominali o i 600 V c.c. (tensioni superiori a tali livelli sono ammissibili se applicate in conformità alle norme locali o nazionali vigenti per tali tensioni nominali) [CEI EN 62282-3-1, IEC 60950-1]. Qualsiasi dispositivo di disconnessione elettrica previsto per interrompere la potenza per la sicurezza del personale di manutenzione deve essere dotato di un mezzo per bloccare fisicamente la leva di disconnessione, allo scopo di evitare una riconnessione accidentale prima del completamento della manutenzione.

All'operatore è consentito l'accesso alle parti nude dei circuiti SELV e dei circuiti a corrente limitata, mentre deve essere impedito l'accesso:

- alle parti nude dei circuiti a tensione ELV² o pericolosa;
- all'isolamento funzionale o principale di tali parti, salvo nelle condizioni di seguito specificate;
- alle parti conduttive non messe a terra separate da parti a tensione ELV o pericolosa dal solo isolamento funzionale o principale.

Il generatore a celle a combustibile deve essere provvisto di un unico dispositivo di comando di emergenza integrato o di morsetti per il collegamento di un dispositivo remoto di comando di emergenza che impedisca

²Circuito a bassissima tensione, ossia circuito secondario con tensioni tra due conduttori qualsiasi del circuito o tra ciascuno di essi e la terra, non superiori a 42,4 V di picco o 60 V in c.c. in condizioni di funzionamento normale, separato dalle tensioni pericolose mediante isolamento principale, e che non risponde né a tutte le prescrizioni di un circuito SELV né a tutte quelle di un circuito a corrente limitata [IEC 60950].

l'ulteriore alimentazione del carico in qualsiasi modalità di funzionamento. Se ci si affida ad ulteriori disconnessioni delle alimentazioni nel cablaggio dell'edificio, ciò deve essere dichiarato nelle istruzioni di installazione.

Un componente destinato a essere collegato a un circuito SELV, oltre che a un circuito ELV o a una parte a tensione pericolosa, deve essere conforme alle prescrizioni per i circuiti SELV.

La corrente di ingresso in regime stazionario dell'apparecchiatura non deve superare la corrente nominale di oltre il 10% in condizioni di carico nominale. La conformità si verifica misurando la corrente di ingresso dell'apparecchiatura sotto carico normale. Per i sistemi che utilizzano una sorgente di alimentazione esterna per l'attesa, l'avviamento o il mantenimento in funzione del sistema di potenza, il carico normale è considerato il carico massimo collegato alla rete. In ogni caso, le letture sono eseguite quando la corrente di ingresso è stabilizzata. Se questa varia durante il normale ciclo di funzionamento, la corrente in regime stazionario è considerata l'indicazione media del valore misurato su un amperometro a vero valore efficace durante un periodo rappresentativo.

Le parti conduttrici accessibili alle apparecchiature di Classe I, suscettibili di assumere una tensione pericolosa in caso di guasto singolo all'isolamento, devono essere collegate in modo affidabile a un morsetto di messa a terra di protezione all'interno dell'apparecchiatura. Tale prescrizione non si applica alle parti conduttrici accessibili (masse) separate da parti a tensioni pericolose mediante:

- parti metalliche messe a terra;
- isolamento solido o distanza in aria, o una combinazione di entrambi, che rispetti le prescrizioni per l'isolamento doppio o rinforzato (in questo caso le parti coinvolte devono essere fissate e rigide al punto da mantenere le distanze minime durante l'applicazione della forza).

Devono essere previsti dispositivi di sezionamento per scollegare il generatore di celle a combustibile dalle alimentazioni in c.a., per la manutenzione da parte di personale qualificato. I mezzi di sezionamento possono essere posti nella zona di accesso di servizio o all'esterno dell'apparecchiatura. La protezione contro le correnti in eccesso, i cortocircuiti e i guasti verso terra nei circuiti di ingresso e di uscita deve essere fornita quale parte integrante dell'apparecchiatura o quale parte dell'installazione dell'edificio.

Rappresentano dispositivi di protezione anche adeguati dispositivi di monitoraggio, quali indicatori e/o allarmi che consentano di intraprendere automaticamente o manualmente azioni adeguate per mantenere il sistema a celle a combustibile entro i limiti prefissati. I dispositivi di monitoraggio della temperatura devono avere un tempo di risposta con una sicurezza adeguata, coerente con la funzione di misura, in conformità alla IEC 60730-2-9. I sensori per gas ai quali è affidata la sicurezza, devono essere conformi alla IEC 61779-4 ed essere scelti, installati, tarati, utilizzati e mantenuti in conformità alla IEC 61779-6.

Tutte le parti dei sistemi di potenza a celle a combustibile impostate o regolate in fase di fabbricazione e non destinate a essere manipolate dall'utilizzatore o dall'installatore, devono essere adeguatamente protette. Inoltre, le leve e gli altri dispositivi di controllo e di impostazione devono essere chiaramente identificati e devono essere fornite istruzioni adeguate in modo da evitare qualsiasi errore di gestione. Devono altresì essere progettati in modo da precludere manipolazioni accidentali.

3.2.5 Modalità di funzionamento

Per un sistema di potenza a celle a combustibile sono previste due modalità di funzionamento:

1. la modalità ON, in corrispondenza della quale i componenti del sistema devono essere attivi e funzionanti, ove necessario, per fornire potenza (è considerata anche la condizione di stato di attesa caratterizzata da uscita di potenza netta nulla);

2. la modalità OFF, in corrispondenza della quale tutta la potenza deve essere interrotta e l'unità deve essere inattiva.

Sono inoltre presenti due transizioni fra le suddette modalità di funzionamento:

- l'avviamento, cioè la transizione da OFF a ON realizzata a partire da un segnale esterno;
- l'arresto, ovvero la transizione automatica da ON a OFF che può essere attivata da un segnale esterno o da uno interno in risposta a condizioni fuori dai limiti segnalati dal controllore del sistema.

Possono altresì essere predisposte, ove necessario, modalità di funzionamento e transizioni secondarie in modo da consentire diversi valori della potenza di uscita o a scopo di regolazione, manutenzione oppure attività di ispezione.

L'avviamento deve essere possibile esclusivamente quando tutte le protezioni sono in opera e funzionanti; inoltre, devono essere forniti idonei interblocchi per assicurare un corretto avviamento sequenziale. Deve, altresì, essere possibile il riavvio dopo un arresto del funzionamento di un impianto automatizzato in modalità automatica, una volta rispettate le condizioni di sicurezza. Deve, infine, essere possibile il riavvio del sistema mediante attivazione deliberata di un controllo fornito a tale scopo, purchè possa essere dimostrato che tale riavvio non è pericoloso. Tale prescrizione non si applica per quei casi di riavvio derivanti dalla normale sequenza di un ciclo automatico.

Gli arresti di sicurezza devono essere incorporati quali parti del sistema di potenza a celle a combustibile per prevenire un pericolo effettivo o imminente che non può essere corretto dai comandi. Tali funzioni devono:

- arrestare la condizione pericolosa senza creare ulteriori pericoli;
- attivare o consentire l'attivazione di alcune azioni di protezione, ove necessario;
- scavalcare tutte le altre funzioni e operazioni in qualsiasi modalità;
- evitare che un ripristino dia inizio a un riavvio;
- essere dotati di blocchi al riavvio in modo che un nuovo comando di avvio possa avere effetto sulle normali operazioni solo dopo il ripristino deliberato dei blocchi al riavvio.

Gli arresti manuali di sicurezza (cioè gli arresti di emergenza) devono disporre di comandi chiaramente identificabili, chiaramente visibili e rapidamente accessibili, per esempio pulsanti [Norma ISO 13850]. Si osserva che, in caso di avaria al sistema di controllo, al sistema di potenza a celle a combustibile non deve essere impedito di arrestarsi una volta dato il comando di arresto ed inoltre non deve riavviarsi in modo inatteso. Quando un dispositivo di protezione o di interblocco provoca un arresto di sicurezza, tale condizione deve essere segnalata alla logica del sistema di controllo. Il ripristino della funzione di arresto non deve avviare alcuna condizione pericolosa. I sistemi di controllo/monitoraggio in grado di funzionare in sicurezza nella situazione pericolosa possono essere lasciati in tensione per fornire informazioni sul sistema.

I sistemi che possono essere fatti funzionare da remoto devono avere un commutatore locale etichettato o altri mezzi di sezionamento dai segnali remoti che possono essere utilizzati mentre un operatore locale svolge un'ispezione o una manutenzione. I sistemi remoti di monitoraggio e di controllo sono consentiti solo quando non portano a condizioni di funzionamento non sicure. Inoltre, non devono oltrepassare i controlli di protezione della sicurezza impostati localmente.

3.3 Marcatura

Ogni sistema di potenza a celle a combustibile deve riportare una targa dati o una combinazione di etichette adiacenti, poste in modo da essere facilmente leggibili quando si trova in una posizione di installazione normale. In particolare, tale targa deve riportare le seguenti informazioni: (1) nome (e marchio) del costruttore e località; (2) numero o nome commerciale del modello del costruttore; (3) numero di serie del sistema di potenza a celle a combustibile e anno di fabbricazione; (4) tipo di cella a combustibile; (5) ingresso elettrico, ove applicabile (tensione - tipo di corrente - frequenza - fase - consumo di potenza); (6) uscita elettrica (tensione - tipo di corrente - frequenza - fase - potenza nominale - fattore di potenza); (7) tipo di combustibile utilizzato; (8) campo delle pressioni di alimentazione del combustibile; (9) consumo di combustibile alla potenza nominale; (10) gamma delle temperature ambiente (minima e massima) entro la quale è previsto il funzionamento ($^{\circ}\text{C}$); (11) utilizzo all'interno o all'esterno; (12) interattività con la rete (in isola/in parallelo alla rete, bidirezionale/in parallelo alla rete, unidirezionale); (13) simbolo dell'ente che esegue l'esame di conformità alle Norme.

Tutte le parti la cui manutenzione è affidata all'utilizzatore devono essere identificate e riferite ai disegni del sistema di potenza a celle a combustibile nel manuale dell'utilizzatore. Devono essere apposti adeguati segnali di avvertimento per individuare i pericoli elettrici, i componenti caldi e i pericoli meccanici [Simboli normalizzati Norma ISO 3864-2:2004]. I dispositivi di controllo, gli indicatori visivi e i dispositivi di visualizzazione (in particolare quelli relativi alla sicurezza) utilizzati nell'interfaccia uomo-macchina devono essere chiaramente marcati in base alle loro funzioni [Simboli normalizzati IEC 60417 - ISO 7000].

3.4 Documentazione tecnica

Il costruttore di un sistema di potenza a celle a combustibile deve fornire le informazioni necessarie per l'installazione, il funzionamento e la manutenzione in sicurezza dello stesso e, in particolare, deve attirare l'attenzione su qualsiasi limitazione all'uso dello stesso. Le informazioni devono essere fornite sotto forma di documenti tecnici, quali disegni, diagrammi, grafici, tabelle e istruzioni. Parte delle informazioni tecniche può essere fornita solo al personale qualificato, nel qual caso il costruttore deve specificare i criteri di qualifica del personale. La documentazione tecnica relativa al sistema in oggetto, che include le suddette informazioni, si compone dei seguenti documenti:

1. manuale di installazione;
2. manuale di informazioni per l'utilizzatore;
3. manuale di funzionamento;
4. manuale di manutenzione.

Questa documentazione deve comunque riportare una chiara ed esauriente descrizione dell'apparecchiatura, dell'installazione e del montaggio, nonché prescrizioni e collegamento alla o alle alimentazioni elettriche (schemi del circuito elettrico inclusi). Oltre ad una disamina dell'ambiente fisico, tale documentazione deve altresì contenere le seguenti informazioni: movimentazione, trasporto e immagazzinamento; programmazione software; sequenza delle operazioni; frequenza delle ispezioni; frequenza e metodo delle prove funzionali; guida per la regolamentazione, manutenzione e riparazione con particolare riferimento ai dispositivi e ai circuiti di protezione; lista dei componenti ed elenco dei ricambi raccomandati. Infine, è necessaria anche una descrizione (compresi gli schemi di interconnessione) delle protezioni, delle funzioni di interblocco e dell'interblocco delle protezioni per situazioni potenzialmente pericolose.

3.4.1 Manuale di installazione

Il manuale di installazione deve fornire all'installatore tutte le informazioni necessarie al lavoro preliminare di impostazione del sistema di potenza a celle a combustibile. In particolare, il manuale di installazione deve contenere le seguenti informazioni:

- il nome e la località del costruttore o del distributore ed il numero del modello del sistema di potenza a celle a combustibile;
- uno schema o una tabella di interconnessione che deve fornire le informazioni complete su tutte le connessioni esterne (per esempio, alimentazione elettrica, di combustibile, di acqua, segnali di controllo, sistema di scarico, connessioni per la ventilazione, ecc.);
- la pressione minima e massima di alimentazione del combustibile;
- distanze adeguate per le operazioni di manutenzione e di corretto funzionamento, dai materiali combustibili e intorno alle aperture per l'alimentazione dell'aria e per la ventilazione;
- se appropriato, istruzioni particolari per lunghi periodi di non funzionamento.

3.4.2 Manuale di informazioni per l'utilizzatore

Per i sistemi di potenza per uso residenziale, il costruttore deve fornire al proprietario della residenza un manuale di informazioni per l'utilizzatore, insieme a qualsiasi informazione supplementare idonea a facilitare la manutenzione (per esempio, indirizzi dell'importatore, riparatore, ecc.). Questa tipologia di manuali deve possedere un formato di stampa tale da semplificare quanto più possibile le procedure da seguire. Deve inoltre contenere illustrazioni necessarie per identificare i componenti delle celle a combustibile, le dimensioni e le distanze, i componenti assemblati e i punti di connessione, ove necessario, per chiarire le istruzioni. Le illustrazioni devono essere usate anche per individuare l'ubicazione dei componenti da sottoporre a manutenzione e illustrare i metodi corretti per lo svolgimento delle procedure relative.

Questo manuale deve essere apposto sul sistema di potenza a celle a combustibile in una tasca o fissato con un fermaglio, o ancora fornito in una o più buste recanti le indicazioni rivolte all'installatore (perchè le apponga sulla o vicino al sistema) e all'utilizzatore (perchè le trattienga per riferimento futuro).

Il manuale di informazioni per l'utilizzatore deve contenere le informazioni di sicurezza di seguito riportate.

Copertina. Deve riportare solo le istruzioni di sicurezza più importanti per l'utilizzatore (in particolare, le avvertenze indicate in figura 3.2). Inoltre, deve contenere una dichiarazione che informi gli utilizzatori dell'obbligo di lettura di tutte le istruzioni del manuale e di conservazione di tutti i manuali di riferimento futuro.

Sezione relativa alla sicurezza. Nella prima parte del manuale deve essere compresa una sezione di sicurezza per presentare agli utilizzatori un elenco dei pericoli potenziali e istruzioni relative alla sicurezza. In particolare, deve contenere:

- indicazioni che l'area intorno alla cella a combustibile deve essere mantenuta libera e priva di materiali combustibili, benzina o altri vapori e liquidi infiammabili;
- istruzioni affinché non vengano ostruite le aperture d'aria necessarie per la ventilazione sulla zona nella quale è installata la cella a combustibile;

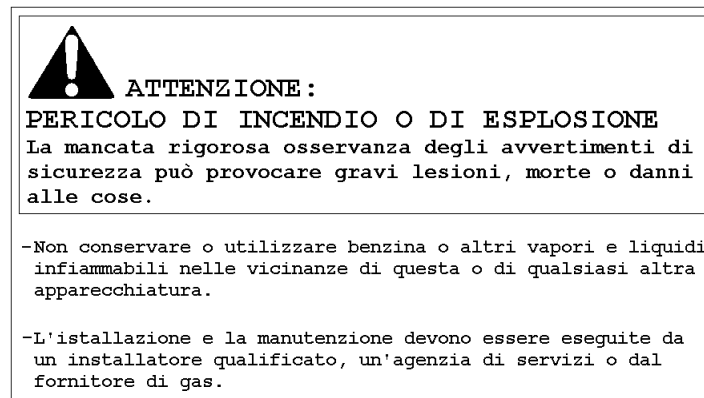


Figura 3.2: Precauzioni di sicurezza per sistemi alimentati con gas non odorizzato

- istruzioni per l'avviamento e l'arresto della cella a combustibile (queste devono illustrare graficamente e localizzare tutti i componenti dell'interfaccia utente);
- la seguente dichiarazione: "Non utilizzare la presente cella a combustibile se una sua parte è stata sott'acqua. Una cella a combustibile danneggiata da un allagamento è potenzialmente pericolosa. I tentativi di utilizzare la cella a combustibile possono provocare incendi o esplosioni.". E' opportuno contattare una società qualificata di servizi per ispezionare la cella a combustibile e sostituire tutti i controlli a gas, le parti del sistema di controllo e le parti elettriche bagnate;
- specifiche sul tipo, sulla dimensione e sulla frequenza di sostituzione e di pulizia dei filtri (indicazioni per la rimozione e sostituzione dei filtri, con relativa illustrazione grafica per la localizzazione di tutti i componenti forniti dal costruttore ai quali viene fatto riferimento nelle istruzioni per la rimozione e sostituzione dei filtri medesimi);
- metodi raccomandati per la pulizia periodica delle parti che la necessitano;
- istruzioni per l'esame dell'installazione della cella a combustibile al fine di garantire che: qualsiasi apertura di ingresso o di scarico sia priva di ostruzioni; il supporto fisico della cella a combustibile sia sano, senza abbassamenti, fessure, vuoti, ecc., interno alla base in modo da offrire una tenuta tra il supporto e la base; non vi siano segni evidenti di deterioramento della cella a combustibile (il manuale deve inoltre indicare la necessità e la frequenza minima di tale esame da parte dell'utilizzatore);
- la specifica per l'ispezione periodica da parte di una società di manutenzione qualificata.

Informazioni testuali di sicurezza. Si tratta di istruzioni che dovrebbero fare riferimento (o includere) precauzioni di sicurezza tratte dalla copertina e dalla sezione del manuale relativa alla sicurezza. Situazioni potenzialmente pericolose descritte nel manuale richiedono, infatti, la creazione di ulteriori dichiarazioni precauzionali di sicurezza.

3.4.3 Manuale di funzionamento

Il manuale di funzionamento deve elencare in dettaglio le procedure idonee per l'impostazione e l'utilizzo del sistema di potenza a celle a combustibile. Particolare attenzione bisogna dedicare alle misure di sicurezza fornite, ai metodi impropri di funzionamento previsti e ai pericoli relativi all'utilizzo. Ove è possibile programmare il funzionamento dell'apparecchiatura, devono essere fornite informazioni dettagliate sui

metodi di programmazione, sulle apparecchiature richieste, sulla verifica del programma e sulle procedure supplementari di sicurezza.

Le istruzioni devono contenere informazioni relative alle emissioni di rumore che si propaga via aria da parte del sistema di potenza a celle a combustibile, in termini di valore effettivo o di valore stabilito in base a misure svolte su un identico sistema di potenza.

Nel caso che il sistema in oggetto sia destinato all'uso da parte anche di operatori non qualificati, le parole e la disposizione delle istruzioni per l'uso, pur rispettando le altre prescrizioni essenziali sopra citate, devono considerare il livello di istruzione generale e di prontezza ragionevolmente prevedibile da parte di tali operatori.

3.4.4 Manuale di manutenzione

Il manuale di manutenzione deve dettagliare procedure adeguate per la regolazione, la manutenzione, l'ispezione preventiva e la riparazione, oltre alle raccomandazioni e registrazioni della manutenzione. Tale manuale deve contenere istruzioni chiaramente definite, leggibili e complete relative ad almeno quanto segue.

- Istruzioni per l'avviamento e l'arresto del sistema di potenza a celle a combustibile illustrati graficamente, con relativa localizzazione di tutti i componenti.
- Specifiche sulla frequenza della sostituzione e della pulizia dei filtri, oltre al loro tipo e dimensione (indicazioni per la rimozione e sostituzione dei filtri, con relativa illustrazione grafica per la localizzazione di tutti i componenti forniti dal costruttore ai quali viene fatto riferimento nelle istruzioni per la rimozione e sostituzione dei filtri medesimi).
- Istruzioni per segnalare agli utilizzatori qualsiasi componente elettrico suscettibile di conservare un determinata tensione elettrica residua dopo l'arresto, e per descrivere le modalità di dissipazione di tale energia elettrica residua fino ad un adeguato livello di sicurezza.
- Metodi raccomandati per la pulizia periodica delle parti necessarie.
- Istruzioni per la lubrificazione delle parti mobili, compreso il tipo, la qualità e la quantità di lubrificante.
- Istruzioni per l'esame dell'installazione della cella a combustibile al fine di garantire che: qualsiasi apertura di ingresso o di scarico sia priva di ostruzioni; non vi siano segni evidenti di deterioramento fisico del sistema di potenza a celle a combustibile o del suo supporto (base, telaio, armadio, ecc).
- Esame periodico del sistema di rilevamento del gas e delle relative parti funzionali.
- Elenco delle parti sostitutive, comprese le informazioni necessarie per ordinare parti di ricambio.
- Indicazioni che l'area intorno alla cella a combustibile deve essere mantenuta pulita e priva di materiali combustibili, benzina e altri liquidi e vapori infiammabili.
- La seguente dichiarazione: "Non utilizzare la presente cella a combustibile se una sua parte è stata sott'acqua. Chiamare immediatamente il personale di manutenzione qualificato per ispezionare il sistema e sostituire qualsiasi parte funzionale rimasta sott'acqua.

Il manuale di manutenzione deve fornire, inoltre, un elenco di tutte le attività di manutenzione ordinaria e programmata da svolgere sui componenti del sistema di potenza e indicare la necessità e la frequenza

minima di tali esami. E' altresì opportuno specificare l'ispezione periodica del sistema di potenza che deve essere svolta dal personale di manutenzione qualificato.

I punti di regolazione, lubrificazione e manutenzione devono essere posti fuori dalle zone nelle quali una persona è esposta al rischio di lesioni o danni alla salute, oppure devono essere fornite istruzioni di manutenzione per evitare rischi alla salute o alla sicurezza.

Deve essere possibile svolgere attività di regolazione, manutenzione, riparazione, pulizia e servizio, mentre il sistema di potenza a celle a combustibile è fermo: qualora ci sia la necessità che le suddette attività debbano avvenire con il sistema di potenza in funzione, esso deve essere progettato in modo da consentire lo svolgimento di tali funzioni senza rischi di lesioni.

Infine, si rilevi che, per la protezione della salute, quando devono essere affissi istruzioni o diagrammi di sicurezza, essi devono essere applicati utilizzando un metodo permanente resistente (protetto) alle condizioni ambientali d'uso.

3.5 Prove di prestazione

Si vogliono, adesso, definire i metodi di prova per verificare le prestazioni, in relazione alle condizioni operative ed ambientali, dei sistemi di potenza a celle a combustibile di tipo stazionario. Le prestazioni prese in considerazione riguardano:

- la potenza in uscita in condizioni di esercizio specificate e durante i transitori;
- l'efficienza elettrica e termica in condizioni di esercizio specificate;
- il comportamento ambientale (emissione di gas, produzione di rumore, ecc.) in condizioni di esercizio specificate.

La valutazione delle prestazioni del sistema di potenza a celle a combustibile va fatta in relazione:

1. al *funzionamento* (prestazione del sistema in condizioni normali o in transitorio), ed in tal caso le grandezze prescritte dalla normativa per la caratterizzazione sono: potenza elettrica in uscita, distorsione armonica totale, consumo di combustibile, consumo di ossidante, efficienza elettrica, efficienza di recupero termico, efficienza energetica totale, risposta della potenza di uscita, caratteristiche di avviamento/arresto, consumo di gas di spurgo, consumo di acqua e calore residuo;
2. agli *aspetti ambientali* (modalità di influenza del sistema sull'ambiente), ed in tal caso le grandezze prescritte dalla normativa per la caratterizzazione sono: emissione di particolato, emissione di SO_x – NO_x , emissione di CO_2 – CO , emissione di idrocarburi totali e di idrogeno, livello di rumore udibile, livello di vibrazioni, qualità dell'acqua di scarico.

Le tre categorie di prove definite dal Vocabolario Elettrotecnico Internazionale (IEV) sono:

- Prova di tipo: prova di uno o più dispositivi, realizzati in conformità a un particolare progetto, per dimostrare che il progetto risponde a determinate specifiche.
- Prova individuale: prova alla quale è sottoposto ogni singolo dispositivo durante e/o dopo la fabbricazione, per verificarne la conformità a determinati criteri.
- Prova di accettazione: prova contrattuale per dimostrare al cliente che il dispositivo rispetta determinate condizioni della sua specifica.

Nel caso di sistema di potenza a celle a combustibile con modulo PowerFlow (*Nuvera*), gli elementi di prova disponibili sono quelli riportati in tabella 3.1.

Tabella 3.1: Elementi di prova relativi al *funzionamento* del sistema di potenza con modulo PowerFlow

n.	Prova	Regime costante			Stato transitorio
		Potenza nom.	Carico parz.	Attesa	
1	Potenza elettrica in uscita	☒	☒		
2	Consumo di combustibile	☒	☒	☒	
3	Efficienza elettrica	☒	☒		
4	Risposta della potenza di uscita				☒
5	Caratteristiche di avviamento/arresto				☒

Per il piano di prova devono essere tenuti presenti i seguenti elementi: obiettivo, specifiche di prova, qualifiche del personale di prova, norme di assicurazione della qualità (ISO 9000 o altre equivalenti), incertezza dell'obiettivo, identificazione degli strumenti di misura, campo stimato dei parametri di prova, piano di acquisizione dati ed infine, dove applicabile, considerazioni fondamentali di sicurezza per l'uso dell'idrogeno come combustibile.

3.5.1 Strumenti e metodi di misura

Le tipologie di strumenti e i metodi di misura devono essere conformi alle relative Norme Internazionali ed essere scelti con l'obiettivo di rispettare l'incertezza per la specifica misura richiesta dal costruttore. Gli strumenti e le apparecchiature tipicamente utilizzati per misurare la prestazione di un sistema di potenza a celle a combustibile sono:

1. strumenti per la misura della potenza elettrica di ingresso e di uscita (voltmetro, amperometro, wattmetro e altri accessori);
2. apparecchi per la misurazione del consumo di combustibile (misuratori di portata del combustibile, sensori di pressione, sensori di temperatura);
3. strumenti per la misura delle condizioni ambientali (barometri, igrometri e sensori di temperatura).

La misura della *potenza elettrica* deve comprendere quella in uscita dal sistema di potenza a celle a combustibile e quelle in ingresso per la gestione dei carichi ausiliari. Gli elementi di misura sono i seguenti: potenza, tensione, corrente e fattore di potenza. I corrispondenti strumenti di misura devono essere posti al punto di interfaccia rispettivamente dell'uscita e dell'ingresso elettrico.

Il *flusso del combustibile* è essenziale per la misurazione dell'efficienza del sistema di potenza a celle a combustibile. Il consumo del combustibile gassoso può essere determinato mediante un misuratore volumetrico, un misuratore di portata massico o un misuratore di portata a turbina. I misuratori di flusso devono essere compatibili con la pressione del gas utilizzato e la loro incertezza deve essere coerente con quella richiesta. I misuratori di flusso devono essere posti vicino ai limiti del sistema: inoltre, la temperatura e la pressione del combustibile devono essere misurate in prossimità del misuratore di flusso.

Gli strumenti raccomandati per la misura diretta della *temperatura* sono termocoppie con trasduttori e termometri a resistenza con trasduttore. Tali sensori di temperatura devono essere posti immediatamente a monte del dispositivo di misura del flusso.

Per quanto riguarda, invece, la misura della pressione possono essere utilizzati manometri tarati o trasduttori di pressione anch'essi tarati. In ogni caso, la strumentazione per la pressione del combustibile deve essere idonea alle pressioni durante la prova. I tubi di collegamento devono essere verificati per

accertare l'assenza di perdite in condizioni di lavoro, prima della prova di prestazione. Qualora si presentino oscillazioni della pressione, deve essere utilizzato un idoneo mezzo di attenuazione posto in posizione efficace.

3.5.2 Metodologia di prova

Le prove sulle grandezze caratteristiche del sistema di potenza a celle a combustibile devono essere svolte nelle seguenti distinte condizioni di funzionamento in funzione dello scopo della prova (tabella 3.1):

- regime costante a potenza nominale;
- regime costante a carico parziale in prossimità del punto intermedio tra la potenza nominale e la potenza minima;
- regime costante in condizioni di attesa alla potenza minima;
- regime costante per i valori massimi;
- condizioni transitorie.

Si osservi che per ogni sessione di prove devono essere misurate temperatura ambiente e pressione barometrica. Nella tabella 3.2 sono riportate le variazioni ammissibili delle grandezze d'interesse oggetto delle misure.

Tabella 3.2: Massime variazioni ammissibili in condizioni di funzionamento di prova

Parametro	Variazione ammissibile
Potenza attiva in uscita [kW]	$\pm 2 \%$
Pressione barometrica in loco (ossidante in ingresso)	$\pm 0,5 \%$
Temperatura aria in ingresso	$\pm 3 \text{ K}$
Pressione combustibile gassoso	$\pm 1 \%$
Flusso del combustibile	$\pm 2 \%$
Temperatura del combustibile	$\pm 2 \text{ K}$

3.5.2.1 Calcolo dell'efficienza elettrica

L'efficienza elettrica η_e [%] si calcola (in base ai valori della misura di potenza attiva in uscita P_{out} [kW], della potenza attiva in ingresso P_{in} [kW] e dell'energia in ingresso fornita dal combustibile Q_{in}) a mezzo dell'espressione:

$$\eta_e = \frac{P_{out} - P_{in}}{Q_{in}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

dove l'energia in ingresso Q_{in} [kJ/s] fornita dal combustibile risulta pari a:

$$Q_{in} = q_{vf0} \cdot E_{fv} \quad (3.2)$$

e dove E_{fv} [kJ/m³] è l'energia in ingresso del combustibile per unità di volume, mentre q_{vf0} [m³/s] è la portata volumetrica del combustibile in condizioni di riferimento ($t_0 = 288,15 \text{ K}$ $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$).

La procedura di funzionamento prevede che vengano eseguite contemporaneamente le prove sperimentali di rilevazione della potenza elettrica in uscita e del consumo di combustibile (per l'analisi della risposta dinamica della potenza in uscita è prescritto che venga eseguita in modo efficiente durante le prove degli elementi sopra menzionati).

La valutazione della potenza elettrica in uscita e della relativa efficienza elettrica deve essere ripetuta per tre volte di seguito e la durata di ogni prova non deve essere inferiore a 10 min.; durante l'analisi dei risultati delle prove, la determinazione può essere condotta mediando i valori delle rilevazioni compiute durante ogni singola sessione di prove.

Misurando in un'unica sessione di prove la tensione, la corrente ed il fattore di potenza, la potenza elettrica in uscita nei sistemi trifase, monofase ed in corrente continua rispettivamente con le seguenti espressioni:

$$P_{out} = \sqrt{3} \cdot V_{out} \cdot I_{out} \cdot \cos\varphi_{out} \quad (3.3)$$

$$P_{out} = V_{out} \cdot I_{out} \cdot \cos\varphi_{out} \quad (3.4)$$

$$P_{out} = V_{out} \cdot I_{out} \quad (3.5)$$

dove:

- V_{out} è la tensione in uscita (tensione concatenata fase-fase nel caso di sistema trifase, tensione di fase nel caso monofase e tensione continua nel caso di corrente continua) [V];
- I_{out} è la corrente in uscita [A];
- $\cos\varphi_{out}$ è il fattore di potenza in uscita.

Per la potenza elettrica in ingresso si utilizzano le stesse espressioni 3.3, 3.4, 3.5, nelle quali alle grandezze in uscita si sostituiscono le grandezze misurate in ingresso V_{in} , I_{in} , $\cos\varphi_{in}$ (nello stesso momento in cui vengo rilevate quelle in uscita).

Il consumo di combustibile gassoso durante le prove di valutazione della potenza elettrica in ingresso ed in uscita si ottiene mediante le seguenti equazioni:

$$q_{vf0} = q_{vf} \cdot \frac{t_0}{t_f} \cdot \frac{p_f}{p_0} \quad (3.6)$$

$$q_{mf} = q_{vf0} \cdot \rho_{f0} \quad (3.7)$$

dove:

- q_{vf0} è la portata volumetrica del combustibile in condizioni di riferimento [m^3/s];
- q_{vf} è la portata volumetrica del combustibile alla temperatura t_f ed alla pressione p_f [m^3/s];
- q_{mf} è la portata massica del combustibile [kg/s];
- ρ_{f0} è la densità di combustibile grezzo in condizioni di riferimento [kg/m^3];
- $t_0 = 288,15 \text{ K}$ è la temperatura di riferimento;
- $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$ è la pressione di riferimento;
- t_f è la temperatura del combustibile in condizioni di prova [K];
- p_f è la pressione del combustibile in condizioni di prova [kPa].

L'energia del combustibile gassoso in ingresso per unità di volume, E_{fv} [kJ/m^3], [12], alla temperatura t_f ed alla pressione p_f di una miscela di composizione nota si calcola con la seguente equazione:

$$E_{fv} = \frac{Q_{f0} + h_f - h_{f0} + E_{pf}}{M_o} \quad (3.8)$$

dove:

- Q_{f0} è il potere calorifico del combustibile in condizioni di riferimento [kJ/mol];
- h_f è l'entalpia specifica del combustibile alla temperatura t_f [kJ/mol];
- h_{f0} è l'entalpia specifica del combustibile alla temperatura di riferimento t_0 [kJ/mol];
- E_{pf} è l'energia di pressione del combustibile [kJ/mol];
- $M_o = 2,3645 \cdot 10^{-2} m^3/mol$ ($t_0 = 288,15 K$) è il volume molare di riferimento del gas ideale.

Il potere calorifico del combustibile, Q_{f0} [kJ/mol], nelle condizioni di riferimento è pari a:

$$Q_{f0} = \sum_{j=1}^N x_j Q_{f0j} \quad (3.9)$$

dove:

- Q_{f0j} è il potere calorifico del componente j alla temperatura di riferimento [kJ/mol];
- x_j è il rapporto molare del componente j [kJ/mol];
- j è un componente del combustibile;
- N è il numero di componenti del gas combustibile.

L'entalpia specifica del combustibile, h_f [kJ/mol], si ottiene invece con la seguente equazione:

$$h_f = \sum_{j=1}^N x_j h_{fj} \quad (3.10)$$

dove l'entalpia specifica del componente j alla temperatura t_f , h_{fj} [kJ/mol], risulta pari a:

$$h_{fj} = \left(A_j \cdot t_f + \frac{B_j}{2000} \cdot t_f^2 + \frac{C_j}{3} \cdot 10^{-6} \cdot t_f^3 \right) \cdot 10^{-3} \quad (3.11)$$

in cui:

- A_j , B_j e C_j sono costanti caratteristiche del componente j [12];
- $t_f = 293 K$ è la temperatura del combustibile in condizioni di prova.

L'entalpia specifica del combustibile, h_{f0} , alla temperatura di riferimento si calcola sostituendo t_0 a t_f nell'equazione 3.11.

L'energia della pressione del combustibile, E_{pf} [kJ/mol], risulta pari a:

$$E_{pf} = R \cdot t_0 \cdot \ln \frac{p_f}{p_0} \quad (3.12)$$

dove $R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$ è la costante universale dei gas.

In definitiva, per la valutazione dell'efficienza elettrica 3.1, oltre alla misura della portata volumetrica del combustibile q_{vf0} , è necessario ricavare il valore dell'energia l'energia in ingresso Q_{in} calcolando il valore dell'energia in ingresso del combustibile E_{fv} . Considerando che per il modulo PowerFlow (Nuvera) la miscela del combustibile in ingresso è costituita solamente da idrogeno puro, allora Implementando il foglio di calcolo [12] in tabella3.3 si è ricavato tale valore di E_{fv} .

A partire dai valori del potere calorifico [14], delle costanti A , B e C [15] caratteristiche dei vari componenti gassosi e del corrispondente potere calorifico del componente del combustibile $Q_{f0} = Composizione \% \cdot Pot. Calorifico Componente \cdot 10^{-2}$, è possibile ricavare il valore dell'entalpia specifica del componente del combustibile alla temperatura di riferimento e alla temperatura t_f moltiplicando per $(Composizione \% \cdot 10^{-2})$ le due seguenti equazioni:

$$h_{f0,unitaria} = [A \cdot 288,15 + (B/2/10^3) \cdot 288,15^2 + (C/3/10^6) \cdot 288,15^3] \cdot 10^{-3} \quad (3.13)$$

$$h_{f,unitaria} = [A \cdot t_f + (B/2/10^3) \cdot t_f^2 + (C/3/10^6) \cdot t_f^3] \cdot 10^{-3} \quad (3.14)$$

Tabella 3.3: Foglio di lavoro per il calcolo dell'energia dei gas combustibili

Temperatura del combustibile t_f									
Pressione del combustibile p_f									
K									
293									
103,325									
kPa									
Componente	Composizione del combustibile [mol%]	Potere calorifico del componente del gas [kJ/mol]	Potere calorifico del componente combustibile Q_{f0} [kJ/mol]	Costante A del componente del gas	Costante B del componente del gas	Costante C del componente del gas	Entalpia specifica unitaria del componente del combustibile alla temp. di rif. $(t_0 = -288,15 \text{ K})$ [kJ/mol]	Entalpia specifica del componente del combustibile alla temperatura t_f [kJ/mol]	Entalpia specifica del componente h_f del combustibile alla temp. t_f
Azoto	0,00	0,00	0,00	27,016	5,812	-0,289	8,0236	8,16	0,00
Ossigeno	0,00	0,00	0,00	25,594	13,251	-4,205	7,8915	8,03	0,00
Monossido di carbonio	0,00	282,91	0,00	26,537	7,6831	-1,1719	7,9563	8,10	0,00
Metano	0,00	802,69	0,00	14,146	75,496	-17,991	7,0669	7,23	0,00
Etano	0,00	1428,84	0,00	9,401	159,833	-46,229	8,9757	9,23	0,00
Propano	0,00	2043,37	0,00	10,083	239,304	-73,358	12,2551	12,61	0,00
Butano	0,00	2657,60	0,00	18,631	302,378	-92,943	17,1806	17,66	0,00
Idrogeno	100,00	241,72	241,72	29,062	-0,82	1,9903	8,3560	8,50	8,50
Acqua	0,00	0,00	0,00	30,204	9,933	1,117	9,1246	9,29	0,00
Totale			241,72				8,36		8,50
Potere calorifico Q_{f0}									
Entalpia specifica del componente h_f alla temperatura t_f									
Entalpia specifica del componente h_{f0} alla temperatura t_0									
Entalpia della pressione del combustibile E_{pf}									
Energia totale del combustibile $E_{fv} = Q_{f0} + h_f - h_{f0} + E_{pf}$									
241,91 kJ/mol									

Nel capitolo seguente si procederà con una dettagliata descrizione del banco di prova in cui è presente il modulo PowerFlow (Nuvera) in esame.

Capitolo 4

Realizzazione del banco di prova per lo stack di celle PEM presente nel modulo PowerFlow (*Nuvera*)

4.1 Generalità

Il banco di prova sperimentale progettato e realizzato è costituito fondamentalmente dalle parti:

- sistema di produzione, compressione, stoccaggio, decompressione e distribuzione dell'idrogeno puro necessario per il funzionamento del modulo PowerFlow (*Nuvera*);
- sistema di generazione di energia elettrica tramite stack di celle a membrana polimerica (*modulo PowerFlow - Nuvera*);
- sistema di misura per la rilevazione dei dati sperimentali.

4.2 Sistema PowerFlow (Nuvera)

4.2.1 Generalità

Il sistema Power Flow di celle a combustibile (Nuvera) è un modulo compatto con design modulare che raggiunge una potenza massima di 5,5 kW ed una tensione in uscita pari a 48 V in corrente continua. Questo sistema utilizza idrogeno con un elevato grado di purezza (UHP negli USA – 5.5 in Europa) alla pressione nominale di 2 bar. In tabella 2.3 sono riportate le sue principali grandezze caratteristiche.

Le principali peculiarità di questo modello sono:

Tabella 4.1: Dati caratteristici della cella combustibile (*modulo PowerFlow - Nuvera*)

Grandezza	Valore
Numero celle	40
Area attiva della cella	500 cm^2
Spessore della membrana	$0,0051\text{ cm}$
Conduttività equivalente alla conduzione protonica	$0,08\text{ S/cm}$
Massima densità di corrente	$0,4\text{ A/cm}^2$

- *piatti bipolari metallici* (grafite), caratterizzati da una buona resistenza meccanica e da costi di produzione significativamente bassi;
- *Direct Water Injection* (DWI), ossia un sistema proprietario che provvede contemporaneamente al raffreddamento ed all'umidificazione dello stack;
- *Power On Demand*, ovvero un sistema capace di fornire una quasi istantanea risposta transitoria, migliorando le prestazioni del sistema ad esso accoppiato.

Il banco di prova, realizzato presso il Laboratorio per lo Sviluppo Sostenibile ed il Risparmio Energetico dell'Università degli Studi di Palermo con la collaborazione del Laboratorio Sperimentale Nuvera di Osio Sopra (BG) e del Dipartimento di Ingegneria Elettrica, Elettronica e delle Telecomunicazioni della medesima Università, è composto dalle seguenti parti fondamentali:

1. pila di celle a combustibile (Fuel Cells Stack Nuvera);
2. sistema di areazione (Air System Nuvera);
3. sistema di gestione dell'acqua (Water Management System Nuvera);
4. sistema di gestione termica (Thermal Management System Nuvera);
5. trattamento del combustibile (Sistema di produzione, compressione/decompressione, stoccaggio e distribuzione dell'idrogeno puro);
6. condizionamento della potenza elettrica (Power Conditioner: chopper step-up + inverter DC/AC).

4.2.2 Sistema di areazione (*Air System Nuvera*)

L'aria necessaria da cui ricavare l'ossigeno deve essere fornita a determinate pressioni, portate e condizioni di umidità (quest'ultimo parametro è fondamentale nelle PEM). Il modulo PowerFlow (figura 4.2) è dotato di un motore brushless che garantisce la compressione necessaria al corretto funzionamento delle diverse unità elementari di celle a combustibile. Tale sistema è gestito dall'unità di controllo presente nella parte laterale del modulo (figura 4.1).

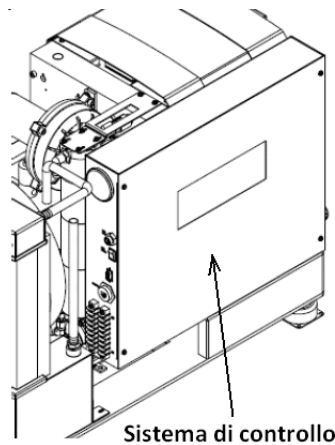


Figura 4.1: Sistema di controllo del modulo PowerFlow (Nuvera)

4.2.3 Sistema di gestione dell'acqua (*Water Management System Nuvera*)

L'acqua, prodotta e resa disponibile dalla reazione chimica catodica della cella a combustibile, deve essere rimossa, immagazzinata e pompata ad una pressione adatta alle varie tipologie di funzionamenti. Il modulo PowerFlow dissipa calore e recupera acqua: in particolare, attraverso due pompe centrifughe, viene fornita acqua rispettivamente allo stack per il raffreddamento col sistema DWI (Direct Water Injection - Nuvera - provvede al contemporaneo raffreddamento e umidificazione dello stack) e al condensatore per rimuovere ininterrottamente il calore (figura 4.2). Questo sistema contiene anche il filtro deionizzatore ed il sensore di flusso dell'acqua.

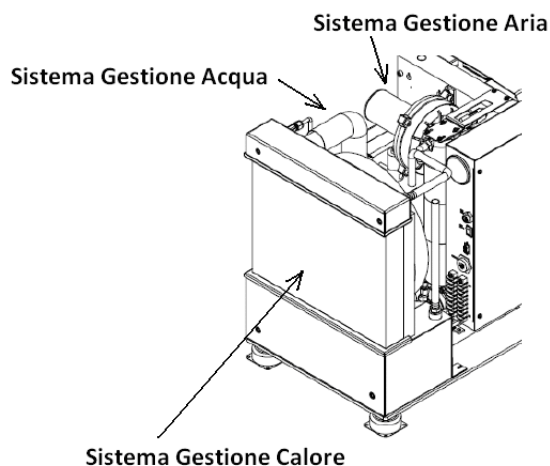


Figura 4.2: Sistemi di gestione acqua-aria-calore del modulo PowerFlow (Nuvera)

4.2.4 Sistema di gestione termica (*Thermal Management System Nuvera*)

Non tutta l'energia sviluppata da uno stack di celle PEM è disponibile per la conversione in energia elettrica a causa del calore prodotto. Questo calore deve essere, in generale, smaltito per mantenere la cella alla temperatura di esercizio. In particolare, nel modulo PowerFlow viene utilizzata acqua o altro liquido refrigerante circolante all'interno dello stack. Si è provveduto alla progettazione e realizzazione di un sistema di smaltimento verso l'esterno del calore rilasciato dal modulo PowerFlow (figura 4.3).

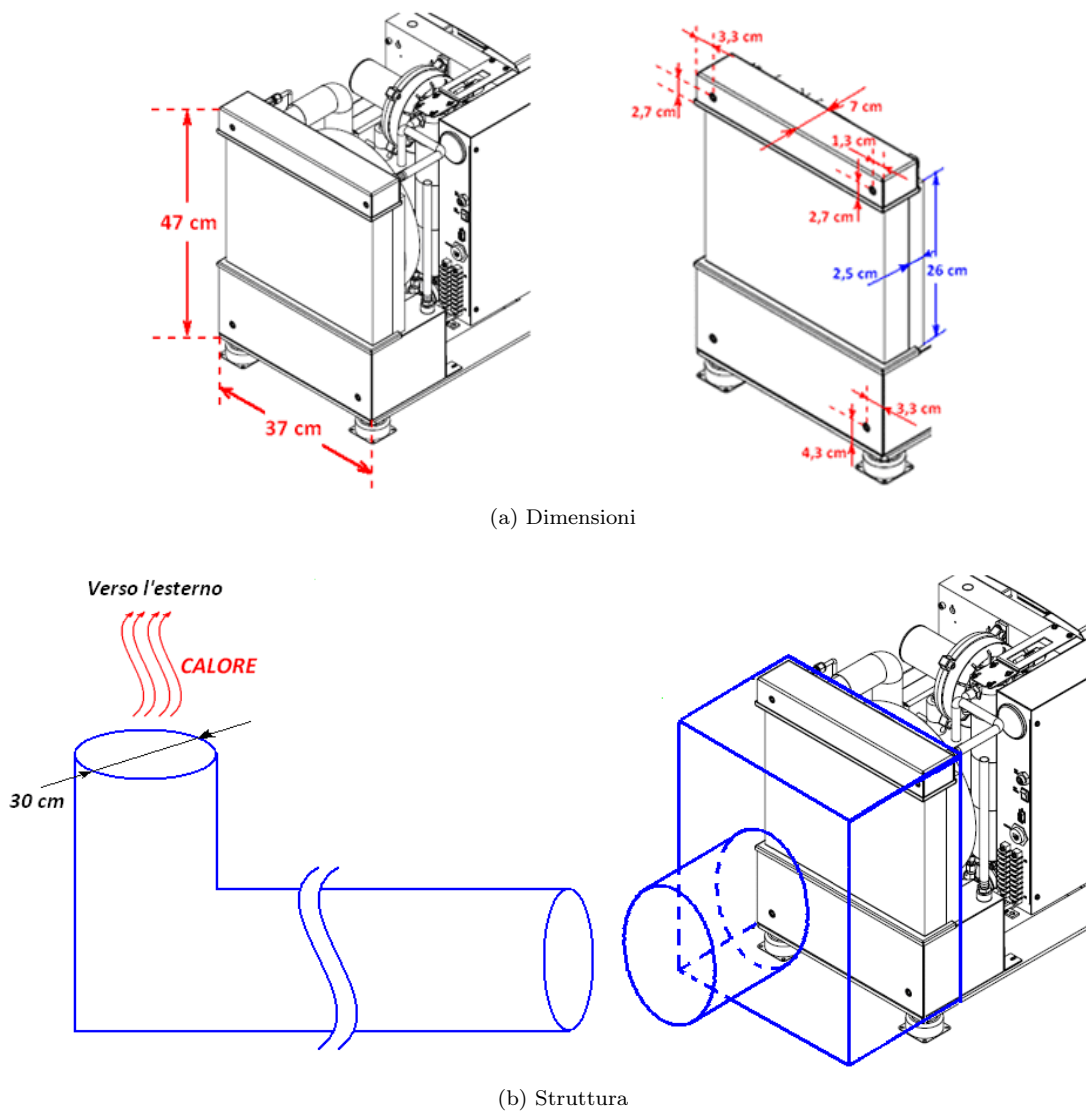


Figura 4.3: Sistema di smaltimento del calore

4.2.5 Trattamento del combustibile (*produzione, stoccaggio, compressione/decompressione e distribuzione dell'idrogeno puro*)

Il sistema (figura 4.4) prevede che la produzione di idrogeno puro necessario al funzionamento del modulo PowerFlow possa provenire alternativamente (a seconda delle esigenze):

- da un serbatoio d'accumulo a bassa pressione (10 bar circa) contenente idrogeno puro auto-prodotto a mezzo di generatore NMH2-500 (*DBS – Analytical Instruments*);
- da serbatoio d'accumulo di riserva alla pressione di 200 bar con idrogeno puro acquistato da fornitore esterno (*Rivoira SpA*).

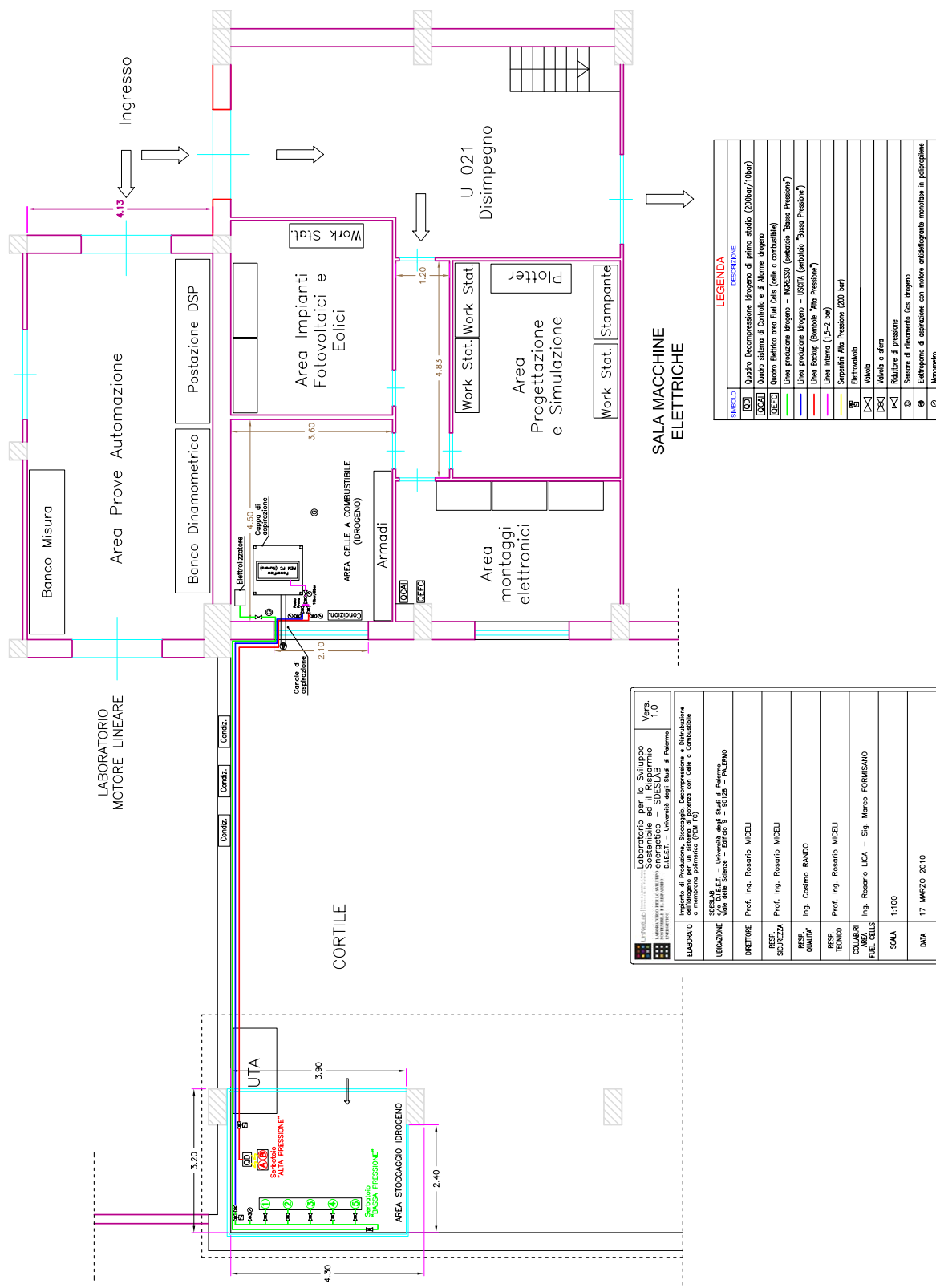


Figura 4.4: Planimetria e schema impianto di fornitura idrogeno

In ambedue i casi è prevista la presenza di bombole a monte dell'impianto di distribuzione ed eventualmente di decompressione ed in particolare:

1. nel caso di produzione on-site sono installate n.5 bombole da 40 l (per un serbatoio complessivo di volume geometrico pari a 200 l) sezionabili in vari punti per ottimizzare sia la produzione che l'utilizzazione dell'idrogeno stesso;
2. nel caso, invece, di fornitura esterna si è ritenuto più opportuno un sistema di stoccaggio costituito da due bombole da 50 l riempite da fornitore esterno (*Rivoira SpA*) alla pressione di 200 bar. In tal modo, viene garantita una continuità di fornitura di idrogeno puro per il Laboratorio anche in assenza di idrogeno auto-prodotto.

Il generatore NMH2-500 utilizza la più avanzata tecnologia della membrana polimerica elettrolitica per la produzione di idrogeno puro, compresa l'esclusiva tecnologia *no maintenance* di essiccazione automatica del gas. Come conseguenza dell'utilizzo della membrana polimerica elettrolitica, la macchina impiega solo acqua bidistillata per uso analisi e industriale (conduttività $\leq 2 \mu\text{S}/\text{cm}$) per la produzione di idrogeno. Si osservi che, in termini di sicurezza, il volume limitato di gas presente all'interno del generatore ($< 40 \text{ ml}$) rende il funzionamento dello stesso sicuro all'interno del laboratorio. A ciò si aggiunge la presenza di sistemi di allarme che bloccano l'unità in caso di errori di funzionamento.

La riserva di idrogeno ad alta pressione è costituita, invece, da un impianto di decompressione a due stadi e distribuzione. In particolare, immediatamente a valle delle rampe ad alta pressione, vi è installato un quadro di decompressione automatico a ripristino manuale per gas idrogeno con spurgo e lavaggio linee incorporato e convogliamento degli scarichi e delle sovrappressioni in zona sicura (figura 4.5). Vi è poi la linea di distribuzione che conduce l'idrogeno all'interno dell'area fuel cells presente in laboratorio.

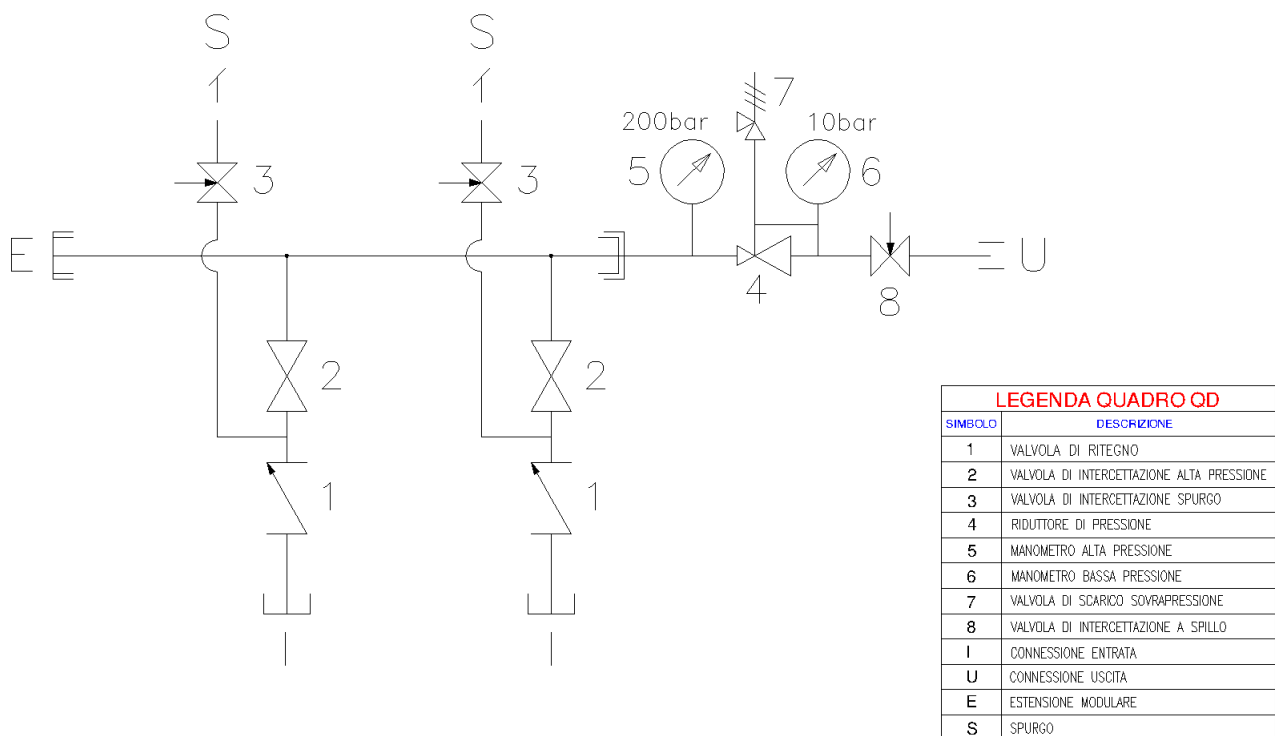


Figura 4.5: Quadro decompressione idrogeno di primo stadio (200 bar/10 bar)

Immediatamente a valle del punto di alimentazione presente nel modulo PowerFlow sono installati un sistema di misurazione dell'idrogeno consumato e il posto presa per riduzione di II stadio della pressione dotato di valvole di intercettazione per il sezionamento delle linee in ingresso e manometri per il controllo delle pressioni. L'impianto è dotato, inoltre, di un sistema di monitoraggio gas con relativo quadro di controllo e gestione comprensivo di allarme acustico e luminoso, selettore per lamp test, selettore disattivazione allarme e due sensori di rilevazione idrogeno nell'atmosfera (con trasmettitori e protezioni antispruzzo) posizionati nell'area fuel cells. Al rilevamento di gas nell'atmosfera in quantità superiore ad una soglia di sicurezza si attiva un allarme acustico-luminoso sul quadro di gestione impianto posto in locale presidiato e sicuro. Contemporaneamente vengono azionate in chiusura le elettro-valvole di intercettazione poste a valle sia del quadro di decompressione che del sistema di stoccaggio a bassa pressione, così da interrompere il flusso di gas in ambedue le modalità di funzionamento.

4.2.6 Condizionamento della potenza elettrica (*Power Conditioner: chopper step-up + inverter DC/AC*)

La tensione resa disponibile dallo stack deve essere convertita nella tensione richiesta dal carico, ovvero è necessario adattare le caratteristiche elettriche dell'energia generata dalla cella a quelle richieste dall'utenza, oltre che a quelle necessarie per alimentare gli ausiliari del sistema e interfacciarsi con il sistema di controllo. Pertanto, il sistema di condizionamento della potenza: regola la tensione di uscita dal generatore a fuel cells, trasforma la potenza da continua in alternata, fornisce la potenza reattiva necessaria a mantenere elevato il fattore di potenza dell'applicazione, fornisce energia agli ausiliari del sistema (pompe, compressori, soffianti, ecc.) ed infine si interfaccia con il generatore ed il sistema di controllo.

In particolare, esso si compone:

1. di una unità di condizionamento della potenza proprietaria (Nuvera), la cui funzione è quella di regolare e stabilizzare la tensione di uscita dello stack ($28 \div 48 \text{ V} - DC$) ai $48 \text{ V} (DC)$;
2. di un chopper step-up, la cui funzione è quella di innalzare la tensione continua in uscita da 48 V a 310 V o 540 V (tensioni del DC-Link dell'inverter dell'azionamento brushless);
3. di un inverter DC-AC con modulazione PWM avente le caratteristiche tecniche riportate in tabella 4.2;
4. di un motore brushless IPM.

Tabella 4.2: Dati di targa dell'inverter DPS 30 A

Grandezza	Valore
Tensione di alimentazione monofase [V]	$50 \div 264 (AC) \quad 70 \div 400 (DC)$
Frequenza di alimentazione [Hz]	$50 \div 60$
Tensione nominale bus DC [V]	$70 \div 400 \quad (310 \text{ nominale})$
Potenza di picco in uscita [kW]	6,5
Corrente di picco in uscita [A]	30
Corrente in uscita (valore efficace) [A]	21
Potenza di picco in frenatura (res. min. 50Ω) [kW]	3,2
Potenza continuativa in frenatura (res. min. 50Ω) [W]	50
Temperatura massima ambiente [$^{\circ}C$]	55
Temperatura massima IGBT [$^{\circ}C$]	110
Frequenza di modulazione PWM [kHz]	$5 \div 20$
Induttanza di carico [mH]	$0,25 \div 50$
Riferimenti analogici di corrente [V]	± 10
Segnali digitali I/O	<i>Livello TTL</i>

Lo schema di principio dell'intero impianto che caratterizza l'azionamento brushless con stack di celle a membrana polimerica è riportato sinteticamente in figura 4.6.

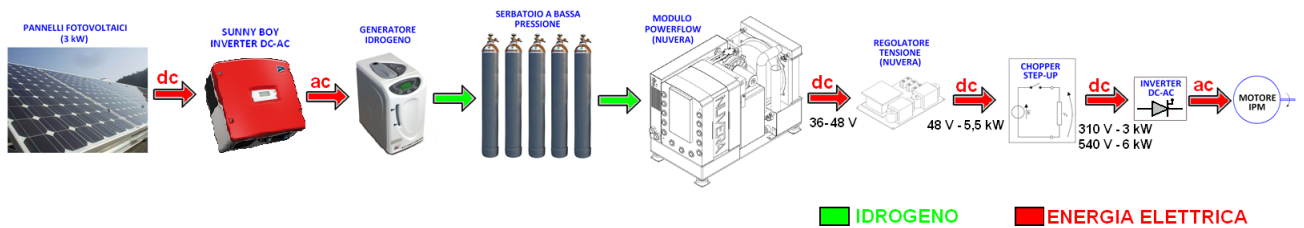


Figura 4.6: Schema di principio impianto a PEM FC

4.3 Banco di prova

Il banco di prova è costituito da:

- carico elettronico XBL DYNALOAD serie 600;
- modulo PowerFlow (NUVERA) con stack di celle PEM da 5,5 kW;
- software LABVIEW per gestione delle schede di interfaccia della NATIONAL INSTRUMENT;
- scheda di acquisizione della NATIONAL INSTRUMENT NI PCI – 6024E;
- scheda uscita analogica della NATIONAL INSTRUMENT NI 9263.

Come verrà più approfonditamente descritto nel capitolo successivo, per ricavare sperimentalmente la curva di polarizzazione della cella a combustibile, è necessario disporre di un carico elettrico che consente di variare la corrente erogata dallo stack, da valori nulli sino a quelli massimi ammissibili.

Nel caso in esame, è stato utilizzato il carico elettronico XBL DYNALOAD serie 600. Questo carico è caratterizzato da quattro diverse modalità di funzionamento:

1. corrente costante **CI**;
2. tensione costante **CV**;

3. potenza costante **CP**;
4. resistenza costante **CR**.

Per le prove eseguite si è utilizzata la modalità **CI**. Il carico elettronico richiede una tensione di alimentazione continua pari a 48 V . Poiché la tensione ai capi dello stack è variabile, in funzione della potenza richiesta dal carico, da 48 V (condizione di funzionamento a vuoto) a circa 28 V (condizione di massima potenza erogabile), è necessario interporre tra la cella e il carico un regolatore di tensione. Poiché il carico elettronico è alimentato con una tensione costante pari a 48 V , ad una variazione della corrente richiesta allo stack da $0 \div 200\text{ A}$ si avrebbe una variazione di potenza da $0 \div 9,6\text{ kW}$, provocando l'arresto della cella per saturazione. Per ricavare sperimentalmente la curva di polarizzazione è necessario dunque impostare una variazione di corrente richiesta dal carico elettronico da $0 \div 114\text{ A}$ ottenendo una variazione di potenza da $0 \div 5,5\text{ kW}$, riuscendo così a passare dalla condizione di funzionamento a vuoto a quella di massima potenza erogabile.

Il carico elettronico inoltre prevede quattro diverse modalità di controllo:

- da pannello di controllo frontale;
- da porta Ethernet;
- da cavo seriale RS232;
- da IEEE48 bus;
- da controllo remoto.

Per la rilevazione sperimentale della curva di polarizzazione della cella PEM si è optato per il controllo remoto, utilizzabile solo quando il carico elettronico funziona in modalità **CI**. In tale tipologia di controllo, il carico elettronico viene controllato con un segnale di tensione generato tramite il LabView ed inviato al carico elettronico, tramite la scheda della National Instrument NI 9263. Ad un segnale di tensione variabile tra 0 e 10 V , corrisponderà una corrente richiesta dal carico che varierà tra 0 ed il fondo scala fissato dall'operatore. Per ottenere una variazione di corrente richiesta dal carico elettronico da $0 \div 114\text{ A}$ è necessario, in base al valore di default del fondo scala, far variare la tensione del segnale di controllo da $0 \div 2\text{ V}$.

Il carico elettronico è dotato di una morsettiera posteriore (figura4.7a) e le connessioni per il controllo remoto sono quelle in figura4.7b, dove:

- **CS**: terminale che fornisce il campione di corrente uscente da carico elettronico controllato in modo remoto;
- **REM**: è il punto di collegamento per il controllo remoto con l'alimentazione programmabile;
- **EN**: abilitazione controllo remoto.

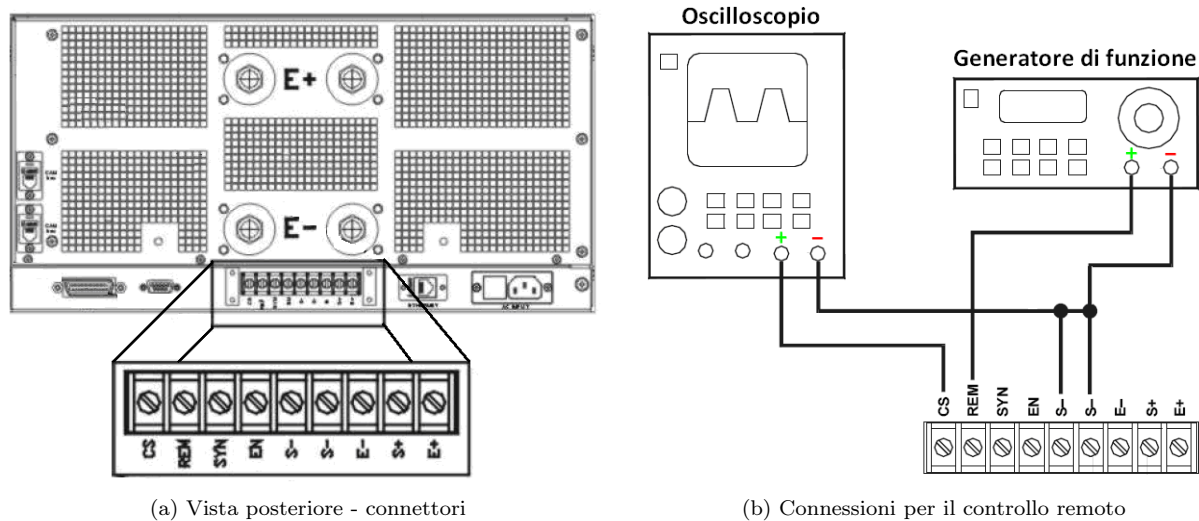


Figura 4.7: Collegamenti per controllo remoto del carico elettronico XBL DYNALOAD serie 600

Per il controllo remoto del carico elettronico è necessario rispettare la seguente procedura (figura 4.8):

1. accensione del carico elettronico tramite il pulsante AC;
2. passaggio al controllo dal pannello frontale tramite il pulsante LOCAL;
3. abilitazione del controllo in modalità remoto tramite il pulsante EXT PROG;
4. connessione del generatore di funzioni seguendo lo schema riportato in figura 4.7b;
5. tramite il generatore di funzione, selezione della forma d'onda desiderata impostando frequenza e tensione secondo il ciclo che si desidera realizzare.

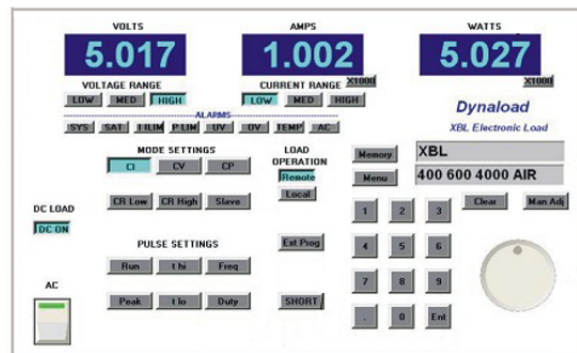


Figura 4.8: Pannello di controllo del carico elettronico XBL DYNALOAD serie 600

Il segnale di tensione con il quale viene controllato il carico elettronico è stato generato ed ad esso inviato, tramite il software LabView e la scheda della National Instrument NI 9263. Per ottenere il ciclo di prova desiderato, si è realizzato in LabView un pannello di controllo che consente di variare interattivamente il valore della tensione di controllo e dunque la potenza richiesta al carico elettronico. Per rilevare sperimentalmente la curva di polarizzazione della cella si è realizzato il ciclo di prova a dente di sega (figura 4.9) dove, come già accennato, si fa variare la tensione di controllo da $0 \div 2 \text{ V}$ ottenendo una variazione di potenza richiesta al carico da $0 \div 5,5 \text{ kW}$.

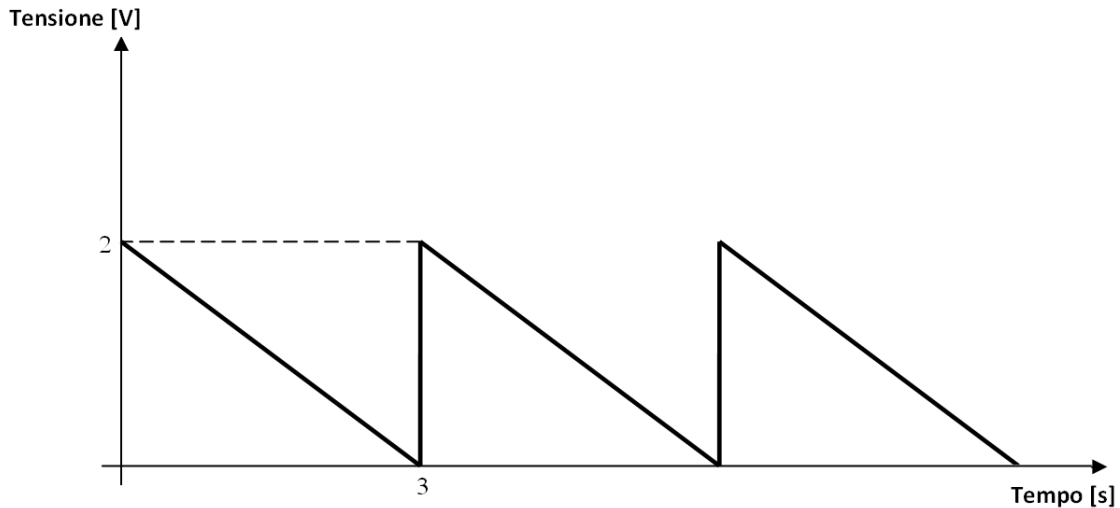


Figura 4.9: Riferimento di tensione per controllo carico elettronico

Questo ciclo di prova consente di valutare anche le prestazioni dinamiche della cella: si noti, infatti, che all'istante generico $t = 3n$, la corrente richiesta allo stack passerà bruscamente da 0 a 200 A. Nell'intervallo di tempo $3n < t < 3 + 3n$ la corrente erogata dallo stack varierà linearmente da 200 a 0 A alla quale corrisponderà una variazione della tensione disponibile ai capi dello stack da 48 a circa 28 V.

Per evitare il fenomeno del flooding, il modulo PowerFlow esegue automaticamente degli spurghi che eliminano l'acqua in eccesso in ciascuna delle celle dello stack. In corrispondenza di tali spurghi, la tensione e la corrente dello stack si riducono, a seguito della riduzione della pressione parziale dell'idrogeno, compromettendo la corretta determinazione della curva di polarizzazione. È dunque necessario riuscire a rilevare la tensione e la corrente dello stack, al variare della potenza da esso erogata, evitando questi spurghi. A tal fine è stato realizzato un ciclo di prova formato da cinque denti di sega con caratteristiche identiche a quelle riportate in figura 4.9. Dall'andamento della pressione parziale dell'idrogeno si determina per quale dente di sega non si è verificato lo spurgo individuando i valori di tensione e corrente da elaborare opportunamente per determinare la curva caratteristica.

La corrente erogata dallo stack è stata rilevata attraverso la c.d.t. che essa genera ai capi di uno shunt di precisione. Tale tensione è variabile da 0 a 60 mV per corrente variabile tra 0 ÷ 200 A. La tensione disponibile ai capi dello stack varia invece tra circa 48 ÷ 28 V. Per la rilevazione sia della corrente e della tensione dello stack, è stata utilizzata la scheda di acquisizione della National Instrument NI PCI-6024E. Questa scheda di acquisizione è stata interfacciata con LabView, dove è stato possibile settare due diversi canali utilizzati per i rilievi di tensione e corrente con range di tensione di ingresso rispettivamente di 0 ÷ 10 V e 0 ÷ 100 mV.

La scheda di acquisizione utilizzata ammette in ingresso segnali di tensione non oltre i 10 V: pertanto, per rilevare la tensione ai capi dello stack, è stato necessario impiegare un partitore resistivo composto da cinque resistenze da 1 kΩ. La scheda di acquisizione rileva la tensione ai capi di una di queste cinque resistenze variabile nel range 9,6 ÷ 5,6 V.

Tramite l'interfaccia LabView è stato inoltre realizzato un pannello di controllo con il quale è stata monitorata la tensione disponibile ai capi dello stack e la corrente da esso erogata ed è stato variato il segnale di controllo del carico elettronico. La frequenza di campionamento della scheda di acquisizione è stata settata a 1 kHz.

In conclusione, nel successivo capitolo si è proceduto alla realizzazione delle rilevazioni sperimentali che hanno consentito di caratterizzare lo stack di celle a membrana polimerica presente nel modulo PowerFlow (*Nuvera*) e quindi validare le tre categorie fondamentali, in questo lavoro prese in considerazione, di modelli matematici del sistema con PEM FC.

Capitolo 5

Caratterizzazione dello stack di celle a membrana polimerica del modulo PowerFlow (*Nuvera*) per sistemi di propulsione per automotive e validazione dei modelli

5.1 Generalità

Il percorso di studio intrapreso ha avuto il suo naturale completamento nella determinazione sperimentale delle caratteristiche fondamentali dello stack di celle PEM presente nel modulo *PowerFlow (NUVERA)* oggetto delle prove svolte presso il Laboratorio per lo Sviluppo Sostenibile ed il Risparmio Energetico dell'Università degli Studi di Palermo. In particolare, si è proceduto con la determinazione sperimentale della curva di polarizzazione della cella a combustibile, per data temperatura dello stack. Al crescere della potenza richiesta dal carico, questa temperatura aumenta a causa dell'aumento delle perdite che ne caratterizzano il funzionamento. La difficoltà principale che si riscontra nel determinare la curva di polarizzazione è dunque mantenere costante tale temperatura. Esistono diversi metodi disponibili in letteratura che consentono di limitare a $2 \div 3$ °C la variazione della temperatura dello stack, limitando l'errore commesso nella determinazione sperimentale della curva caratteristica delle celle a combustibile.

Tale caratterizzazione sperimentale della cella ha, inoltre, consentito il processo di validazione dei tre modelli fondamentali della tensione dello stack, esaminati nel precedente capitolo.

5.2 Determinazione della curva di polarizzazione

In letteratura esistono diversi metodi per il rilievo della curva di polarizzazione attraverso prove in laboratorio. Per tracciare la curva di polarizzazione di una cella PEM è necessario disporre di un carico elettrico da essa alimentato: nel banco di prova realizzato in Laboratorio è stato utilizzato un carico elettronico.

Per la determinazione della caratteristica tensione/corrente della cella è necessario misurare la tensione ai suoi capi per i diversi valori di corrente erogata. Prima di effettuare la misura di tensione, è necessario

attendere che questo valore si sia stabilizzato a quello di regime e durante questo intervallo di tempo la temperatura dello stack in esame può variare. È lecito ipotizzare che il rilievo della curva di polarizzazione per data temperatura sia impossibile, in quanto si devono effettuare diverse prove a diversi valori di corrente ai quali corrisponderanno valori della temperatura dello stack che inevitabilmente si discosteranno dal valore inizialmente misurato. Occorre comunque considerare che i sistemi di raffreddamento presenti nei comuni sistemi a fuel cells, entro brevi intervalli di tempo, garantiscono variazione di temperatura abbastanza contenute ($2 \div 10^\circ\text{C}$). I metodi per la rilevazione sperimentale della curva di polarizzazione disponibili in letteratura [32] sono:

1. rilievo discontinuo della curva di polarizzazione;
2. rilievo continuo della curva di polarizzazione.

5.2.1 Rilievo discontinuo della curva di polarizzazione

Questo metodo prevede, per data temperatura, di effettuare ogni misura di tensione in corrispondenza di un dato valore di corrente erogata, dopo che il sistema di raffreddamento ha esplicato la sua azione e quindi è lecito ritenere la temperatura dello stack pari a quella iniziale. Pertanto, la curva viene tracciata raccordando un numero esiguo di punti (v, i) . Poiché, per tracciare la curva di polarizzazione, è necessario aumentare la corrente fino al valore massimo consentito dalla cella stessa e considerando che le misure devono essere eseguite a transitorio ultimato, è chiaro che in corrispondenza di valori di corrente erogata maggiori corrisponderanno temperature dello stack a regime permanente più elevate di quella misurata ad inizio di prova.

Il rilievo della curva di polarizzazione con la procedura descritta, anche se l'errore non è notevole, richiede molto tempo in quanto se la corrente erogata è considerevole, fra una prova e l'altra è necessario attendere anche per diverse ore prima che sia nuovamente raggiunta la temperatura iniziale. In pratica, per velocizzare il metodo, le misure vengono effettuate rapidamente: in tal caso, infatti, è possibile ipotizzare che il valore di tensione letto in corrispondenza di questi valori crescenti di corrente erogata sia ad una temperatura pari a quella iniziale, considerando soprattutto l'inerzia termica del sistema, l'azione del sistema di raffreddamento e la rapidità delle operazioni. L'errore commesso è molto piccolo. Prima di effettuare la prova successiva in corrispondenza di un valore di corrente erogata ancora maggiore, bisogna attendere comunque che lo stack della cella, grazie all'azione del sistema di raffreddamento e al calore disperso per convezione naturale, ritorni alla temperatura iniziale; dopodiché sarà possibile effettuare, sempre molto rapidamente, un'altra misura della coppia di valori tensione/corrente.

5.2.2 Rilievo continuo della curva di polarizzazione

Questo secondo metodo prevede l'uso di strumenti elettronici che consentono di registrare e memorizzare le coppie di punti tensione/corrente mediante l'uso di sensori e sonde. Per una data temperatura dello stack, è possibile effettuare un'unica prova nella quale, a partire da un valore di corrente iniziale (generalmente nullo), si varia con continuità e molto rapidamente l'entità del carico elettrico alimentato dalla cella per giungere al valore della corrente finale desiderato (in genere, il valore massimo ammissibile dichiarato dal costruttore $0,4\text{ A/cm}^2$).

Il range di variazione di temperatura che si ottiene (temperatura minima in corrispondenza del valore iniziale di corrente e temperatura massima in corrispondenza dell'ultimo valore di corrente misurato) è di circa $2 \div 3^\circ\text{C}$. Ovviamente raccordando i numerosi punti ottenuti è possibile ottenere una curva di polarizzazione più precisa rispetto a quella ottenuta con il primo metodo, infatti il rilievo è quasi continuo e molto più rapido.

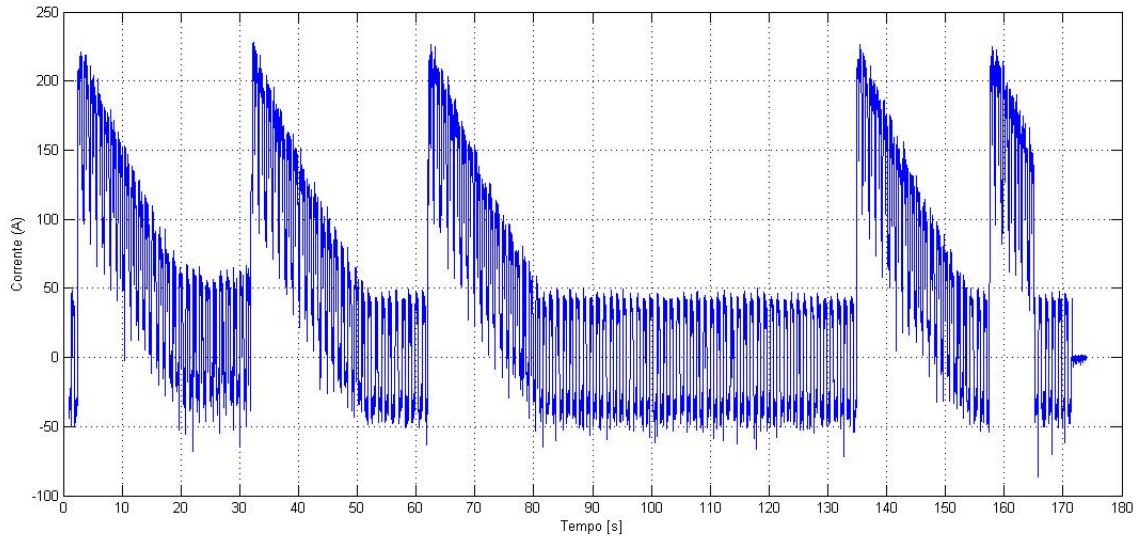


Figura 5.1: Andamento della corrente dello stack

5.3 Rilievo della curva di polarizzazione

Nella fase di avviamento, la cella a combustibile si trova nella cosiddetta *fase di startup*, in corrispondenza della quale la cella può erogare una potenza massima pari alla metà di quella erogabile a regime. Durante questa fase iniziale, pertanto, si fa in modo che la cella eroghi una corrente non superiore a $20 \div 30$ A. Terminata la *fase di startup*, il sistema inizia la *fase di running* dove può erogare la massima potenza ($5,5$ kW). Una volta passati al controllo remoto del carico elettronico, rispettando la procedura descritta nel precedente paragrafo, è stato applicato il ciclo di prova di figura 4.9. I dati acquisiti (*.csv) sono stati successivamente elaborati in ambiente Matlab. L'andamento della tensione e della corrente dello stack viene mostrato rispettivamente nelle figure 5.1 e 5.2.

Dal confronto di questi due andamenti si rileva che, in corrispondenza ad una corrente di 200 A (pari a quella massima ammissibile della cella), la tensione rilevata ai capi dello stack raggiunge il suo minimo valore, prossimo a 28 V. Le oscillazioni che caratterizzano sia la tensione che la corrente dello stack sono dovute alle commutazioni del regolatore e del carico elettronico.

I rilievi sperimentali per la determinazione della curva di polarizzazione sono stati filtrati con una operazione di media mobile eseguita (in ambiente Matlab) tra i campioni contenuti in un ciascun periodo di switching. Gli andamenti filtrati sono riportati nelle figure 5.3 e 5.4.

Tramite un flussometro è stato possibile misurare la quantità di idrogeno che la cella a combustibile ha richiesto per il ciclo di prova implementato (figura 5.5).

Mettendo a confronto gli andamenti riportati nelle figure 5.5 e 5.3, si nota come l'idrogeno richiesto dallo stack segue l'andamento della corrente da esso erogata. Pertanto, in corrispondenza delle correnti massime erogate si hanno i picchi di assorbimento, mentre per correnti prossime allo zero il flusso di idrogeno si attesterà al suo minimo valore.

I valori di tensione e corrente presi in considerazione per la determinazione della curva di polarizzazione sono quelli relativi al quarto dente di sega, dove non si è verificato nessuno spurgo. Come già accennato nel precedente paragrafo, al fine di evitare l'allagamento (*flooding*) della membrana polimerica, il modulo *PowerFlow* esegue automaticamente delle operazioni di spurgo in corrispondenza delle quali la pressione parziale dell'idrogeno, all'interno di ogni singola cella si riduce così come mostrato in figura 5.6.

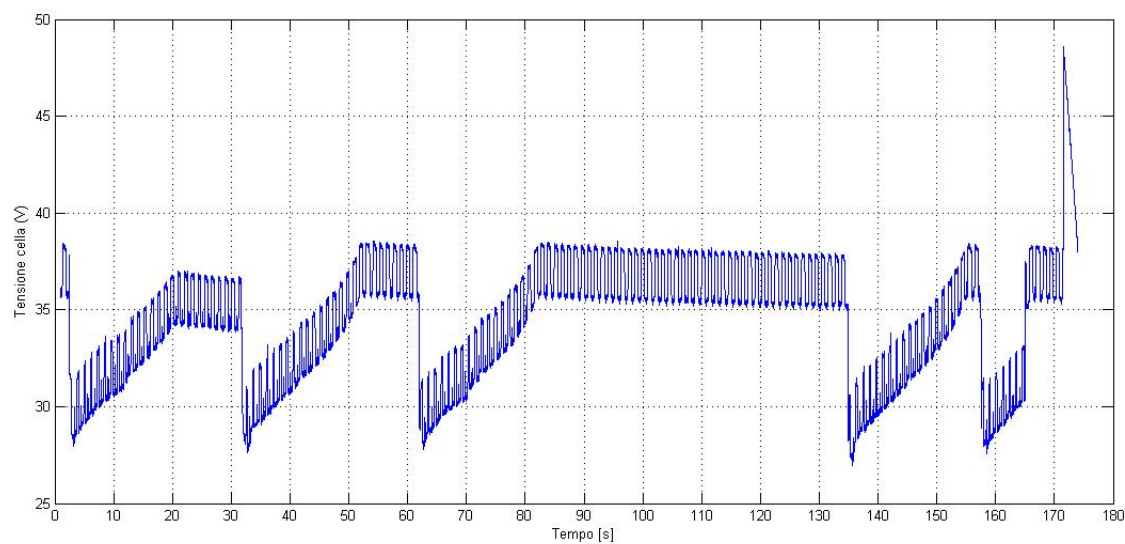


Figura 5.2: Andamento della tensione dello stack

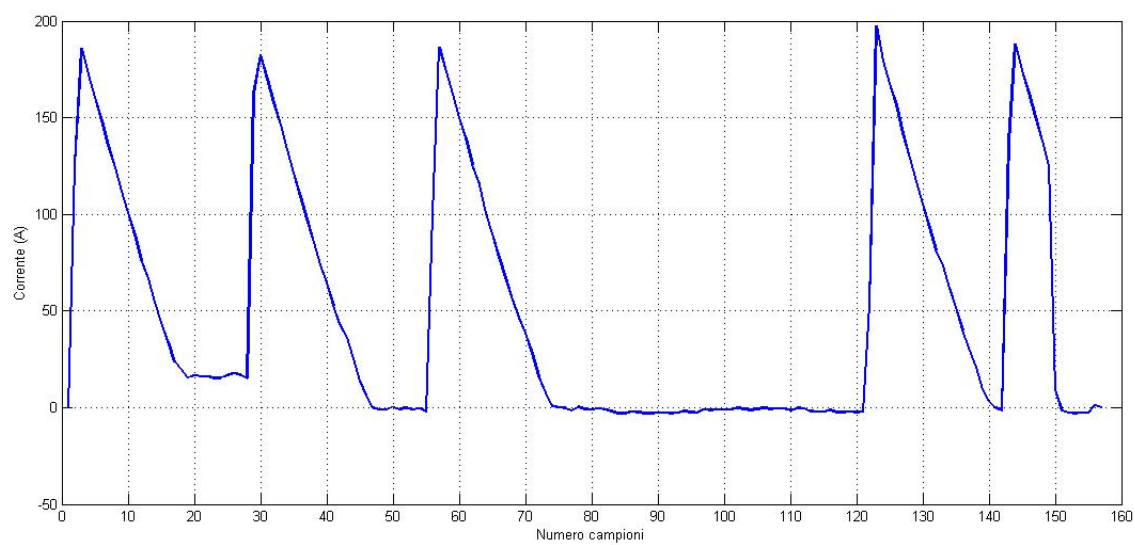


Figura 5.3: Andamento del valor medio della corrente dello stack

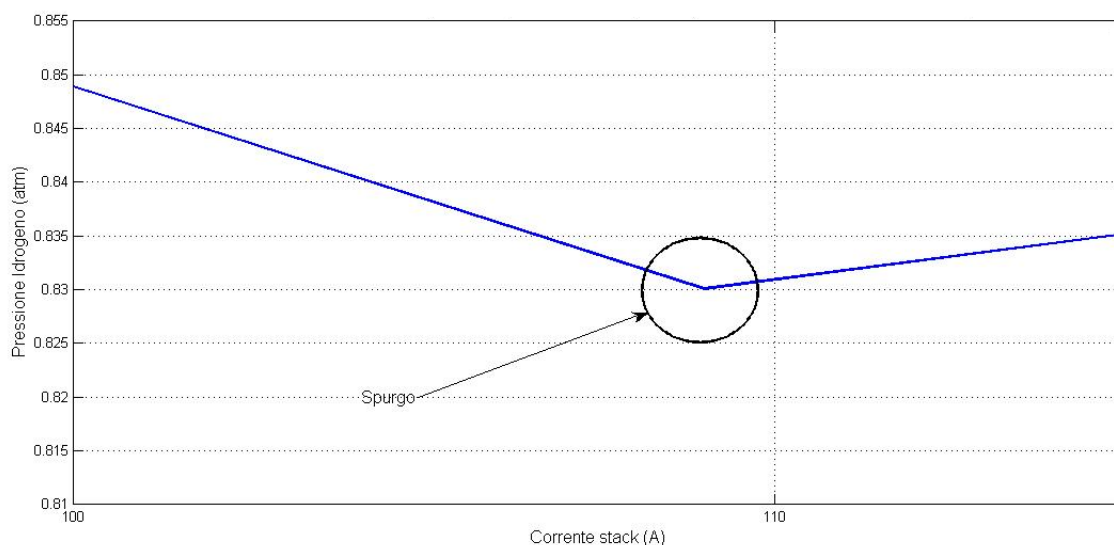


Figura 5.6: Variazione della pressione parziale dell'idrogeno in corrispondenza dello spurgo

Ogni singola cella è dotata di una porta di ingresso, alla quale vengono forniti i reagenti, ed una porta d'uscita dalla quale vengono eliminati gli scarti della reazione chimica, quale ad esempio l'acqua in eccesso. In corrispondenza dello spurgo, l'idrogeno verrà accumulato nella porta d'ingresso della cella mantenuta, per un brevissimo intervallo di tempo, chiusa. Di conseguenza, la pressione parziale dell'idrogeno all'ingresso della cella aumenta. Non appena quest'ultimo valore di pressione raggiunge il valore desiderato gli ingressi della cella verranno bruscamente aperti e l'acqua in eccesso verrà investita dal flusso di idrogeno ad alta pressione consentendo così lo spurgo della stessa cella. L'acqua in eccesso verrà eliminata all'esterno dello stack. Nel "calcolo delle pressioni parziali dei reagenti" effettuato nel modello non si tiene conto degli spurghi.

Nelle figure 5.7 e 5.8 vengono riportati i valori medi della tensione e della corrente dello stack relativi al quarto dente di sega.

Come conseguenza della rapidità con la quale si è passati dalla condizione di funzionamento a vuoto a quella di massima potenza erogabile, la temperatura dello stack rilevata dai sensori interni alla cella a combustibile, ha subito variazioni contenute $1 \div 2^\circ C$ e si può considerare costante e pari a $45^\circ C$ (figura 5.9).

Infine, in base ai dati sperimentali ottenuti, è stato possibile tracciare la curva di polarizzazione della cella a combustibile Nuvera (figura 5.10), e la corrispondente curva potenza/corrente (figura 5.11).

Gli andamenti ottenuti confermano quanto già rilevato dallo studio dei modelli matematici delle celle a combustibile, ovvero come all'aumentare della corrente erogata dallo stack la tensione ai suoi capi si riduce a seguito dell'aumento delle singole componenti di c.d.t. dovute ai fenomeni di polarizzazione.

5.4 Validazione dei modelli

Ottenuta la curva di polarizzazione della cella a combustibile Nuvera, è possibile validare i tre modelli matematici descritti nel precedente capitolo, per poter individuare quale tra questi riesce a riprodurre più fedelmente il comportamento reale dello stack. A tal fine, in figura 5.12 vengono messi a confronto la curva di polarizzazione rilevata sperimentalmente con quella ottenuta dai tre modelli matematici fondamentali prima descritti.

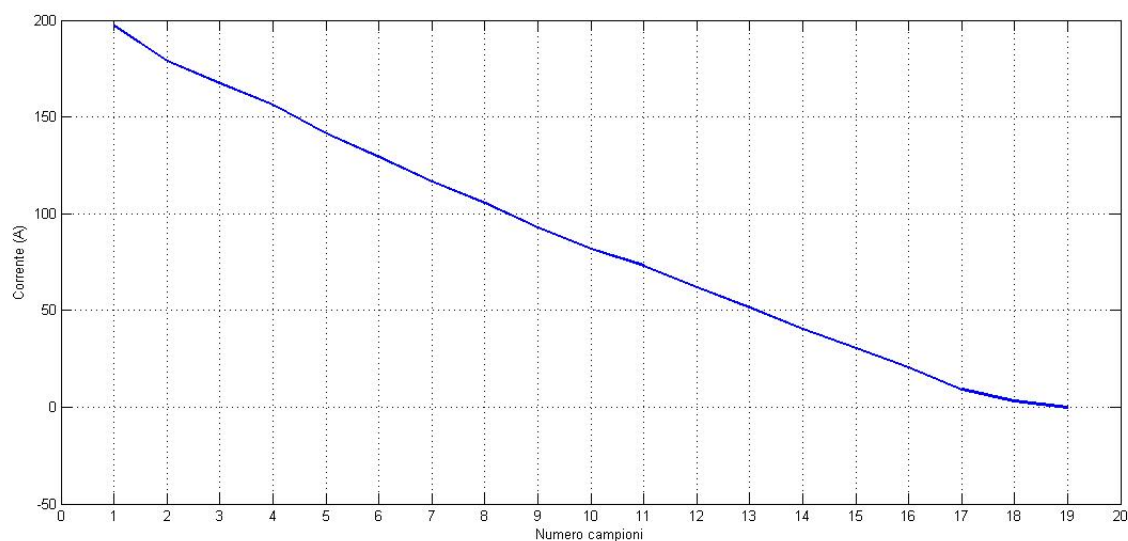


Figura 5.7: Andamento del valor medio della corrente dello stack al quarto ciclo di prova

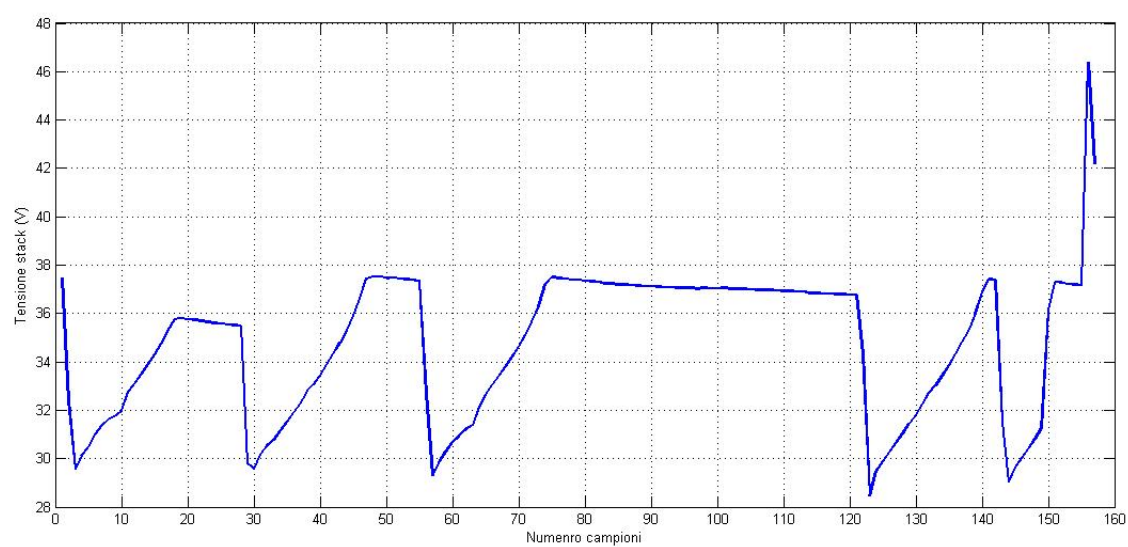


Figura 5.8: Andamento del valor medio della tensione dello stack al quarto ciclo di prova

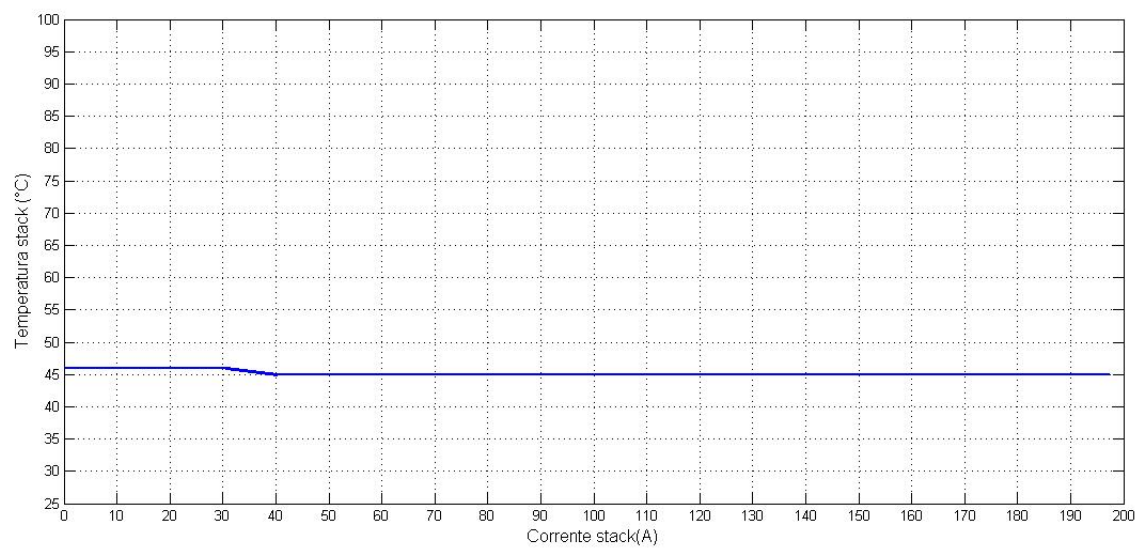


Figura 5.9: Variazione della temperatura dello stack per correnti variabili tra $0 \div 200$ A

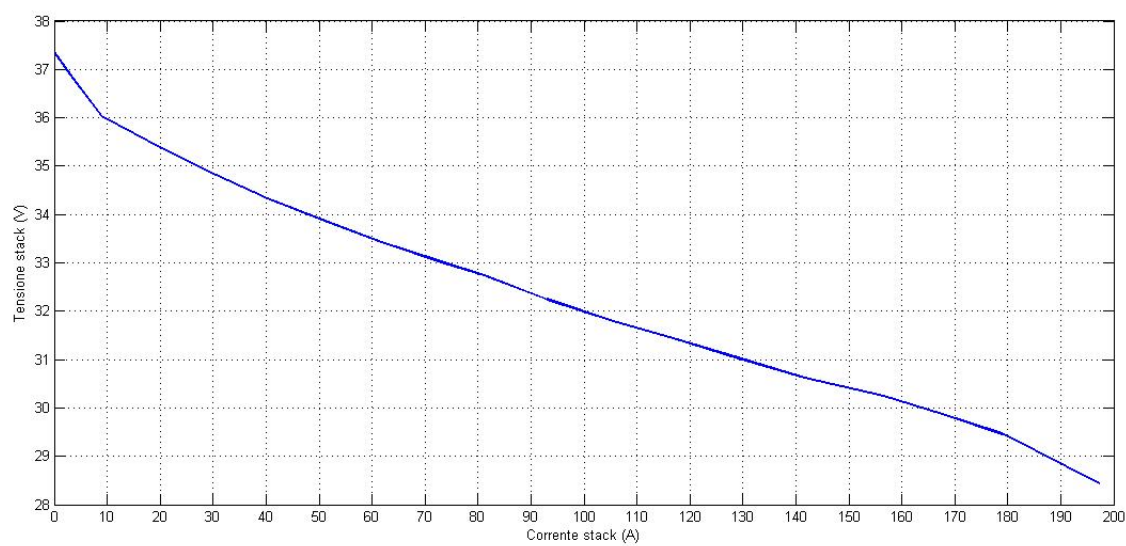


Figura 5.10: Curva di polarizzazione della cella a combustibile *Nuvera*

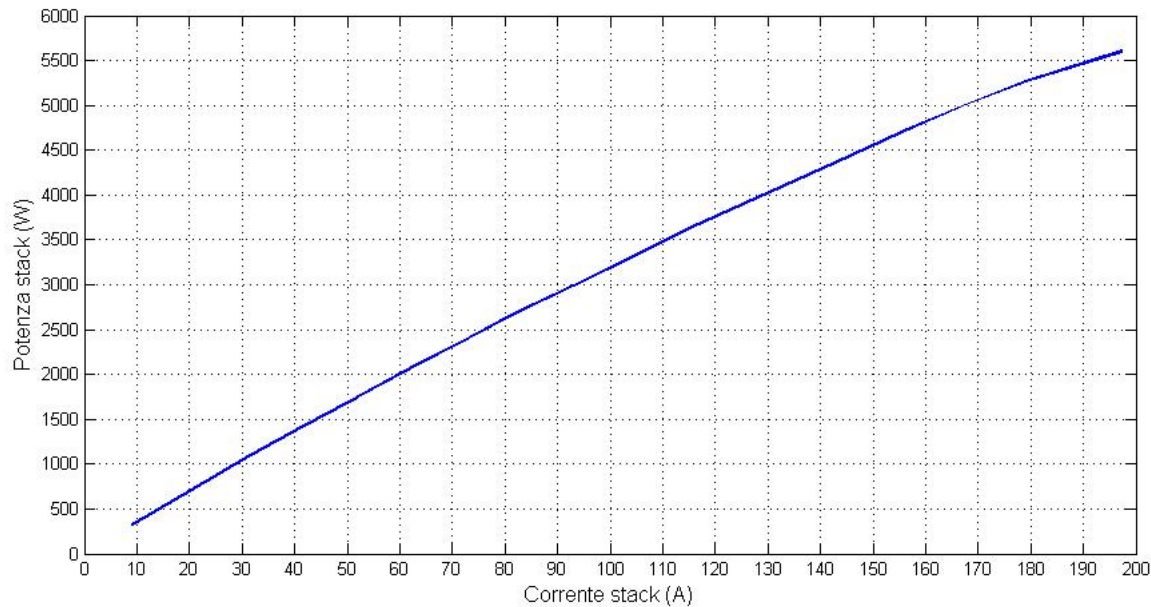
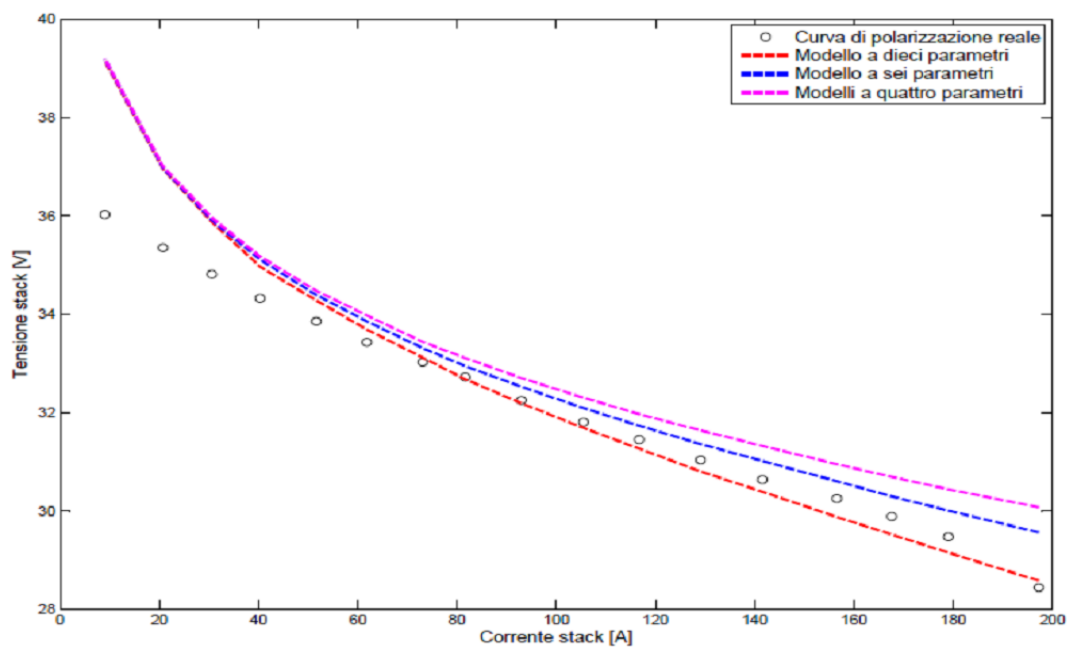
Figura 5.11: Curva potenza/corrente della cella a combustibile *Nuvera*

Figura 5.12: Confronto tra la curva di polarizzazione ricavata sperimentalmente e quella ottenuta a partire dai tre modelli matematici fondamentali

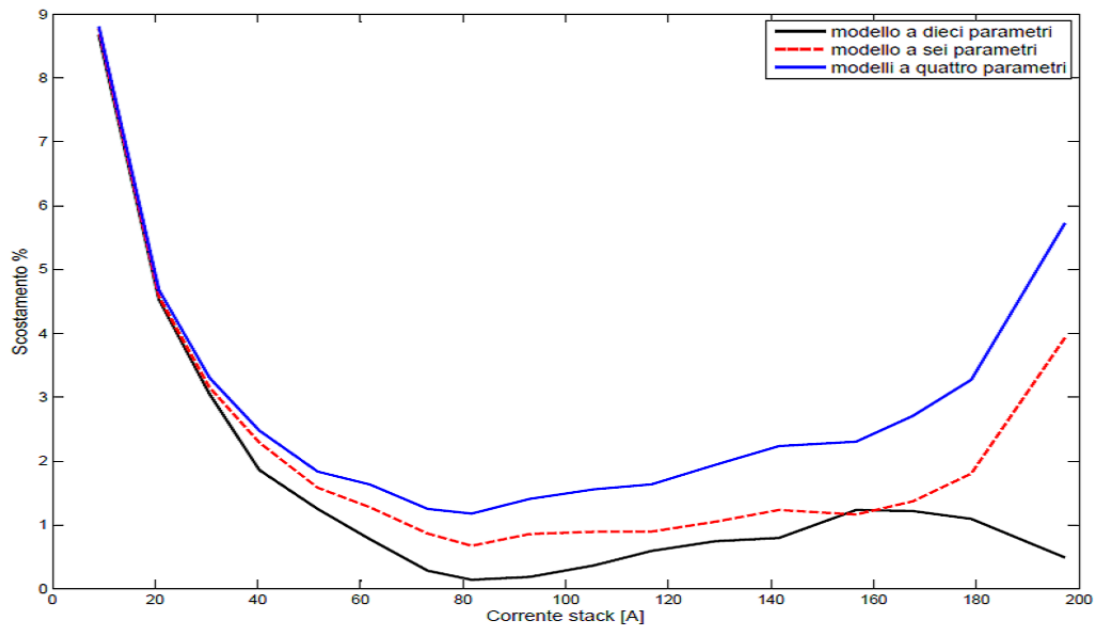


Figura 5.13: Andamento dello scostamento tra la curva di polarizzazione reale e quella determinata dai tre modelli matematici

Gli andamenti mostrati in figura 5.12 confermano quanto si era dedotto nel precedente capitolo, ovvero il modello a dieci parametri è il più corretto visto il minor numero di ipotesi semplificative adottate per la sua formulazione. Quanto detto viene ulteriormente confermato dalla figura 5.13, dove sono riportati gli andamenti, sempre in funzione della corrente erogata dallo stack, del modulo degli scostamenti di ciascuno dei modelli fondamentali rispetto alla curva di polarizzazione sperimentale.

Lo scostamento, dei tre modelli matematici, assume il valore massimo pari circa a 8,6%, nel primo tratto della curva di polarizzazione dove prevalgono le c.d.t. di attivazione.

Esaminando l'andamento dello scostamento del modello a dieci parametri, si rileva che lo scostamento si dimezza per correnti prossime a 20 A, per poi ridursi ulteriormente mantenendosi al di sotto del 2% per correnti oltre i 30 A. Lungo il tratto centrale della curva di polarizzazione, dove prevalgono le c.d.t. ohmiche, lo scostamento assume il minimo valore mantenendosi al di sotto del 1%. Nell'ultimo tratto della curva di polarizzazione, dove prevalgono le c.d.t. di concentrazione lo scostamento crescerà leggermente mantenendosi comunque prossimo all'1%.

Lo scostamento relativo al modello a sei parametri ha un andamento simile a quello del modello a dieci parametri. Lo scostamento da circa l'8,6% si riduce a circa il 4% per correnti prossime a 20 A per poi scendere al di sotto del 2% per correnti superiori a 40 A. Lungo il tratto centrale della curva di polarizzazione, lo scostamento si mantiene ad un valore prossimo all'1%. Ciò consente di poter ritenere, lungo tale tratto della curva di polarizzazione, equivalenti il modello a dieci e a sei parametri. Maggiore invece risulta lo scostamento nell'ultimo tratto della curva di polarizzazione dove lo scostamento per correnti superiori a 180 A cresce sino a raggiungere valori prossimi al 4% contro l'1% del modello a dieci parametri. Questi risultati mettono in evidenza che l'espressione utilizzata nel modello a dieci parametri per il calcolo delle c.d.t. di concentrazione consente di riprodurre più fedelmente il reale comportamento dello stack rispetto a quella utilizzata nel modello a sei. È possibile pertanto concludere che l'aver ipotizzato, per il modello a sei parametri, costanti le pressioni parziale dell'idrogeno e la temperatura dello stack non ha influenzato eccessivamente la bontà del modello matematico, con particolare riferimento al

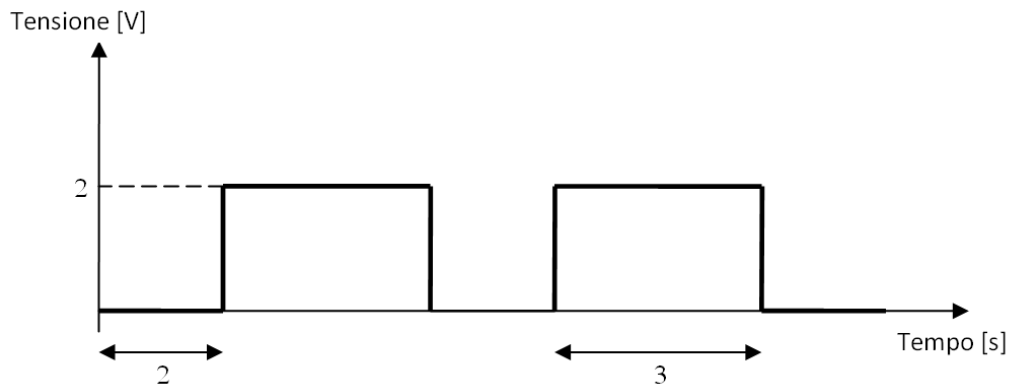


Figura 5.14: Ciclo di prova per la determinazione della risposta dinamica della cella a combustibile Nuvera

tratto centrale della curva di polarizzazione. Queste ulteriori ipotesi semplificative consentono, comunque, una significativa semplificazione del modello matematico, consentendo l'eliminazione di due sottosistemi: quello relativo all'equazione termodinamica dello stack e quello relativo alla variazione della pressione parziale dei reagenti in funzione della temperatura dello stack e della corrente da esso erogata.

Per quanto concerne, infine, l'andamento dello scostamento del modello a quattro parametri, si rileva che, per il primo tratto della curva di polarizzazione, sino a correnti prossime al 40%, l'andamento dello scostamento è simile a quello del modello a dieci e a sei parametri. Nel tratto centrale lo scostamento è pari circa al 2% e tende ad aumentare al crescere della corrente erogata dallo stack. Il ritenere costante la resistenza ohmica equivalente nel modello a quattro parametri comporta un incremento dello scostamento lungo questo tratto della caratteristica rispetto a primi due modelli fondamentali. Risulta maggiore lo scostamento anche nell'ultimo tratto della curva di polarizzazione dove per correnti superiori a 180 A assume valori prossimi al 6%. Il vantaggio che caratterizza il modello a quattro parametri è la sua estrema semplicità di implementazione e di simulazione.

Dall'analisi di figura 5.13 si può concludere che, **minore è il numero di parametri liberi, ovvero maggiore è il numero di ipotesi semplificative adottate, maggiore sarà lo scostamento del modello dalla curva di polarizzazione sperimentale**. Inoltre, maggiore è il numero di parametri liberi maggiore sarà la possibilità, intervenendo opportunamente secondo quanto sarà descritto in seguito, di minimizzare l'errore del modello in esame.

5.5 Prestazioni dinamiche

Nella caratterizzazione di una cella a combustibile di fondamentale importanza è la valutazione delle sue prestazioni dinamiche attraverso la rilevazione sperimentale della risposta al gradino di corrente. Pertanto, la cella in esame è stata sottoposta ad una variazione a gradino della corrente, da $0 \div 200$ A, richiesta dal carico elettronico. I dati da acquisire sono sempre tensione e corrente dello stack a monte del regolatore di tensione. Il banco di prova allestito è identico a quello impiegato per la rilevazione sperimentale della curva di polarizzazione utilizzata per la validazione statica dei modelli matematici. Il carico elettronico è comandato sempre in modalità "remoto": pertanto, il segnale di tensione di controllo, generato tramite LabView, prevede delle variazioni a gradino tra 0 e 2 V alle quali corrispondono delle variazioni di corrente richiesta alla cella da 0 a 200 A, così come mostrato in figura 5.14. Nelle figure 5.15 e 5.16 vengono, invece, mostrati rispettivamente l'andamento della corrente erogata dallo stack e quello della corrispondente tensione rilevata ai suoi capi.

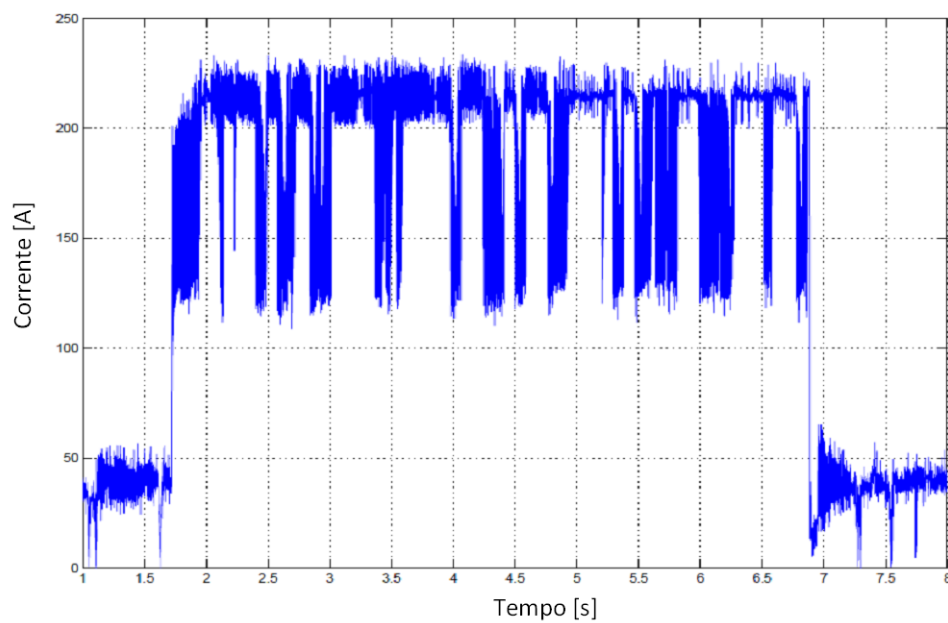


Figura 5.15: Andamento della corrente erogata dallo stack durante la prova a gradino

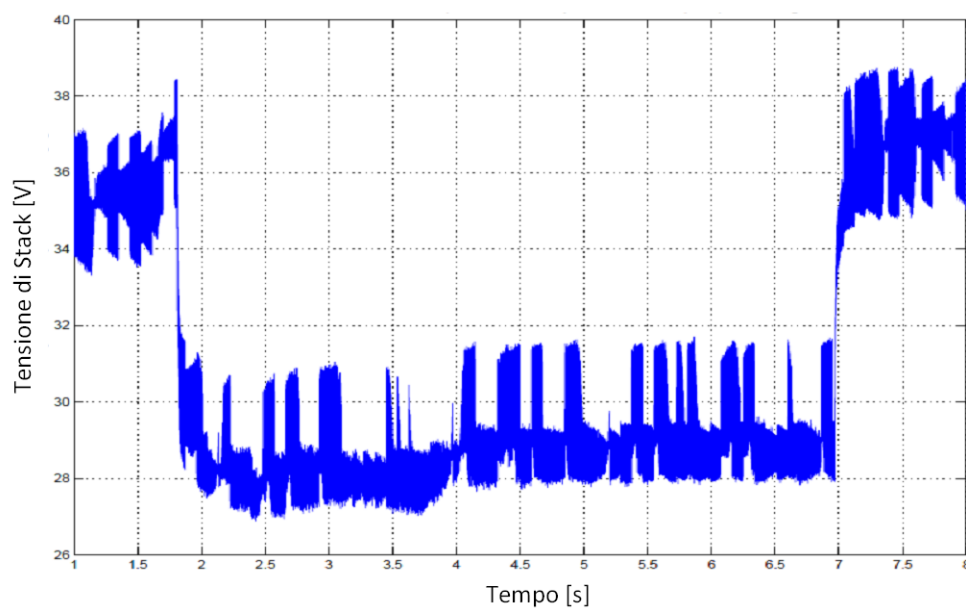


Figura 5.16: Andamento della tensione di stack durante la prova a gradino

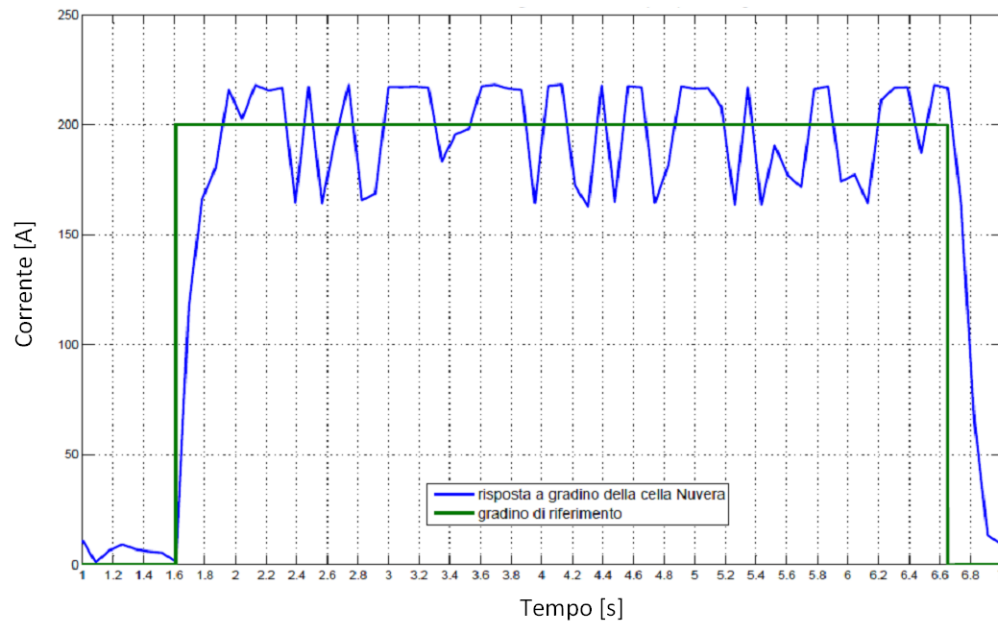


Figura 5.17: Andamento del valor medio della corrente erogata dallo stack durante la prova a gradino

Come già evidenziato, le oscillazioni che caratterizzano sia gli andamenti della tensione e della corrente sono dovuti alla natura del carico elettronico e del regolatore di tensione. Estrapolando il valore medio corrispondente, secondo quanto già visto in precedenza, si ottengono gli andamenti riportati nelle figure 5.17 e 5.18.

La figura 5.17 mostra come, ad una variazione a gradino del carico, la corrente da un valore inizialmente nullo, passa in soli 0,3 s ad un valore pari a 200 A corrispondente alla condizione di massima potenza erogata dallo stack. Opposto è invece l'andamento della tensione disponibile ai capi dello stack la quale, dal valore massimo di circa 36 V (per corrente nulla), si porta in 0,3 s a circa 29 V in corrispondenza della massima potenza erogabile dalla cella.

Gli andamenti ottenuti mettono in evidenza l'**ottima risposta dinamica della cella a combustibile**, che rappresenta sicuramente uno dei più grandi vantaggi offerti da tali sistemi rispetto a quelli convenzionali.

Nei modelli matematici fondamentali prima esaminati è possibile tener conto del comportamento dinamico dello stack attraverso il sottosistema "dynamic stack" del modello preso in considerazione. È possibile validare i modelli dinamici al fine di verificare quanto, tramite tale sottosistema, si riesce a riprodurre il reale comportamento dinamico dello stack. Nel precedente paragrafo si è pervenuti alla conclusione che, essendo caratterizzato dal minor numero di ipotesi semplificative, il modello a dieci parametri è quello che più di tutti si avvicina al reale comportamento della cella.

Gli andamenti ottenuti (figure 5.19, 5.21, 5.23 per la corrente e figure 5.20, 5.22, 5.24 per la tensione) confermano quanto già evidenziato nella validazione statica, ovvero **il modello a dieci parametri riesce a riprodurre più fedelmente il comportamento dinamico della cella PEM**. In particolare, facendo riferimento all'andamento della tensione rilevata sperimentalmente ai capi dello stack, risulta trascurabile lo scostamento sia nel fronte di salita che in quello di discesa. Invece, rispetto all'andamento della corrente erogata dallo stack, risulta maggiore lo scostamento che si mantiene quasi identico per i tre modelli fondamentali.

Le risposte dinamiche ottenute dai modelli evidenziano un picco di corrente, prossimo a 250 A, per

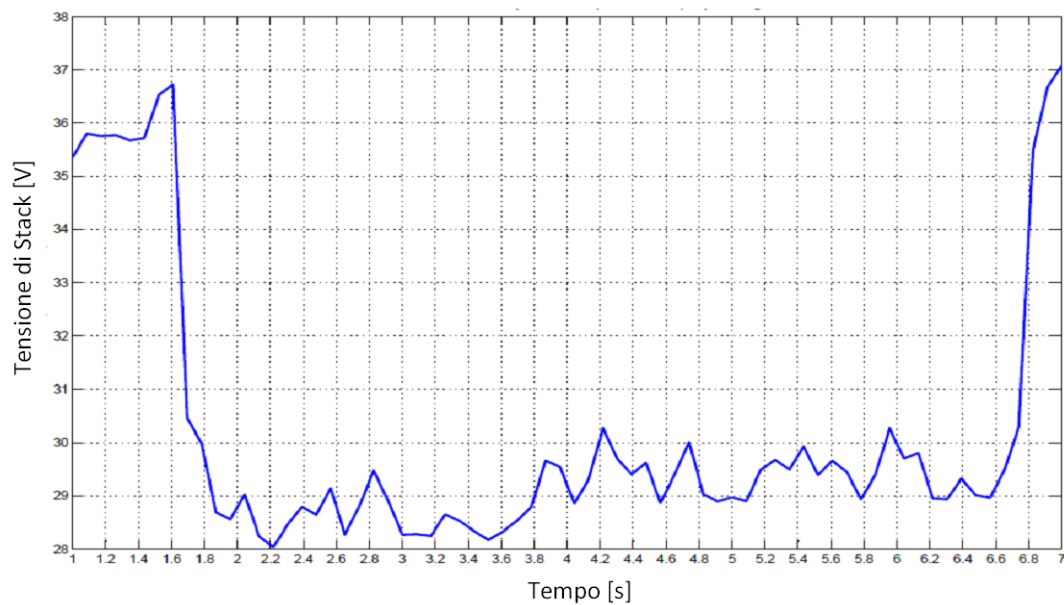


Figura 5.18: Andamento del valor medio della tensione di stack durante la prova a gradino

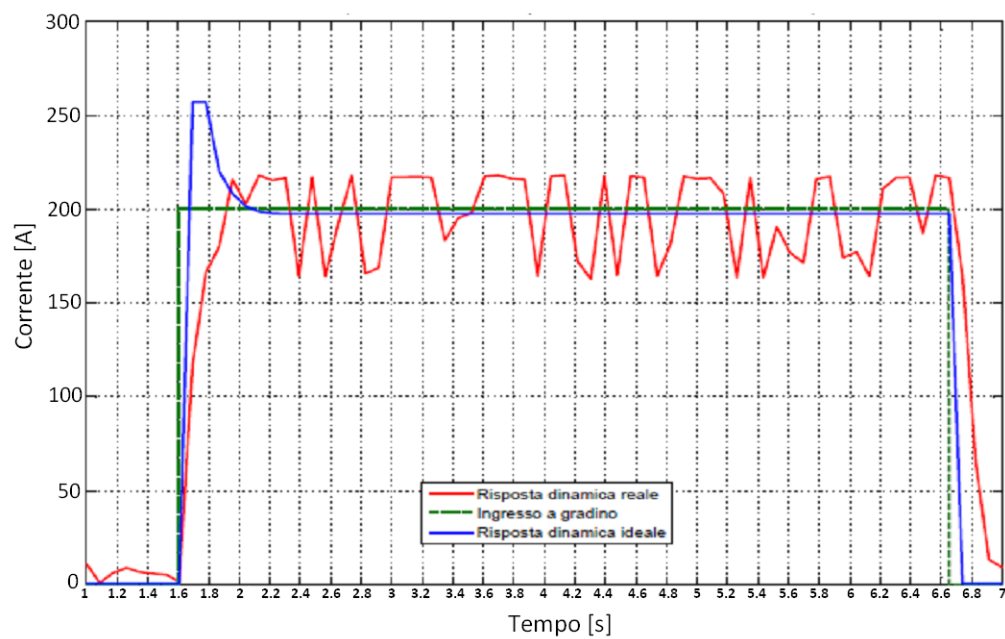


Figura 5.19: Confronto tra l'andamento reale della corrente e quello fornito dal modello a dieci parametri durante la prova a gradino

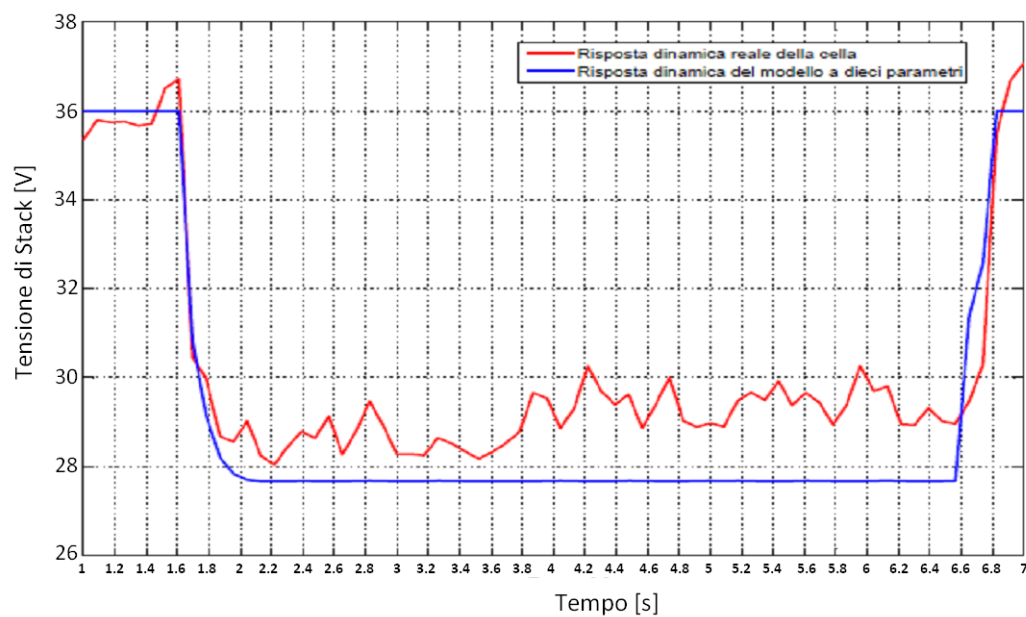


Figura 5.20: Confronto tra l'andamento reale della tensione e quello fornito dal modello a dieci parametri durante la prova a gradino

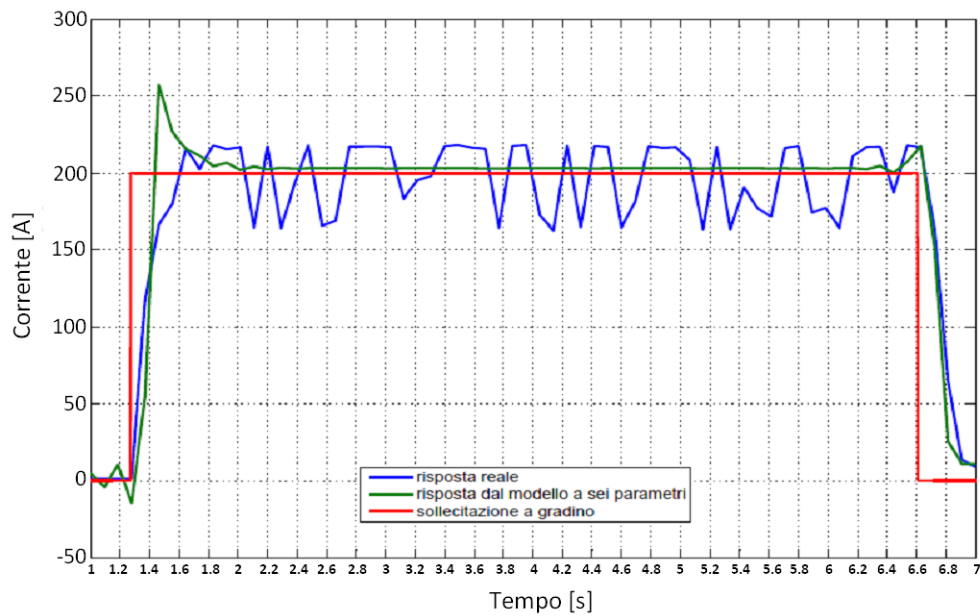


Figura 5.21: Confronto tra l'andamento reale della corrente e quello fornito dal modello a sei parametri durante la prova a gradino

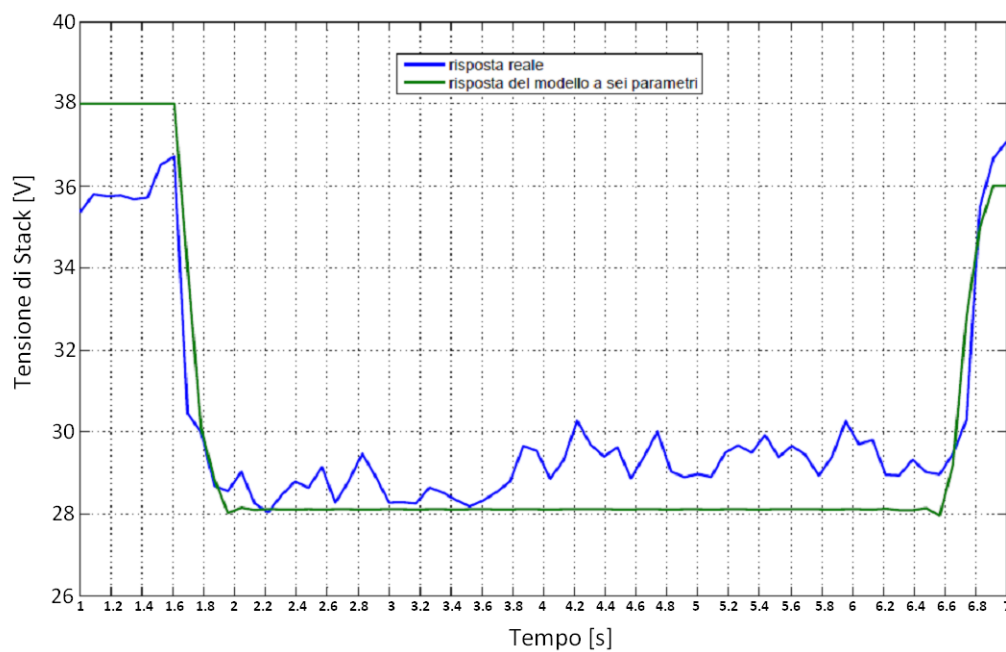


Figura 5.22: Confronto tra l'andamento reale della tensione e quello fornito dal modello a sei parametri durante la prova a gradino

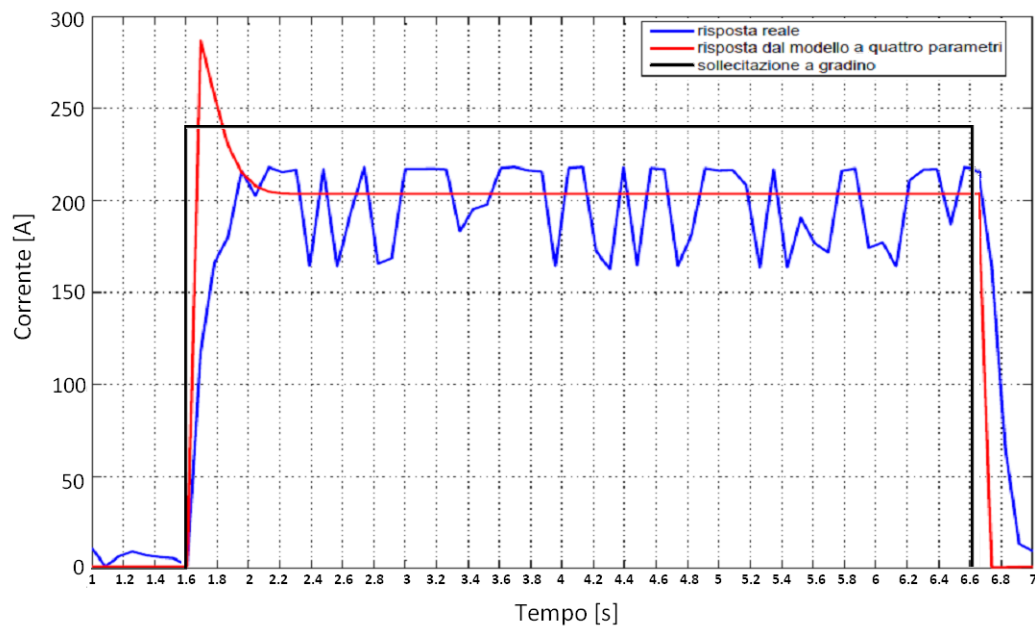


Figura 5.23: Confronto tra l'andamento reale della corrente e quello fornito dal modello a quattro parametri durante la prova a gradino

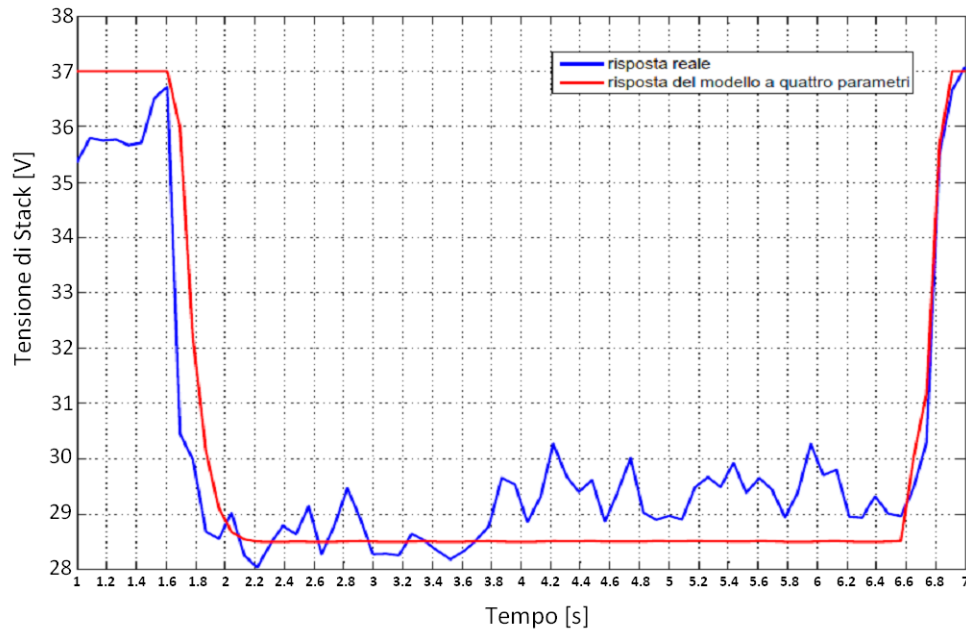


Figura 5.24: Confronto tra l'andamento reale della tensione e quello fornito dal modello a quattro parametri durante la prova a gradino

poi attestarsi rapidamente ad un valore costante pari a 200 A. Tali sovralongazioni non compaiono nella risposta reale anche se i tempi di assestamento sono coincidenti con quello dei modelli. La differenza può essere attribuita ad un sistema di protezione interna della cella che taglia i picchi di corrente oltre il valore massimo ammissibile (220 A) oppure alla presenza del regolatore di tensione posto in uscita dalla cella PEM.

5.6 Algoritmo di minimizzazione dell'errore

Al fine di ridurre lo scostamento tra i valori ricavati sperimentalmente e quelli ottenuti dai modelli matematici descritti nel precedente capitolo, si vuole adesso descrivere il corrispondente algoritmo implementato in ambiente Matlab. Si è impiegato un metodo iterativo con il quale, tramite confronto tra valori di tensione rilevati sperimentalmente e quelli ottenuti dai modelli matematici fondamentali, fornisce i parametri liberi ottimi tali da ridurre al minimo lo scostamento. I risultati ottenuti confermano l'efficienza di tale algoritmo che consente di ridurre gli scostamenti anche del 60%.

In particolare, a partire dai valori di tensione rilevati sperimentalmente, l'algoritmo (figura 5.25) riesce, dopo un certo numero di iterazioni e modificando opportunamente i parametri liberi caratteristici del modello in esame, a ridurre lo scostamento al di sotto di un valore massimo che verrà stabilito dall'operatore.

Poichè l'algoritmo in esame si basa su un metodo iterativo, si deve tener conto di problematiche quali stabilità, convergenza e tempi di calcolo. Si osservi, infatti, che un'eccessiva riduzione dello scostamento tra i valori ricavati sperimentalmente e quelli ottenuti dai modelli matematici provocherebbe un aumento altrettanto grande dei tempi di calcolo ed eventualmente anche una instabilità dell'algoritmo. In questa sede ci si è posto, come obiettivo, il dimezzamento dello scostamento suddetto.

L'algoritmo realizzato è costituito da una *parte dichiarativa*, dove vengono richiesti all'operatore i parametri liberi iniziali e definiti due registri k e e_{max} . Il primo è un contatore che fornirà il numero di

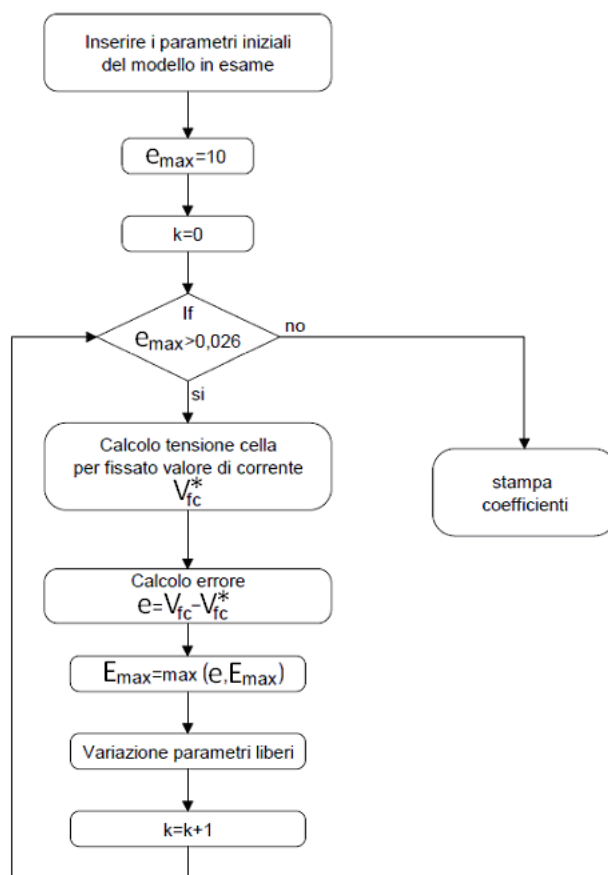


Figura 5.25: Diagramma di flusso dell'algoritmo di minimizzazione errore

iterazioni massime compiute per ridurre lo scostamento al disotto del valore desiderato, mentre il secondo è il campione degli errori massimi da dover mettere a confronto con il limite imposto dall'operatore. Inizialmente, il valore di e_{max} è stato posto pari a 10 in modo da entrare all'interno del ciclo *while*, che terminerà solo quando $e_{max} < 0,026$.

L'algoritmo è costituito, inoltre, da una *parte esecutiva*, dove vengono svolti i confronti tra valori misurati e quelli ottenuti dai modelli matematici, in modo da calcolare gli errori attraverso i quali poter variare opportunamente i parametri liberi.

La procedura che l'operatore deve seguire risulta, pertanto, la seguente:

- inserimento dei parametri liberi iniziali del modello in esame;
- inserimento dei punti in corrispondenza dei quali dovrà essere svolto il confronto tra valori misurati e quelli ricavati dal modello matematico.

Per la correzione parametrica del modello a dieci parametri sono stati messi a confronto i valori di tensione per otto diversi valori di corrente in modo da ricoprire l'intera curva di polarizzazione. In particolare, si è preferito considerare un maggior numero di punti relativi al tratto iniziale della curva di polarizzazione, dove lo scostamento risulta massimo. Fissato un dato valore di corrente, ad esempio 9 A , si deve mettere a confronto il valore misurato della tensione ai capi della singola cella, pari a $0,9\text{ V}$, con quella ricavata dai tre modelli matematici fondamentali, calcolando le singole c.d.t. con le relazioni descritte nel precedente capitolo e ipotizzando che la tensione di Nernst sia costante e pari a $1,22\text{ V}$.

Calcolato l'errore, l'algoritmo varia i parametri liberi di quantità scelte in funzione dell'ordine di grandezza del parametro stesso. Ovviamente, tanto minore è il passo di correzione tanto maggiore sarà la precisione del risultato, ma, di contro, aumentano eccessivamente i tempi di calcolo.

Un criterio che consente di valutare l'entità della variazione dei parametri liberi per ogni iterazione è basato sul valore di corrente fissato. Considerando valori di correnti corrispondenti al tratto iniziale della curva di polarizzazione, risulta:

- più significativa la variazione dei parametri liberi che entrano in gioco nell'espressione della c.d.t. di attivazione;
- minore la variazione dei parametri relativi alla c.d.t. ohmica;
- nulla la correzione dei parametri relativi alla c.d.t. di concentrazione (queste ultime c.d.t. sono state considerate solo per correnti prossime a quelle massimi ammissibili).

Considerazioni analoghe valgono per correnti corrispondenti al tratto centrale della curva di polarizzazione.

Si osservi che, ad ogni iterazione, i registri che contengono le correzioni da apportare ai parametri vanno azzerati al fine di evitare che l'algoritmo diverga. Dopo un certo numero di iterazioni, l'algoritmo fornisce i nuovi parametri da inserire nel modello esaminato per poter successivamente determinare la nuova curva di polarizzazione.

5.6.1 Correzione del modello a dieci parametri

Nel modello in esame è necessario, innanzitutto, esaminare i parametri ξ_i dell'espressione della c.d.t. di attivazione 2.5 (i cui valori iniziali sono riportati in tabella 5.1):

- ξ_1 è una costante la cui variazione ha effetto lungo tutta la curva di polarizzazione; pertanto, se si vuole intervenire solo sulle c.d.t. di attivazione, si deve mantenere tale valore costante (o comunque sottoposto a piccole variazioni);

Tabella 5.1: Parametri iniziali del modello a dieci parametri, disponibili in letteratura

Parametro	Valore
ξ_1	$-0,948$
ξ_3	$1,79 \cdot 10^{-4}$
ξ_4	$2 \cdot 10^{-5}$
c_1	$0,03$
c_2	$0,062$
c_3	3
c_4	$0,634$
c_5	$181,6$
Ψ	14
m	$3 \cdot 10^{-5} V$
n	$8 \cdot 10^{-3} cm^2/mA$

Tabella 5.2: Parametri corretti del modello a dieci parametri

Parametro	Valore
ξ_1	$-0,3792$
ξ_3	$2,1492 \cdot 10^{-4}$
ξ_4	$-1,77 \cdot 10^{-4}$
c_1	$0,0254$
c_2	$0,0155$
c_3	$2,9953$
c_4	$0,5875$
c_5	$135,1$
Ψ	$15,6338$

- ξ_2 è l'unico parametro che non si può variare essendo il suo valore (dipendente dalla temperatura e dalla concentrazione di idrogeno) calcolato attraverso la 2.5;
- ξ_3 è il parametro che si deve modificare per ottenere delle variazioni delle c.d.t. in funzione della temperatura;
- ξ_4 è l'unico parametro che può modificare l'andamento delle c.d.t. al variare delle correnti.

Nella relazione analitica che consente di determinare la resistività della membrana (c.d.t. ohmica 2.6) sono presenti i parametri $c_1, c_2, \dots, c_5$ e Ψ , i cui valori iniziali (tabella 5.1) sono disponibili in letteratura. Per quanto riguarda, infine, la c.d.t di concentrazione (2.7), i parametri da considerare sono m ed n .

I coefficienti di correzione vanno determinati sempre in funzione del segno dell'errore in modo tale che, ad un errore positivo (valore reale maggiore del valore approssimato), si riducano le singole componenti di c.d.t. e viceversa nel caso di errore negativo.

I parametri corretti forniti dall'algoritmo da inserire nel modello a dieci parametri sono riportati in tabella 5.2.

In figura 5.26 è riportato il confronto fra la curva di polarizzazione reale e quelle ottenute dal modello a dieci parametri con e senza l'azione correttiva.

I risultati ottenuti evidenziano una sensibile riduzione dello scostamento tra la curva reale e quella determinata dal modello a dieci parametri corretto, confermando la validità dell'algoritmo utilizzato. In particolare, è possibile notare come nel primo tratto della curva di polarizzazione lo scostamento si è quasi dimezzato, per poi mantenersi prossimo a zero lungo tutto il restante tratto della curva di polarizzazione. In figura 5.27 viene mostrato il confronto tra gli scostamenti tra la curva reale e quelle ottenute dal modello a dieci parametri con e senza l'azione correttiva.

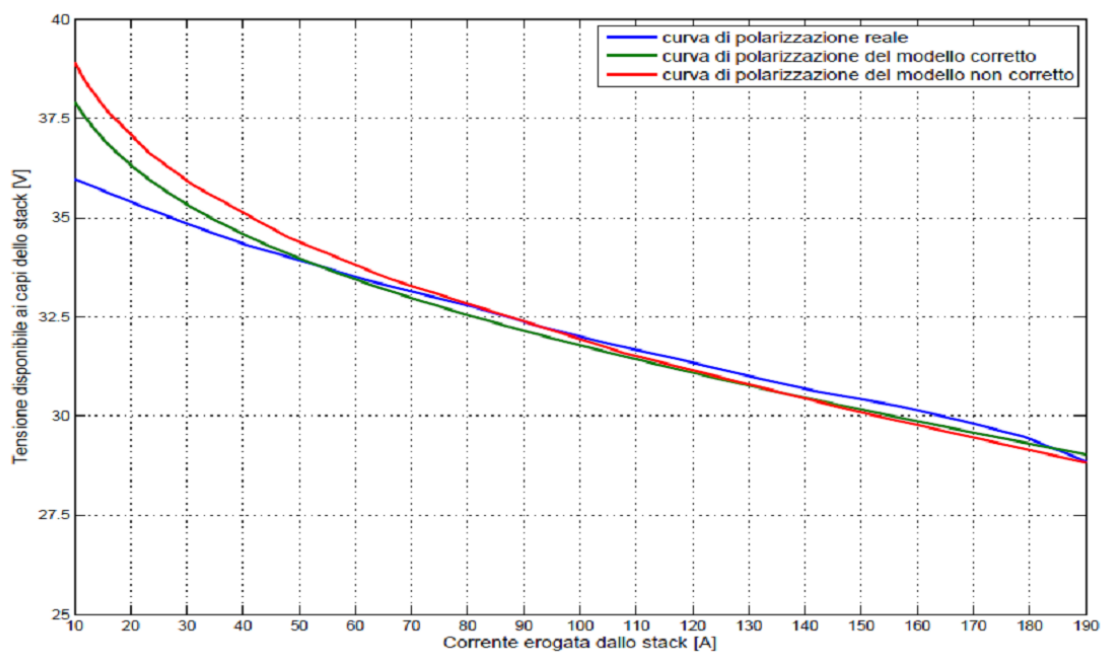


Figura 5.26: Confronto tra la curva di polarizzazione reale e quelle ottenute dal modello a dieci parametri con e senza l'azione correttiva

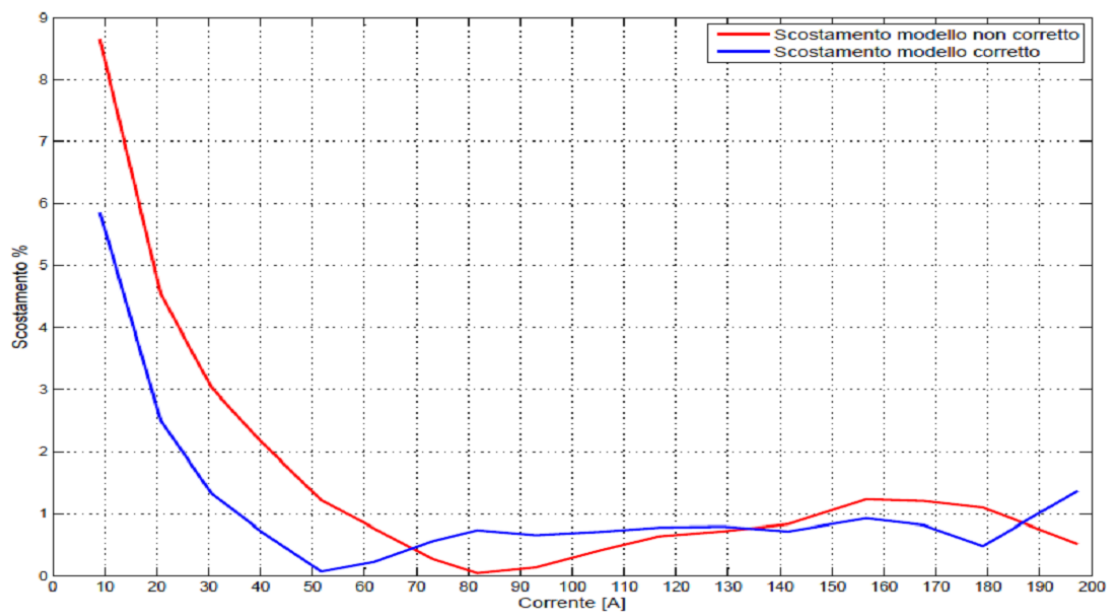


Figura 5.27: Andamento degli scostamenti tra la curva reale e quelle ottenute dal modello a dieci parametri con e senza l'azione correttiva

Tabella 5.3: Parametri iniziali del modello a sei parametri, disponibili in letteratura

Parametro	Valore
α	0,205
b_{11}	$5,139 \cdot 10^{-3}$
b_{12}	$3,243 \cdot 10^{-3}$
b_2	350
λ	14
c	303
c_3	2

Tabella 5.4: Parametri corretti del modello a dieci parametri

Parametro	Valore
α	1,898
b_{11}	$9,3 \cdot 10^{-3}$
b_{12}	$2,8 \cdot 10^{-3}$
b_2	391,466
λ	18,1466
c	95,67
c_3	1,3787

5.6.2 Correzione del modello a sei parametri

Nel modello in esame i valori iniziali da inserire nell'algoritmo di minimizzazione dell'errore sono riportati in tabella 5.3.

I parametri b_{11} , b_{12} , b_2 , λ e c sono i parametri utilizzati per calcolare la c.d.t. ohmica (tabella 2.2), mentre α compare nella costante di Tafel per la determinazione della c.d.t. di attivazione (2.32). Infine, il parametro c_3 compare nell'espressione 2.45 utilizzata per la c.d.t. di concentrazione. La logica utilizzata per la minimizzazione dell'errore è identica a quella descritta nel precedente paragrafo.

I parametri corretti forniti dall'algoritmo da inserire nel modello a sei parametri sono riportati in tabella 5.4.

In figura 5.28 è riportato il confronto fra la curva di polarizzazione reale e quelle ottenute dal modello a sei parametri con e senza l'azione correttiva.

La figura 5.28 mette in evidenza come, a seguito della correzione dei parametri, si riduce sensibilmente lo scostamento tra la curva reale e quella del modello a sei parametri, con particolare riferimento alla zona centrale della curva di polarizzazione. La correzione non ha portato grandi benefici nel primo tratto della curva di polarizzazione, dove l'errore assume il suo valore massimo.

Confrontando la figura 5.28 con la figura 5.26 si nota che per il modello a dieci parametri si riesce a dimezzare l'errore nella prima parte della curva di polarizzazione, a differenza di quanto ottenuto per il modello a sei parametri, dove l'errore si è mantenuto pressoché invariato. Questi risultati confermano che **minore è il numero di parametri liberi caratteristici del modello matematico, più difficile è la minimizzazione dell'errore, essendo minore il numero di parametri che l'algoritmo potrà variare per ridurre lo scostamento**. Infatti, nel primo modello sono tre i parametri liberi che intervengono nell'espressione della c.d.t. di attivazione, mentre per il secondo modello è solo uno. Conseguenza di ciò è l'impossibilità di ridurre l'errore nel primo tratto della curva di polarizzazione. Quanto prima detto viene confermato dal confronto fra gli scostamenti tra la curva reale e quelle ottenute dal modello a sei parametri con e senza l'azione correttiva, mostrato in figura 5.29.

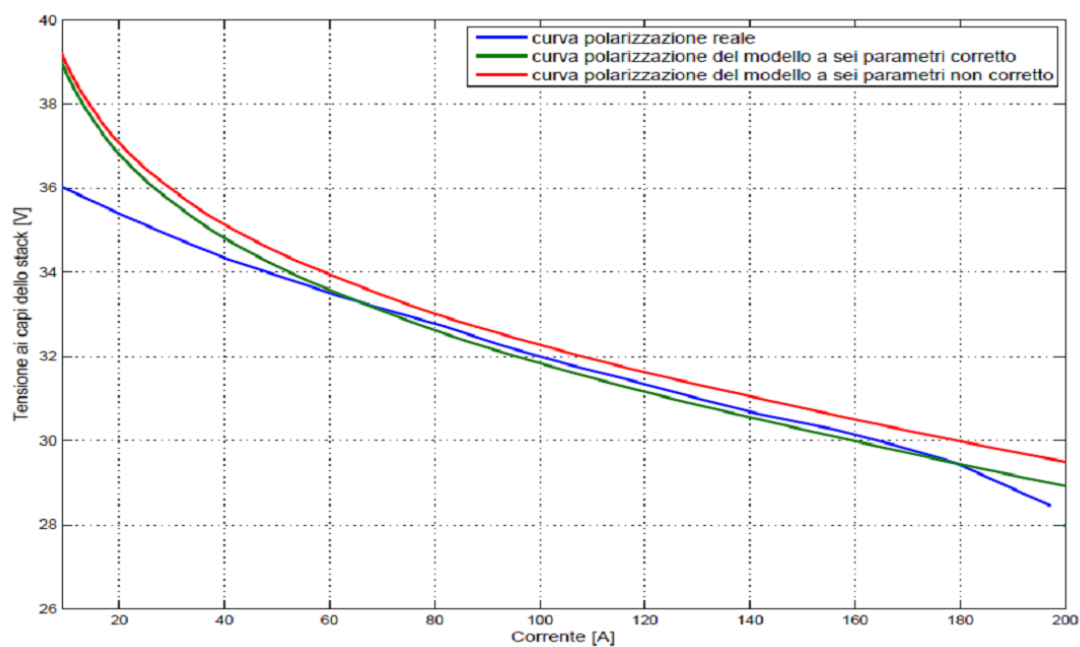


Figura 5.28: Confronto tra la curva di polarizzazione reale e quelle ottenute dal modello a dieci parametri con e senza l'azione correttiva

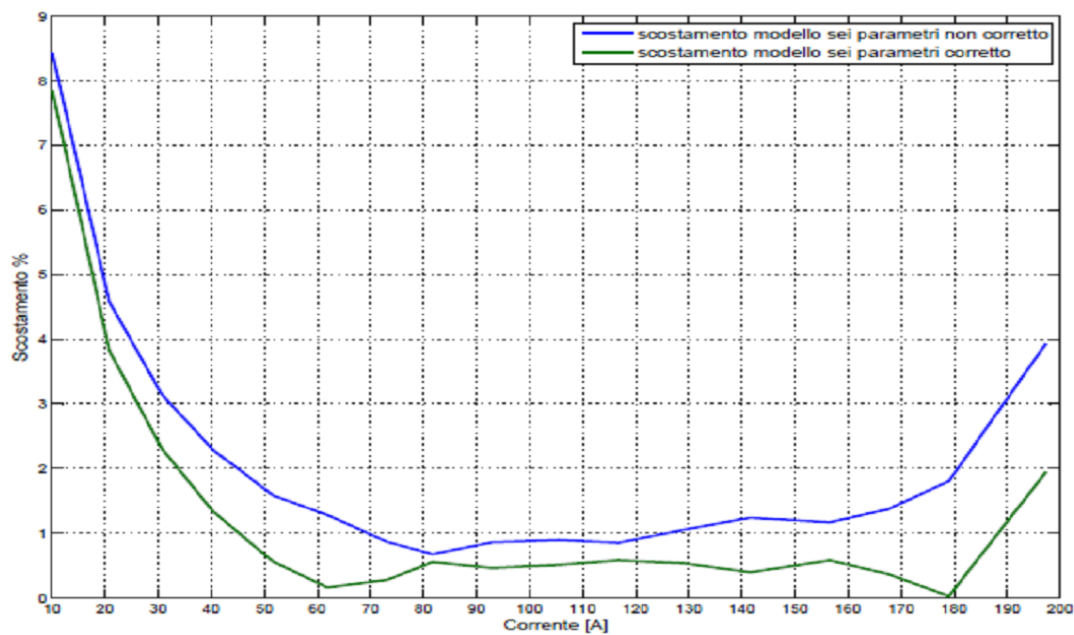


Figura 5.29: Andamento degli scostamenti tra la curva reale e quelle ottenute dal modello a sei parametri con e senza l'azione correttiva

Tabella 5.5: Parametri iniziali del modello a sei parametri, disponibili in letteratura

Parametro	Valore
b	0,067 A
K_1	0,035
K_2	0,092
i_o	$5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$

5.6.3 Correzione del modello a quattro parametri

Nel modello in esame i valori iniziali da inserire nell'algoritmo di minimizzazione dell'errore sono riportati in tabella 5.5.

Il parametro b è presente nell'espressione 2.48 della c.d.t. di attivazione, mentre K_1 e K_2 nell'espressione 2.50 della c.d.t. di concentrazione.

In base a quanto dedotto nel precedente paragrafo, essendo minore il numero di parametri liberi sui quali poter intervenire per la correzione del modello in esame, maggiore sarà la difficoltà nel ridurre lo scostamento. Nel modello in esame sono solo quattro i parametri liberi, due dei quali entrano in gioco nell'espressione della c.d.t. di concentrazione, mentre i restanti intervengono nell'espressione della c.d.t. di attivazione (la resistenza equivalente è stata assunta costante). Quest'ultima ipotesi semplificativa esclude l'esistenza di un qualunque parametro libero sul quale poter intervenire per ridurre lo scostamento nella zona centrale della curva di polarizzazione.

Poiché, agendo sulla c.d.t. di attivazione inevitabilmente si modifica anche il tratto centrale della curva di polarizzazione e non potendo correggere tale variazione, si conclude che per il modello a quattro parametri non è possibile ridurre lo scostamento. Questo conferma che il modello a quattro parametri trova applicazione laddove si richiede un modello matematico più semplice per semplificare le simulazioni, pur avendo un maggiore scostamento rispetto alla risposta reale dello stack.

5.6.4 Confronto tra i modelli

Una volta individuati i parametri, sono state nuovamente eseguite le simulazioni, descritte nel precedente capitolo, per la determinazione della curva di polarizzazione statica dei modelli matematici fondamentali, al fine di valutare i nuovi scostamenti rispetto alla curva di polarizzazione ricavata sperimentalmente. I risultati ottenuti sono riportati in figura 5.30.

Dall'analisi degli andamenti in figura 5.30 si può ancora confermare che il modello a dieci parametri risulta quello più corretto. Inoltre, essendo maggiore il numero di parametri liberi, maggiore sarà la riduzione dello scostamento riuscendo ad ottenere un errore medio pari circa a 1,13%. Rilevante è anche la riduzione dello scostamento del modello a sei parametri, con particolare riferimento alla zona centrale della curva di polarizzazione, nella quale risulta minore di quello del modello a dieci parametri, ottenendo un errore medio pari circa a 1,33%. Infine, lo scostamento per il modello a quattro parametri rimane invariato, vista l'impossibilità di poter modificare i parametri liberi al fine di ridurre l'errore commesso.

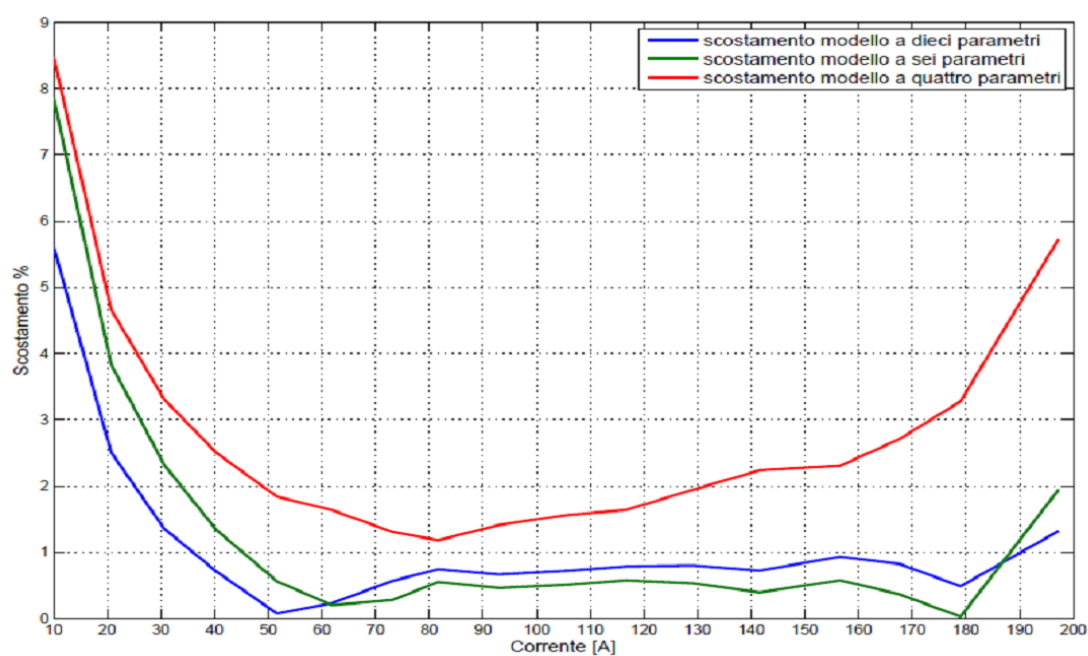


Figura 5.30: Confronto tra gli scostamenti dei tre modelli corretti rispetto alla curva di polarizzazione reale

CONCLUSIONI

Gli studi teorici e sperimentali compiuti durante il corso di Dottorato di Ricerca hanno delineato il percorso che ha portato alla realizzazione della presente tesi il cui sviluppo ha consentito, innanzitutto, di evidenziare la rilevanza teorico-pratica che può assumere la modellizzazione matematica di un sistema di produzione di energia elettrica a partire da idrogeno, quale appunto quello di uno stack di celle a membrana polimerica. È noto che l'impiego di sistemi di propulsione per automotive con celle a combustibile di tipo PEM rappresenta una delle alternative più promettenti per il medio-lungo termine, poiché la loro potenzialità in termini di bassi consumi ed emissioni nulle (o quasi) ne promuove la candidatura come elemento fondamentale di un sistema di propulsione per il trasporto nel prossimo futuro. Tale sistema di propulsione, infatti, ai vantaggi di silenziosità ed assenza di inquinamento tipici dei tradizionali veicoli elettrici dotati di accumulatori, unisce caratteristiche d'uso simili a quelle dei veicoli convenzionali in termini di autonomia e tempi di rifornimento. Inoltre, grazie all'elevata efficienza della cella, i rendimenti previsti per questa tipologia di veicoli elettrici sono sensibilmente superiori a quelli dei classici veicoli con motori a combustione interna. Questi aspetti, unitamente ai risultati ottenuti con il presente elaborato, palesano le immense prospettive e quindi la necessità di approfondire la ricerca e lo sviluppo in questo settore, incentrato soprattutto alla riduzione dei costi e al continua ottimizzazione dell'intero sistema di propulsione dotato di motore elettrico. Pertanto, si è ritenuto opportuno compiere uno studio approfondito che ha consentito di tracciare un quadro generale sull'attuale stato dell'arte in materia di modellizzazione di tipo parametrico delle celle a membrana polimerica e dei relativi sistemi di propulsione.

All'interno di questo sistema complesso, il ruolo svolto dalla conversione dc-dc per effettuare il corretto interfacciamento con l'azionamento per automotive (inverter PWM + motore brushless) è di primaria importanza. Pertanto un'accurata analisi delle diverse tipologie di conversione dc-dc, con particolare riferimento alla chopper step-up utile per le applicazioni con l'azionamento per automotive, passando per una descrizione dell'impianto di generazione tramite celle PEM, è stata sviluppata un'analisi esaustiva delle principali famiglie di modelli matematici che caratterizzano una cella PEM, con le relative descrizioni delle varie fasi di implementazione al calcolatore e delle diverse possibili tipologie di simulazione digitale. In particolare, sono state presentate le tre categorie fondamentali di modelli matematici nelle quali possono essere raggruppati i modelli disponibili in letteratura. I tre modelli si distinguono in base al numero di parametri liberi sui quali intervenire per poter correggere il modello esaminato. Minore è il numero di parametri più semplice è il modello matematico da implementare, ma maggiore è lo scostamento rispetto al comportamento reale dello stack. Pertanto, si può concludere che lo scostamento cresce al ridursi del numero dei parametri liberi che di fatto coincidono con il numero di ipotesi semplificative adottate. In molte applicazioni, dove sono richieste simulazioni di sistemi complessi, diventa necessario semplificare quanto più possibile i modelli matematici di ciascun componente al fine di alleggerire le simulazioni. In questo lavoro quindi si è voluto colmare una lacuna a livello di letteratura scientifica sviluppando in maniera autonoma e innovativa un confronto teorico-sperimentale tra i modelli matematici validati sperimentalmente per poter stabilire con certezza gli ambiti applicativi dei vari modelli con rispetto alle

prestazioni richieste al sistema automotive nel suo complesso.

I risultati ottenuti consentono di individuare per quali condizioni di funzionamento, è possibile utilizzare un modello matematico più semplice, quale ad esempio il modello a sei o ancor più semplice quello a quattro parametri, commettendo comunque un errore accettabile. È necessario, dunque, trovare un compromesso tra precisione del modello e complessità delle simulazioni. I risultati ottenuti hanno altresì evidenziato come le ipotesi semplificative adottate nei modelli a sei e a quattro parametri hanno il loro maggior effetto nella zona centrale della curva di polarizzazione, dove prevalgono le c.d.t. ohmiche, in cui lo scostamento da quello a dieci parametri assume il suo massimo valore. Qualora l'applicazione esaminata preveda che la cella a combustibile debba prevalentemente lavorare nel primo o nell'ultimo tratto della curva di polarizzazione, è poco conveniente utilizzare il modello a dieci parametri, che complicherrebbe l'implementazione e le relative simulazioni, visto che se si adotta il modello a sei o quello a quattro lo scostamento massimo che si ottiene è circa pari al 2%, scostamento comunque accettabile. Si è poi proceduto con la validazione dei modelli, per poter individuare quali tra questi rappresenti più fedelmente il comportamento reale dello stack della cella a combustibile in esame.

La validazione statica e dinamica dei modelli conferma che il modello più corretto risulta quello a dieci parametri visto il minor numero di ipotesi semplificative adottate. Lo scostamento cresce con il ridursi di parametri liberi del modello fondamentale ovvero con l'aumentare del numero di ipotesi semplificative adottate per la costruzione del modello matematico. Inoltre, i risultati ottenuti evidenziano come in particolari tratti della curva di polarizzazione, come quello centrale (dove prevalgono le c.d.t. ohmiche), i modelli presentano uno scostamento simile e quindi possono essere ritenuti equivalenti. In questi particolari tratti è dunque possibile impiegare un modello più semplice quale, ad esempio, quello a sei parametri o ancor meglio quello a quattro in modo da poter semplificare sensibilmente il processo di simulazione senza compromettere eccessivamente la bontà dei risultati. Analoghe considerazioni possono essere svolte per la validazione dinamica dei modelli dove viene confermato quanto già visto nella validazione statica.

È stata poi confermata l'efficienza dell'algoritmo di minimizzazione dell'errore impiegato che fornisce i parametri liberi ottimi del modello matematico per ridurre al minimo lo scostamento rispetto alla curva di polarizzazione rilevata sperimentalmente. Non è possibile annullare l'errore in quanto si corre il rischio di far divergere l'algoritmo implementato. I parametri ottimi ottenuti riescono sia per il modello a dieci che per quello a sei parametri a ridurre sensibilmente, in particolari tratti della curva di polarizzazione, anche del 50%, lo scostamento del modello in esame. L'utilizzo di tale algoritmo ha confermato che il modello a dieci parametri è quello più corretto visto il minor numero di ipotesi semplificative adottate riuscendo, lungo tutto il tratto centrale della curva di polarizzazione, a mantenere uno scostamento minore dell'1%. A seguito della minimizzazione dell'errore, il modello a sei parametri si può ritenere equivalente a quello a dieci, anche se lo scostamento è leggermente superiore per correnti prossime a zero ed al valore massimo ammissibile. Si può, dunque, concludere che il numero di parametri liberi oltre ad essere indice della precisione offerta dal modello, consente di capire anche quanto è possibile ridurre lo scostamento rispetto all'andamento reale.

In definitiva, è possibile concludere che, lo studio effettuato con la presente tesi di dottorato ha consentito di:

1. esaminare quelle che sono le principali problematiche che si incontrano nella progettazione e nella realizzazione di un sistema di propulsione per automotive, con annesso lo studio delle principali soluzioni realizzabili;
2. analizzare teoricamente i modelli matematici presenti in letteratura ed implementarli al calcolatore;

3. realizzare un banco per le prove di laboratorio secondo i requisiti prescritti dalla Normativa in materia di idrogeno e di celle a combustibile PEM;
4. caratterizzare sperimentalmente lo stack del modulo PowerFlow (*Nuvera*);
5. validare tre utili strumenti matematici che consentono di valutare, già in sede teorica, il comportamento dello stack di celle PEM;
6. realizzare un metodo di ottimizzazione dei parametri di tali modelli;
7. determinare i relativi campi di impiego dei modelli matematici dello stack di celle a combustibile in base alle prestazioni richieste.

In conclusione, questo lavoro è alla base della implementazione di un impianto completo con celle a combustibile presente in un veicolo elettrico.

Bibliografia

- [1] Karl Kordesch, Günter Simader, “Fuel Cells and their application”, VCH, Weinheim
- [2] K. Kordesch, Shen Y., “A comparison between the Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells and the Alkaline Fuel Cells (AFC) with liquid electrolyte”, Nagoya International Battery and Power Sources Conference, 1999
- [3] Matthew M. Mench, Chao-Yang Wang, Stephan T. Thynell, “An introduction to fuel cells and related transport phenomena”
- [4] Antonio C. Caputo, “Utilizzo dell'idrogeno nell'autotrazione: il problema dell'infrastruttura distributiva”, La Termotecnica, Maggio 2002, page(s) 80-92
- [5] Berry G.D., “Hydrogen as a transportation fuel: costs and benefits”, Lawrence Livermore National Laboratory, Report Ucl-ID-123465, 1996
- [6] Amos, W.A., “Cost of storing and transporting hydrogen”, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-570-25106, 1998, USA
- [7] Thomas, C.E., Reardon, J.P., Lomax, F.D., Pinyan, J., Kuhn, I.F., “Distributed hydrogen fueling system analysis”, Proc. Of the 2001 DoE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-30535, 2001
- [8] E. Antolini, L. Giorni, A. Pozio, E. Passalacqua, “Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes of PEFC”, Journal of Power Sources 77, 1999
- [9] P. Sridhar, R. Perumal, N. Rajalakshmi, M. Raja, K.S. Dhathathreyan, “Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell”, Journal of Power Sources 101, 2001
- [10] Matthew M. Mench, Chao-Yang Wang, Stephan T. Thynell, “An introduction to fuel cells and related transport phenomena”
- [11] NORMA ITALIANA CEI EN 62282-3-1, “Tecnologie delle celle a combustibile - Parte 3-1: Sistemi di potenza a cella a combustibile stazionari - Sicurezza”, Data di pubblicazione 2008-07, Edizione Prima, Classificazione 105-6, Fascicolo 9427
- [12] NORMA ITALIANA CEI EN 62282-3-2, “Tecnologie delle celle a combustibile - Parte 3-2: Impianti di potenza a cella a combustibile stazionari - Metodi di prova di prestazione”, Data di pubblicazione 2007-06, Edizione Prima, Classificazione 105-5, Fascicolo 8860
- [13] NORMA ITALIANA CEI EN 62282-3-3, “Tecnologie delle celle a combustibile - Parte 3-3: Sistemi di potenza a cella a combustibile stazionari - Installazione”, Data di pubblicazione 2009-03, Edizione Prima, Classificazione 105-8, Fascicolo 9704

- [14] ISO 6976, "Natural gas - Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition", Anno di pubblicazione 1995
- [15] D.R. Stull, H. Prophet, "JANAF - Thermochemical Tables", Eds. NSRDS-NBS37, Published 1971 by U.S. National Bureau of Standards
- [16] Marcos V. Moreira, Gisele E. da Silva, "A practical model for evaluating the performance of proton exchange membrane fuel cells", *Renewable Energy* 34 (2009) 1734-1741
- [17] R. Liga, "Sistema di propulsione per automotive dotato di azionamento con motore brushless a magneti permanenti alimentato con PEM Fuel Cells", Tesi di laurea in Ingegneria Elettrica, Università degli Studi di Palermo, Relatore Prof. Ing. R. Miceli, Anno Accademico 2003-2004
- [18] Dalia Morsi Ali, "A Simplified Dynamic Simulation Model (prototype) for a Stand - Alone Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cell Stack", 2008 IEEE
- [19] Yancheng Xiao, Kodjo Agbossou, "Interface Design and Software Development for PEM Cell Modeling based on Matlab/Simulink Environment", World Congress on Software Engineering IEEE 2009
- [20] P. Buasri, Z. M. Salameh, "An Electrical Circuit Model for A Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)", IEEE 2006
- [21] D. Morsi Ali, S.K. Salman, "Investigation Into Modelling Of A Fuel Cell Stack System" IEEE 2004
- [22] M.J. Khan, M.T. Iqbal, "Dynamic modelling and simulation of a fuel cell generator", Articolo della rivista "Fuel Cells" 2005, 5, No.1, page(s) 97-99, 101-104
- [23] Salvatore P. Cicconardi, Maurizio Granati, "Simulazione stazionaria e dinamica di un sistema cogenerativo da 5 kW e supporto alla progettazione", ENEA, Report RSE/ 2009 179
- [24] P.R. Pathapati, X. Xue, J. Tang, "A new dynamic model for predicting transient phenomena in a PEM fuel cell system", *Renewable Energy* 30 (2005) 1 -22
- [25] J. B. Jia, Y. T. Cham, Y. Wang, Frank Lewis, "The electrical Dynamic Response Study of PEM-FC as a Backup Power Supply", 2007 IEEE International Conference on Control and Automation Guangzhou, CHINA – May 30 to June 1, 2007
- [26] Maher A. R. Sadiq Al - Baghdadi, "Modelling of proton exchange membrane fuel cell performance based on semi – empirical equation", *Renewable Energy* 30 (2005) 1587-1599
- [27] J. Jia, Q. Li, Y. Wang, Y. T. Cham, M. Han, "Modeling and Dynamic Characteristic Simulation of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *IEEE Transactions on Energy Conversion*, Vol. 24, NO. 1, March 2009
- [28] Mathias Purmann, Günter Heideck, Zbigniew Styczynski, "Extended Model for the Dynamic simulation of a PEM fuel cell in stationary applications", Institute of Electric Power System, Magdeburg, Germany, 2004
- [29] C. Wang, M. Hashem Nehrir, Steven R. Shaw, "Dynamic Models and Model Validation for PEM Fuel Cells Using Electrical Circuits", *IEEE Transactions on Energy Conversion*, Vol. 20, NO. 2, June 2005

- [30] V. Di Dio, D. La Cascia, R. Liga, R. Miceli, "Integrated Matematica Model of proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack (PEMFC) with Automotive Synchronous Electrical Power Drive", Proceedings of the 2008 International Conference on Electrical Machines
- [31] V. Di Dio, D. La Cascia, R. Liga, R. Miceli, Member IEEE - D.I.E.T.T., University of Palermo – "Vehicles PEM Fuel Cells Power System Mathematical Model for Integrated Design" – Proceedings of the 2009 International Conference & Exhibition on Ecological Vehicles & Renewable Energies – Grimaldi Forum Monaco – p. 1-6
- [32] S. Pedrazzi, "Modellizzazione Sistema Ibrido ad Idrogeno Solare", Tesi di laurea in Ingegneria Meccanica, Università degli studi di Modena e Reggio Emilia, Relatore Prof. Paolo Tartarici, Correlatore Gabriele Zini, Anno Accademico 2006 - 2007
- [33] Norma DOC CEN/TC 301 N 36, "Electrically propelled road vehicle measurement of energy performance", page(s) 7-8
- [34] R. Miceli, M. Montana, G. Ricco Galluzzo (Dipartimento di Ingegneria Elettrica dell'Università di Palermo), R. Rizzo (ITDF – Istituto delle Tecnologie Didattiche e Formative), G. Vitale (CERISEP - Centro Ricerche sui Sistemi Elettrici di Potenza - CNR di Palermo), "A test cycle for the standardization and characterization of electric driver for electric vehicles: experimental approach", Atti del Congresso Internazionale International Conference on "Power Electronics, Driver and Energy Systems For Industrial Growth" IEEE – PEDES '96, volume 1, New Delhi, Gennaio 1996, page(s) 313-317
- [35] Jeferson M. Corrêa (Student member, IEEE), Felix A. Farret, Luciane N. Canha e Marcelo G. Simões (Senior member, IEEE), "An electrochemical-based fuel-cell model suitable for electrical engineering automation approach", IEEE Transactions on industrial electronics, Vol. 51, No.5, Ottobre 2004, page(s) 1103-1112
- [36] Jeferson M. Corrêa (Student member, IEEE), Felix A. Farret, Vladimir A. Popov e Marcelo G. Simões (Senior member, IEEE), "Sensitivity analysis of the modelling parameters used in simulation of proton exchange membrane fuel cells", IEEE Transactions on energy conversion, Vol. 20, No.1, Marzo 2005, page(s) 211-213
- [37] Correa, J.M., Farret, F.A., Popov, V.B.; Parizzi, J.B., "Influence of the modeling parameters on the simulation accuracy of proton exchange membrane fuel cells", Power Tech Conference Proceedings, 2003 IEEE Bologna, Volume 2, 23-26 June 2003 Page(s):8 pp.
- [38] Correa, J.M.; Farret, F.A.; Gomes, J.R.; Simoes, M.G., "Simulation of fuel-cell stacks using a computer-controlled power rectifier with the purposes of actual high-power injection applications", Industry Applications, IEEE Transactions on, Volume 39, Issue 4, July-Aug. 2003 Page(s):1136 - 1142
- [39] M. Ronchetti, A. Iacobazzi, "CELLE A COMBUSTIBILE - Stato di sviluppo e prospettive della tecnologia", ENEA (Ente per le Nuove tecnologie, l'Energia e l'Ambiente), Febbraio 2002
- [40] Saha, A.K.; Chowdhury, S.P.; Chowdhury, S.; Song, Y.H., Dynamic model of PEM fuel cell with fuzzy logic controller", Universities Power Engineering Conference, 2007. UPEC 2007. 42nd International, 2007 , Page(s): 753 - 757

- [41] Saha, A.K.; Chowdhury, S.P.; Chowdhury, S., "PEM fuel cell as energy source using fuzzy logic controller", Information and Communication Technology in Electrical Sciences (ICTES 2007), 2007. ICTES. IET-UK International Conference, 2007 , Page(s): 288 - 295
- [42] Tong Shiwen; Liu Guoping, "Design and Simulation of Fuel Cell Networked Predictive Fuzzy Control Systems", Control Conference, 2007. CCC 2007. Chinese. 2007, Page(s): 549 - 554
- [43] Chavez, A.U.; Duron, S.M.; Arriaga, L.G.; Muoz, R., "Dynamic model of a high power PEM fuel cell system on the basis of artificial neural networks", Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, CCE,2009 6th International Conference on, 2009, Page(s): 1 - 7
- [44] Hatti, M.; Tioursi, M.; Nouibat, W., "Neural Network Approach for Semi-Empirical Modelling of PEM Fuel-Cell", Industrial Electronics, 2006 IEEE International Symposium on, 2006 , Page(s): 1858 - 1863
- [45] Puranik, S.V.; Keyhani, A.; Khorrami, F., "Neural Network Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell", Energy Conversion, IEEE Transactions on, 2010, Page(s): 474 - 483
- [46] Famouri, P.; Gemmen, R.S., "Electrochemical circuit model of a PEM fuel cell", Power Engineering Society General Meeting, 2003, IEEE, Volume 3, 13-17 July 2003
- [47] Rajashekara, K., "Power conversion and control strategies for fuel cell vehicles", Industrial Electronics Society, 2003. IECON '03. The 29th Annual Conference of the IEEE, Volume 3, 2-6 Nov. 2003 Page(s):2865-2870
- [48] Dufour, C.; Belanger, J., "Real-Time Simulation of Fuel Cell Hybrid Electric Vehicles" – Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion, 2006. SPEEDAM 2006. International Symposium on, May, 23rd - 26th, 2006 Page(s):930 - 936
- [49] Yuvarajan, S.; Dachuan Yu, "Characteristics and modelling of PEM fuel cells", Circuits and Systems, 2004. ISCAS '04. Proceedings of the 2004 International Symposium on, Volume 5, 23-26 May 2004 Page(s):V-880 - V-883
- [50] Lu-Ying Chiu; Diong, B.; Gemmen, R.S., "An improved small-signal model of the dynamic behavior of PEM fuel cells", Industry Applications, IEEE Transactions on, Volume 40, Issue 4, July-Aug. 2004 Page(s):970 - 977
- [51] Qiuli Yu; Song-Yul Choe; Srivastava, A.K.; Wenzhong Gao – "Improved Modeling and Control of a PEM Fuel Cell Power System for Vehicles" – SoutheastCon, 2006. Proceedings of the IEEE – March 31 2005-April 2 2005 Page(s):331 - 336
- [52] Caisheng Wang; Nehrir, M.H.; Shaw, S.R., "Dynamic models and model validation for PEM fuel cells using electrical circuits", Energy Conversion, IEEE Transactions on, Volume 20, Issue 2, June 2005 Page(s):442 - 451
- [53] Bucci, G.; Ciancetta, F.; Fiorucci, E.; Rotondale, E.; Veglio, F., "Experimental validation of a PEM fuel cell dynamic model", Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion, 2006. SPEEDAM 2006. International Symposium on, May, 23rd - 26th, 2006 Page(s):546 - 551
- [54] Wingelaar, P.J.H.; Duarte, J.L.; Hendrix, M.A.M., "Dynamic and static simulation tool for PEM fuel cells", Industrial Electronics, 2006 IEEE International Symposium on, Volume 3, July 2006 Page(s):1700 - 1705

- [55] Pasricha, S.; Shaw, S.R., "A dynamic PEM fuel cell model", Energy Conversion, IEEE Transactions on, Volume 21, Issue 2, June 2006 Page(s):484 - 490
- [56] Nuvera Fuel Cells - <http://www.nuvera.com>
- [57] CNR-ITAE - <http://www.itae.cnr.it>
- [58] ENEA - <http://www.enea.it>
- [59] Micro Vett (veicoli elettrici) - <http://www.micro-vett.it>
- [60] General Motors - <http://www.gm.com>
- [61] Centro Ricerche FIAT - <http://www.crf.it>
- [62] SFC Energy - <http://www.sfc.com/it/>