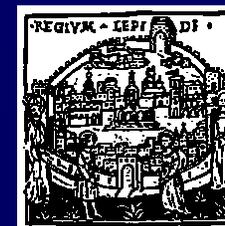




Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia



Dipartimento di Chimica
Prof. Marco Borsari

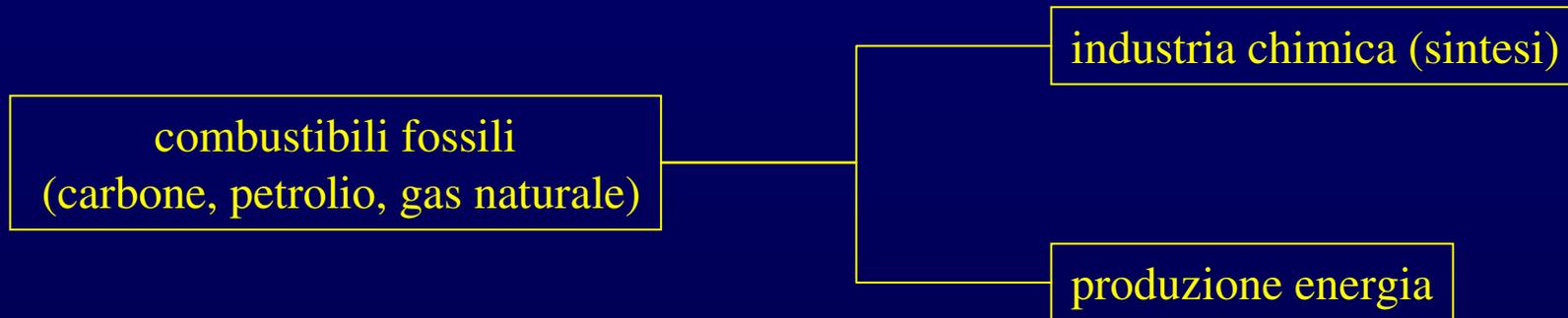
CELLE A COMBUSTIBILE (FUEL CELLS)



Conversione Elettrochimica dell'Energia

STATO ATTUALE DEL CONSUMO DI ENERGIA:

85 % da combustibili fossili:



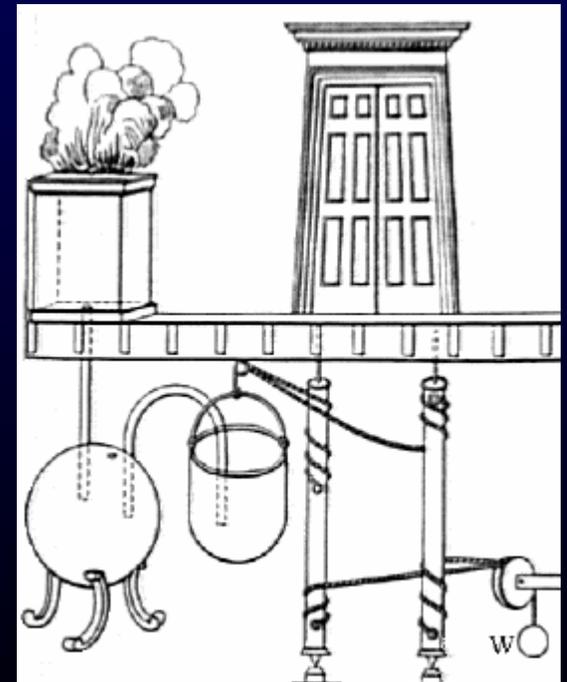
CONVERSIONE TERMICA DELL'ENERGIA:

calore (combustione) → energia meccanica (motore termico) → energia elettrica (generatore)

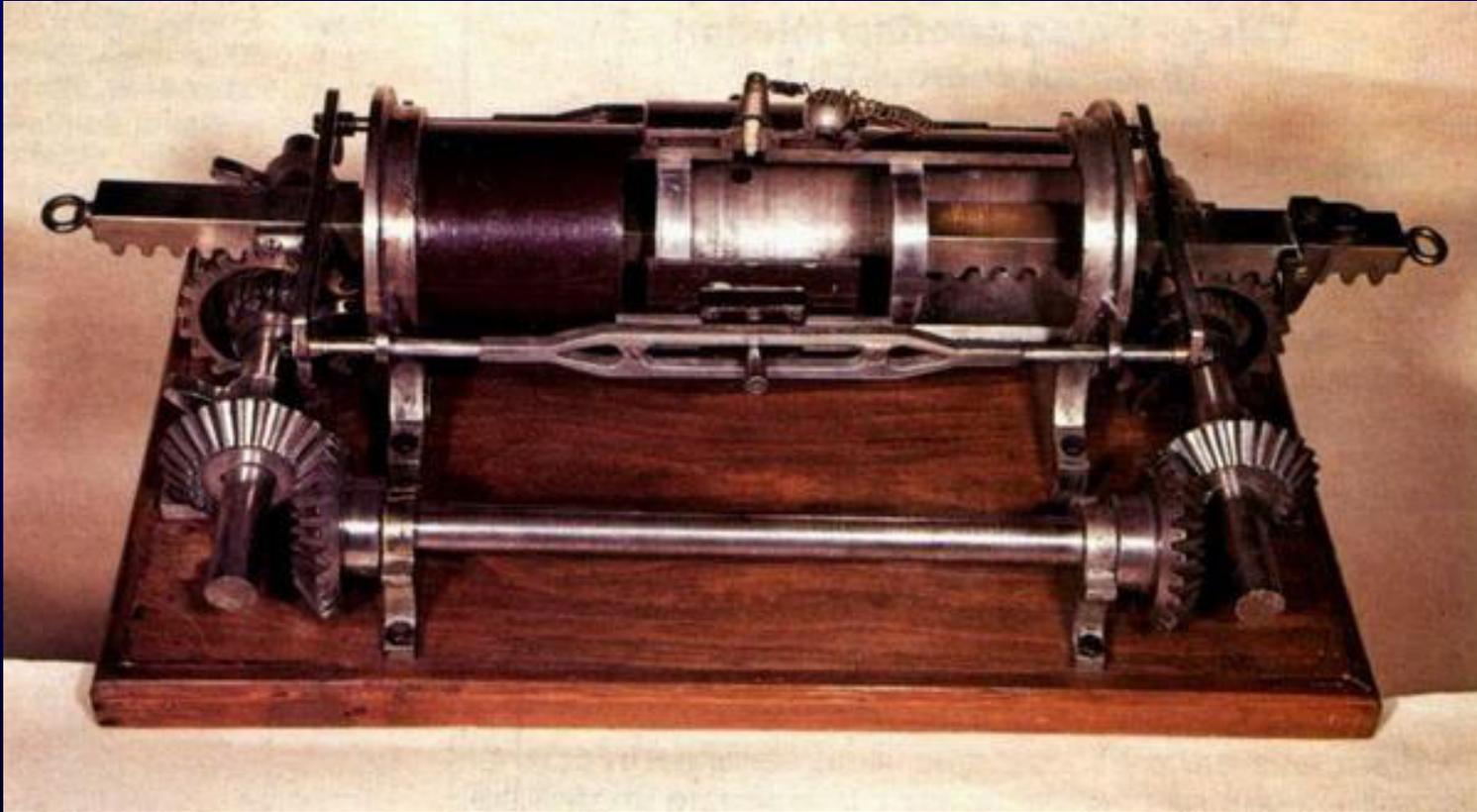
Motore termico: converte l'energia termica (calore) in energia meccanica

Meccanismo: movimentazione di un pistone o rotore a turbina per effetto dell'espansione di un gas dovuta all'aumento di temperatura indotto dal calore prodotto dalla reazione chimica (ossidazione) fra combustibile e comburente (ossigeno)

Motori a combustione "esterna": macchina a vapore (Erone di Alessandria I sec. d.C., XVIII sec.) il calore viene prodotto all'esterno del "motore" e trasferito opportunamente alla working substance (es. acqua-vapore) la cui espansione determinerà il lavoro meccanico



Motori a combustione interna (1853 Barsanti e Matteucci, 1860 progetto del motore a 4 tempi di Beau de Rochas, 1876 motore a 4 tempi di Otto e Langen) gli stessi prodotti della combustione sono anche la working substance la cui espansione determina il lavoro meccanico



Effetti della conversione termica: riscaldamento, inquinamento (CO_2 , ossidi di azoto, prodotti da combustione incompleta, smog)

Limite termodinamico della conversione termica:

Limite di Carnot

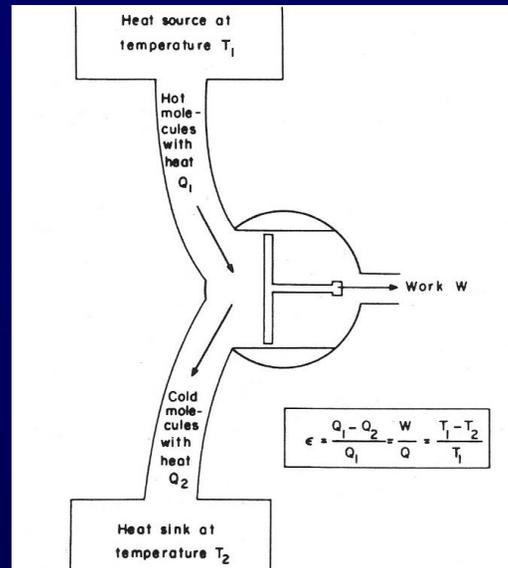


Fig. 11.70. Representation of the efficiency of a heat engine.

Una macchina termica che converte calore in energia meccanica operando per trasferimento di calore fra una temperatura T_1 della sorgente e una T_2 di scarico ha una efficienza (rendimento, cioè la frazione di energia a disposizione effettivamente convertita o convertibile) data dall'espressione:

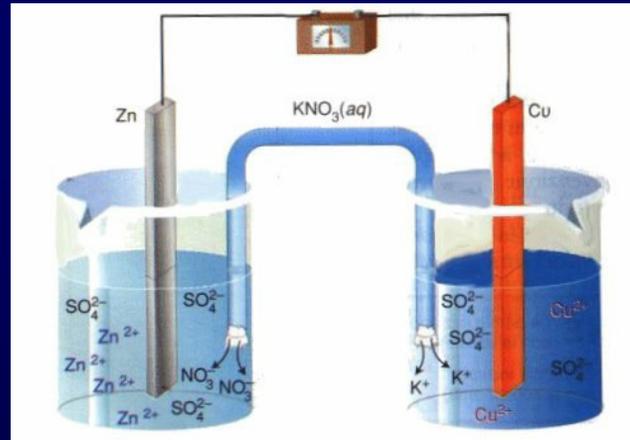
$$\epsilon = (T_1 - T_2)/T_1$$

ma essendo $T_1 > T_2$ allora $\epsilon < 1$ sempre.

Questo limite è intrinseco, non può essere modificato qualunque siano le modifiche apportate alla macchina termica. In realtà l'efficienza è ancor più bassa a causa di fattori costruttivi, soprattutto legati all'attrito. L'efficienza reale di un motore termico è generalmente attorno al 10-20%. Il resto dell'energia termica prodotta è dispersa e provoca il riscaldamento del sistema e del suo intorno.

CONVERSIONE ELETTROCHIMICA DELL'ENERGIA

Consiste nella diretta trasformazione dell'energia prodotta da una reazione chimica di ossido-riduzione in energia elettrica. Tale conversione non necessita di stadi intermedi.



Basi termodinamiche della conversione:

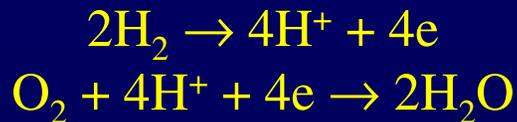
$$-\Delta G = W_{\text{rev}} - P \Delta V$$

W_{rev} rappresenta tutto il lavoro reversibile ottenibile dalla reazione, $-P\Delta V$ rappresenta il lavoro di volume intrinseco della reazione chimica (legato alla variazione di volume del sistema reagenti-prodotti a T costante) $-\Delta G$ è quindi tutto il lavoro ottenibile dalla reazione eccettuato quello dovuto alla variazione di volume ad es. la reazione di combustione dell'idrogeno:



in un motore termico fornirebbe il calore necessario all'espansione della working substance (es. il vapore di una caldaia o quello stesso prodotto dalla reazione) quindi con un generatore il lavoro meccanico sarebbe convertito in energia elettrica.

Nella cella elettrochimica la stessa reazione viene realizzata in due stadi distinti (a data T e P):



In questo caso, però, la reazione comporta il trasporto di 4e lungo il circuito esterno attraverso una differenza di potenziale V. In condizioni di reversibilità (vicino all'equilibrio, velocità che tende a zero) $V = V_e$.

L'equazione di Nernst definisce il valore di V_e in funzione dell'attività delle specie reagenti

$$V_e = V_e^\circ + RT/4F \ln(f_{\text{O}_2} f_{\text{H}_2}^2 / a_{\text{H}_2\text{O}}^2)$$

In queste condizioni la variazione di energia libera per n moli di elettroni che passano per il circuito esterno è uguale all'energia elettrica ottenibile dal sistema:

$$\Delta G = W_{\text{rev}} - P \Delta V = W'_{\text{rev}} = nFV_e$$

Consideriamo alcune reazioni di combustione:

COMBUSTIBILE	REAZIONE	ΔG° kcal mol ⁻¹	Ve/V
Idrogeno	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-56.69	1.229
Metano	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-195.50	1.060
Propano	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-503.90	1.093
Metanolo	$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-168.95	1.222
Formaldeide	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-124.70	1.350

In condizioni di reversibilità quindi il 100% del lavoro (non di volume) estraibile dal sistema può essere direttamente convertito in energia elettrica. Questo è un notevole vantaggio rispetto alla conversione termica che utilizzando sistemi che operano fra due temperature diverse è soggetta al limite di Carnot.

In realtà anche nel caso della conversione elettrochimica non tutta l'energia sviluppata dalla reazione (elettro)chimica è convertibile in lavoro:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH è equivalente al totale cambiamento in energia fra reagenti e prodotti, incluso il termine entropico rappresentativo della variazione di stati accessibili al sistema passando da reagenti e prodotti e non utilizzabile per ottenere lavoro. Il rendimento effettivo del processo di conversione elettrochimico è quindi definibile come

$$\varepsilon = \Delta G/\Delta H = -(nFV_e)/\Delta H$$

Vediamo alcuni casi:

REAZIONE	ΔG° kcal mol ⁻¹	ΔH° kcal mol ⁻¹	ϵ
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-56.69	-68,32	83
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-195.50	-212.8	92
$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-503.90	-530.61	95
$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-168.95	-182.61	93

Queste reazioni (potenzialmente utilizzabili per le celle a combustibile!) non raggiungono mai il 100% di rendimento, ma comunque si attestano su valori molto alti, soprattutto se confrontati con quelli di una qualunque macchina termica.

Un altro fattore da considerare nella valutazione del rendimento di un processo basato sulla conversione elettrochimica è l'effettiva differenza di potenziale attraversata dagli elettroni nel circuito esterno. Infatti in condizioni di flusso di corrente $V < V_e$ a causa di problemi di cinetica elettrodica, quindi:

$$\epsilon = [-(nFV_e) / \Delta H] [V/V_e]$$

PROBLEMA: ottenere V il più vicino possibile a V_e , infatti:

$$V = I R_e = V_e - \sum \eta_i - I R_i$$

R_e resistenza nel circuito esterno

R_i resistenza di bulk interna alla pila (cella a combustibile)

η_i sovratensione (di i -esima origine)

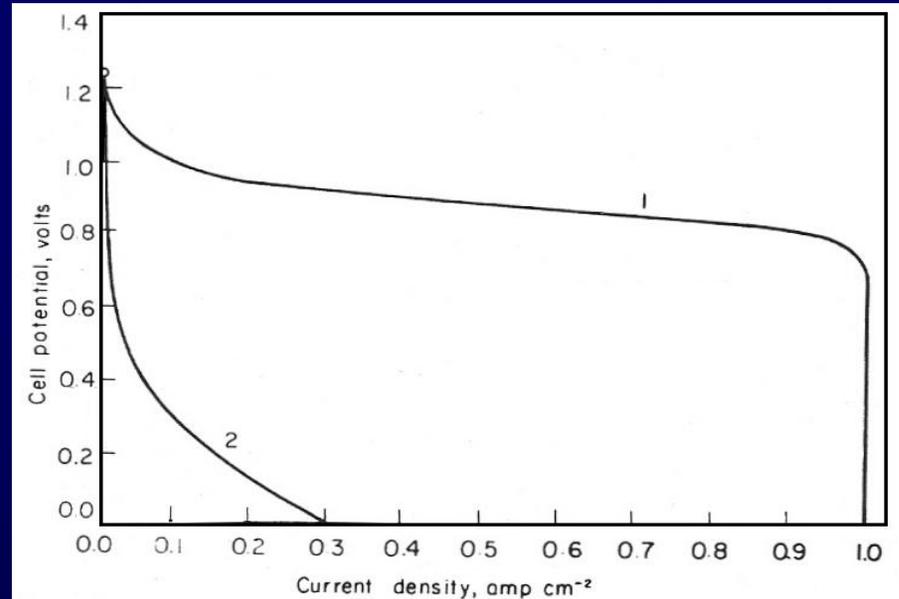


Fig. 11.71. Cell-potential *versus* current-density relations for an idealized electrochemical energy converter with planar, smooth electrodes. Assumed are the following parameters: Curve 1, $i_{0,si} > 1$ amp cm^{-2} , $i_{0,so} = 10^{-3}$ amp cm^{-2} ; $i_{L,si} = 1$ amp cm^{-2} , $i_{L,so} = 1$ amp cm^{-2} ; $\alpha_{si} = \infty$, $\alpha_{so} = \frac{1}{2}$; $R_i = 10^{-2}$ ohm. Curve 2, $i_{0,si} = 10^{-3}$ amp cm^{-2} , $i_{0,so} = 10^{-6}$ amp cm^{-2} ; $i_{L,si} = 1$ amp cm^{-2} , $i_{L,so} = 1$ amp cm^{-2} ; $\alpha_{si} = \frac{1}{2}$, $\alpha_{so} = \frac{1}{2}$; $R_i = 1$ ohm.

I fattori che controllano la differenza fra V e V_e sono principalmente:

- sovratensione di attivazione (prevale a basse densità di corrente)
- conducibilità dell'elettrolita (prevale a medie densità di corrente)
- fenomeni di trasferimento di massa (prevale a alte densità di corrente)

L'ottimizzazione di un processo di conversione elettrochimica dell'energia consiste principalmente nella minimizzazione dei tre fattori sopracitati, le cui caratteristiche, però, possono cambiare al variare della densità di corrente erogata e del tempo di utilizzo.

I fenomeni di trasferimento di massa possono essere ottimizzati con una valida geometria di cella e con una opportuna scelta del mezzo interposto fra gli elettrodi e della natura dell'elettrolita.

La conducibilità dell'elettrolita (da cui dipende R_i) deve essere la più alta possibile, ciò può essere realizzato usando elettroliti ad alta concentrazione, di elevata mobilità, altamente dissociati, ma anche con opportuni elettrodi (es. elettrodi porosi).

La sovratensione di attivazione è un parametro più difficile da controllare, perché intimamente connesso alla natura del processo elettrodico (energia di attivazione del trasferimento elettronico). Si può operare con una opportuna scelta del "combustibile", della temperatura, della natura della superficie elettrodica, ma l'effetto più rilevante è offerto da una opportuna catalisi di superficie (elettrocatalisi), in grado di modificare il cammino stesso della reazione elettrodica (ox o red) per effetto di specifiche interazioni fra superficie catalitica e substrato.

La corrente di scambio i_0 è un parametro indicativo della costante di velocità per il trasferimento elettronico (e quindi della corrispondente energia di attivazione) e consente di valutare l'efficacia dei processi di elettrocatalisi

Per la reazione $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ realizzata in una opportuna pila (cella a combustibile), Na_2SO_4 1M:

catalizzatore (anodo)	$-\log i_0$
Pt-Fe	4.0
Pt-Ni	4.3
Pt-Co	5.5
Pt-Pb	6.0
Pt	7.3
Pt-Rh	7.9
Pt-Cu	8.4
Pt-Au	8.8
Ir	9.9

Efficienza relativa di varie superfici (irruvidite) elettrocatalitiche per la reazione $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ in presenza di elettroliti differenti:

Elettrolita	efficienza relativa
KOH 5M	Pd, Pt, Ir>Au>Rh
Na_2SO_4 1M	Au>Pt>Ir>Pd>Rh
KHCO_3 3.3M	Pt>Ir>Pd>Au>Rh
H_2SO_4 1M	Pt, Ir>Pd, Au>Rh

Efficienza relativa di varie superfici elettrocatalitiche per la reazione $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ irruvidite e lisce, Na_2SO_4 1M:

irruvidito	Au>Pt>Ir>Pd>Rh
liscio	Ir>Pt, Pd>Au>Rh

CELLE A COMBUSTIBILE (Fuel Cell)

Cella elettrochimica in grado di generare energia elettrica per ossidazione di un opportuno combustibile da parte di O_2 . Tale cella è caratterizzata da due elettrodi: uno positivo (detto impropriamente catodo) dove avviene la riduzione dell'ossigeno e uno negativo (detto impropriamente anodo) dove avviene l'ossidazione del combustibile.

Il combustibile è generalmente l'idrogeno, quindi la reazione su cui si basa la cella a combustibile per generare energia elettrica è del tipo:



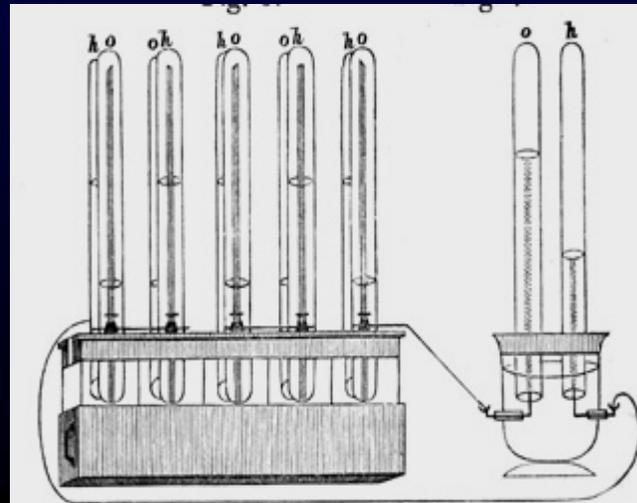
Il potenziale di ogni singolo elettrodo è dato dall'equazione di Nernst (1889):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

Origine delle celle a combustibile Pila di Volta 1799



William Robert Grove (1811-1896): avvocato gallese “scienziato dilettante” inventa nel 1838 la “cella Grove” costituita da un elettrodo di Pt immerso in HNO_3 e un elettrodo di zinco in una soluzione di ZnSO_4 . Nel 1842 costruisce la prima cella a combustibile costituita da due elettrodi di Pt immersi parzialmente in una soluzione acquosa di acido solforico, ciascuno contenuto in una campana di vetro contenente idrogeno e ossigeno rispettivamente. Oltre alla corrente che fluiva fra gli elettrodi egli notò un aumento del livello della soluzione di acido solforico dentro le campane in cui erano contenuti gli elettrodi di Pt. Grove riuscì ad ottenere una maggior resa in tensione e corrente mettendo in serie più celle.

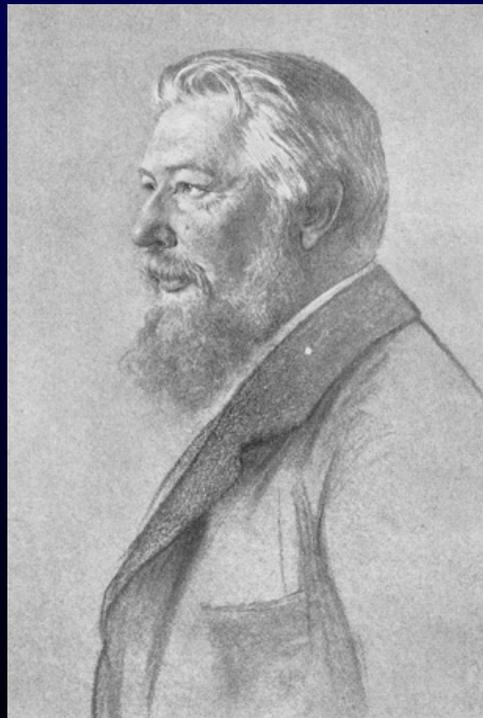


Fra il 1842 e la fine del secolo si sviluppò un acceso dibattito fra gli scienziati per stabilire la natura del processo alla base della “batteria a gas” di Grove.

Christian Schönbein (1799-1868): teoria chimica

Johann Poggendorf (1796-1877): teoria del contatto (Volta)

Nel 1893 Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932) condusse una serie di esperimenti che consentirono di chiarire definitivamente l'origine della fem delle pile e in particolare le basi fisiche e chimiche di funzionamento della “batteria a gas” di Grove. Egli presentò i propri risultati nel 1894 al congresso inaugurale della Bunsen Gesellschaft proponendo la sostituzione del “motore termico” con quello elettrochimico, non soggetto al limite di Carnot (il motore Otto a quattro tempi è del 1876).



Nel XIX sec. le celle a combustibile furono un mezzo per sviluppare ricerca e verificare teorie scientifiche ma non ebbero alcun tipo di applicazione, malgrado la preveggenza di Ostwald. Tutti i tentativi fatti alla fine dell'800 non portarono alcun risultato di ampia utilizzazione a causa dei limiti intrinseci dei materiali e metodi utilizzati.

Ludwig Mond (1839-1909) e Carl Langer utilizzando il “gas Mond” (miscela di idrogeno e ossido di carbonio ottenuto da vapor d'acqua ad alta temperatura e carbone) e una cella contenente acido solforico riuscirono ad ottenere alcuni A/dm^2 a 0.73 V. Essi utilizzarono elettrodi di Pt porosi e la soluzione di acido solforico immobilizzata in terracotta porosa. Notevoli furono le difficoltà nella realizzazione della cella e riproducibilità del rendimento del processo di conversione.

Charles Alder Wright (1844-1894) e Charles Thompson svilupparono una cella simile a quella di Mond, ma non riuscirono mai a superare 1 V di tensione. A causa delle difficoltà incontrate nella gestione dei reagenti gassosi e il basso rendimento anche questa cella non ebbe alcun tipo di applicazione pratica.

Migliori risultati ottennero Louis Paul Cailletet (1832-1913) e Louis Joseph Colardeau nel 1894, ma i materiali utilizzati (metalli preziosi) resero la loro cella economicamente non conveniente.

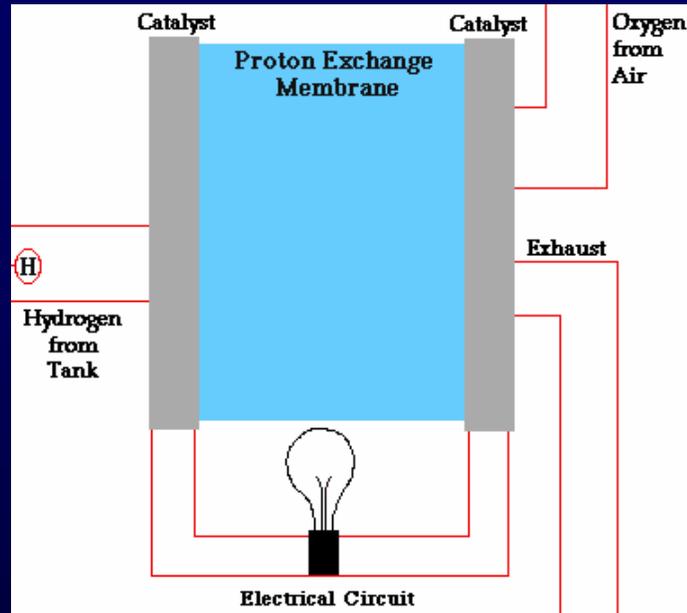
Nella prima metà del '900 non si assiste ad alcun significativo avanzamento delle ricerche nel campo delle celle a combustibile: bisogna citare, però, il lavoro di Emil Baur e O.K. Davtyan che cercarono (con scarsi risultati, però) di realizzare celle a combustibile utilizzando elettroliti fusi e operando ad alta temperatura. Il loro lavoro risulterà importante successivamente per le loro importanti scoperte nel campo della caratterizzazione degli elettroliti e elettrodi ad alta temperatura.

Il basso rendimento ottenuto non è dovuto a fattori intrinseci il processo, ma estrinseci, legati alla scarsa conoscenza dell'elettrodica e, in particolare, dei meccanismi che regolano i processi di polarizzazione degli elettrodi.

Con la II Guerra Mondiale le esigenze belliche diedero un nuovo impulso alla ricerca nel campo delle batterie e, di conseguenza, a quello delle celle a combustibile. E' dopo la guerra, però, che si assiste a una vera e propria rivoluzione in questo campo, soprattutto per opera di Francis Thomas Bacon (1904-1992), che nel 1958 realizzò la prima cella a combustibile con elettrolita alcalino. Questo stesso tipo di cella sarà poi utilizzato per le sonde Apollo per ottenere energia e acqua.

COME FUNZIONANO le celle a combustibile?

Lo scopo di una cella a combustibile è produrre energia elettrica immediatamente disponibile per alimentare un motore elettrico o una sorgente luminosa.



Differenti materiali possono (potenzialmente) essere utilizzati come “combustibili” (riducenti) e “comburenti” (ossidanti). Come ossidante la scelta ottimale cade sull’ossigeno, possibilmente quello dell’aria che è sempre disponibile.

La reazione di riduzione di O₂ al catodo risulta:

in soluzione acida



in soluzione alcalina



il grave inconveniente nell’uso dell’ossigeno è che è caratterizzata da valori di corrente di scambio particolarmente bassi (dell’ordine di 10⁻¹⁰ amp/cm²). Questa reazione quindi contribuisce notevolmente alla sovratensione totale del processo elettrochimico. L’elettrocatalisi (con opportuno metallo o sistema di metalli, eventualmente trattati) di questa reazione è indispensabile per il funzionamento delle celle a combustibile.

Configurazione degli elettrodi:

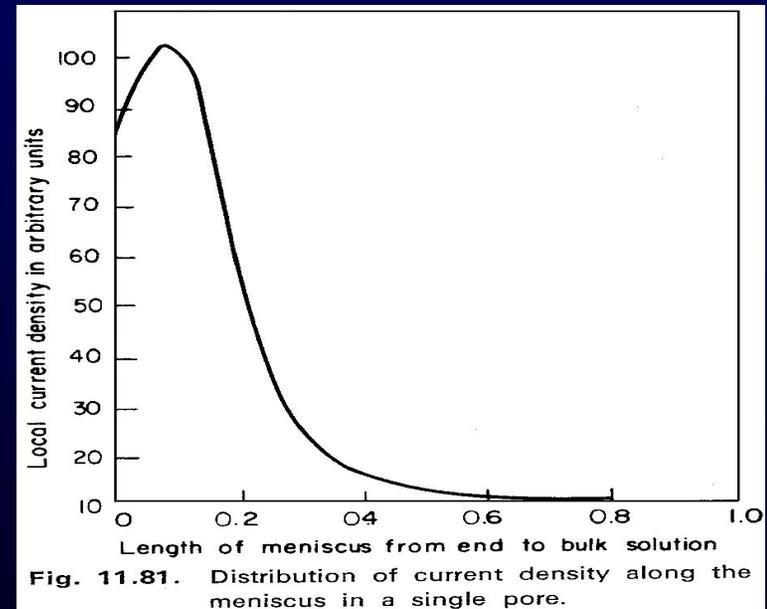
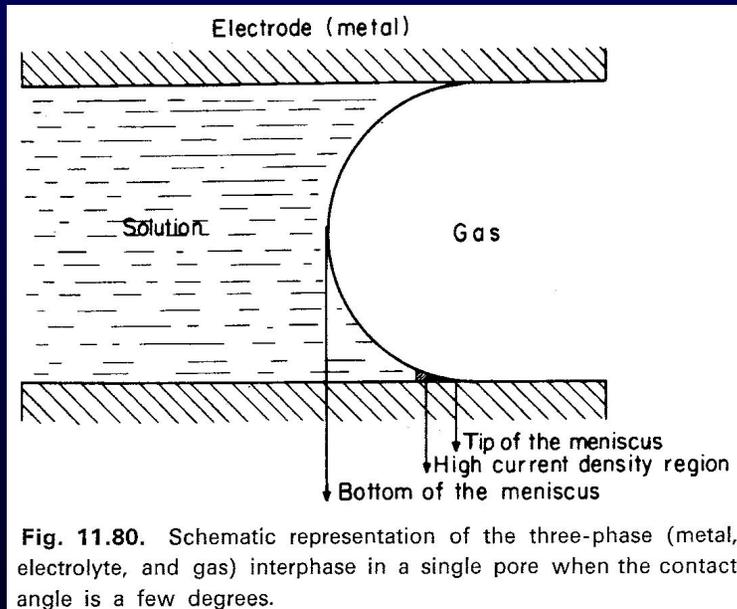
Semplici elettrodi planari:

→ bassa resa di corrente

Elettrodi porosi (es. grafite) supportanti il catalizzatore (metallo, es. Pt) finemente disperso

→ alta resa di corrente

Ciò non è dovuto solo alla maggiore superficie di contatto fra elettrodo e elettrolita, ma anche a problemi legati al trasporto di massa:



Le diverse regioni del menisco danno processi di diffusione differenti: la zona lontana dal bulk è caratterizzata da processi più veloci, mentre quella più vicina si comporta come un elettrodo planare.

TIPI DI CELLE A COMBUSTIBILE

Celle a combustibile
a bassa temperatura
 $T_{op} < 150^{\circ}\text{C}$

Problemi per le celle
a combustibile a
bassa temperatura

elettrocatalisi, inquinamento
del catalizzatore (combustibili
“puri”), basse correnti di
scambio

Celle a combustibile
a alta temperatura
 $T_{op} > 400^{\circ}\text{C}$

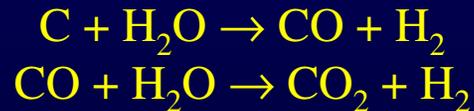
Problemi per le celle a
combustibile a
alta temperatura

stabilità dei materiali
(contenitori e elettrodi),
dimensioni, scarsa
versatilità

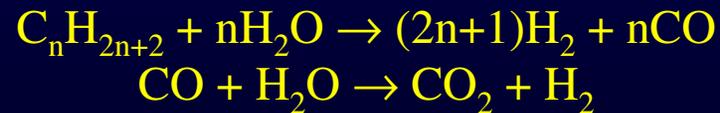
CELLE IDROGENO-OSSIGENO

Combustibile: idrogeno
Comburente: ossigeno

Ne esistono diversi tipi che si differenziano per il mezzo elettrolitico che separa gli elettrodi e per le condizioni operative. In alcuni casi si può utilizzare, anziché H₂ puro quello ottenuto dalla reazione del gas d'acqua su carbone



o dal reforming di idrocarburi



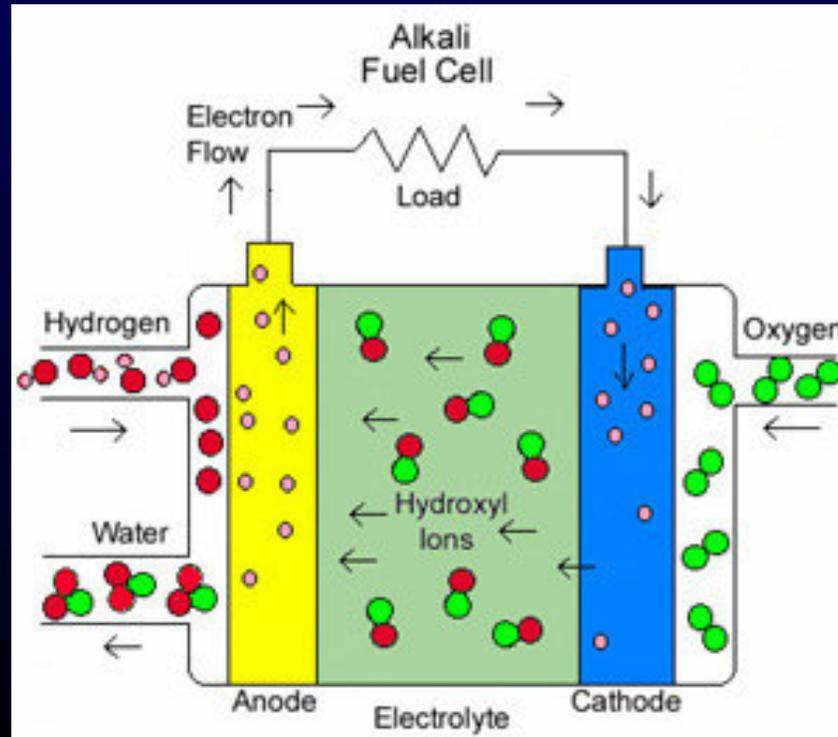
purché il livello di CO sia basso (il limite dipende dal tipo di cella)

L'idrogeno può essere separato attraverso membrane di Pd o Ag-Pd oppure si può eliminare la CO₂ per assorbimento in etilammina.

Celle a combustibile alcaline

Utilizzano idrogeno e ossigeno compressi, elettrodi di Pt disperso su opportuno substrato (es grafite o altro mezzo poroso) l'elettrolita è KOH in soluzione acquosa. La temperatura di esercizio è fra 150 e 200 °C. Il rendimento ottenuto è attorno al 70%, con potenze erogate di 0.3-5 kW. La specie che migra è OH^- . La cella richiede idrogeno a elevata purezza, per evitare la formazione di carbonati che precipitando interferirebbero con i processi elettrodi (variazione della conducibilità del mezzo elettrolitico, riempimento dei pori degli elettrodi, deposizione sul Pt ecc.).

La presenza di un elettrolita liquido può creare problemi di gestione della cella.



La prima cella alcalina (sperimentale) è del 1930 (Bacon) Rispetto alla cella di Grove che utilizzava acido solforico e elettrodi massivi, la cella di Bacon si avvale di un elettrolita (KOH) di simile conducibilità ma minore corrosività e elettrodi porosi. La prima applicazione della cella di Bacon fu nel 1959 per la motorizzazione di un trattore di 15 kW (1008 celle in serie). Negli anni '60 celle alcaline furono utilizzate per scopi militari (radar mobili da campo), mezzi sottomarini e soprattutto vennero utilizzate in tutti i mezzi spaziali della serie Apollo, per ottenere energia elettrica e acqua



Attualmente queste celle sono utilizzate in molti veicoli (es. taxi, veicoli per aeroporti, piccole imbarcazioni) prodotti dalla ZEVCO (Zero Emission Vehicle Company). Le celle ZEVCO utilizzano Co al posto di Pt e opportune geometrie di cella.

Generatore da 200Kw per cogenerazione della [UTC](#) , nella foto è installato in abbinamento ad un digestore anaerobico che recupera gas da un impianto di depurazione dell' acqua di scarico in un stabilimento agro-alimentare, in questo caso l'idrogeno è una fonte rinnovabile. 1 kWh prodotto con queste centrali costa circa 0,13 \$.

La UTC fornisce le fuel cell per gli Space Shuttles.



Celle a combustibile a carbonato fuso (MCFC)

Utilizzano idrogeno e ossigeno compressi, elettrodi di Ni (meno costoso e “avvelenabile” di Pt):

Catodo: ossido di nichel litiato

Anodo: nichel metallico con piccole percentuali di cromo

L'elettrolita è un carbonato fuso (generalmente litio e potassio). La temperatura di esercizio è circa 650 °C. Il rendimento ottenuto è attorno al 60% (può arrivare al 80% recuperando il calore disperso), con potenze erogate di 2 MW, valutazioni tecniche indicano però la possibilità di arrivare fino a 100 MW. La specie che migra è CO_3^{2-} .

Le reazioni elettrodiche sono:

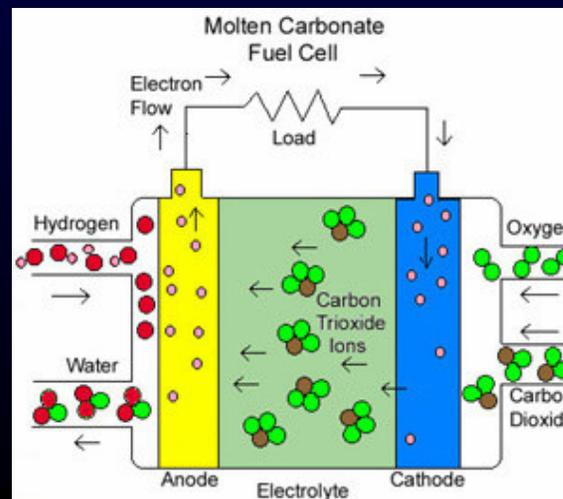
Catodo



Anodo



La presenza di un elettrolita liquido, l'alta temperatura di esercizio in cella rendono poco versatile questo tipo di cella, adatta sistemi fissi, si possono però utilizzare combustibili derivati da carbone e gas naturali. CO_2 deve essere continuamente immessa al catodo per compensare la perdita all'anodo, generalmente si opera a ciclo chiuso.



Malgrado i tentativi di Baur negli anni '30 e Davtyan negli anni '40, solo alla fine degli anni '50 vengono progettate e costruite le prime celle a combustibile a elettrolita fuso, ad opera di due chimici olandesi G.H.J. Broers e J.A.A. Ketelaar.

Essi e più tardi lo stesso Bacon svilupparono durante gli anni '60 vari tipi di celle a elettrolita fuso utilizzando carbonati di sodio, litio e potassio o miscele immobilizzati in supporti di MgO poroso. Nella seconda metà degli anni '60 le forze armate americane in collaborazione con la [Texas Instruments](#) svilupparono celle a combustibile a carbonati fusi in grado di funzionare con l'idrogeno ottenuto dal reforming del carburante dei veicoli militari.

Attualmente questo tipo di cella a combustibile trova applicazione in impianti di produzione di energia elettrica (per piccole o medie comunità) che recuperano parte del calore disperso dalla cella per ottenere vapore per riscaldamento o per produzione di energia elettrica con turbina (cogenerazione). Si tratta di impianti di una certa grandezza.

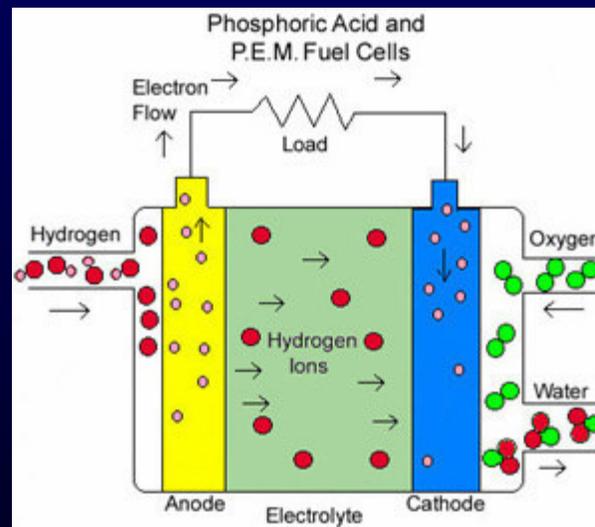
La [Fuel Cell Energy](#) propone sistemi da 0,3 a 3 MW di potenza con un'uscita di 0,25-2 MWe. L'efficienza è del 50% circa.

L'alimentazione può essere data direttamente dalla rete del metano



Celle a combustibile a acido fosforico (PAFC)

Utilizzano idrogeno e ossigeno compressi, elettrodi di Pt disperso su opportuno substrato l'elettrolita è l'acido fosforico (non acquoso). La temperatura di esercizio è circa 150-200 °C. Il rendimento ottenuto va dal 40 al 80% (cogenerazione), con potenze erogate da 200 kW a 11 MW. La specie che migra è H^+ . L'acqua formata deve essere eliminata dalla cella e evitare che si misceli con l'acido fosforico. Malgrado CO possa "avvelenare" il catalizzatore Pt, l'elevata temperatura di esercizio consente di utilizzare H_2 ottenuto per reforming di idrocarburi o carbone, con concentrazioni di CO fino al 1.5% (anche i derivati di S devono essere eliminati). Gli svantaggi di queste celle sono legati alla elevata corrosività dell'elettrolita (consumo contenitore e elettrodi) e al fatto che esso è liquido (poco maneggevole).



Le prime celle a combustibile a acido fosforico sono del 1961, realizzate da G.V. Elmore e H.A. Tanner utilizzando come elettrolita una pasta di acido fosforico e silice e l'ossigeno dell'aria. Fra la fine degli anni '60 e l'inizio degli anni '70 vennero progettate e sviluppate varie tipologie di celle a combustibile di questo tipo funzionanti soprattutto con idrogeno da reforming e utilizzabili per veicoli da trasporto.

Attualmente trovano applicazione, oltre che per veicoli da trasporto (anche bus), per la produzione di energia elettrica per piccole comunità, per emergenze e gruppi di continuità, per usi militari.

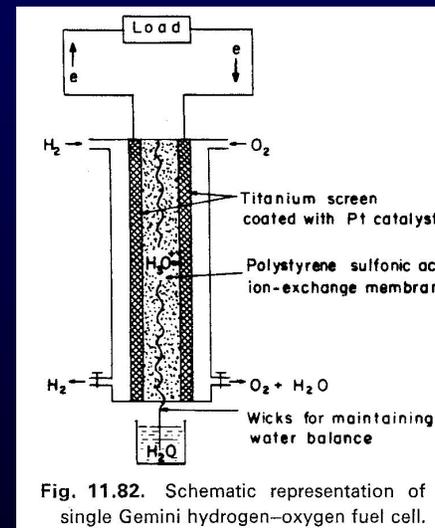
Il Times Square Building di New York è alimentato con fuel cell di tipo PAFC



Celle a combustibile a membrana a scambio protonico (PEMFC)

Utilizzano idrogeno e ossigeno (anche dell'aria), elettrodi di Pt disperso su opportuno substrato (generalmente titanio); l'elettrolita è in questo caso solido, un sottile foglio di membrana di scambio cationico (protonico, polistirene funzionalizzato da gruppi solfonici miscelato con resine di trifluorocloretilene) permeabile all'acqua ma non ai gas combustibili e a O_2 .

La temperatura di esercizio è piuttosto bassa circa $80\text{ }^\circ\text{C}$. Il rendimento ottenuto va dal 40 al 50%, con potenze erogate da 50 a 250 kW. La specie che migra è H^+ con un meccanismo di scambio. CO "avvelena" il catalizzatore Pt e quindi deve essere utilizzato idrogeno puro. La singola cella ha spessore di circa 0.5 mm. Questa cella lavora a bassa temperatura, l'elettrolita è solido e flessibile, consente di ottenere celle anche di piccole dimensioni adatte ad usi domestici e automobilistici. L'inconveniente maggiore è l'elevato costo della cella e del suo esercizio. Con opportuni accorgimenti è possibile usare l'idrogeno ottenuto dal reforming del metanolo.



Le prime celle a combustibile a membrana di scambio protonico sono degli inizi anni '60 realizzate da T. Grubb e L. Niedrach della General Electric. A metà degli anni '60 vennero realizzati i primi dispositivi portatili (uso militare) che utilizzavano l'idrogeno prodotto mescolando LiH e acqua. Celle di questo tipo furono usate dalla NASA per tutte le missioni Gemini, anche in alcuni casi vi furono problemi dovuti alla diffusione dell'ossigeno attraverso la membrana. Dal 1980 furono utilizzate sulla flotta sottomarina britannica e statunitense.

Attualmente vengono utilizzate su veicoli (buses di Vancouver e Chicago), aerostati, boe di segnalazione, aeromobili senza pilota. In alcuni casi sono anche state realizzati sistemi per la produzione di energia elettrica per piccole comunità (Crane Naval Air Station, 250 kW) e residenze (Plug Power, 5 kW).

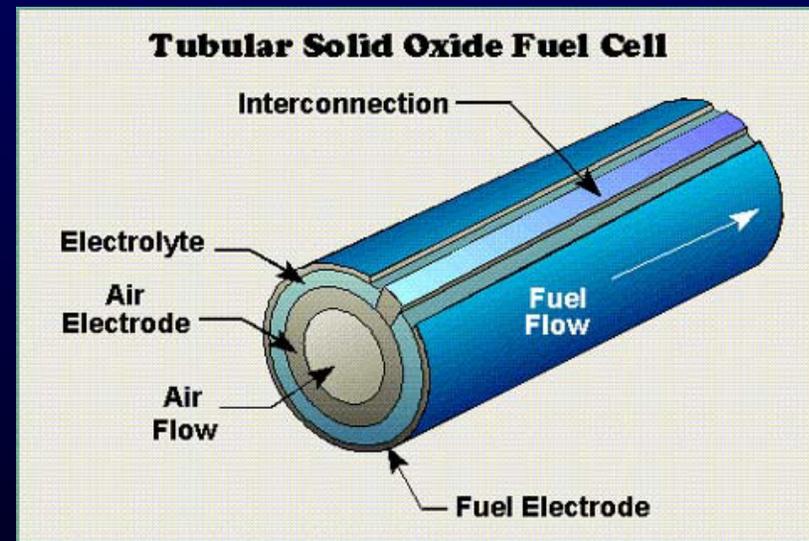
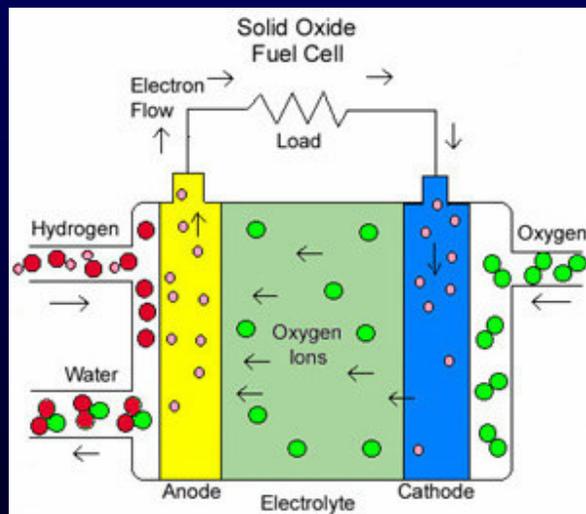
Generatore per cogenerazione realizzato da [Hydrogenics](#), ha una gamma di potenza da 1 a 5 kW, è integrabile anche con un sottosistema per estrarre idrogeno da idruri, l'idrogeno è presente solo al momento di necessità.



Celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC)

Utilizzano idrogeno e ossigeno (anche dell'aria), elettrodi di Pt disperso su opportuno substrato poroso, l'elettrolita è in questo caso solido, costituito da materiale ceramico rigido, generalmente una miscela di ossido di zirconio e calcio. La temperatura di esercizio è assai alta circa 1000 °C. Il rendimento ottenuto è circa del 60%, con potenze erogate di circa 100 kW. La specie che migra è O^{2-} con un meccanismo di scambio nel reticolo dell'ossido. Vista l'alta temperatura di esercizio può essere utilizzato come combustibile direttamente un idrocarburo senza la necessità del reforming.

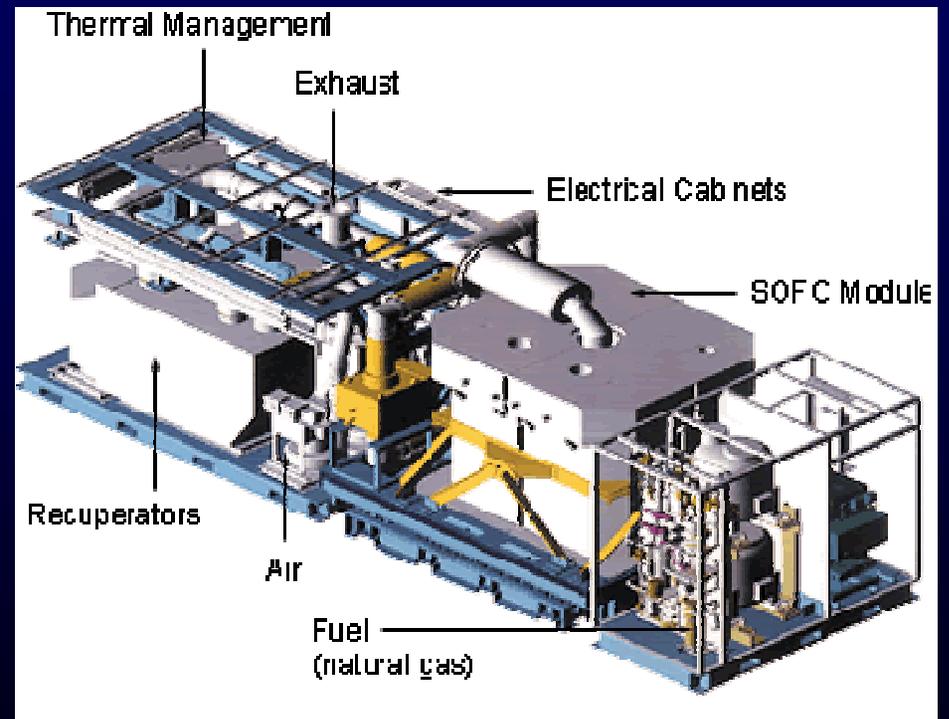
Oltre alla classica configurazione a dischi affacciati, esistono anche geometrie che prevedono cilindri concentrici.



I tentativi di Baur negli anni '30 e Davtyan negli anni '40 non portarono ad alcun risultato significativo. Solo nel 1962 cominciarono ad essere sviluppate le prime celle a combustibile a ossidi solidi, anche se le elevate temperature di esercizio, l'alta resistenza interna, processi di fusione e meccanismi di semiconduttività entro l'elettrolita limitarono (e limitano) l'uso e lo sviluppo di questa tecnologia.

Come per le celle a carbonato fuso, le SOFC trovano impiego per la produzione di energia elettrica in stazioni permanenti, utilizzando anche la cogenerazione. Visto il basso impatto ambientale del processo, queste celle vengono utilizzate in parecchi edifici di Tokio (unità da 25 kW). Impianti fissi da 220 kW sono commercializzati dalla Siemens. Impianti mobili da 20 kW sono prodotti dalla Cermatec.

Una centrale a celle SOFC da 220 kW, questa tipologia di centrale dovrebbe arrivare ad una efficienza elettrica del 70% [Siemens-Westinghouse](#)

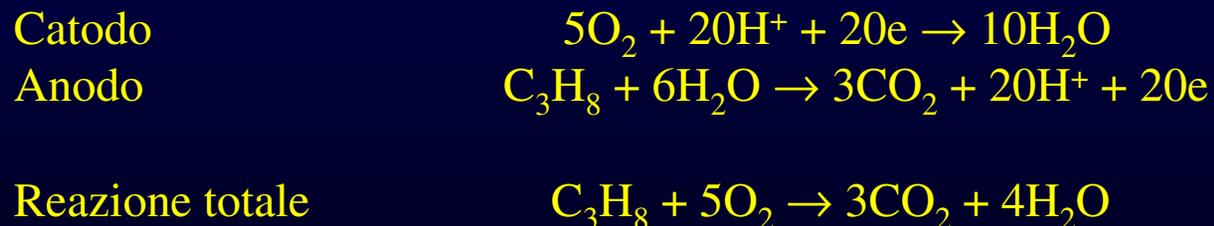


CELLE IDROCARBURI-ARIA

Combustibile: idrocarburi
Comburente: ossigeno

Parecchi idrocarburi possono essere ossidati per via elettrochimica e quindi essere utilizzati per la costruzione di celle a combustibile. Pt è l'unico catalizzatore veramente efficiente. Gli elettrodi sono generalmente costruiti depositando Pt finemente suddiviso su un substrato di Teflon fissato su una base di Tantalio (elevata resistenza alla corrosione acida). Gli idrocarburi insaturi possono essere ossidati a temperature relativamente basse, mentre quelli saturi richiedono 80-150 °C.

Per il propano le reazioni di cella sono:



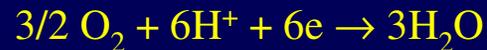
L'elettrolita supporto è H_3PO_4 concentrato o puro. La potenza erogata da queste celle è circa un ordine di grandezza inferiore a quelle delle celle a idrogeno, soprattutto a causa del basso valore della corrente di scambio (maggiore sovratensione di trasferimento elettronico). Il vantaggio di questo tipo di cella è il costo limitato del combustibile.

Celle con combustibile solubilizzato in acqua-aria

Utilizza combustibili solubili in acqua come alcoli a catena corta o idrazina. Il catalizzatore è Pt in forma dispersa e operano tra 60 e 90 °C; le correnti ottenibili sono elevate così come i potenziali, la resa energetica è del 20%, ma potrebbero raggiungere il 40%. Le dimensioni sono ridotte (scatola di fiammiferi)

L'elettrolita utilizzato è generalmente un PEM. Il combustibile più utilizzato per le celle in commercio è il metanolo:

Catodo



Anodo

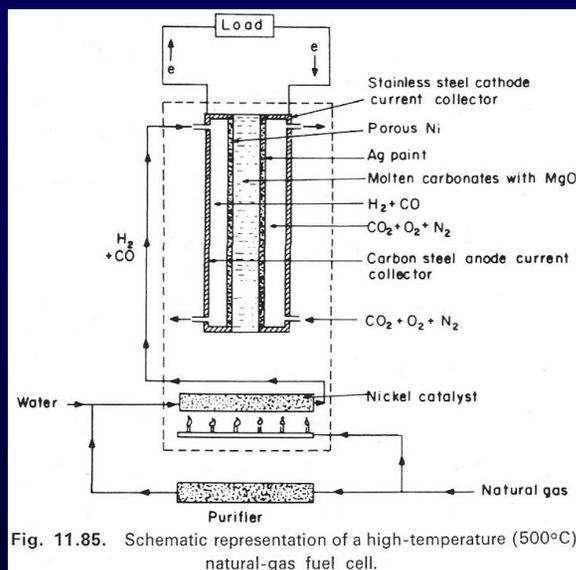


La società all'avanguardia in questo settore è la tedesca Smart Fuel Cell, lo sviluppo dei prodotti è già in una fase precommerciale con una ampia gamma di soluzioni per l'elettronica portatile (notebook, fotocamere, ecc.) e l'alimentazione mobile (camper, imbarcazioni, ecc)



Cella gas naturale/CO-aria

Queste celle utilizzano CO o CH₄ ad alta temperatura. Il metano è poco reattivo verso l'ossidazione elettrochimica (alta sovratensione), per ovviare a ciò si ricorre a due differenti approcci. Il metano miscelato a vapore ad alta temperatura in presenza di un catalizzatore (Nickel) subisce reforming a H₂ e CO. Il reforming esterno consente di operare a temperature fra 500 e 600 °C, mentre il reforming *in situ* richiede 750 °C. L'elettrolita è una miscela di carbonati (Li, Na, K) e MgO. Un sottile strato di Ni poroso costituisce l'anodo, mentre argento finemente disperso forma il catodo.

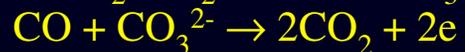


Reazione:

Catodo



Anodo



Questo tipo di cella può lavorare per periodi molto lunghi senza danni ed è piuttosto economica, utilizza però elettrolita liquido ad alta temperatura.

BIBLIOGRAFIA:

- Appleby, A. John. *Fuel Cell Handbook*. New York: Van Reinhold Co., 1989.
- Blomen, Leo, and Michael Mugerwa. *Fuel Cell Systems*. New York: Plenum Press, 1993.
- Breeze, Paul. *Power Generation Technologies: Evaluating the Cost of Electricity*. London: Financial Times Energy, 1998.
- Hacker, Barton C. and James M. Grimwood. *On the Shoulders of Titans: a history of Project Gemini*. NASA: Washington, DC, 1977.
- Kordesch, Karl, and Günter Simader. *Fuel Cells and Their Applications*. New York: VCH, 1996.
- Linden, David. *Handbook of Batteries and Fuel Cells*. New York: McGraw-Hill, about 1984.
- Lischka, J. R. *Ludwig Mond and the British alkali industry*. New York: Garland, 1985.
- Norbeck, Joseph. *Hydrogen Fuel for Surface Transportation*. Warrendale, PA: Society of Automotive Engineers, about 1996.
- Ostwald, Wilhelm. *Electrochemistry: History and Theory*. Translated by N. P. Date. New Delhi: Amerind for the Smithsonian Institution and the National Science Foundation, 1980.
- Young, George J., ed. *Fuel Cells, 2 volumes*. New York: Reinhold Publishing Corp., V1 - 1959, V2 - 1961). Both volumes reprint papers given at symposia in 1959 and 1961, respectively.
- U.S. Department of Energy. *Fuel Cells for the 21st Century: Collaboration for a Leap in Efficiency and Cost Reduction*. Morgantown, WV: US DoE, 1999.
- Wendel, Charles H. *The Allis-Chalmers Story*. Sarasota, Florida: Crestline Publishing Co., 1988.