

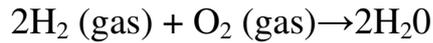
Indice

- INTRODUZIONE	1
- STORIA	2
- FIGURE DI MERITO PER UNA CELLA A COMBUSTIBILE	5
- EFFICIENZA E VOLTAGGIO A CIRCUITO APERTO	6
- NON IDEALITÀ RISPETTO AL VOLTAGGIO A CIRCUITO APERTO IN CONDIZIONI IDEALI	13
- EQUAZIONE FINALE PER LA TENSIONE	21
- SCHEMA CIRCUITALE EQUIVALENTE E METODI PER RICAVARNE I PARAMETRI	22
- CELLA A MEMBRANA POLIMERICA	24
- CELLA AD ELETTROLITA ALCALINO	31
- CELLA A METANOLO DIRETTO	35
- CELLE A MEDIA E ALTA TEMPERATURA	40
- CELLA ALL'ACIDO FOSFORICO	43
- CELLA AL CARBONATO FUSO	46
- CELLA ALL'OSSIDO SOLIDO	51
- AMBITI DI APPLICAZIONE DELLE CELLE A COMBUSTIBILE	54
- PRODUZIONE DELL'IDROGENO	56
- CONCLUSIONI	57
- BIBLIOGRAFIA	59

INTRODUZIONE

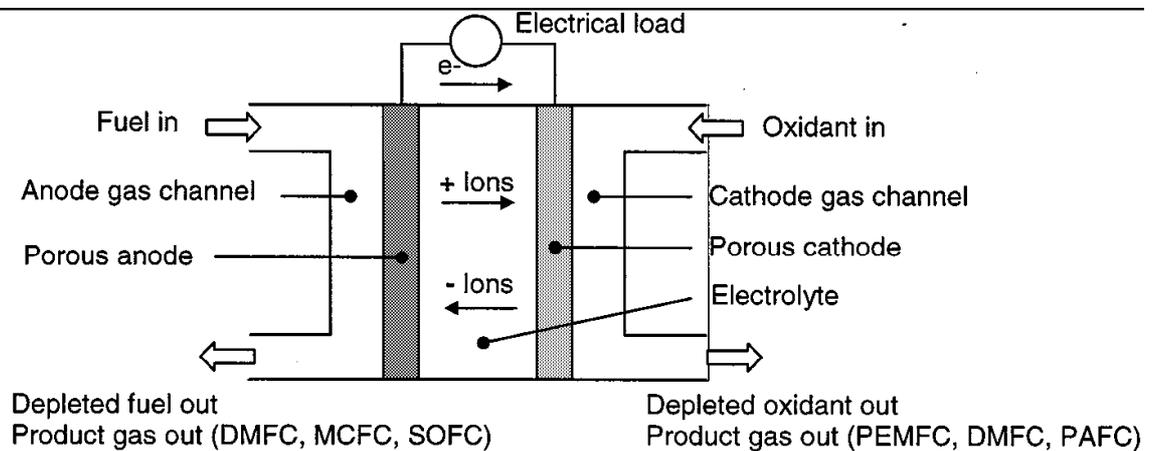
Una cella a combustibile è un dispositivo elettrochimico che, fino a quando viene rifornito di combustibile ed ossidante, converte energia chimica in energia elettrica e calore in maniera continua.

Dal punto di vista del funzionamento, le celle a combustibile si basano sulla reazione che caratterizza l'elettrolisi inversa dell'acqua



ed analogamente alle batterie sono composte da due elettrodi separati da un elettrolita, ma a differenza di queste i reagenti sono forniti in continuazione da un sistema apposito, cosa che avvicina la cella a combustibile ad un motore e fa sì che essa non abbia bisogno di essere ricaricata periodicamente. Il combustibile viene portato all'anodo dove subisce l'ossidazione, vengono così prodotti degli elettroni i quali sono forzati a passare attraverso un circuito esterno, compiendo così lavoro elettrico, per trasferirsi al catodo dove avviene la riduzione dell'ossidante, mentre gli ioni coinvolti nelle due reazioni transitano liberamente attraverso l'elettrolita.

Le reazioni che avvengono all'anodo ed al catodo variano a seconda del tipo di cella, come variano anche l'elettrolita e gli ioni mobili, in ogni caso uno schema di principio di una cella a combustibile può essere il seguente:



<u>Fuel cell type</u>	<u>Anode reaction</u>	<u>Mobile ion</u>	<u>Cathode reaction</u>
PEMFC	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	H^+	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
DMFC	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + \text{CO}_2$	H^+	$3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$
PAFC	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	H^+	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
MCFC	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	CO_3^{2-}	$1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
SOFC	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	O^{2-}	$1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

Figura 1 schema di base di una cella a combustibile

STORIA

La nascita della cella a combustibile, (nonostante inizialmente essa fosse considerata più che altro una curiosità), risale al diciannovesimo secolo. I passi fondamentali che portarono a questo evento furono l'osservazione nel 1800, da parte degli scienziati britannici Anthony Carlisle e William Nicholson, della scissione in idrogeno ed ossigeno dell'acqua in conseguenza del passaggio di una corrente, fenomeno noto con il nome di elettrolisi, e l'osservazione da parte di Faraday che la quantità di elementi liberati dal passaggio di una corrente in un sale è proporzionale alla quantità di carica elettrica che viene fatta circolare (nel circuito), esperimento che portò alla formulazione delle due leggi omonime :

I LEGGE DI FARADAY: La massa di una sostanza prodotta ad un elettrodo durante l'elettrolisi è proporzionale al numero di moli di elettroni trasferiti a tale elettrodo.

II LEGGE DI FARADAY: Il numero di Faraday richiesto per liberare (o depositare) una mole di sostanza ad un elettrodo è uguale al numero di cariche elementari in eccesso in quello ione.

Partendo dai risultati ottenuti dagli esperimenti precedenti fu William Grove nel 1839 a compiere il passo decisivo per la nascita della cella a combustibile; egli, infatti, mostrò come utilizzando due elettrodi in platino, ciascuno con un estremo immerso in un contenitore riempito con acido solforico e gli altri estremi mantenuti separati ed a contatto rispettivamente con ossigeno ed idrogeno e connettendo gli elettrodi tramite un circuito si osservasse una corrente continua attraverso esso ed una contemporanea generazione di acqua; Grove chiamò tale dispositivo "gaseous voltaic battery" tuttavia, nonostante egli sia considerato il padre della cella a combustibile, il primo vero prototipo di tale dispositivo fu realizzato solo nel 1889 da Ludwig Mond e dal suo assistente Carl Langer; essi utilizzarono per i propri esperimenti un particolare gas, detto "Mond-gas", ricco di idrogeno e diedero al proprio dispositivo il nome di cella a combustibile.

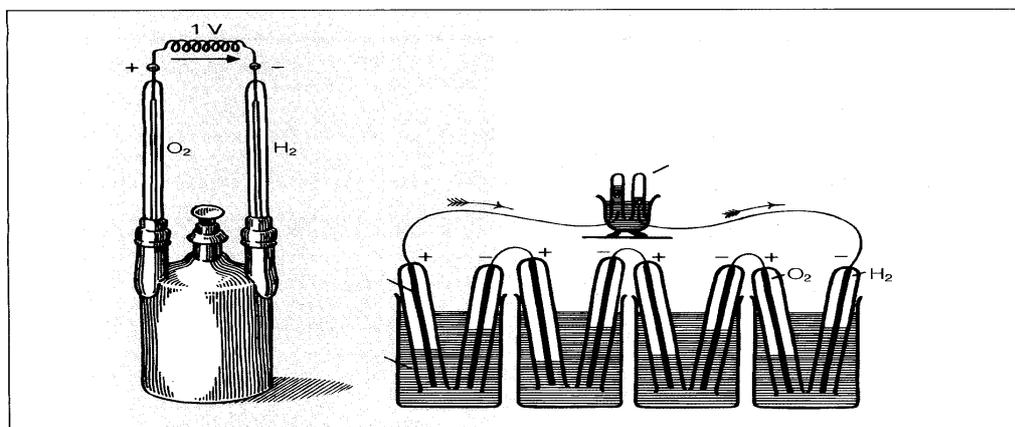


Figura 2 La cella a combustibile di Grove

Nei cinquant'anni successivi, nonostante fossero state presentate diverse versioni della batteria a gas di Grove, di volta in volta migliorate, ancora non erano stati chiariti i meccanismi e le cause del suo funzionamento; fu Wilhelm Ostwald a fornire buona parte delle spiegazioni teoriche necessarie quando nel 1893 determinò sperimentalmente il ruolo delle varie componenti della cella: elettrolita, elettrodi, agenti ossidanti e riducenti; tanto che le sue spiegazioni della chimica alla base della cella a combustibile costituirono la base per le ricerche successive.

In quel periodo l'obiettivo principale di chi sperimentava con questi dispositivi era cercare un modo per generare elettricità direttamente dal carbone, soppiantando così la combustione dello stesso, che all'epoca era molto inefficiente, come forma di generazione di energia. Un esempio ne fu il lavoro di William Jacques, il quale nel 1896 costruì una cella che generava elettricità dal carbone, tuttavia in essa il combustibile (il carbone) reagiva con l'elettrolita per generare idrogeno (consumando così l'elettrolita stesso), non c'era cioè ossidazione diretta del combustibile, cosicché tale cella fu definita indiretta.

Nonostante l'interesse nelle celle a combustibile fosse vivo già tra fine del diciannovesimo ed inizio del ventesimo secolo, fu durante gli anni trenta di quest'ultimo che le ricerche iniziarono a portare ai vari tipi di celle oggi presenti. Infatti, verso la fine del decennio gli scienziati svizzeri Emil Baur e Preis sperimentarono celle ad alte temperature ed elettrolita solido, usando materiali come il tungsteno, cerio, ittrio, zirconio e lantanio; contemporaneamente Francis Thomas Bacon iniziò a studiare dispositivi con elettrolita alcalino, realizzando anche elettrodi porosi (che aumentano l'area complessiva dell'elettrodo stesso) e non più solidi come i precedenti, utilizzando gas pressurizzati per evitare che l'elettrolita riempisse i pori degli elettrodi.

Nel decennio successivo il russo Davtyan portò avanti la ricerca sulle celle ad elettrolita solido ottenendo però scarsi risultati, così alla fine degli anni cinquanta gli scienziati olandesi H.J. Broers e J.A.A. Ketelaar, convinti che i limiti di tale tipo di cella non consentissero sviluppi interessanti nel breve termine, si concentrarono su celle con elettrolita formato da sali (sali di carbonato fusi), riuscendo a sviluppare una cella che funzionò per circa sei mesi usando un elettrolita formato da un misto di litio sodio e/o carbonato di potassio; tuttavia essi rilevarono anche che l'elettrolita andava lentamente perso durante il funzionamento. Nello stesso periodo, Bacon stava lavorando con una cella analoga che utilizzava elettrodi a doppio strato ai capi dell'elettrolita fuso, arrivando nel 1958 a costruire un dispositivo in grado di generare 6 kW di potenza elettrica, utilizzando dieci celle interconnesse, ciascuna delle quali aveva un diametro di dieci pollici. Tale dispositivo, nonostante fosse molto costoso, si dimostrò abbastanza affidabile da attrarre l'attenzione di alcune compagnie come la Pratt & Whitney e fu proprio tale compagnia che nei primi anni sessanta siglò un accordo di fornitura con la NASA per dotare le navette della missione spaziale Apollo di celle a combustibile, le quali avrebbero fornito elettricità ed acqua potabile, segnando una tappa fondamentale per questa tecnologia.

Gli anni cinquanta si chiusero con dei progressi anche nel campo delle celle ad elettrolita solido, il cui sviluppo iniziò ad accelerare grazie al contributo del Central Technical Institute in Olanda e della General Electric. Fu sempre tale compagnia a sviluppare negli anni immediatamente successivi un nuovo tipo di cella a combustibile, la PEM (“proton exchange membrane”), grazie al lavoro di Thomas Grubb e Leonard Niedrach. Tale tecnologia fu utilizzata per realizzare una cella portatile di piccole dimensioni nell’ambito di un progetto in collaborazione con la marina e l’esercito degli U.s.a. . Nel

1961 inoltre G.V. Elmore e H.A.Tanner, attraverso il loro articolo “Intermediate Temperature Fuel Cells”, mostrarono nuove potenzialità della cella ad elettrolita acido descrivendo i risultati da loro ottenuti usando un elettrolita composto per il 65% da polvere di silice impastata in una guarnizione di teflon e per il 35% da acido fosforico.

Verso la metà degli anni sessanta l’interesse per le celle a combustibile portò ad una serie di test condotti dall’esercito degli Stati Uniti d’America, ad esempio vennero testate delle molten carbonate cells (celle al carbonato fuso) prodotte dalla Texas Instruments e delle Pafc alimentate con combustibili comunemente disponibili sul campo sfruttando dei reformer (produttori di idrogeno puro a partire appunto da un altro combustibile).

L’ultimo grande evento nella storia delle celle a combustibile è stato l’invenzione da parte della NASA delle celle a metanolo diretto (senza reforming) all’inizio degli anni novanta, completando così i tipi di celle ad oggi sviluppate.

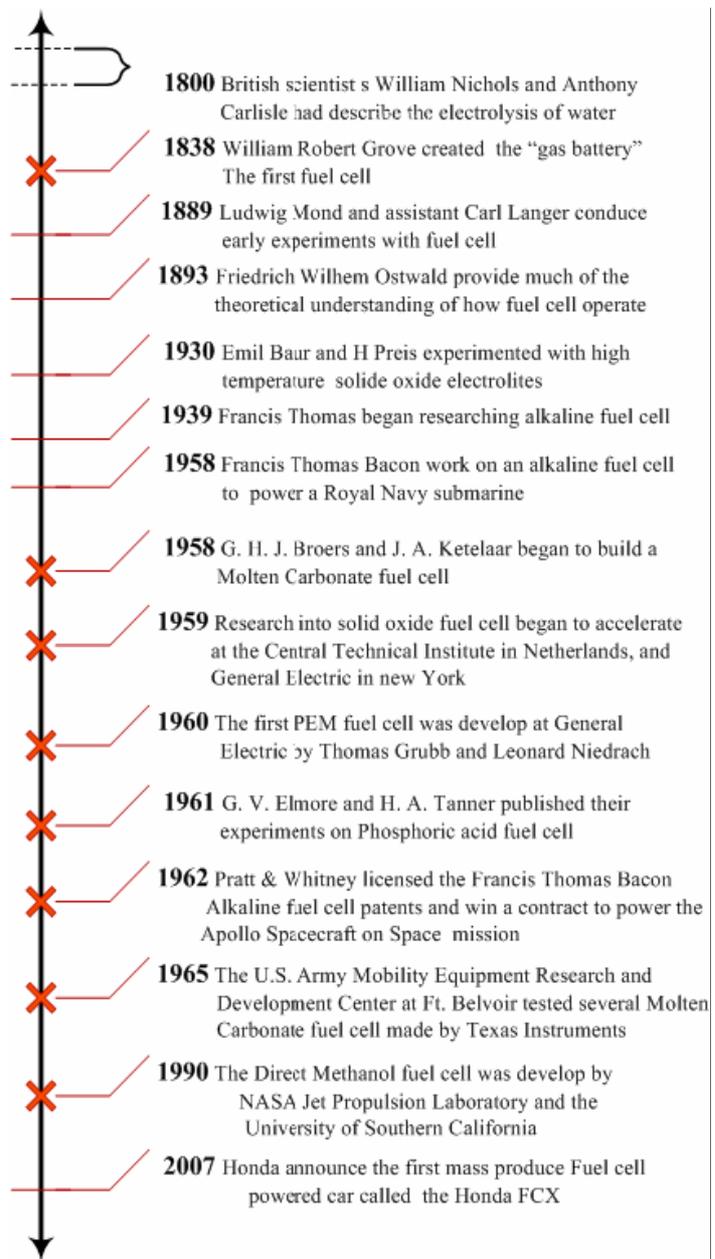


Figura 3 evoluzione temporale delle celle a combustibile

FIGURE DI MERITO PER UNA CELLA A COMBUSTIBILE

Per poter descrivere le prestazioni di una cella o di un sistema a celle a combustibile è necessario definire alcune figure di merito, che permettano anche un confronto tra dispositivi diversi .

FIGURE DI MERITO PER CELLE A COMBUSTIBILE:

- DENSITA' DI CORRENTE: solitamente misurata in mA/ cm², deve essere riferita ad un voltaggio di funzionamento specifico; esprime la corrente per unità di area dell'elettrodo.
- POTENZA PER UNITA' DI AREA: ottenuta moltiplicando la densità di corrente per il voltaggio di funzionamento al quale essa è riferita, si misura in mW/cm².

FIGURE DI MERITO PER SISTEMI A CELLE A COMBUSTIBILE:

- DENSITA' DI POTENZA: potenza/ volume [kW/m³]
- POTENZA SPECIFICA: potenza/massa [W/Kg]
- DOLLARI (U.S.A.) PER KILOWATT: figura usata per descrivere il costo di un sistema a celle a combustibile.

Per quanto riguarda la vita di una cella a combustibile, è difficile specificare dei parametri che siano efficaci, infatti ad esempio il MTBF (mean time between failures) non si applica bene alle celle a combustibile in quanto le loro prestazioni calano gradualmente. Questo calo può essere espresso tramite la figura detta "deterioramento percentuale per ora" oppure in "millivolt per ora", grandezza che descrive il calo della tensione d'uscita della cella.

EFFICIENZA E VOLTAGGIO A CIRCUITO APERTO

Affinché la reazione avvenga è necessario che qualche molecola abbia sufficiente energia; se la probabilità che ciò si verifichi è bassa, la reazione stessa procederà lentamente. Per superare questo problema si agisce in modi diversi, in particolare si può ricorrere a:

- uso di catalizzatori
- innalzamento della temperatura
- aumento dell'area degli elettrodi

In ogni caso il voltaggio generato da una singola cella a combustibile quando fornisce una corrente significativa è abbastanza basso (circa 0.7 V); pertanto per generare un voltaggio utile si devono collegare in serie più celle. Il modo più semplice per fare ciò è collegare tra loro catodi ed anodi tramite conduttori esterni, tuttavia le cadute di tensione sul conduttore di collegamento tra ogni coppia di celle risulterebbero rilevanti a causa del basso voltaggio prodotto dalle celle stesse, pertanto tale metodo nella pratica risulta inutilizzato. L'interconnessione viene invece effettuata utilizzando il cosiddetto "bipolar plate", il connettore bipolare, un dispositivo che connette tutta la superficie di un anodo con quella del catodo della cella successiva ed allo stesso tempo serve anche come mezzo per fornire ossidante e combustibile alla cella. Tale connettore bipolare deve costituire una connessione elettricamente buona e fornire i reagenti necessari alla reazione in maniera efficace, mantenendoli però strettamente separati, caratteristiche che portano a design abbastanza complessi.

Oltre a ciò bisogna anche tenere conto del fatto che gli elettrodi devono essere porosi per permettere al gas di penetrarli, aumentando così la superficie a disposizione per la reazione; ciò potrebbe causare delle perdite di combustibile, per evitare le quali si introducono delle soluzioni che complicano ulteriormente il design. Una prima soluzione può essere trovata usando la strategia del cosiddetto "external manifolding", caratterizzato dalla chiusura dei bordi degli elettrodi tramite una struttura esterna aggiuntiva (rispetto allo stack di celle a combustibile).

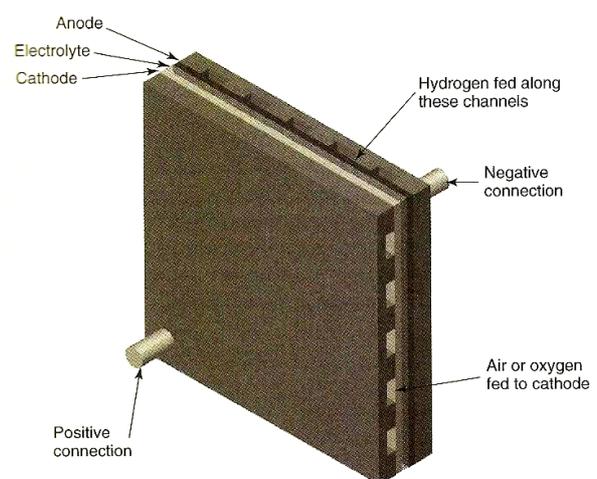


Figura 4 Esempio di una cella con connettori bipolari

Il vantaggio da tale soluzione sta nella sua semplicità realizzativa, tuttavia essa porta con sé due importanti problematiche: la scarsa pressione esercitata in corrispondenza dei canali di rifornimento dei reagenti e la difficoltà a raffreddare il sistema. Con

questa architettura, infatti, risulterebbe estremamente difficile far circolare un liquido refrigerante all'interno della cella; pertanto devono essere i gas reagenti stessi a svolgere la funzione di raffreddamento. Questo significa che essi devono essere forniti ad un ritmo superiore a quello richiesto dalla chimica della cella, con conseguente spreco di energia.

Una soluzione molto più utilizzata è quella del cosiddetto “internal manifolding”, tecnica che richiede però un design più complesso per il connettore bipolare, il quale deve essere realizzato più grande degli elettrodi ed avere dei canali che forniscano i reagenti attraverso lo stack, sfruttando fenditure accuratamente posizionate che permettono ad essi di raggiungere gli elettrodi; il risultato è uno stack che si presenta come un blocco unico alimentato attraverso entrate ai capi dello stesso, dove sono realizzati anche i morsetti positivo e negativo.

Questo design permette molti tipi di raffreddamento diversi, ma complica ulteriormente il progetto del connettore, che costituisce quasi sempre il contributo più pesante al costo di una cella a combustibile; in ogni caso anche con questa soluzione il sistema può soffrire di perdite di gas reagenti, questione che costituisce un grosso problema in uno stack di celle a combustibile.

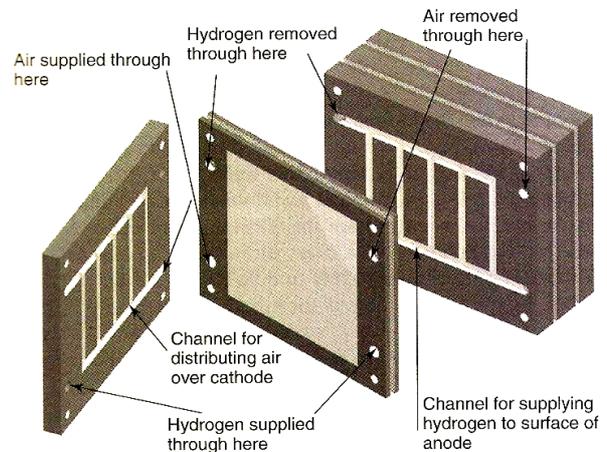


Figura 5 Esempio di uno stack con connettori bipolari

Per quanto riguarda il calcolo del voltaggio prodotto da una cella a combustibile, risulta utile definire alcuni termini caratteristici:

ENERGIA LIBERA DI GIBBS: l'energia disponibile per compiere lavoro esterno, escluso quello compiuto in cambiamenti di pressione o volume.

ENTALPIA (DI COMBUSTIONE): il calore producibile bruciando una certa quantità di combustibile.

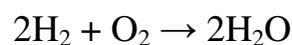
Per queste forme di energia chimica si può effettuare un parallelo con l'energia potenziale meccanica, infatti in entrambi i casi si può definire la condizione di energia zero praticamente in qualsiasi condizione; nel caso di reazioni chimiche esso si definisce normalmente come elementi puri, nel loro stato normale a temperatura e pressione standard (25 °C e 0,1 MPa); quando si adotta questa convenzione si parla di “energia libera di Gibbs di formazione” invece che di “energia libera di Gibbs” (e di “entalpia di formazione” invece che di “entalpia”). Questo significa che per una cella a combustibile che opera a temperatura e pressione standard, l'energia libera di Gibbs di formazione è zero.

Il secondo punto di contatto tra l'energia potenziale e le forme di energia chimica in questione è il fatto che è la variazione di energia ad essere rilevante; infatti in una cella a combustibile è la variazione nell'energia libera di Gibbs che dà l'energia liberata, definendo questa variazione come

$$\Delta G_f = G_f \text{ dei prodotti} - G_f \text{ dei reagenti}$$

Se la grandezza in esame è considerata come quantità per mole ciò è indicato con l'aggiunta di $\bar{}$ al di sopra del simbolo stesso.

Ad esempio considerando la reazione base della cella ad idrogeno/ossigeno



Equivalente a



si ha

$$\bar{\Delta g}_f = \bar{(g}_f)_{\text{H}_2\text{O}} - \bar{(g}_f)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} \bar{(g}_f)_{\text{O}_2}$$

Importante è notare che l'energia libera di Gibbs non è costante ma varia con la temperatura e lo stato dei reagenti (liquido o gassoso), inoltre la sua variazione è negativa se avviene una liberazione di energia.

Se non si hanno perdite nella cella a combustibile tutta l'energia liberata è convertita in energia elettrica; questo può essere sfruttato per ricavare il voltaggio a circuito aperto generato in condizioni che si possono definire ideali (niente perdite o reazione reversibile).

Nella cella a combustibile ad idrogeno per ogni molecola d'acqua prodotta 2 elettroni passano attraverso il circuito esterno, di conseguenza per ogni mole di idrogeno si hanno $-2N_e$ Coulomb (con $N = 6,022 \cdot 10^{23}$ numero di Avogadro) cioè $-2F$ Coulomb, con F costante di Faraday che rappresenta la carica di una mole di elettroni, che circolano nel circuito stesso; di conseguenza il lavoro elettrico svolto è:

$$L = \text{carica} \times \text{voltaggio} = -2FE \text{ Joules}$$

Con E che costituisce la forza elettromotrice.

Se il sistema è reversibile questo lavoro sarà uguale all'energia libera di Gibbs rilasciata, pertanto si può scrivere:

$$\bar{\Delta g}_f = -2FE$$

Da cui si ricava

$$E = - \overline{\Delta g_f} / 2F$$

($\overline{\Delta g_f}$ è minore di zero in quanto indica energia liberata)

In generale varrà la relazione

$$E = - \overline{\Delta g_f} / Fz$$

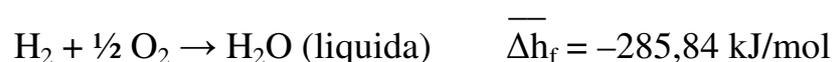
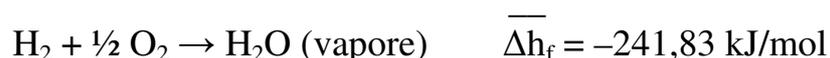
Con z numero di elettroni trasferiti per ogni molecola di combustibile.
Per quanto riguarda l'efficienza un primo modo per definirla può essere

$$\eta = \text{energia elettrica prodotta} / \text{energia libera di Gibbs}$$

tuttavia tale modo di definire questa grandezza non è molto utile, in quanto indipendentemente dalle condizioni poste, il limite all'efficienza è sempre il 100% .
Siccome le celle a combustibile usano materiali che vengono solitamente bruciati per liberare la loro energia, si può pensare di confrontare l'energia generata dalla cella con il calore che sarebbe prodotto bruciando il combustibile, con quest'ultima energia che prende il nome di entalpia di formazione (negativa se l'energia viene rilasciata).
Si formula così la seguente definizione di efficienza:

$$\eta = \text{energia elettrica prodotta per mole di combustibile} / (- \overline{\Delta h_f})$$

Questa definizione presenta però delle ambiguità, per la variazione dell'entalpia di formazione per mole si possono infatti usare due valori diversi, uno denominato "higher heating value" (HHV), l'altro "lower heating value" (LHV). Considerando ad esempio la combustione dell'idrogeno



La differenza tra i due valori è costituita dall'entalpia molare di vaporizzazione dell'acqua. In ogni caso quindi, fornendo un'indicazione sull'efficienza di una cella a combustibile bisogna indicare quale tra LHV e HHV è stato utilizzato per ottenere quel valore, che risulta più alto se ad essere usato è il primo dei due.

Con questa definizione dell'efficienza si ottiene un limite massimo al suo valore, infatti, essendo la massima energia elettrica ottenibile con una cella a combustibile uguale alla variazione dell'energia libera di Gibbs si ottiene

$$\text{Massima efficienza possibile} = \frac{\overline{\Delta g_f}}{\overline{\Delta h_f}} \times 100 \%$$

(questo limite può poi essere confrontato ad esempio con il limite di Carnot all'efficienza dei motori termici che è $(T1 - T2) / T1$, con T1 temperatura del motore e T2 temperatura del fluido refrigerante).

Stato dell'acqua Prodotta	T [°C]	Δg_f (di formazione) [kJ/mole]	V max [V]	Efficienza max %
Liquido	25	-237,2	1,23	83
Liquido	80	-228,2	1,18	80
Gas	100	-225,2	1,17	79
Gas	200	-220,4	1,14	77
Gas	400	-210,3	1,09	74
Gas	600	-199,6	1,04	70
Gas	800	-188,6	0,98	66
Gas	1000	-177,4	0,92	62

Tabella 1 Esempio dell'andamento di efficienza e tensione generata al variare di temperatura e stato dell'acqua prodotta

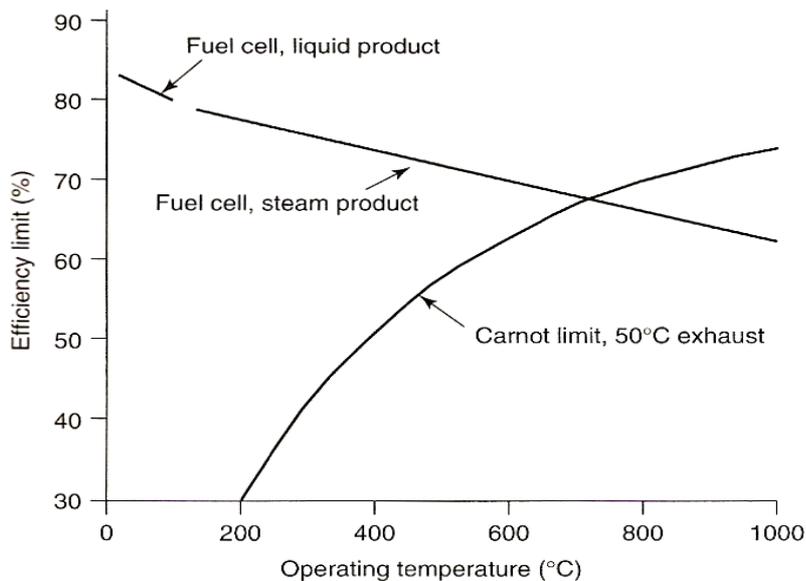


Figura 6 Grafico che confronta l'efficienza di celle a combustibile e motori termici

A commento di tali tabelle bisogna evidenziare alcuni punti di particolare importanza:

- sebbene i grafici sembrino suggerire che le basse temperature sono migliori, le cadute di tensione rispetto al valore ideale sono quasi sempre minori alle alte temperature, di conseguenza nella pratica i voltaggi delle celle a combustibile sono di solito maggiori ad alte temperature
- il calore prodotto dalle celle ad alte temperature è più utile di quello delle celle a temperature più basse
- le celle a combustibile non sempre hanno un limite di efficienza più alto dei motori a combustione

Importante è anche sottolineare come il calo della massima efficienza possibile con la temperatura non si verifica alla stessa maniera in tutti i tipi di celle.

Tali tabelle mostrano poi che il voltaggio a circuito aperto di una cella a combustibile può essere collegato all'efficienza; considerando come esempio specifico la cella ad idrogeno, se tutta l'entalpia di formazione dell'idrogeno stesso fosse trasformata in energia elettrica, la forza elettromotrice risultante sarebbe

$$E = - \overline{\Delta h_f} / 2F$$

cioè 1,48 V se si utilizza l'HHV, o 1,25 V se si usa il LHV.

Questo sarebbe il voltaggio di una cella con un rendimento del 100 %, pertanto l'efficienza della cella è ottenibile nel seguente modo

$$\text{Efficienza} = (V_c / 1,48) 100\% \text{ (riferita all'HHV)}$$

con V_c il voltaggio reale a circuito aperto.

Nella realtà bisogna però anche tenere conto del fatto che in una cella a combustibile non tutto il reagente fornito può essere utilizzato, si definisce pertanto un coefficiente di utilizzo del combustibile

$$\mu_f = \text{massa del carburante che reagisce} / \text{massa del carburante fornito}$$

L'efficienza diventa quindi

$$\eta = \mu_f (V_c/1.48) 100\%$$

Se si richiede l'efficienza relativa al LHV si utilizza 1,25 al posto di 1,48, una buona stima di μ_f può essere 0,95.

Altri due aspetti che influenzano il voltaggio prodotto da una cella a combustibile sono la pressione e la concentrazione dei reagenti, che fanno variare l'energia libera di Gibbs secondo una relazione descritta dall'equazione di Nernst; tale equazione può assumere molte forme diverse, ad esempio, se la pressione dei reagenti e dei prodotti sono espressi in bar e l'acqua prodotta è sotto forma di vapore, essa assume la seguente forma

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$$

Con E^0 forza elettromotrice alla pressione standard.

NON IDEALITA' RISPETTO AL VOLTAGGIO A CIRCUITO APERTO IN CONDIZIONI IDEALI

Nella sezione precedente si è ricavato il voltaggio a circuito aperto di una cella a combustibile supponendo che non ci fosse nessuna perdita, si è così ottenuta l'espressione

$$E = - \frac{\Delta g_f}{Fz}$$

Tale espressione, per le celle che operano sotto ai 100 °C, dà un voltaggio a circuito aperto di circa 1,2 V; in realtà però quando la cella è inserita in un sistema reale il voltaggio generato è inferiore, come mostrato dalla tabella sottostante

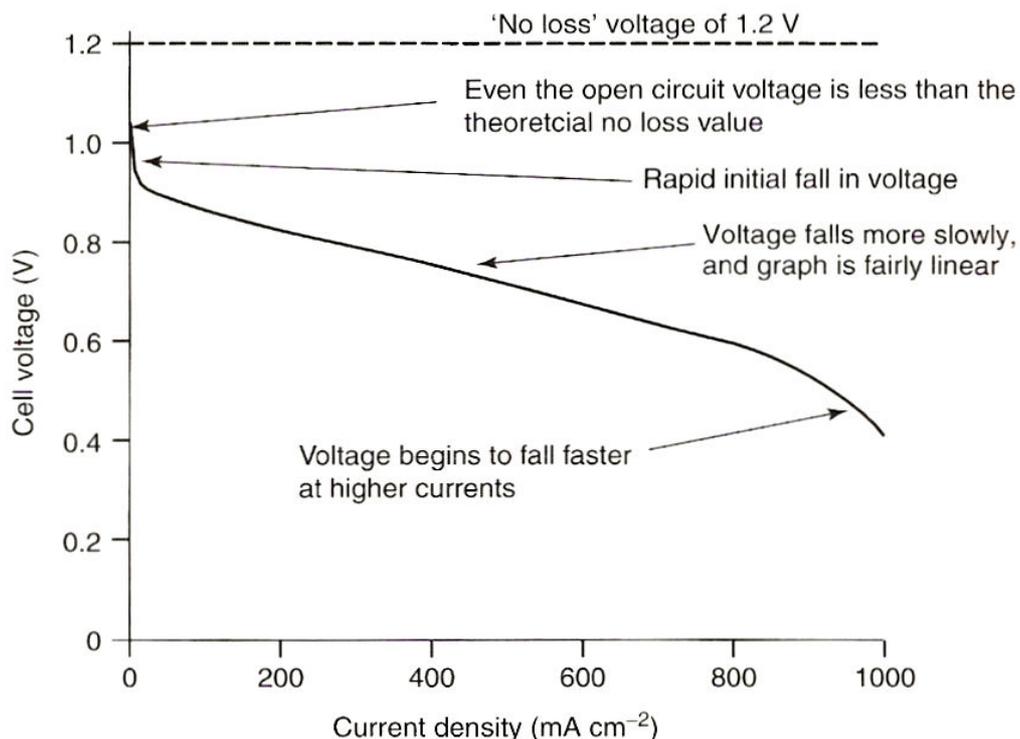


Figura 7 Esempio di caratteristica V-I nel caso di una cella a bassa temperatura

Da tale grafico si possono desumere alcune importanti caratteristiche delle celle a combustibile:

- anche il voltaggio a circuito aperto è nella pratica inferiore al valore teorico
- la caduta del voltaggio è inizialmente molto veloce, in seguito però diviene meno rapida e più lineare

- a volte c'è una densità di corrente al di sopra della quale il voltaggio riprende a scendere rapidamente

Tale scostamento tra il valore teorico e quello misurato risulta inferiore nelle celle che funzionano a temperature più alte, infatti in esse il voltaggio a circuito aperto reale è uguale o di poco minore rispetto al valore teorico, la caduta iniziale della tensione in funzione della densità di corrente è molto piccola ed il grafico è molto più lineare; nonostante ciò può esserci comunque una densità di corrente più alta alla quale il voltaggio cala rapidamente, come nelle celle che funzionano a temperature più basse. Ne consegue che, anche se il voltaggio a circuito aperto teorico è minore per le celle a temperature più alte, quello effettivo è di solito di solito più alto in esse, poiché le cadute di tensione dovute agli effetti di non idealità sono minori.

Le cause della caduta di tensione che si riscontra nel voltaggio prodotto da una cella a combustibile sono principalmente quattro:

- perdite di attivazione: sono causate dalla lentezza della reazione; infatti una parte del voltaggio generato è perso nel guidare la reazione chimica che trasferisce gli elettroni da e verso l'elettrodo. Questa caduta di tensione è fortemente non lineare.
- “fuel crossover”: è la perdita di energia dovuta allo spreco di quella parte di carburante che passa attraverso l'elettrolita ed in misura minore al passaggio di corrente attraverso lo stesso. Questo tipo di perdite, ad eccezione del caso delle celle a metanolo dirette, sono ridotte ed i loro effetti sono in genere di scarsa importanza.
- perdite ohmiche: dovute alla resistenza degli elettrodi e delle interconnessioni (oltre che dell'elettrolita), provocano una caduta di tensione lineare, proporzionale alla densità di corrente.
- “mass transport” o “concentration losses”: cadute di tensione dovute alla diminuzione della concentrazione dei reagenti sulla superficie degli elettrodi.

PERDITE DI ATTIVAZIONE

Questo fenomeno fu osservato per la prima volta da Tafel nel 1905, egli infatti notò sperimentalmente che le cadute sulla superficie degli elettrodi seguono lo stesso andamento in un grande numero di reazioni diverse, andamento di cui un esempio tipico è riportato nei seguenti grafici

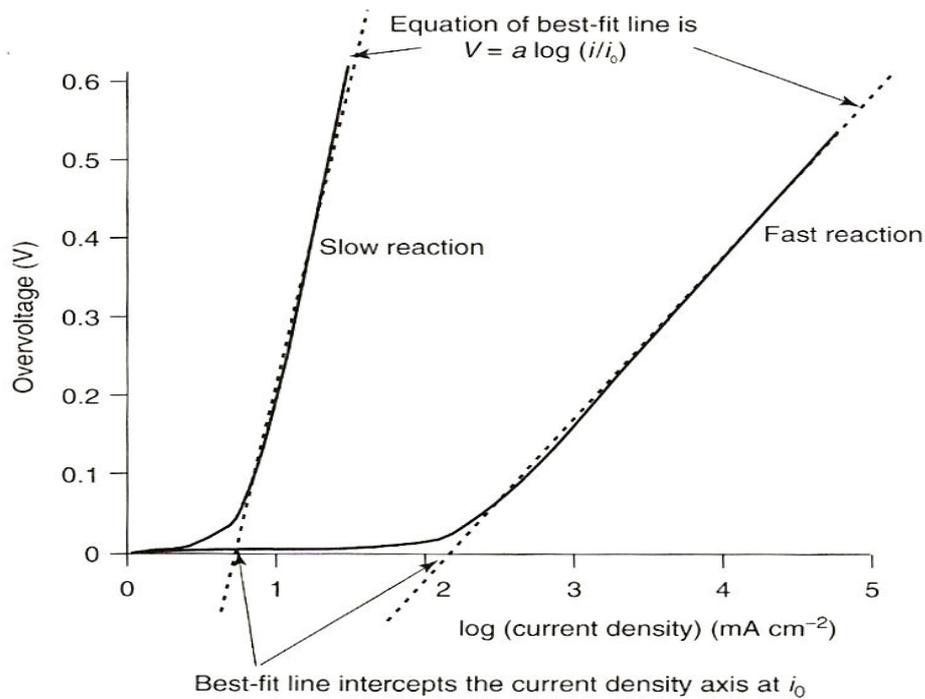


Figura 8 Esempio dell'andamento delle perdite di attivazione

Nella maggior parte dei casi la caduta di tensione è data dalla cosiddetta equazione di Tafel

$$\Delta V_{\text{act}} = A \ln(i/i_0)$$

In tale equazione la costante A è maggiore se la reazione chimica è lenta, mentre i_0 , grandezza che è chiamata densità di corrente di scambio, può essere considerata la densità di corrente alla quale la caduta in tensione inizia ad essere diversa da zero, pertanto l'equazione di Tafel risulta valida solo per valori di i più grandi di essa (che è maggiore per reazioni più veloci).

Per quanto riguarda il coefficiente A , considerando come esempio sempre la cella ad idrogeno nella quale vengono trasferiti due elettroni per ogni mole di carburante, esso è esprimibile come

$$A = RT / 2\alpha F$$

La costante α prende il nome di coefficiente di trasferimento di carica ed il suo valore, in ogni caso compreso tra zero ed uno, dipende dal materiale di cui è fatto l'elettrodo a cui si misura la caduta di tensione e dalla reazione considerata. Un'importante osservazione va fatta a riguardo della dipendenza di A dalla temperatura; infatti, nonostante essa sia presente al numeratore, raramente un suo aumento porta ad una crescita della caduta di tensione a causa dell'aumento di i_0 ; essa è la densità di corrente alla quale ad un elettrodo si ha corrente totale risultante zero; tale condizione non corrisponde infatti ad un'assenza di reazione, bensì ad un equilibrio tra essa e la reazione inversa; più alta è i_0 più attivo è l'elettrodo e più

facile risulta far fluire una corrente nell'uno o nell'altro verso, pertanto è fondamentale riuscire ad avere tale parametro più alto possibile.

Se le perdite di attivazione fossero le uniche presenti nella cella, il voltaggio sarebbe espresso dall'equazione

$$V = E - A \ln(i/i_0)$$

con E voltaggio a circuito aperto in condizioni ideali (senza perdite), espresso dalla formula

$$E = - \overline{\Delta g_f} / Fz$$

Con tali ipotesi l'andamento del voltaggio sarebbe quello mostrato dal seguente grafico per diversi valori di i_0

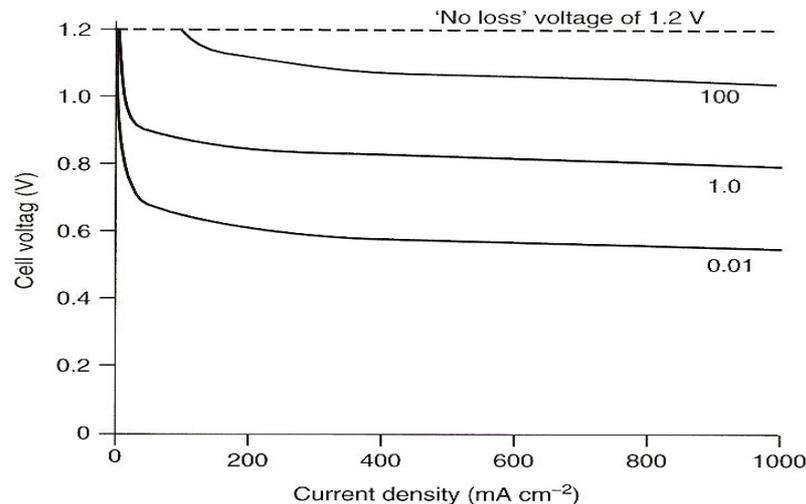


Figura 9 Esempio di caratteristica V-I con le sole perdite di attivazione

In alcuni tipi di celle a combustibile, le perdite di attivazione sono rilevanti soltanto al catodo, mentre sono trascurabili all'anodo (caratterizzato da una i_0 maggiore), tuttavia ciò non è vero in generale in quanto, ad esempio nelle celle a metanolo dirette, le perdite di attivazione all'anodo non sono assolutamente trascurabili, pertanto in questi casi la caduta di tensione dovuta alle perdite di attivazione sarà

$$\Delta V_{act} = A_a \ln(i/i_{0a}) + A_c \ln(i/i_{0c})$$

Il parametro più importante e che mostra le maggiori variazioni rimane comunque i_0 . Per ridurre le perdite di attivazione e migliorare così le prestazioni di una cella a combustibile si cerca quindi di aumentare il valore di i_0 , per fare ciò si può ricorrere a più strategie:

- aumentare la temperatura della cella
- utilizzare catalizzatori più efficaci

- aumentare la porosità degli elettrodi, aumentando così la loro superficie
- aumentare la concentrazione dei reagenti, ad esempio con l'utilizzo di ossigeno puro invece dell'aria
- aumentare la pressione

Gli ultimi due metodi in particolare, non solo fanno aumentare il valore di i_0 , ma anche quello del voltaggio a circuito aperto E.

Riassumendo, le perdite di attivazione costituiscono la più importante non idealità e causa di caduta nella tensione generata dalle celle a media e bassa temperatura, nelle quali è rilevante principalmente al catodo; tale fenomeno è invece significativo ad entrambi gli elettrodi nelle celle che usano combustibili diversi dall'idrogeno, in ogni caso esso diviene meno rilevante a temperatura e pressioni più alte.

FUEL CROSSOVER E CORRENTI INTERNE

Nonostante l'elettrolita venga scelto per impedire il passaggio di elettroni, ci sarà in ogni caso una piccola corrente in grado di attraversarlo, una cosiddetta corrente interna; ci sarà inoltre una certa quantità di combustibile che diffonderà dall'anodo al catodo dove reagirà senza produrre alcuna corrente, fenomeno che prende il nome di fuel crossover. Questi due fenomeni dal punto di vista degli effetti sul voltaggio della cella sono essenzialmente equivalenti, tanto che si riconduce il fuel crossover, che è solitamente il fenomeno più importante, ad una corrente interna equivalente.

Il fluire di elettroni e combustibile è in ogni caso di piccola entità (tipicamente pari ad una densità di corrente equivalente di pochi mA/cm²), pertanto in termini di energia persa questi due fenomeni sono poco importanti, tuttavia essi causano una caduta di tensione a circuito aperto che nelle celle a media e bassa temperatura risulta molto rilevante. Infatti, anche se i terminali della cella non sono collegati ad un circuito, si avrà comunque una corrente diversa da zero a causa del fuel crossover e della corrente interna, ciò causa delle perdite di attivazione anche in condizioni di circuito aperto e le fa aumentare negli altri casi.

Un altro problema causato da questi due fenomeni è la grande variabilità del voltaggio a circuito aperto che essi provocano, in quanto basta una piccola variazione della corrente interna o del fuel crossover, causata ad esempio da un cambiamento nell'umidità dell'elettrolita, per provocare una variazione rilevante nella tensione generata dalla cella, come mostrato dalla tabella a lato.

Densità di corrente [mA/cm ²]	Tensione generata [V]
0	1,2
0,25	1,05
0,5	1,01
1,0	0,97
2,0	0,92
3,0	0,90
4,0	0,88
5,0	0,87
6,0	0,86
7,0	0,85
8,0	0,84
9,0	0,83

Tabella 2 Esempio dell'effetto della corrente interna sulla tensione generata

Se i_n è la densità di corrente equivalente che corrisponde ad una data corrente interna ed un dato fuel crossover (grandezza ricavabile dalla misura empirica del consumo di reagenti a circuito aperto), la tensione generata dalla cella, considerando le perdite di attivazione ed i due fenomeni precedentemente considerati, è espressa dalla seguente formula

$$V = E - A \ln((i+i_n) / i_0)$$

Considerando dei valori tipici per una cella a bassa temperatura, $E = 1,2 \text{ V}$, $A = 0,06 \text{ V}$, $i_0 = 0,04 \text{ mA/cm}^2$ e $i_n = 3 \text{ mA/cm}^2$ si ottiene l'andamento illustrato dal seguente grafico

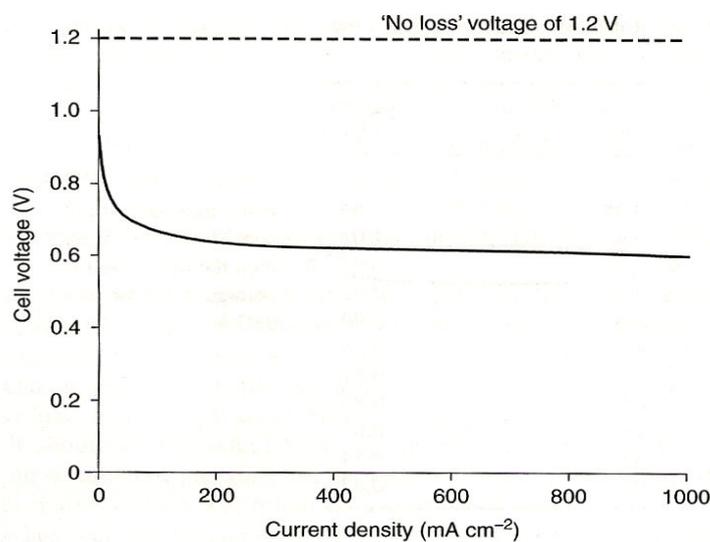


Figura 10 Esempio di caratteristica V-I con le perdite dovute a fuel crossover e correnti interne

In definitiva la corrente interna e la diffusione del combustibile attraverso l'elettrolita non sono fenomeni di grande importanza per l'efficienza ma, nel caso delle celle a bassa temperatura, hanno un effetto molto marcato sulla tensione a circuito aperto.

PERDITE OHMICHE

Sono le perdite dovute alla resistenza interna alla cella, che è data da due contributi distinti: la resistenza degli elettrodi e delle interconnessioni elettriche e la resistenza che l'elettrolita oppone al passaggio degli ioni, che costituisce il contributo più importante. Tali fattori causano una caduta di tensione lineare che segue la legge di Ohm, riscritta in funzione della densità di corrente definendo r come la resistenza specifica per unità di area, cioè la resistenza per centimetro quadrato della cella; si ottiene così che la caduta di tensione causata dalle perdite ohmiche è data da

$$\Delta V_{ohm} = i r$$

Con i densità di corrente ed r solitamente espressa in $\text{k}\Omega / \text{cm}^2$.

Queste perdite sono importanti in tutti i tipi di celle a combustibile, specialmente in quelle che usano come elettrolita un ossido solido (SOFC), per ridurle si possono usare tre metodi:

- impiegare elettrodi con la resistenza minore possibile.
- realizzare collettori (o in ogni caso le interconnessioni) con buoni materiali e design.
- costruire l'elettrolita più fine possibile.

L'ultima strategia risulta però la più difficile da seguire, in quanto l'elettrolita deve essere abbastanza spesso da prevenire scariche tra i due elettrodi ed avere una sufficiente resistenza meccanica.

PERDITE DOVUTE AL MASS TRANSPORT

Mano a mano che i reagenti vengono utilizzati nella reazione, si ha una diminuzione nella loro concentrazione e nel caso dei gas della loro pressione, cosa che provoca una riduzione della tensione generata. Considerando come esempio specifico la cella ad idrogeno, si ha che il cambiamento nella tensione generata causato da un cambiamento nella pressione dell'idrogeno, è dato dalla seguente formula

$$\Delta V = \ln(P_2/P_1) RT / 2F$$

Un metodo per modellare le perdite causate da tale fenomeno è il seguente: si suppone che i_1 sia la densità di corrente che si ha quando il combustibile è fornito al ritmo massimo possibile, in tale condizione la pressione del combustibile raggiunge lo zero; se P_1 è la pressione quando la densità di corrente è zero ed assumiamo che la pressione cali linearmente fino a raggiungere il valore zero in corrispondenza di i_1 , si ottiene

$$P_2 = P_1(1 - i / i_1)$$

Si ottiene così

$$\Delta V = \ln(1 - i / i_1) RT / 2F$$

dove ΔV è un guadagno di tensione e l'argomento del logaritmo è sempre minore di uno; se si vuole la caduta di tensione causata dal mass transport bisogna pertanto usare la seguente formula

$$\Delta V = - \ln(1 - i / i_1) RT / 2F$$

Ovviamente il termine $RT / 2F$ varierà a seconda della reazione, ad esempio nel caso dell'ossigeno sarà $RT/4F$, in generale comunque le perdite dovute al mass transport sono date dalla seguente equazione

$$\Delta V_{\text{trans}} = - B \ln(1 - i / i_1)$$

con B costante che dipende dalla cella a combustibile e dalle sue condizioni operative.

Questo approccio teorico ha però molti limiti, soprattutto nei confronti delle celle nelle quali l'ossigeno è fornito sotto forma di aria e non come elemento puro (che costituiscono la maggioranza dei casi reali) oltre che verso le celle a basse temperature e quelle rifornite con idrogeno misto ad altri gas (come diossido di carbonio); non viene inoltre considerata né la generazione né la rimozione dei prodotti delle reazioni. A tale approccio per la modellizzazione degli effetti del fenomeno del mass transport ne viene quindi ora preferito un altro, che però è totalmente empirico, il quale fornisce la seguente equazione

$$\Delta V_{\text{trans}} = m \exp(ni)$$

con valori tipici per m di circa 3×10^{-5} V, per n di 8×10^{-3} cm²/mA.

In definitiva si ha che le cadute di tensione dovute al mass transport sono particolarmente rilevanti nei casi in cui l'idrogeno è fornito da un reformer, in quanto potrebbe esserci difficoltà nell'aumentare velocemente il ritmo con cui l'idrogeno stesso è fornito, al catodo quando ad esso viene fornita aria ad un ritmo non abbastanza alto e nelle celle a membrana polimerica, a causa del problema della rimozione dell'acqua.

EQUAZIONE FINALE PER LA TENSIONE

Considerando tutte le non idealità si ottiene che la tensione operativa di una cella a combustibile è data dalla seguente equazione

$$V = E - \Delta V_{\text{ohm}} - \Delta V_{\text{act}} - \Delta V_{\text{trans}}$$

$$V = E - ir - A \ln((i+i_n)/i_0) - m \exp(ni)$$

Con:

- E il voltaggio ideale a circuito aperto.
- i_n la corrente interna equivalente comprensiva del fenomeno del fuel crossover
- i_0 la densità di corrente di scambio (“exchange current density”) al catodo, se la caduta di tensione di attivazione ad esso è molto maggiore di quella all’anodo, o una funzione delle exchange current density ad entrambi gli elettrodi in caso contrario
- r è la resistenza specifica per unità di area
- m ed n sono le costanti che compaiono nell’equazione che esprime la caduta di tensione dovuta al mass transport
- A è la costante che compare nell’equazione di Tafel

Tale equazione poi è spesso semplificata, infatti i_n è solitamente molto piccola e sebbene sia fondamentale per spiegare la caduta iniziale della tensione nella caratteristica V-I, ha scarso impatto sulle cadute di tensione in condizioni operative. Tale corrente inoltre fa sì che i si possa considerare sempre maggiore ad i_0 , l’equazione che esprime le cadute di attivazione può essere quindi riscritta come

$$\Delta V_{\text{act}} = A \ln(i/i_0) = A \ln(i) - A \ln(i_0)$$

Si può così definire un voltaggio a circuito aperto reale E_{oc}

$$E_{\text{oc}} = E + A \ln(i_0)$$

sempre minore di E, voltaggio a circuito aperto in condizioni ideali, poiché i_0 è molto piccola, pertanto il termine logaritmico sarà negativo.

Utilizzando tale equazione e trascurando i_n si ottiene quindi

$$V = E_{\text{oc}} - ir - A \ln(i) - m \exp(ni)$$

SCHEMA CIRCUITALE EQUIVALENTE E METODI PER RICA VARNE I PARAMETRI

Un fenomeno molto importante che influenza in modo decisivo il comportamento elettrico della cella è il cosiddetto “charge double layer”. Quando due materiali differenti entrano in contatto, c’è un accumulo di carica sulle superfici oppure un trasferimento della stessa da uno all’altro; nei sistemi elettrochimici, il “charge double layer” si forma in parte a causa di effetti di diffusione, in parte a causa delle interazioni tra gli elettroni agli elettrodi e gli ioni nell’elettrolita ed anche a causa delle tensioni applicate, che portano appunto ad un accumulo di cariche di segno opposto sulle superfici di contatto tra elettrodo ed elettrolita.

Siccome la probabilità che la reazione avvenga dipende dalla densità di elettroni e ioni presenti sulle superfici di elettrodo ed elettrolita, maggiore è l’accumulo di carica più grande è la corrente che può essere fornita dalla cella. Tale accumulo genererà però anche una tensione, la cosiddetta caduta di attivazione, che va a ridurre la tensione generata dalla cella, pertanto, sebbene la presenza del charge double layer sia necessaria affinché la reazione avvenga, essa provoca anche una diminuzione della tensione tanto maggiore quanto maggiore è la corrente richiesta.

L’accumulo di carica si comporta come un condensatore, così la tensione di attivazione non segue istantaneamente le variazioni della corrente come nel caso delle perdite ohmiche, ma richiederà un certo tempo. Il comportamento della cella può essere quindi schematizzato attraverso un circuito nel quale l’accumulo di carica è rappresentato da un condensatore di capacità

$$C = \varepsilon A/d$$

Essendo A la superficie reale dell’elettrodo, ed essendo d molto piccola (tipicamente qualche nanometro), la capacità risultante può essere persino di qualche Farad.

Il circuito equivalente di una cella a combustibile, che tiene conto delle varie cadute di tensione, può quindi essere il seguente

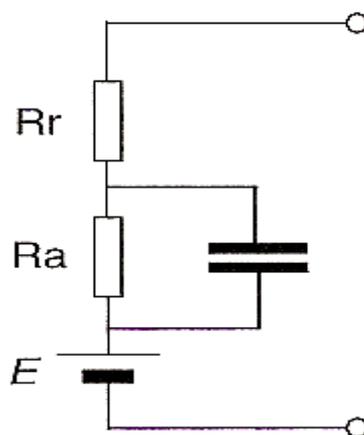


Figura 11 Schema circuitale equivalente

In tale circuito R_r modella le cadute ohmiche, R_a e C modellano invece le perdite di attivazione.

Per determinare i vari parametri, cioè distinguere gli effetti delle varie non idealità, si possono usare vari metodi, tra i quali due tra i più semplici sono l'“electrical impedance spectroscopy” e la “current interrupt technique”.

L' electrical impedance spectroscopy consiste nel fornire una corrente alternata alla cella, misurando la tensione e calcolando l'impedenza corrispondente alla frequenza in esame. All'aumentare della frequenza l'impedenza del condensatore cala, pertanto risulta possibile distinguere i vari parametri; a volte è possibile distinguere addirittura le perdite all'anodo da quelle al catodo (che nel modello equivalente mostrato precedentemente sono state modellate con un parametro unico, R_r per entrambe le perdite ohmiche, il parallelo $R_a C$ per entrambe le perdite di attivazione).

La current interrupt technique, supponendo che la cella stia fornendo una corrente alla quale le perdite dovute al mass transport è trascurabile, consiste invece nel portare improvvisamente a zero tale corrente; in tale modo la caduta di tensione dovuta alle perdite ohmiche andrà immediatamente a zero, mentre la carica accumulata (charge double layer) richiederà dal tempo per disperdersi, col conseguente permanere delle perdite di attivazione; si ottengono così andamenti del genere mostrato nel grafico seguente, dai quali è possibile ottenere una stima dei vari parametri.

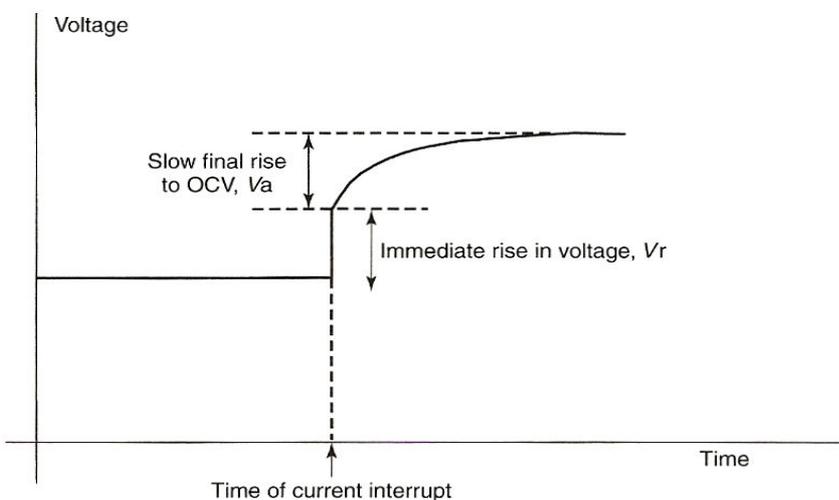


Figura 12 Esempio di andamento della tensione in funzione del tempo applicando la current interrupt technique

In definitiva si può dire che le perdite dovute al mass transport sono importanti solo ad alte correnti e se il sistema è ben progettato sono comunque piccole; nelle celle ad idrogeno a bassa temperatura sono importanti sia le cadute di attivazione (specialmente a basse correnti) sia le perdite ohmiche. Nelle celle a metanolo ci sono cadute di attivazione importanti sia all'anodo che al catodo, così sono esse a costituire le perdite più importanti. Nelle celle ad alta temperatura infine le perdite di attivazione sono trascurabili e a prevalere sono le cadute ohmiche.

CELLA A MEMBRANA POLIMERICA (PEMFC)

Reazione all'anodo : $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

reazione al catodo : $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

ione mobile : H^+

Le PEMFC sono dispositivi nei quali lo ione mobile è H^+ e l'elettrolita è un polimero in grado di lavorare a temperature relativamente basse, cosa che permette alla cella di raggiungere le condizioni operative velocemente; l'insieme anodo-elettrolita-catodo costituisce inoltre una struttura molto sottile, caratteristica che rende possibile costruire celle compatte, aumentando la densità di potenza del sistema; inoltre il fatto che l'elettrolita sia una membrana polimerica (quindi solido) ha come conseguenza molto importante che la cella possa lavorare in qualsiasi orientazione, rendendola particolarmente interessante per applicazioni portatili ed in ambito automotive.

La bassa temperatura di funzionamento non è però solo un aspetto positivo, infatti essa fa sì che la reazione sia "naturalmente" lenta, pertanto si rende necessario l'uso di metalli preziosi come catalizzatori, in particolare del platino; ciò costituiva un tempo un grosso problema, in quanto portava il costo del dispositivo a livelli inaccettabili, tuttavia sviluppi recenti hanno ridotto di un fattore maggiore di cento l'utilizzo di tale metallo, diminuendo di conseguenza anche il costo per kilowatt dei sistemi che utilizzano le PEMFC, applicabili per potenze che vanno da pochi Watt alle centinaia di kW.

Alcune caratteristiche, come la struttura degli elettrodi (che sono porosi) e l'elettrolita sono comuni a tutte le PEMFC, mentre altre variano, in particolare rilevanti aspetti che differenziano le singole celle sono:

- il sistema di raffreddamento della cella
- il metodo di umidificazione della membrana
- le caratteristiche dei connettori bipolari
- i reagenti utilizzati

ELETTROLITA: L'elettrolita solitamente è un polimero solfonato del fluoro, il materiale più usato è il Nafion, sviluppato dalla Dupont, il quale costituisce lo standard industriale con cui gli altri materiali devono confrontarsi, anche se ogni ditta solitamente sviluppa il proprio. Questi materiali sono solitamente fabbricati a partire dal fluorotetraetilene, ottenendo una sostanza caratterizzata dalla presenza di regioni idrofile in un contesto generalmente idrofobo. Le zone idrofile del materiale possono portare all'assorbimento di acqua e all'interno di queste aree idratate gli ioni H^+ sono liberi di muoversi (in quanto debolmente attratti dai gruppi SO_3^- , cosa che crea un acido diluito); nonostante queste regioni siano un qualcosa di separato, risulta

possibile per gli ioni H^+ muoversi lungo tutta la struttura della molecola; tuttavia ciò può avvenire solo se le regioni idratate sono abbastanza grandi, pertanto la conduttività del materiale nei confronti degli ioni cala se diminuisce il contenuto d'acqua al suo interno.

In generale il Nafion e gli altri polimeri utilizzati come elettrolita in queste celle sono caratterizzati da :

- alta resistenza chimica
- alta resistenza meccanica
- possibilità di essere fabbricati in pellicole molto fini (fino a $50\mu m$)
- se ben idratati sono buoni conduttori di ioni
- possono assorbire grandi quantità d'acqua

ELETTRODI: nelle PEMFC l'anodo ed il catodo hanno essenzialmente la stessa struttura e sono formati da una polvere di carbonio (su cui è distribuito il catalizzatore), fissata all'elettrolita e ad un materiale poroso e conduttore (carta carbone) che fornisce il supporto meccanico, diffonde i gas reagenti sugli elettrodi (per questo spesso è chiamato gas diffusion layer) e costituisce la connessione elettrica con il connettore bipolare; spesso viene aggiunto alla struttura anche del PTFE (politetrafluoroetilene) che essendo idrofobo espelle l'acqua permettendone l'evaporazione.

Il catalizzatore migliore sia per l'anodo che per il catodo risulta essere il platino; inizialmente il suo utilizzo era di circa 28 mg/cm^2 , ma gli sviluppi che ne sono seguiti hanno fatto diminuire l'uso fino a circa $0,2 \text{ mg/cm}^2$.

UMIDIFICAZIONE DELLA MEMBRANA: il fatto che la conduttività della membrana polimerica sia direttamente proporzionale al contenuto di acqua al suo interno, ma che tale contenuto non debba raggiungere livelli eccessivi per evitare che gli elettrodi siano riempiti d'acqua e di conseguenza i pori risultino bloccati, rende cruciale il controllo del livello di idratazione della membrana. Nella cella PEM l'acqua si forma al catodo ed in condizioni ideali essa manterrebbe al giusto livello di idratazione tutto l'elettrolita per diffusione (la membrana è molto sottile); nella pratica però ciò non si verifica, infatti nel loro passaggio dall'anodo al catodo gli ioni H^+ trascinano con sé anche delle molecole d'acqua (tipicamente da una a cinque molecole d'acqua per ogni protone, questo processo è noto con il nome di "electro-osmotic drag"), ciò implica che, specialmente ad alte densità di corrente, l'anodo potrebbe asciugarsi troppo, inoltre nella realtà a temperature superiori a $60^\circ C$ l'aria porterà via l'acqua sempre più velocemente di quanto essa venga prodotta agli elettrodi. Un metodo molto comune per risolvere questo problema è inumidire l'aria o l'idrogeno o entrambi prima che entrino nella cella (umidificazione esterna); in questo caso però bisogna bilanciare l'umidità in modo che i gas all'uscita non siano né troppo umidi, né troppo asciutti.

RAFFREDDAMENTO DELLA CELLA: Normalmente per una cella PEM l'efficienza è circa del 50% , pertanto se la cella produce X Watt di potenza elettrica, ce ne sono altrettanti che si traducono in calore.

Nel caso particolare in cui l'acqua prodotta dalla cella sia sotto forma da vapore, la potenza dissipata è data da

$$P_e ((1,25/V_c) - 1) \text{ [W]}$$

Con P_e potenza generata dalla cella e V_c voltaggio prodotto dalla stessa. Si rende così necessario un sistema di raffreddamento, per il quale si hanno tre possibili alternative:

- raffreddamento usando l'aria fornita al catodo: se la potenza generata è inferiore ai 100 W si può raffreddare la cella per convezione.
- separazione dei reagenti dall'aria utilizzata per il raffreddamento: se la potenza generata è compresa 100 e 1000 W circa si rende necessario utilizzare dei canali aggiuntivi nei connettori bipolari, nei quali far passare l'aria per raffreddare il dispositivo.
- raffreddamento a liquido: la cella viene raffreddata pompando dell'acqua attraverso i canali di raffreddamento.

Il raffreddamento ad aria risulta più semplice, ma con questa tecnica man mano che le dimensioni della cella crescono risulta sempre più difficile mantenerla ad una temperatura omogenea, inoltre i canali per l'aria per il raffreddamento del dispositivo rendono lo stack più grande di quello che sarebbe strettamente necessario (infatti un Kg d'acqua può essere pompato attraverso canali molto più stretti rispetto ad un Kg d'aria, senza contare che l'acqua ha un potere refrigerante molto maggiore), senza contare che per le celle a combustibile la necessità di avere un sistema di raffreddamento efficace è fondamentale, in quanto le loro prestazioni sono molto influenzate dalla temperatura, molto di più ad esempio di un motore a combustione interna. Per tutti questi motivi oltre una certa potenza (circa 5 kW) si avrà sicuramente raffreddamento a liquido; al di sotto dei 2 kW circa il raffreddamento sarà ad aria, mentre per le situazioni intermedie si adottano soluzioni diverse a seconda del caso specifico, in particolare si preferisce il raffreddamento a liquido quando il calore generato è destinato ad essere riutilizzato (realizzando ad esempio un sistema cogenerativo), si preferisce quello ad aria quando il calore è destinato semplicemente ad essere disperso nell'atmosfera.

CONNETTORE BIPOLARE: Il connettore bipolare è un elemento molto importante delle celle PEM infatti, essendo la membrana che costituisce l'elettrolita molto fine, esso finisce per costituire la maggior parte del peso della cella, oltre che a determinarne in gran parte le dimensioni senza contare che, essendo stato diminuito fortemente l'impiego di platino come catalizzatore, esso rappresenta anche il contributo principale al costo della cella stessa.

Per assolvere in maniera efficace alle funzioni richieste il connettore deve avere alcune caratteristiche:

- la conduttività elettrica deve essere maggiore di 10 S/cm.
- la conducibilità termica deve essere superiore ai 20 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ nei sistemi raffreddati a liquido, oppure superiore a 100 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ se il calore è rimosso solo dal bordo del connettore.
- la permeabilità ai gas deve essere inferiore a 10^{-7} mBar L S^{-1} cm^{-2} .
- deve essere resistente alla corrosione a contatto con un elettrolita acido.
- deve essere ragionevolmente rigido e resistente.
- il costo deve essere il più basso possibile.

I metodi per fabbricare questi connettori ed i materiali utilizzati variano molto, tra questi i più comuni sono :

- la grafite, che è facile da lavorare, poco densa, ha una buona conduttività ma è molto costosa, fragile e porosa.
- resine polimeriche riempite con la grafite, hanno un basso costo di processo ma una minore conduttività, anche se il riempimento con la grafite può arrivare al 75%.
- grafite e granuli di polimeri termoplastici.
- composti del carbonio con supporto in carbonio.
- metalli, non sono porosi, hanno una buona conduttività verso il calore e l'elettricità e possono essere lavorati facilmente, ma vengono corrosi e sono più densi rispetto alle alternative.

Tra tutti questi possibili materiali il più usato è in ogni caso la grafite (o composti di questa) anche se nelle celle che operano a densità di corrente abbastanza bassa può essere conveniente compromettere la resistenza elettrica del collegamento in favore di un design più semplice ed economico.

PRESSIONE DI FUNZIONAMENTO: i sistemi a PEM più piccoli solitamente vengono fatte funzionare alla pressione atmosferica, mentre può capitare che i sistemi di potenza superiore ai 10 kW funzionino a pressioni maggiori, per migliorare le prestazioni ottenendo un costo ed un ingombro minore rispetto a dispositivi dimensionati direttamente per la potenza così ottenuta, anche se l'utilizzo di un compressore per aumentare la pressione dei reagenti comporta comunque un costo.

La maggior potenza ottenibile facendo funzionare una cella a combustibile ad una pressione maggiore deriva principalmente dalla riduzione della caduta di tensione di attivazione al catodo. L'aumento di pressione fa infatti aumentare la densità della corrente di scambio, cosicché aumenta la tensione a circuito aperto, inoltre si può verificare anche una riduzione delle perdite dovute al mass transport.

Attraverso osservazioni sperimentali e speculazioni teoriche si è arrivati a stabilire che il cambiamento di tensione a circuito aperto dovuto ad un cambiamento nella pressione di funzionamento (che passa da P_1 a P_2) è dato dalla formula

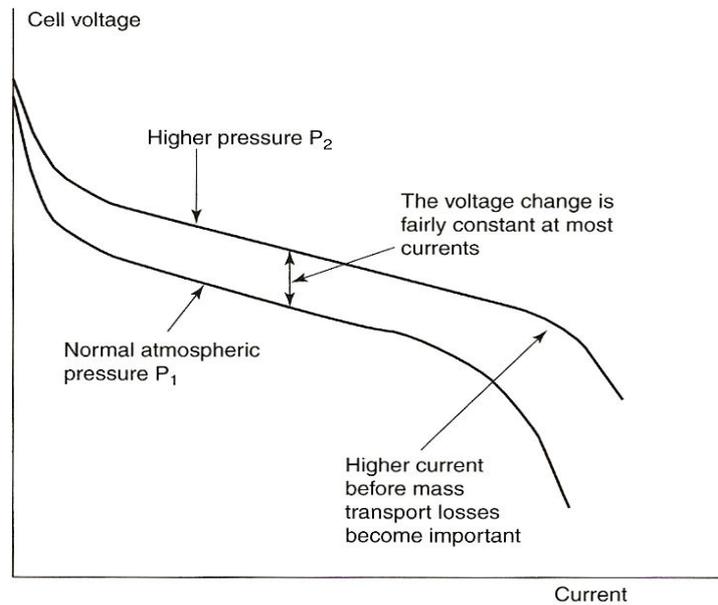


Figura 13 Esempio dell'effetto dell'innalzamento della pressione operativa sulla tensione generata

$$\Delta V_{\text{gain}} = C \ln(P_2/P_1)$$

con C una costante il cui valore dipende da R , T , F e da come la densità corrente di scambio varia in funzione della pressione, con valori compresi tra 0,06 e 0,10 V. Supponendo di avere uno stack di n celle ed una corrente I si ottiene un aumento di potenza dato da

$$P.G. = C \ln(P_2/P_1) I n \quad [\text{W}]$$

Tuttavia bisogna tener conto che è richiesta una certa potenza per far funzionare il compressore, potenza esprimibile in maniera semplificata tramite la seguente equazione

$$P.L. = \Delta V_{\text{loss}} I n \quad [\text{W}]$$

Con

$$\Delta V_{\text{loss}} = 3.58 \times 10^{-4} \times \frac{T_1}{\eta_m \eta_c} \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.286} - 1 \right) \lambda \text{ volt}$$

In cui si ha:

- $\eta_c = 0,7 \div 0,75$ efficienza del compressore.
- $\eta_m = 0,9 \div 0,95$ efficienza combinata del motore e dell'azionamento.
- T_1 temperatura di ingresso dell'aria

- P_2/P_1 rapporto delle pressioni

Si ottiene così che la variazione della tensione di ogni cella è

$$\Delta V = \Delta V_{\text{gain}} - \Delta V_{\text{loss}}$$

In base ad esso risulta possibile determinare almeno in linea teorica per ogni coppia di pressioni P_2/P_1 la convenienza o meno della variazione di pressione, anche se questo rimane comunque un modello semplificato, in quanto quelli mostrati non sono né gli unici vantaggi né gli unici svantaggi che ne derivano, con una situazione che varia anche da sistema a sistema. In particolare nelle PEM l'umidificazione dell'aria è più facile se essa è calda (c'è bisogno di meno acqua) ed alla compressione di un gas è sempre associato un aumento di temperatura.

Nella pratica la maggior parte dei sistemi di piccole dimensioni (<1kW) opera approssimativamente alla stessa pressione dell'aria nell'ambiente esterno, mentre i sistemi più grandi (>5kW) lavorano a pressioni più alte; per le situazioni intermedie le soluzioni variano e per l'analisi del comportamento del sistema si utilizzano algoritmi/programmi disponibili commercialmente.

COMPOSIZIONE DEI REAGENTI: Alcuni problemi aggiuntivi possono sorgere a seconda della composizione dei reagenti; infatti se nella maggior parte dei sistemi di piccole dimensioni essi sono ossigeno ed idrogeno puro, il combustibile (l'idrogeno) nei sistemi di dimensioni maggiori verrà spesso da un sistema di reforming (cioè viene generato a partire da un altro carburante, ad esempio il metanolo); l'estrazione dell'idrogeno implica però quasi sempre la generazione di monossido di carbonio (CO) e se alcune celle (ad alta temperatura) possono usarlo come combustibile, per altre può essere dannoso. Ad esempio nelle celle che usano il platino come catalizzatore (come le PEM) il monossido di carbonio, anche se presente in piccole quantità, ha un effetto dannosissimo, in quanto occupa i siti dove sono localizzate le molecole del catalizzatore, che così non possono essere raggiunti dall'idrogeno, cosicché l'elettrodo risulta "deattivato"; diventa perciò necessario rimuovere il monossido di carbonio dal gas fornito alla cella attraverso processi ulteriori (oppure, in qualche caso, si può rendere la necessità di eliminare il monossido meno rigida, aggiungendo una piccola quantità di ossigeno o aria al flusso di combustibile).

Un'altra questione riguarda la possibilità di utilizzare come combustibile un liquido prontamente disponibile e già correntemente utilizzato al posto dell'idrogeno, soluzione che faciliterebbe la diffusione commerciale delle celle a combustibile; sfortunatamente però questi combustibili reagiscono tutti troppo lentamente, con l'unica eccezione del metanolo, che può essere usato con un reformer o direttamente in un tipo particolare di cella a combustibile.

Infine, anche se raramente, può essere possibile che il sistema sia fatto funzionare con ossigeno puro (solitamente nei sistemi indipendenti dall'aria come quelli spaziali), cosa che aumenta notevolmente le prestazioni della cella facendo aumentare la

tensione a circuito aperto (aumenta la pressione parziale dell'ossigeno) ,riducendo la caduta di tensione di attivazione ed aumentando la densità di corrente massima (la "limiting current density" , la corrente oltre la quale il sistema non riesce a fornire abbastanza combustibile).

CELLA AD ELETTROLITA ALCALINO (AFC)

Reazione all'anodo : $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

reazione al catodo : $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$

ione mobile : OH^-

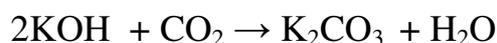
Questa tipologia di celle a combustibile è caratterizzata dall'aver come elettrolita una soluzione alcalina che permette il passaggio degli ioni OH^- ma non degli elettroni, come ad esempio l'idrossido di sodio o di potassio (è usato praticamente sempre quest'ultimo in quanto più solubile), sostanze non troppo corrosive caratterizzate da alta solubilità e soprattutto basso costo; questa però risulta essere l'unica caratteristica comune a tutte le celle alcaline, mentre le altre, come pressione, temperatura, struttura degli elettrodi e catalizzatori usati variano molto da dispositivo a dispositivo.

I vantaggi che si hanno con questo tipo di cella sono:

- una perdita di attivazione generalmente inferiore a quella delle altre celle che funzionano a bassa temperatura, poiché la riduzione dell'ossigeno avviene più velocemente (questo è il vantaggio principale)
- basso costo, in quanto si usano materiali economici, in particolare l'elettrolita è il più economico tra tutti i tipi di celle
- gli elettrodi, in particolare il catodo, possono essere costruiti con materiali non preziosi e neppure rari
- queste celle danno luogo a sistemi meno complessi e solitamente non hanno connettori bipolari (anche se ciò si paga con una minore densità di potenza)

Tra le celle alcaline si possono individuare tre tipologie, quelle ad elettrolita mobile, quelle ad elettrolita statico e quelle a dissoluzione del combustibile.

CELLE ALCALINE AD ELETTROLITA MOBILE: In questo tipo di cella, che costituisce la maggioranza delle celle alcaline, l'elettrolita (la soluzione KOH) è pompato in circolo nella cella; l'idrogeno è fornito all'anodo ma deve essere fatto circolare, in quanto a quell'elettrodo viene prodotta l'acqua, che viene fatta evaporare per essere poi condensata in un'unità apposita. Il vantaggio principale di questo tipo di cella alcalina è che essa rende possibile sostituire l'elettrolita molto facilmente e rapidamente, cosa resa necessaria dal fatto che l'anidride carbonica contenuta nell'aria reagisce con l'elettrolita stesso secondo la reazione



perciò l'idrossido di potassio è gradualmente modificato in carbonato di potassio, cosa che provoca una diminuzione di concentrazione degli ioni OH^- che vengono sostituiti dai CO_3^{2-} , causando un calo della performance della cella.

(Un modo per ridurre tale problema consiste nell'eliminare più CO₂ possibile dall'aria fornita al catodo, tuttavia ne rimarrà comunque una certa quantità, pertanto l'elettrolita si deteriorerà in ogni caso.)

Gli svantaggi di questa tipologia di cella sono legati ai componenti aggiuntivi richiesti: in particolare sarà necessario un sistema per pompare e far circolare l'elettrolita, cosa che renderà più difficile realizzare un dispositivo che lavori in qualsiasi orientazione. Un altro problema rilevante è che, poiché l'elettrolita, che conduce gli ioni, è pompato attraverso tutte le celle dello stack, esse risultano tutte connesse elettricamente; per evitare corto-circuiti interni che peggiorino le prestazioni della cella occorre quindi far sì che il sistema di ricircolo dia un percorso con la resistenza più alta possibile.

Altri vantaggi invece sono la possibilità di usare l'elettrolita circolante come liquido refrigerante e la riduzione dei problemi dovuti ai cambiamenti di concentrazione nell'elettrolita stesso (in quanto continuamente rimescolato).

CELLE ALCALINE AD ELETTROLITA STATICO: in questo tipo di celle alcaline l'elettrolita non è fatto circolare, ma ogni cella ha il proprio contenuto in una matrice posta tra i due elettrodi e costituita solitamente da amianto, molto poroso, resistente alle sollecitazioni meccaniche ed alla corrosione ma cancerogeno.

Con questa soluzione ogni cella ha il proprio elettrolita mantenuto separato da quello delle altre pertanto, oltre a mancare l'apparato per il ricircolo, non c'è il pericolo di corto-circuiti interni; tuttavia risulta anche estremamente difficile cambiare l'elettrolita, cosa che rende quasi obbligatorio l'utilizzo di ossigeno puro invece che aria per limitarne il deterioramento.

Questa cella risulta simile alla PEM e come essa può lavorare in qualsiasi orientazione (l'elettrolita risulta infatti solido); in modo analogo presenta però anche il problema della gestione dell'acqua (che però viene prodotta all'anodo al contrario della PEM), con la cella che deve avere un design tale da fare in modo che il contenuto d'acqua al catodo sia mantenuto abbastanza alto per diffusione dall'anodo; in ogni caso nelle celle alcaline questo problema è meno importante che nelle celle PEM.

CELLE ALCALINE A DISSOLUZIONE DEL COMBUSTIBILE: Questa cella è basata sulla dissociazione di un combustibile e sebbene non adatta alla generazione di alte potenze è la tipologia più facile da costruire.

In essa l'elettrolita è mischiato con il combustibile che risulta pertanto pienamente a contatto anche con il catodo; si ha così che il fenomeno del "fuel crossover" risulta particolarmente rilevante, inoltre in questo tipo di cella non vengono usati metalli preziosi come

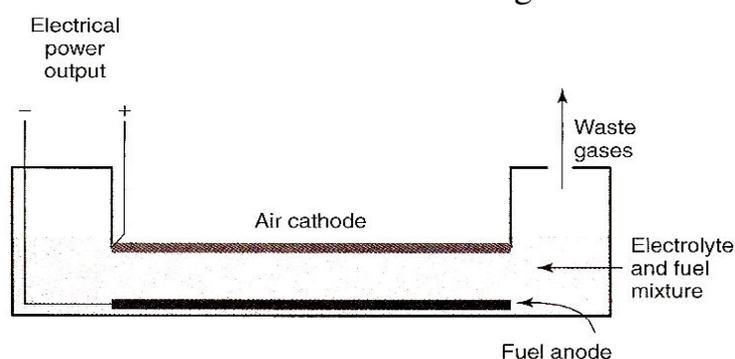


Figura 14 Struttura della cella a dissoluzione del combustibile

catalizzatori, cosicché la reazione procede lentamente. Una possibile variazione di tale cella può essere l'aggiunta di una membrana tra i due elettrodi, per evitare che il reagente, necessario all'anodo, entri in contatto con il catodo.

Un combustibile ideale per questo tipo di cella è l'idrazina H_2NNH_2 , che si dissocia in azoto ed idrogeno con quest'ultimo che poi reagisce normalmente; tuttavia tale sostanza (l'idrazina) è tossica, cancerogena ed esplosiva, non è pertanto possibile un impiego generalizzato di una cella che la utilizzi.

In generale i vantaggi offerti dal tipo di cella precedentemente descritto sono:

- basso costo
- compattezza
- semplicità
- facilità di rifornimento di combustibile (basta aggiungerne all'elettrolita)

Analizzate le varie tipologie possibili di celle alcaline si possono considerare le altre caratteristiche.

PRESSIONE OPERATIVE: Come per le altre un aumento di pressione provoca nelle celle alcaline un aumento della tensione a circuito aperto ed una diminuzione della caduta di attivazione al catodo, ma nella pratica la scelta della pressione operativa è comunque connessa a quella della concentrazione dell'elettrolita, alla temperatura di funzionamento ed al catalizzatore usato, con la maggior parte delle celle alcaline che utilizzano gas reagenti a pressioni diverse ed in ogni caso superiori a quella atmosferica.

TEMPERATURA DI FUNZIONAMENTO: ad un aumento della temperatura di funzionamento è associata una diminuzione della tensione a circuito aperto (ideale), tuttavia nella pratica tale decremento è di molto superato dalla riduzione delle cadute di attivazione (soprattutto al catodo), cosicché aumentando la temperatura si ha un miglioramento delle prestazioni della cella. I benefici sono particolarmente rilevanti al di sotto dei $60^\circ C$, range nel quale l'aumento della tensione arriva fino a $4 \text{ mV}/^\circ C$, mentre al di sopra di tale temperatura si ha ancora un miglioramento ma soltanto di circa $0,5 \text{ mV}/^\circ C$; si possono pertanto considerare i $60^\circ C$ come la temperatura minima di funzionamento per una cella ad elettrolita alcalino, al di sopra di essa la scelta dipende fortemente dalla potenza della cella (e di conseguenza dalle perdite di calore), dalla pressione e dalla concentrazione dell'elettrolita rispetto al tasso di evaporazione dell'acqua.

ELETTRODI: Poiché il range di pressioni e temperature a cui vengono fatte funzionare le AFC è molto ampio, non c'è una tipologia standard di elettrodo; essi variano infatti in dipendenza dalla performance richiesta, limiti di costo, temperatura di funzionamento e pressione, come variano anche i catalizzatori che possono venire impiegati. Alcune possibili soluzioni sono:

- elettrodi in nickel, resi porosi fabbricandoli a partire dalla polvere di tale metallo, che possono contenere ulteriori catalizzatori o no.

- elettrodi costruiti utilizzando materiali Ramey per renderli molto attivi e porosi. Questi sono materiali ottenuti mescolando il metallo attivo (ad esempio nickel) con uno non attivo (di solito alluminio), in modo tale che vengano mantenute distinte le regioni attive da quelle che non lo sono (non si ottiene una vera lega), la mistura così ottenuta è poi trattata con un materiale fortemente alcalino che dissolve il metallo non attivo, ottenendo un materiale poroso con una superficie molto ampia.
- elettrodi laminati, sono costruiti usando catalizzatori su un supporto di carbonio mescolati a politetrafluoroetilene (è idrofobo ed evita che l'elettrolita passi attraverso l'elettrodo), poi laminati in un materiale che assume una struttura a maglia.
Questo tipo di elettrodi hanno come vantaggio il basso costo di produzione, ma sono sensibili all'anidride carbonica e a causa della pellicola di PTFE non sono conduttori, pertanto risulta difficile realizzare una connessione elettrica su tutta la loro superficie, cosicché con tali elettrodi non vengono usati connettori bipolari per il collegamento delle varie celle.

Tra le varie tipologie di elettrodi quella che risulta essere la più utilizzata è l'ultima, in questi casi le connessioni delle varie celle vengono realizzate ai capi degli elettrodi, sfruttando il fatto che essendo costituiti da una maglia metallica hanno una conduttività maggiore, usando dei normali conduttori. In questi sistemi risulta inoltre comune avere un'orientazione alternata delle celle, con dispositivi vicini con i catodi (o gli anodi) adiacenti, in modo che un unico condotto possa rifornire entrambe le celle. L'orientazione risulta così del tipo

-+--+--+--+-

Questa configurazione con le celle in parallelo può anche aiutare a ridurre i problemi legati alla corrente interna all'elettrolita (se mobile) inoltre, sebbene riduca la tensione prodotta dallo stack, ne aumenta la densità di corrente.

CELLA A METANOLO DIRETTO (DMFC)

In questo tipo di cella il combustibile utilizzato non è più l'idrogeno bensì il metanolo, che non viene mandato ad un reformer ma reagisce direttamente all'anodo, eliminando il problema dell'immagazzinamento dell'idrogeno, gas con un'alta densità di energia ma difficile da contenere. Un altro vantaggio fornito dal metanolo è quello di essere un combustibile facilmente disponibile, di basso costo e con una densità di energia non molto diversa da quella della benzina (se usato direttamente permetterebbe sistemi dal peso contenuto, risultando quindi ideale per applicazioni portatili).

I vantaggi di questo tipo di cella (le cui applicazioni non sono ancora disponibili commercialmente) sono quindi la possibilità di ottenere un sistema più semplice da usare, veloce da rifornire (basta aggiungere dell'altro metanolo, ad esempio inserendo una sorta di caricatore) e con una densità di energia netta maggiore. Il problema principale di questo tipo di cella è che la reazione all'anodo (che varia a seconda dello specifico elettrolita usato) procede molto più

Metodo di conservazione	Densità di Energia	Efficienza di Conservazione (%)	Densità di energia netta
H ₂ a 300 bar in cilindri a struttura Mista	119,9 MJ/kg 33,3 kWh/kg	0,6	0,72 MJ/kg 0,20 kWh/kg
H ₂ in cilindri di idruri metallici	119,9 MJ/kg 33,3 kWh/kg	0,65	0,78 MJ/kg 0,22 kWh/kg
H ₂ dal metanolo (reforming)	119,9 MJ/kg 33,3 kWh/kg	6,9	8,27 MJ/kg 2,3 kWh/kg
Metanolo in contenitori per Uso diretto	19,9 MJ/kg 5,54 kWh/kg	95	18,9 MJ/kg 5,26 kWh/kg

Tabella 3 Confronto tra vari combustibili

lentamente che nel caso dell'uso di idrogeno (l'ossidazione del metanolo è infatti una reazione più complessa), pertanto queste celle hanno un'efficienza relativamente bassa e minore densità di potenza. Un secondo problema è legato al "fuel crossover", infatti in queste celle l'elettrolita è nella maggior parte dei casi una membrana polimerica (come nelle PEM) la quale, poiché il metanolo si mescola facilmente all'acqua, in parte lo assorbe permettendogli così di raggiungere il catodo; anche questo contribuisce a far sì che le celle a metanolo diretto abbiano performance inferiori.

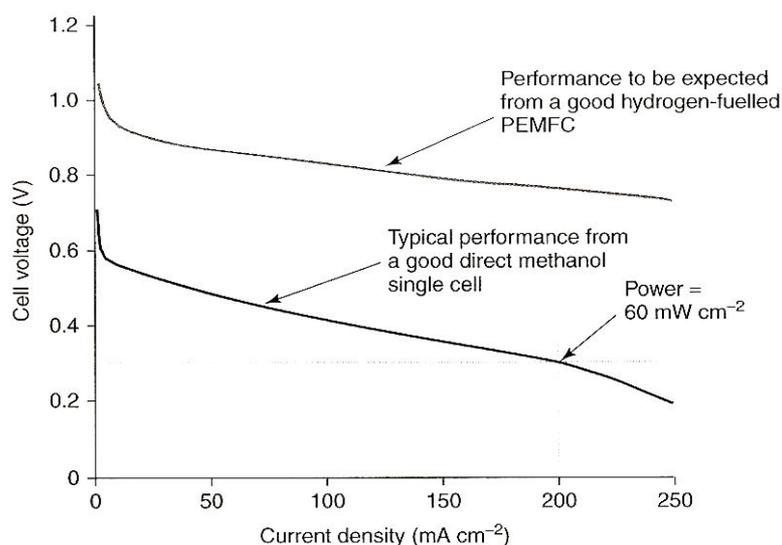


Figura 15 Caratteristica V-I per una DMFC (2003)

L'ambito di applicazione che si prospetta per le celle a metanolo diretto è quello dei dispositivi con una potenza di pochi Watt, per i quali è richiesto però un aumento della densità di energia; in particolare la DMFC dovrebbe essere in grado di fornire un'alternativa alle batterie agli ioni di litio, rispetto alle quali ha il vantaggio di una ricarica pressoché immediata (tramite l'inserimento di altro metanolo); tuttavia al momento risultano troppo costose, troppo poco affidabili e con una densità di energia troppo scarsa.

La reazione globale della cella a metanolo diretta è la seguente



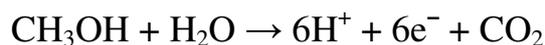
Si hanno sei elettroni trasferiti per ogni molecola di metanolo, si ottiene così un voltaggio ideale a circuito aperto di circa 1,21 V, tuttavia le cadute in questo tipo di cella sono maggiori rispetto alle altre (c'è una caduta anche all'anodo oltre che al catodo), pertanto il voltaggio ottenuto poi in pratica è notevolmente inferiore al valore teorico.

Per quanto riguarda le singole reazioni al catodo e all'anodo, la prima è costante, mentre l'altra varia a seconda dell'elettrolita usato; il metanolo può venire usato con qualsiasi elettrolita standard, ma nelle soluzioni tipiche può essere alcalino oppure una membrana polimerica, la soluzione più interessante su cui si concentra la ricerca e lo sviluppo.

REAZIONE ALL'ANODO NELLA DMFC ALCALINA :



REAZIONE ALL'ANODO NELLA DMFC PEM :



In entrambi i casi vengono prodotti sei elettroni per ogni molecola di metanolo, tuttavia a causa della produzione di anidride carbonica l'elettrolita alcalino avrebbe una durata limitata, reagendo con essa. Nella cella che usa una membrana polimerica come elettrolita si presenta invece la necessità di rifornire d'acqua l'anodo, pertanto il metanolo viene fornito alla cella mischiato all'acqua stessa.

Poiché l'ossidazione del metanolo è una reazione che procede lentamente c'è una considerevole caduta di attivazione anche all'anodo ed è necessario l'impiego di metalli nobili come catalizzatori; inizialmente veniva usato il platino il quale è stato in seguito sostituito da catalizzatori formati da una miscela di platino e rutenio in proporzioni uguali, materiale che viene usato in quantità anche dieci volte maggiori rispetto alle celle ad idrogeno (2 mg/cm^2 o più); questo poiché il mercato a cui sono destinate le DEMFC rende sostenibili costi maggiori e i catalizzatori attivi diminuiscono la caduta di attivazione oltre a ridurre il problema del fuel crossover. Per ridurre quest'ultimo, oltre a rendere il catalizzatore dell'anodo più attivo possibile, si possono adottare anche altre strategie, come utilizzare un elettrolita più spesso (pure se ciò ne aumenta la resistenza), variare la composizione dello stesso o controllare la concentrazione del combustibile fornito alla cella in base alla densità di corrente erogata. Per concludere, a livello di struttura, l'elettrodo all'anodo di una DMFC sarà solitamente del tipo poroso con supporto in carbonio (catalizzatori sopra una struttura in carbonio) come nelle PEM, rispetto alle quali ci saranno piccole differenze nella concentrazione degli ionomeri, dovute alle diverse esigenze (nelle DMFC l'elettrodo deve essere ricoperto dalla soluzione di acqua e metanolo ed il gas espulso il più rapidamente possibile, l'inverso rispetto alle PEM).

REAZIONE AL CATODO: La reazione al catodo è la stessa di una cella ad idrogeno



per cui non c'è bisogno di impiegare come catalizzatore lo stesso costoso materiale usato all'anodo, si utilizza pertanto il platino, in quanto il funzionamento della cella a metanolo diretto a questo elettrodo è praticamente uguale a quello delle PEM, rispetto alle quali non necessita dell'umidificazione dell'aria.

PROBLEMI DI SICUREZZA: Uno dei problemi principali della cella a metanolo, se non il principale, in grado di metterne in dubbio il potenziale commerciale, è quello legato alla pericolosità del metanolo. Un primo pericolo deriva dal fatto che esso è altamente infiammabile e brucia con una fiamma invisibile, cosa che potrebbe far passare inosservato un principio di incendio; bisogna però notare anche che in ogni caso il metanolo ha una temperatura di auto-combustione ed un limite di infiammabilità maggiori rispetto alla benzina, ed uno studio del 2000 (Adamson e Pearson) ha mostrato che dal punto di vista dei rischi di incendio, idrogeno e metanolo si equivalgono e sono entrambi più sicuri della benzina.

Un altro grosso problema è che il metanolo è velenoso (i suoi effetti dannosi sulla salute umana sono pertanto permanenti), facilmente miscibile a qualsiasi fluido a

base d'acqua e privo di un gusto forte ed immediatamente repellente che ne evidenzia la presenza (a differenza della benzina, anch'essa velenosa), cosa per cui può essere facilmente ingerito; in ogni caso esso è però naturalmente presente in piccole quantità nel corpo umano, non è cancerogeno ed ha un minor impatto a livello ambientale rispetto a molte altre sostanze (se esposto alla luce o abbandonato sul terreno si trasforma rapidamente in CO₂), ed è comunque già utilizzato in alcuni prodotti commerciali come i detergenti per il parabrezza delle auto.

Un altro grosso problema è che il metanolo risulta particolarmente pericoloso per la salute sotto forma di vapore, con un valore di soglia di 220 ppm, mentre la concentrazione a cui è immediatamente pericoloso è 25000 ppm; un eventuale uso di questa sostanza come combustibile dovrebbe quindi avvenire in forma liquida, sfruttando il fatto che in ogni caso è già correntemente diffusa ed utilizzata e cercando di rendere praticamente impossibile l'accesso diretto ad essa attraverso un adeguato design dei dispositivi che la impiegherebbero (ad esempio usando dispositivi con chiusura di sicurezza). Per ovviare a questi problemi (almeno in parte) è stata proposta anche l'aggiunta di additivi che rendano il gusto del metanolo immediatamente repellente, ma essi finirebbero quasi certamente per danneggiare la cella, mentre una soluzione più radicale sarebbe la sostituzione del metanolo con l'etanolo (C₂H₅OH); esso è meno velenoso, ma oltre a dare performance inferiori, in quanto vengono generati due soli elettroni per ogni molecola, risulta anche più costoso e producibile da un range più ristretto di materie prime.

Un ultimo problema legato all'uso del metanolo, legato però alla salute umana solo in parte, è la difficoltà a conservarlo a causa della sua alta miscibilità con l'acqua che dà origine ad un fluido abbastanza corrosivo, richiedendo così l'uso di materiali speciali per la sua conservazione.

	Idrogeno H ₂	Metano CH ₄	Metanolo CH ₃ OH	Etanolo C ₂ H ₅ OH	Benzina C ₈ H ₁₈
Limiti di infiammabilità in aria [%]	4-77	4-16	6-36	4-19	1-6
Temperatura di autoignizione in aria [°C]	571	632	464	423	220
Densità liquida [Kg/m ³]	77	425	786	789	702
Temperatura di congelamento [°C]	-259,2	-182,5	-98,8	-114,1	-56,8
Temperatura di ebollizione [°C]	-252,77	-161,5	64,7	78,3	125,7
Entalpia di combustione A 25 °C [kJ/mole]	241,8	802,5	638,5	1275,9	5512,0

Tabella 4 Confronto tra vari combustibili

CELLE A MEDIA E ALTA TEMPERATURA

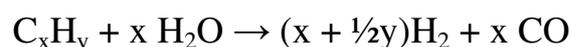
Per una cella a combustibile la tensione a circuito aperto ideale si riduce all'aumentare della temperatura, inoltre al di sopra di circa 800 °C la sua massima efficienza teorica risulta inferiore a quella dei motori a combustione, in molti casi però questi svantaggi teorici sono ampiamente superati dai vantaggi che si riscontrano nel funzionamento pratico della cella stessa; l'alta temperatura infatti accelera le reazioni, facendo diminuire la caduta di attivazione e rendendo non necessario l'uso di metallo nobili come catalizzatori; inoltre fa sì che ci sia calore disponibile per l'estrazione di idrogeno da combustibili più facilmente disponibili e conservabili (sfruttando il cosiddetto "internal reforming") e rende la cella un eccellente sistema CHP ("Combined Heat and Power generation" generazione combinata di potenza elettrica e calore) con la possibilità di realizzare anche un cosiddetto "bottoming cycle", cioè un ciclo di recupero energetico (il calore prodotto è sfruttato per generare ulteriore potenza elettrica tramite dispositivi aggiuntivi, tipicamente turbine).

Nonostante esistano tre diverse tipologie di celle che appartengono a questa categoria, la PAFC (cella ad acido fosforico) operante ad una temperatura di circa 200°C, la MCFC (cella al carbonato fuso lavora a circa 600 °C) e la SOFC (cella ad ossido solido con temperatura di funzionamento compresa tra i 650 ed i 1000 °C), esse hanno tutte alcune caratteristiche comuni:

- il calore generato può essere usato per azionare motori, fornire calore, generare combustibile tramite reforming, ciò significa che tutte queste celle non possono mai essere considerate semplicemente come celle a combustibile, ma devono essere sempre pensate come parte integrante di un sistema di trattamento del combustibile e generazione di calore.
- queste celle usano quasi sempre combustibili che hanno bisogno di un "reforming".
- c'è un problema di utilizzazione del combustibile (i gas saranno un misto di sostanze diverse, quindi si può avere la riduzione della concentrazione dell'idrogeno).

In particolare molto importante è la possibilità di combinare la cella con un motore termico, cosa che può portare il sistema a valori di efficienza globale molto alti.

REFORMING DEL COMBUSTIBILE: La produzione di idrogeno a partire dagli idrocarburi implica un processo noto come "steam reforming", esso è caratterizzato dalla seguente reazione



nella quale C_xH_y è un idrocarburo generico. Tale reazione è generalmente endotermica, per poter avvenire necessita quindi di calore, che può provenire almeno in parte dalla cella stessa sotto forma di calore dello scarico, pertanto una temperatura degli scarichi maggiore può portare ad un'efficienza più alta, in quanto può non essere necessario consumare ulteriore combustibile per far avvenire la reazione di reforming. Questa reazione presenta però un problema, la produzione di monossido di carbonio, che può rovinare eventuali catalizzatori nobili (il reforming può essere utilizzato anche in dispositivi che non appartengano all'ambito delle celle a media o alta temperatura), il combustibile così prodotto deve quindi essere trattato prima di venire inviato alla cella, tale procedimento è caratterizzato dalla reazione



che reduce il contenuto di CO trasformandolo in anidride carbonica. Similmente devono essere eliminate altre sostanze potenzialmente dannose, quali lo zolfo, solitamente contenute nei combustibili sottoposti a reforming, rendendo così necessari ulteriori processi che contribuiscono a rendere il sistema più complesso. Per alcune celle ad alta temperatura tuttavia il reforming diviene un processo più semplice, infatti le MCFC e le SOFC non solo lavorano ad una temperatura abbastanza alta da permettere ad esso di avvenire direttamente all'interno dello stack, ma sono anche in grado di usare il monossido di carbonio come combustibile, dando luogo a sistemi potenzialmente molto più semplici, in questo tipo di celle il reforming diventa quindi una soluzione molto interessante.

UTILIZZAZIONE DEL COMBUSTIBILE: Questo problema sorge quando alla cella viene fornito idrogeno non puro, ma come parte di un gas che contiene altre sostanze, infatti mano a mano che tale gas passa attraverso la cella, l'idrogeno viene consumato mentre gli altri componenti non vengono modificati; se la maggior parte dell'idrogeno viene usato il gas fornito all'anodo finisce per essere composto in gran parte da anidride carbonica e vapore, cosicché la pressione parziale dell'idrogeno sarà molto bassa, provocando una variazione nel voltaggio data da

$$\Delta V = (RT) \ln(P_2/P_1) / (2F)$$

poiché la pressione parziale dell'idrogeno cala il voltaggio diminuisce, cosa che si traduce in un calo dell'efficienza o della densità di corrente.

BOTTOMING CYCLES: Questo termine indica l'utilizzo dei gas di scarico di una cella per azionare un motore termico e può essere realizzato in due modi:

- il calore è usato per generare vapore che fa muovere una turbina
- il sistema intero è pressurizzato e sono i gas di scarico della cella stessa a mettere in moto una turbina

Considerando la cella a combustibile singolarmente la sua efficienza limite alla temperatura T_a è data da

$$\text{Max } \eta = \Delta G_{T_a} / \Delta H$$

tuttavia nella pratica le cadute dovute alle non idealità sono alte, così l'efficienza reale è di molto inferiore a questo limite teorico. Per diminuire queste cadute bisogna aumentare la temperatura, cosa che fa diminuire la variazione nell'energia libera di Gibbs e pertanto anche il limite dell'efficienza, questo poiché

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

con delta s che è minore a zero

ΔG è l'energia elettrica prodotta

$T\Delta S$ è il calore prodotto

Il calore generato può essere poi usato per un motore termico, il quale è soggetto al limite di Carnot dell'efficienza; l'energia ulteriore così ottenibile è quindi

$$((T_f - T_a) / T_f) = (T_f - T_a) \Delta S$$

Si ha pertanto che la massima energia elettrica prodotta da un sistema caratterizzato da bottoming cycle è

$$\Delta G_{T_f} + (T_f - T_a) \Delta S$$

che dopo vari passaggi risulta uguale a ΔG_{T_a} . Dividendo per la variazione di entalpia si ottiene l'efficienza massima globale del sistema, che risulta essere costante ed uguale a

$$\Delta G_{T_a} / \Delta H$$

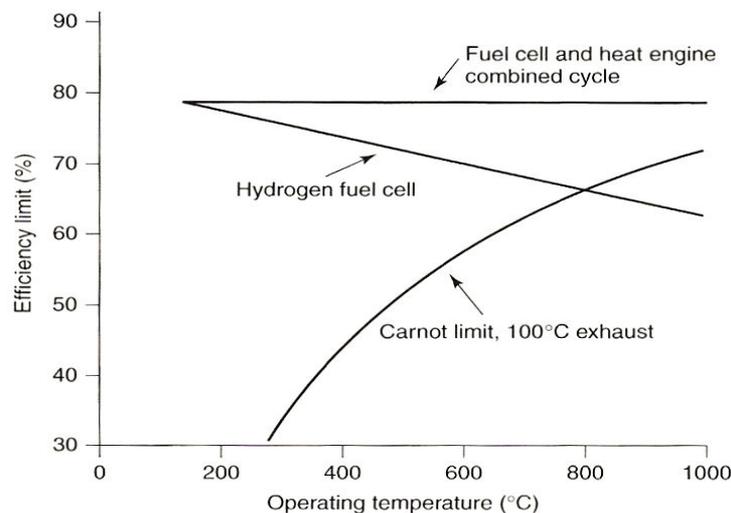


Figura 16 Confronto tra efficienze di celle singole, motori termici e sistemi a ciclo combinato

CELLA ALL'ACIDO FOSFORICO (PAFC)

Reazione all'anodo : $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

reazione al catodo : $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

ione mobile : H^+

ELETTROLITA: In questo tipo di celle si utilizza come elettrolita l'acido fosforico H_3PO_4 ; caratterizzato da sufficiente stabilità termica, chimica ed elettrochimica a volatilità abbastanza bassa, esso è anche tollerante all'anidride carbonica ed è contenuto all'interno dei pori di una matrice formata da particelle di carburo di silicio (SiC) mantenute unite da una piccola quantità di politetrafluoroetilene. Alcune problematiche legate all'utilizzo di questa sostanza come elettrolita sono che, essendo la sua temperatura di congelamento di $42\text{ }^\circ\text{C}$ (se puro) , bisogna mantenerlo al di sopra di essa per evitare stress allo stack, inoltre parte dell'acido viene perso durante il funzionamento pertanto bisogna rifornire la cella di elettrolita, senza contare che la matrice di SiC è sottile abbastanza da generare basse cadute ohmiche ma ciò fa sì che possa sopportare differenze di pressione tra i reagenti non superiori a 100/200 mbar.

ELETTRODI E CATALIZZATORI: La tipologia di elettrodi utilizzati è la stessa di quelli usati nelle PEM, i cosiddetti "gas diffusion electrodes", formati da platino distribuito su un supporto di carbonio e politetrafluoroetilene , con il primo (il carbonio) che svolge anche alcune funzioni importanti come aumentare la conduttività, fornire i pori per avere la massima diffusione possibile dei reagenti e favorire la dispersione del platino, il cui utilizzo è diminuito negli anni fino ad arrivare a circa 0.10 mg/cm^2 all'anodo e 0.50 mg/cm^2 al catodo; la struttura così ottenuta è poi fissata ad uno strato di carta carbone. In ogni caso gli elettrodi così ottenuti sono caratterizzati da una progressiva perdita di performance.

STACK/CONNETTORI: Nelle PAFC lo stack, che è costituito da 50 o più celle, è realizzato dalla connessione in serie delle stesse tramite connettori bipolari, costituiti inizialmente da un pezzo unico di grafite con i canali di rifornimento scavati su ogni lato, ma oggi realizzati con tecniche diverse per ridurre i costi, ad esempio costruendo dei cosiddetti connettori multi-componente, con una sottile ed impermeabile piastra di carbonio centrale che serve a separare i reagenti di celle adiacenti, mentre ai lati di questa sono poste piastre porose nelle quali vengono scavati i canali di rifornimento (ed eventualmente il raffreddamento).

PERFORMANCE: La densità di corrente operativa di una cella di questo tipo è di solito tra i 150 ed i 400 mA/cm^2 , quando si lavora a pressione ambiente ciò corrisponde ad un voltaggio tra i 600 e 800 mV ; se il funzionamento avviene con idrogeno puro si ha

una caduta molto bassa all'anodo (- 4 mV per 100mA/cm²), tale caduta aumenta però con la presenza di monossido di carbonio nel gas fornito; molto basse sono anche le cadute ohmiche (circa 12mV per 100mA/cm²).

In generale comunque la prestazione della cella dipenderà ovviamente dalla temperatura, dalla composizione ed utilizzo dei gas reagenti e dalla pressione di funzionamento; in particolare un aumento di quest'ultima porta ad un miglioramento delle prestazioni a causa di un aumento nel voltaggio ideale a circuito aperto e della diminuzione delle cadute di attivazione (l'activation overvoltage), come in ogni altro tipo cella, e nel caso specifico delle PAFC causa anche un aumento della conduttività dell'elettrolita nei confronti degli ioni, riducendo così le cadute ohmiche. Attraverso osservazioni sperimentali è stato possibile ottenere la formula

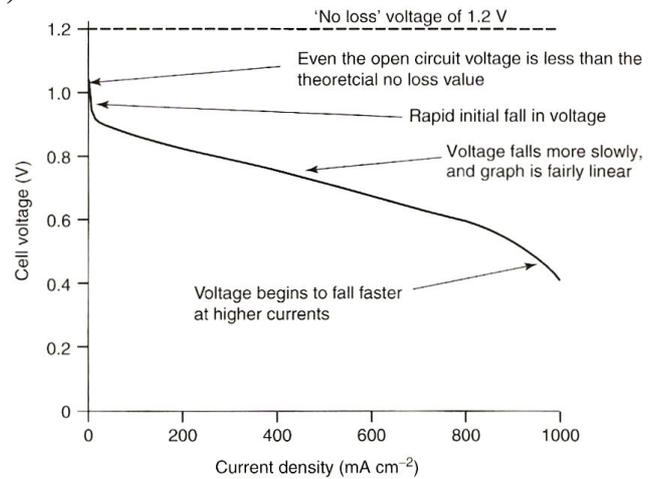


Figura 17 Grafico V-I tipico per una cella a bassa temperatura e a pressione atmosferica

$$\Delta V = 63,5 \ln (P_2/P_1) \text{ [V]}$$

che approssima gli effetti delle variazioni di pressione per temperature comprese tra 177 e 218 °C e pressioni tra 1 e 10 bar.

TEMPERATURA: In una cella ad idrogeno in generale il voltaggio a circuito aperto in condizioni ideali cala all'aumentare della temperatura e, sotto determinate ipotesi (il prodotto della reazione della cella è acqua sotto forma di vapore), tale diminuzione nelle PAFC è di 0,27 mV/ °C . Nella pratica tuttavia (come si verifica in generale) tale calo è bilanciato dalla diminuzione delle varie cadute (di attivazione, ohmiche, legate al mass transport) ed è stato sperimentalmente possibile ottenere un'accettabile descrizione dell'aumento di tensione dovuto all'incremento della temperatura dell'idrogeno puro e dell'aria in condizioni di carico medio (circa 250 mA/cm²), attraverso la formula

$$\Delta V_t = 1.15(T_2 - T_1) \text{ [mV]}$$

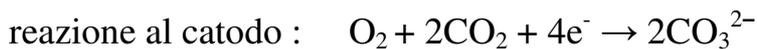
valida per temperature comprese tra i 180 ed i 250 °C .

Un aumento di temperatura, oltre ad aumentare il voltaggio generato dalla cella, fa aumentare anche la tolleranza dell'anodo al monossido di carbonio, poiché il suo assorbimento risulta ridotto (in ogni caso eventuali elettrodi deattivati a causa del CO possono essere riattivati innalzando sufficientemente la temperatura, in quanto la reazione di assorbimento del monossido di carbonio è reversibile).

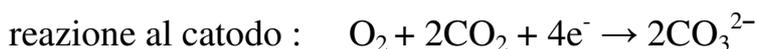
Fino a poco tempo fa le celle all'acido fosforico erano l'unica tipologia che si poteva definire disponibile commercialmente ed oggi esistono sistemi dimostrativi in grado di generare 65 MW di potenza; in ogni caso la maggior parte degli impianti ad oggi funzionanti sono nel range da 50 a 200 kW, ma ne esistono anche da 1 fino a 5 MW (il più grande impianto ad oggi funzionante genera 11 MW ed è stato costruito dalla "International fuel cell and Toshiba" per la Tokyo electric power company). Anche se prodotte commercialmente queste celle però sono ancora troppo costose e con una densità di potenza troppo bassa per imporsi in applicazioni non di nicchia.

CELLA AL CARBONATO FUSO (MCFC)

CON UTILIZZO DELL'IDROGENO COME COMBUSTIBILE:



CON UTILIZZO DEL CO COME COMBUSTIBILE:



Caratteristica peculiare di questa cella è il passaggio di CO_2 dal catodo all'anodo, con il trasferimento di 2 Faraday di carica per ogni mole di anidride carbonica, la quale deve essere fornita al catodo, dove viene trasformata in ioni carbonato, i quali vengono riconvertiti in CO_2 all'anodo.

Le alte temperature di funzionamento portano ad una serie di vantaggi, come la possibilità di realizzare il reforming interno (il vapore è aggiunto al combustibile prima che entri nella cella ed è questa a fornire il calore necessario a far avvenire la reazione), l'impiego di metalli non nobili come catalizzatori (nickel all'anodo ed ossido di nickel al catodo), oltre alla possibilità di realizzare sistemi cogenerativi o di recupero energetico; tuttavia dall'alta temperatura non derivano solo vantaggi, infatti essa porta anche a problemi di durata dei componenti (aggravati dal fatto che quello delle MCFC è un ambiente molto aggressivo).

ELETTROLITA: In questo tipo di celle l'elettrolita è una miscela fusa di carbonato e metalli alcalini fusi, di solito litio o potassio e carbonato di sodio, fissata in una matrice ceramica di LiAlO_2 . Alle alte temperature di funzionamento di queste celle (tipicamente 600/700 °C) i carbonati alcalini formano un sale fuso nel quale la conduttività ionica è assicurata dagli ioni carbonato CO_3^{2-} , similmente alle PAFC l'elettrolita è quindi una sostanza liquida in una matrice solida porosa, ma diversamente da esse, nelle MCFC la resistenza dell'elettrolita ed in particolare della matrice ceramica ha un effetto importante (se confrontato con la situazione nelle altre celle) sulla tensione operativa; in condizioni di funzionamento tipiche per le celle a carbonato fuso, l'elettrolita causa infatti circa il 70% delle cadute ohmiche, in

dipendenza anche dal proprio spessore, cadute che uno studio (del 1992) ha mostrato essere esprimibili dalla seguente formula

$$\Delta V = 0,533 t \quad [V]$$

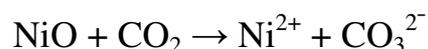
con t spessore in centimetri dell'elettrolita (tipicamente oggi giorno va da 0,25 a 0,5 mm). Questa caratteristica limita la densità di corrente (e di conseguenza la densità di potenza) rispetto ad esempio alle PAFC e le SOFC, e rende necessario un compromesso tra la bassa resistenza (che richiederebbe un elettrolita più sottile possibile) e la resistenza meccanica (richiederebbe un elettrolita più spesso); tipicamente in una cella a carbonato fuso la densità di potenza a 650 °C è di 0,16 W/cm².

Una peculiarità di questo tipo di celle è che la loro preparazione finale è effettuata quando lo stack è già stato assemblato, portando a fusione il sale di carbonato che viene così assorbito dalla matrice, causando anche un assottigliamento della struttura; la cella ha quindi bisogno di molto tempo per iniziare a funzionare (tipicamente 14 ore o più), inoltre ogni volta che la cella viene raffreddata e riscaldata c'è uno stress meccanico, pertanto il funzionamento ideale per gli stack di celle di questo tipo è un funzionamento continuo.

ANODO: tale elettrodo è costituito da una lega porosa di nichel e cromo (con uno spessore compreso tra 0.4 e 0.8 mm), quest'ultimo aggiunto per ridurre il fenomeno della sinterizzazione del nickel durante il funzionamento della cella; tale sostanza reagisce però con il litio consumando così l'elettrolita, quindi per risolvere questo problema si è pensato di sostituirla con l'alluminio, che oltre a diminuire le perdite dell'elettrolita stesso migliora la resistenza alla deformazione dell'anodo.

Nonostante questi elettrodi Ni-Cr/Ni-Al abbiano raggiunto una certa stabilità commerciale, mantengono comunque costi relativamente alti, per ridurre i quali si ipotizza la sostituzione del nickel con il rame.

CATODO: questo elettrodo è poroso ed è costruito in ossido di nickel; il suo problema principale è che quest'ultimo ha una bassa ma significativa solubilità nel carbonato fuso, si formano così per dissoluzione degli ioni di nickel che tendono a migrare verso l'anodo caratterizzato da condizioni riducenti (con possibilità di precipitazione del nickel stesso nell'elettrolita e rischio di cortocircuito interno, con conseguente perdita di potenza. Tale fenomeno peggiora ad alte pressioni parziali della CO₂, a causa della reazione



Per cercare di limitare questo fenomeno si possono attuare varie strategie:

- utilizzare un elettrolita più basico

- operare a pressione atmosferica e mantenere bassa la pressione parziale della CO_2 al catodo
- fabbricare la matrice dell'elettrolita più spessa per allungare il percorso che gli ioni Ni^{2+} devono compiere

Con il funzionamento a pressione atmosferica sono stati dimostrati tempi di vita di circa 40000 ore, mentre a pressioni maggiori si stanno studiando materiali alternativi. Un'ultima caratteristica comune ad entrambi gli elettrodi è che l'alta temperatura fa sì che la reazione sia di per sé abbastanza veloce e non ci sia pertanto bisogno che essi abbiano una grande superficie, inoltre è permesso che ci sia un parziale riempimento degli stessi da parte dell'elettrolita.

CONNETTORI BIPOLARI: Nelle MCFC i connettori bipolari sono di solito fabbricati in acciaio inossidabile, con la parte a contatto con l'anodo rivestita di nichel. In generale essi sono anche ricoperti con una sottile pellicola di alluminio (che reagendo con l' Li_2CO_3 genera una patina di LiAlO_2) per prevenirne la corrosione, mentre per prevenire perdite di gas si fa sì che sia l'elettrolita stesso a chiudere i bordi del connettore.

PERFORMANCE DELLA CELLA: anche per questo tipo di cella le condizioni di funzionamento sono ovviamente scelte in base a quello che si vuole ottenere in termini di dimensioni, voltaggio generato, richieste del carico, costo, ecc...Un esempio di una possibile caratteristica V-I è dato dalla tabella seguente

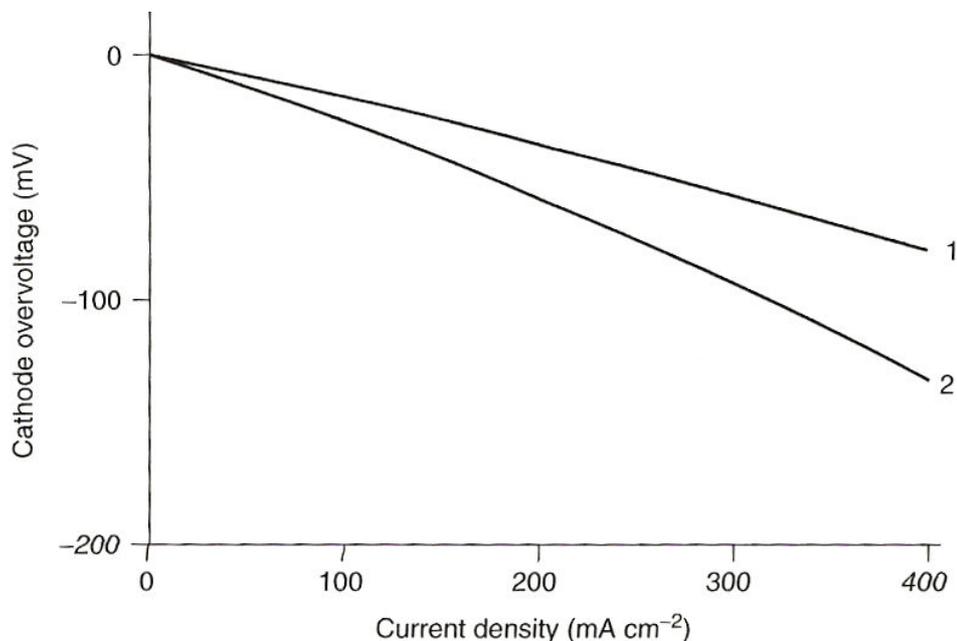


Figura 18 Influenza della composizione dei reagenti sulla caduta al catodo in una MCFC a 650°C
 1) 33% O_2 , 67% CO_2 2) 12,6% O_2 , 18,4% CO_2 , 69% N_2

Attualmente le MCFC generalmente operano nel range che va da 100 a 200 mA/cm² e da 750 a 900 mV per cella, con significative cadute all'anodo (rispetto al voltaggio ideale).

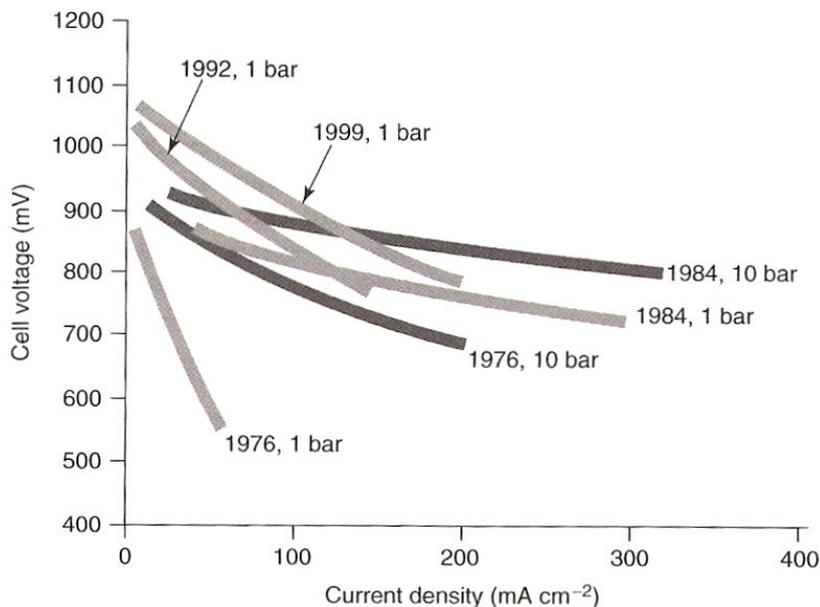


Figura 19 Evoluzione storica delle performance delle celle MCFC con reformer

PRESSIONE DI FUNZIONAMENTO: come in qualsiasi altra cella l'aumento della pressione di funzionamento porta alla crescita del voltaggio generato attraverso la diminuzione delle cadute di attivazione e dell'aumento del voltaggio ideale sempre secondo la formula

$$\Delta V = (RT) \ln(P_2/P_1) / (4F)$$

tuttavia esso può anche provocare reazioni collaterali indesiderate ed inibire la reazione di reforming ed anche se questi effetti possono essere minimizzati ad esempio aumentando il contenuto di vapore nel flusso di combustibile, nella pratica risulta quindi che nelle MCFC i benefici dell'aumento di pressione sono significativi solo fino a 5 bar.

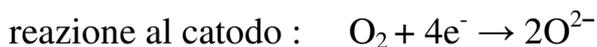
Altri problemi possono sorgere dalla differenza di pressione tra i due flussi di gas forniti all'anodo e al catodo (caratterizzato solitamente da una pressione leggermente più alta per motivi di sicurezza); tale differenza di pressione (solitamente pochi mbar) deve essere mantenuta più bassa possibile per evitare la rottura della matrice ceramica dell'elettrolita, inoltre anche la differenza di pressione tra interno ed esterno della cella deve essere minima, in quanto tipicamente è l'elettrolita stesso che "sigilla" la cella ricoprendo i bordi dei connettori per evitare perdite di gas reagenti. Queste problematiche fanno sì che sistemi con celle al carbonato fuso non siano considerati ideali per operare ad alte pressioni, specialmente se di potenza inferiore a 1 MW.

TEMPERATURA: come già detto in precedenza all'aumentare della temperatura diminuisce sì la variazione di energia libera di Gibbs, ma cala anche la caduta di attivazione al catodo, così il risultato complessivo è un aumento della tensione generata dalla cella. Questo effetto benefico dell'aumento della temperatura si riduce però notevolmente quando essa supera i 650 °C (oltre si ottiene un aumento di 0,25 mV/°C), questa viene pertanto considerata la temperatura di funzionamento ottima per una cella al carbonato fuso, in quanto temperature più alte accelerano anche i processi e le reazioni indesiderate, oltre a comportare stress maggiori per i materiali.

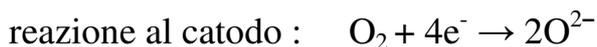
Numerosi sistemi che utilizzano le MCFC stanno per essere sviluppati in tutto il mondo (in Italia in particolare da Ansaldo); ad esempio sono già stati prodotti sistemi dimostrativi capaci di generare potenze di qualche MW ed è già stata avviata la commercializzazione di dispositivi da 250 kW.

CELLA ALL'OSSIDO SOLIDO (SOFC)

CON UTILIZZO DELL'IDROGENO COME COMBUSTIBILE:



CON UTILIZZO DEL CO COME COMBUSTIBILE:



Questo tipo di cella utilizza come elettrolita un materiale ceramico in grado di condurre gli ioni ed è pertanto un dispositivo totalmente solido, risultando così più semplice rispetto ad altre tipologie di celle; al di là di questa caratteristica la SOFC presenta molti punti in comune con le MCFC, come queste può usare come combustibile sia l'idrogeno che il monossido di carbonio, in entrambe a spostarsi attraverso la cella è uno ione negativo, inoltre anche nella SOFC le alte temperature (tra gli 800 ed i 1000°C) fanno sì che non sia necessario impiegare metalli nobili come catalizzatori; a differenza delle MCFC però la SOFC non richiede il ricircolo della CO₂ (questo semplifica il sistema) ed essendo le temperature di funzionamento più alte, si ha un voltaggio a circuito aperto ideale inferiore, bilanciato però almeno in parte dalla minore resistenza interna e dalla possibilità di realizzare elettroliti più fini.

ELETTROLITA: in questa cella l'elettrolita è costituito da zirconio con una piccola percentuale di ittrio (Y₂O₃), materiale dotato di buona stabilità sia in ambienti ossidanti che riducenti, che diventa conduttore di ioni O²⁻ a temperature superiori a circa 800 °C. La sua conduttività risulta paragonabile a quella degli elettroliti liquidi e può essere prodotto in pellicole molto fini (25-50 µm).

ANODO: l'anodo di questo tipo di celle è formato da una mistura di metallo e ceramica, nickel su uno scheletro di YSZ (zirconio stabilizzato con ittrio) ed è caratterizzato dalla porosità. Recentemente l'attenzione dei produttori si è rivolta a nuovi anodi ceramici capaci di condurre sia ioni che elettroni.

CATODO: similmente all'anodo ha una struttura porosa che deve permettere il rapido passaggio dei reagenti; il materiale maggiormente usato è manganite di lantanio drogato con stronzio, ma se ne possono usare anche altri, in ogni caso è importante che tutti conducano bene sia gli ioni che gli elettroni, in modo da diminuire la caduta al catodo.

ARCHITETTURA DELLA CELLA: Essendo l'elettrolita solido la cella può essere realizzata in più architetture:

DESIGN TUBOLARE: il catodo è un tubo cavo su cui è deposto l'elettrolita a sua volta circondato dall'anodo; ha alto costo e bassa densità di potenza ma non presenta la necessità di guarnizioni per evitare perdite di gas.

DESIGN PLANARE: utilizza connettori bipolari piatti che permettono di collegare le celle in serie in maniera molto semplice, senza il lungo cammino tipico del design tubolare; è caratterizzato da minori cadute ohmiche e conseguentemente da performance e densità di potenza maggiori, ma necessita di guarnizioni per evitare fuoriuscite dai bordi delle celle, generando problemi di resistenza meccanica e termica.

DESIGN IBRIDO: cerca di unire i due design precedenti sfruttandone i vantaggi; piuttosto che usare un connettore bipolare le celle sono collegate da un connettore fabbricato sull'alloggiamento stesso della cella.

PERFORMANCE: nelle SOFC il voltaggio teorico a circuito aperto è inferiore a causa dell'aumento di temperatura, tuttavia nella pratica le cadute di attivazione si riducono a tal punto che le cadute totali sono dovute in gran parte a quelle ohmiche.

PRESSIONE: Come in tutti i tipi di celle un aumento di pressione migliora le prestazioni, ma a differenza delle altre nelle SOFC tale incremento è dovuto principalmente alla crescita della tensione ideale a circuito aperto; i benefici che si ottengono risultano però particolarmente importanti se si utilizza un sistema a ciclo combinato, mentre negli altri casi i costi introdotti dal funzionamento a pressione maggiore rendono i benefici marginali.

TEMPERATURA: la temperatura ha un effetto molto marcato sulle performance di una cella ad ossido solido (SOFC) sebbene in maniera diversa a seconda dei materiali (anche se in ogni caso l'effetto principale è che temperature più alte aumentano la conduttività dei materiali, riducendo le cadute ohmiche che costituiscono le cadute principali in questo tipo di celle). In generale si può dire che per i sistemi ibridi e a ciclo combinato, risulta utile mantenere le temperature operative alte, mentre per altre applicazioni come la cogenerazione o possibili applicazioni nell'ambito dei trasporti (Bmw ha investito nello sviluppo di SOFC come fonte di potenza per applicazioni ausiliare per automobili) risulta più utile operare a temperature minori, pure se ciò

comporta una decrescita sensibile nelle prestazioni, in quanto quelle maggiori porterebbero difficoltà nella scelta dei materiali e del design. In ogni caso anche portando la temperatura al di sopra di un certo limite si inizia ad avere un peggioramento della performance, senza contare che lavorare a temperature minori porta a costi minori per quanto riguarda i materiali ed i processi di fabbricazione, per questo la ricerca è concentrata sull'ottenimento di elettrodi ed elettroliti che lavorino bene anche a temperature più basse.

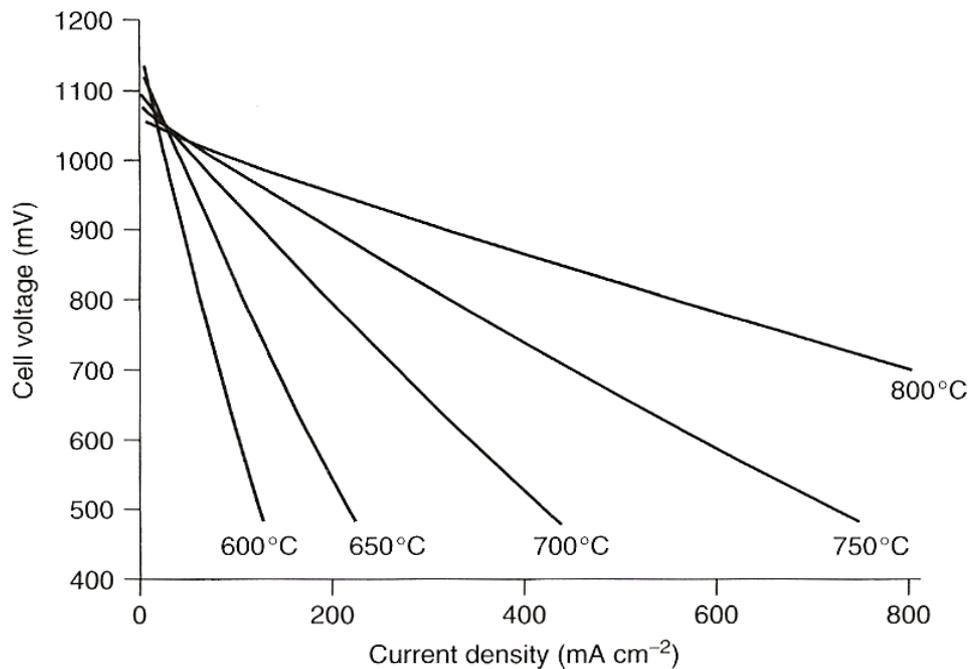
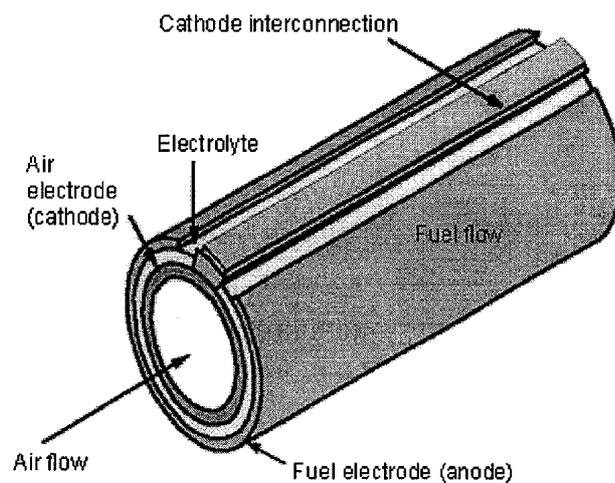


Figura 20 Esempio dell'effetto della temperatura sulle caratteristiche V-I delle SOFC



(c) SOFC

Figura 21 Design tubolare di una SOFC

AMBITI DI APPLICAZIONE DELLE CELLE A COMBUSTIBILE

Gli ambiti applicativi delle celle a combustibile riguardano principalmente i dispositivi portatili, la generazione statica di potenza ed il campo dei trasporti (l'ambito automotive ma non solo).

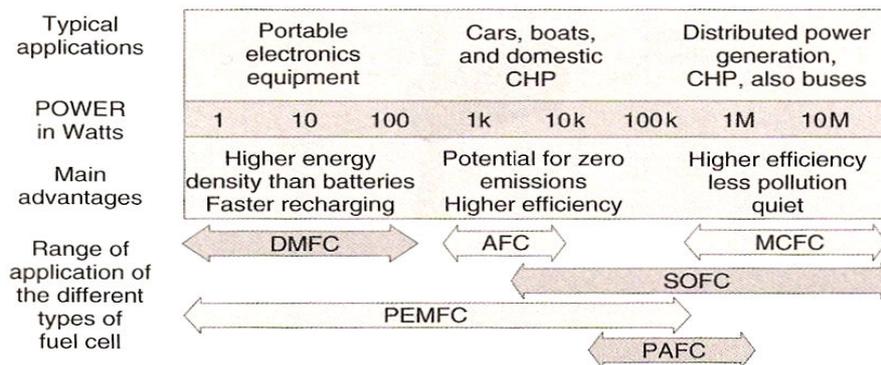


Figura 22 Ambiti applicativi delle celle a combustibile

DISPOSITIVI PORTATILI: Con questo termine si fa solitamente riferimento a sistemi che possono essere trasportati da una persona, applicazioni che vanno da pochi Watt fino al kW, come telefoni cellulari, computer portatili, ecc; per quest'ambito applicativo è particolarmente attraente la cella a metanolo diretto (pure se alcune aziende cercano di sviluppare anche celle ad idrogeno per questo tipo di applicazioni), che per imporsi deve però superare la concorrenza delle batterie. I vantaggi di una DMFC sono l'ottenimento di un sistema in cui è possibile una ricarica istantanea, senza contare che il trasporto di piccoli contenitori di combustibile extra potrebbe risultare più semplice (sarebbero meno pesanti) e meno costoso rispetto al trasporto di batterie di ricambio; affinché tutto ciò avvenga il sistema di alimentazione e sostituzione del "combustibile" deve raggiungere una chiara convenienza rispetto ad esempio alla ricarica da una presa elettrica, oggi giorno disponibile praticamente ovunque, e le DMFC devono raggiungere una densità di potenza sufficiente alla loro integrazione in dispositivi portatili.

GENERAZIONE STAZIONARIA DI POTENZA: Con questo termine si indica l'utilizzo di sistemi a celle a combustibile per generazione di potenza "in loco", in particolare come gruppi di continuità, impiegati per garantire l'alimentazione di dispositivi elettronici anche in assenza di rete, e generatori di potenza ad esempio per luoghi isolati, non raggiungibili dalla rete elettrica, applicazioni nelle quali le celle a combustibile presenterebbero il vantaggio della silenziosità (caratteristica che viene però persa se si impiega un sistema di recupero energetico).

Tipicamente in questo settore le celle funzionerebbero in maniera continua pertanto non è importante il tempo impiegato per raggiungere la condizione operativa,

cosicché è possibile pensare di impiegare anche le celle ad ossido solido; il combustibile impiegato potrebbe essere gas naturale (tipicamente metano) sottoposto a reforming, inoltre l'obiettivo per quanto riguarda il costo di questi sistemi (cioè il costo a cui diverrebbero competitive sul mercato) è di circa 1500\$/kW, inferiore ad esempio a quello delle applicazioni nell'ambito dei trasporti. Altre possibili applicazioni interessanti nell'ambito della generazione stazionaria di potenza, sono gli impianti cogenerativi per edifici residenziali e la generazione distribuita di potenza.

Un esempio di applicazioni in quest'ambito è fornito dal contratto siglato dalla H Power Corporation nel marzo 1998 per la fornitura di celle per l'alimentazione di dispositivi per la segnalazione luminosa (segnalazione stradale).

TRASPORTI: È il campo di applicazioni che ha spinto lo sviluppo recente delle celle a combustibile, in quanto potenzialmente più remunerativo, in particolare grandi sforzi sono stati profusi per cercare di realizzare un sistema che possa sostituire il motore a combustione nell'ambito automotive.

In questo settore i problemi chiave di un sistema a celle a combustibile sono la durata, il costo, il funzionamento a partire da temperature inferiori allo zero e la conservazione dell'idrogeno;

questo infatti ha un'alta densità di energia, ma a causa del basso peso molecolare deve essere conservato ad alta pressione (almeno 34 MPa), oppure in forma liquida mantenendolo a -248 °C, introducendo così notevoli problemi tecnici, senza contare che l'infrastruttura di distribuzione dell'idrogeno è praticamente inesistente.

Per quanto riguarda l'accensione della cella essa

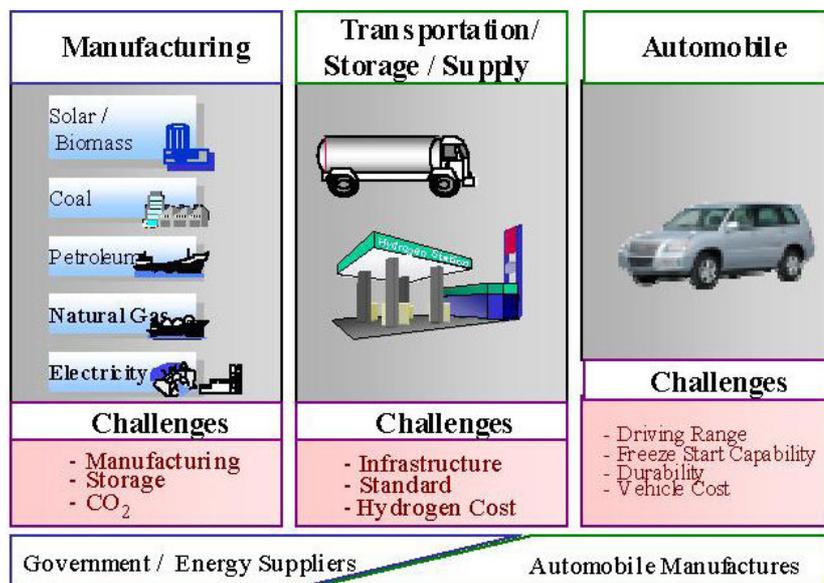


Figura 23 Problematrice nelle applicazioni automotive

deve avvenire rapidamente anche a temperature inferiori allo zero, in quanto un mezzo di trasporto è normalmente sottoposto a tali condizioni di funzionamento; gli sforzi per ridurre il costo sono invece incentrati sullo studio dei materiali usati per la membrana polimerica oltre che sulla ricerca di metodi e materiali più economici per la produzione dei connettori bipolari, nel tentativo di raggiungere l'obiettivo di un costo pari a 50\$/kW per l'intero sistema posto dal dipartimento dell'energia degli U.s.a. .

Altre caratteristiche chiave da considerare sono l'autonomia del veicolo (ad esempio Toyota ha prodotto un prototipo con un'autonomia tra i 300 ed i 330 km) e la durata della cella.

Tutte queste esigenze hanno fatto sì che le celle sviluppate per queste applicazioni siano principalmente PEMFC (che hanno una bassa temperatura di funzionamento e possono lavorare in qualsiasi orientazione), con poche eccezioni costituite da celle all'ossido solido.

	FC Vehicle	Production Plan							status
		'02	'04	'06	'08	'10	'12	'14	
Honda		▼ '02.12 Lease sale					◆	★	<ul style="list-style-type: none"> '02.12 : Lease sale (USA, Japan) '05.12 : 20 cars running ✓ 2012 : Production (goal)
Toyota		▼ '02.12 Lease sale				◆			<ul style="list-style-type: none"> '02.12 : Lease sale (USA, Japan) '05.12 : 30 cars running ✓ 2010 : Production (goal)
GM		▼ '04.11 Test driving			◆				<ul style="list-style-type: none"> '05.12 : 20 cars running ✓ 2010 : Production (goal) 2020 : multi-million prod. (goal)
DCX		▼ '08.01				◆	★		<ul style="list-style-type: none"> '05.12 : 100 cars running ✓ 2012 : Sale's to public (goal) ✓ 2015 : 50,000 production (goal)
Ford		▼ '04.11							<ul style="list-style-type: none"> '05.12 : 30 cars running (USA, Canada)

Figura 24 Situazione delle applicazioni in ambito automotive , i triangoli indicano un test-driving, le figure rosse produzioni su piccola scala e le stelle nere la produzione di massa

PRODUZIONE DELL'IDROGENO

Un'ultima questione fondamentale per le celle a combustibile riguarda la produzione di idrogeno; esso è infatti il combustibile migliore per tutti i tipi di celle, ma sebbene sia diffusissimo sulla terra, raramente si trova disponibile come gas puro e deve quindi essere estratto da qualche molecola che lo contenga.

Esistono varie possibili "fonti" di idrogeno : i combustibili fossili, i biocombustibili e l'acqua.

Dai primi, che comprendono petrolio, gas naturale, carbone e gas derivati da esso, e dai secondi, che comprendono ad esempio la cosiddetta biomassa si può estrarre idrogeno tramite reforming, che però fa sì che le celle non si possano considerare ad emissioni zero, oppure tramite metodi biologici, quali l'impiego di enzimi o batteri (utili anche per produrre biogas o altre sostanze contenenti idrogeno, attraverso ad esempio processi digestivi o di fermentazione).

Dall'acqua l'idrogeno può invece essere estratto per elettrolisi (cioè con il processo inverso rispetto a quello che ha luogo nella cella a combustibile); l'uso di elettricità per estrarre idrogeno dall'acqua può sembrare un controsenso, tuttavia esso diviene più interessante se si considera la possibilità di usare l'idrogeno stesso come vettore di energia.

CONCLUSIONI

Per nessuna delle celle a combustibile si può finora parlare di affermazione sul mercato; alcune di esse infatti, come le DMFC, stanno per essere utilizzate in applicazioni commerciali solo adesso e comunque in produzione limitata (ad esempio da Toshiba in un alimentatore esterno per dispositivi portatili); l'eventuale successo delle PEMFC sembra legato soprattutto all'ambito automotive (anche se ad esempio in Giappone esse sono utilizzate anche in sistemi cogenerativi), anche in questo caso però si hanno ancora produzioni numericamente limitate (ad esempio per la "Classe B" ad idrogeno Mercedes ha avviato la produzione in serie, ma di soli 200 esemplari), con l'ulteriore difficoltà della quasi totale mancanza di una rete di distribuzione dell'idrogeno, pure se varie compagnie hanno annunciato l'intenzione di investire per la sua creazione.

Nel breve periodo è quindi difficile prevedere un'affermazione sul mercato delle celle a combustibile a bassa temperatura, anche per problemi di costo, mentre risulta più probabile una fase di compresenza di tecnologie diverse; tuttavia i sistemi che utilizzano le celle a combustibile presentano alcuni vantaggi (come la ricarica pressoché istantanea, l'indipendenza dalla rete elettrica associata alla possibilità di usare l'idrogeno come vettore di energia, la scarsità di parti mobili che porta ad una maggiore affidabilità) che potrebbero ragionevolmente portarli al successo se economicamente competitivi.

Diversa è la situazione per le celle ad alta temperatura, esse infatti sembrano poter ragionevolmente conquistare una nicchia di mercato costituita dalle applicazioni nelle quali non è possibile dipendere dalla rete elettrica, inoltre le applicazioni statiche per la generazione di potenza non presentano alcuni problemi (come le dimensioni) che affliggono invece altre applicazioni.

Pertanto, sebbene le prospettive a breve termine possano far pensare ad un'affermazione di altre tecnologie, esistono i presupposti per ipotizzare la risoluzione di alcuni problemi chiave e la diffusione commerciale delle celle a combustibile nel medio-lungo periodo.

	Type					
	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MGFC	SOFC
Electrolyte	aqueous potassium hydroxide (30–40%)	sulphonated organic polymer (hydrated during operation)	sulphonated organic polymer (hydrated during operation)	phosphoric acid	molten lithium/sodium/potassium carbonate	yttria-stabilised zirconia
Operating temperature, °C	60–90	70–100	90	150–220	600–700	650–1000
Charge carrier	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Anode	nickel (Ni) or precious metal	platinum (Pt)	platinum–ruthenium (Pt, Ru)	platinum (Pt)	nickel/chromium oxide	nickel/yttria-stabilised zirconia
Cathode	platinum (Pt) or lithiated NiO	platinum (Pt)	platinum–ruthenium (Pt, Ru)	platinum (Pt)	nickel oxide (NiO)	strontium (Sr) doped lanthanum manganite
Co-generation heat	none	low quality	none	acceptable for many applications	high	high
Electrical efficiency, %	60	40–45	30–35	40–45	50–60	50–60
Fuel sources	H ₂ Removal of CO ₂ from both gas streams necessary	H ₂ Reformate with less than 10 ppm CO	water/methanol solution	H ₂ reformate	H ₂ , CO, natural gas	H ₂ , CO, natural gas

Tabella 5 Riassunto delle tipologie e caratteristiche delle celle a combustibile

Bibliografia

Byung Ki Ahn , Tae Won Lim (2006), “Fuel Cell Vehicle Development at Hyundai-Kia Motors” , in *The 1st international forum of electric power*, Ulsan (Corea del Sud), pp 199-201

Cook B. (2002) , “Introduction to fuel cells and hydrogen technology” *Engineering Science and Education Journal* , volume 11, numero 6, (dicembre) , pp 205-216

Ellis M.W. , Von Spakovsky M.R. , Nelson D.J. (2001) , “Fuel Cell Systems: Efficient, Flexible Energy Conversion for the 21st Century”, in *Proceedings of the IEEE*, 89, 12, (dicembre) , pp 1808-1818

Harfman-Todorovic M., Chellappan M., Palma L., and Enjeti P. (2008) , “The Role of Supercapacitors in Designing Fuel Cell Powered Portable Applications” , in *Power electronics specialists conference*, Rodi (Grecia), pp 2465-2472

Hoogers G. (2003) *Fuel Cell Technology Handbook*, 1, United States of America, Crc Press

Laughton M.A. (2002) , “Fuel cells” *Engineering Science and Education Journal* , volume 11, issue 1, (febbraio) , pp 7-16

Larminie J. , Dicks A. (2003) *Fuel Cell Systems Explained* , 2 , Chippenham Wiltshire Gran Bretagna, John Wiley and Sons

Mick Jason, *Despite a strong push for electric, GM isn't skimping on hydrogen, another popular "green" vehicle technology*,
<http://www.dailytech.com/GM+to+Launch+Fifth+Generation+Fuel+Cells+Commercial+Hydrogen+Vehicles+in+2015/article16346.htm> , settembre 2009

Morsi Ali D., Salman S.K. (2006), “A comprehensive review of the fuel cells technology and hydrogen economy”, in *Universities Power Engineering Conference*, Newcastle-upon-Tyne, volume 1, pp 98-102

Muscas Simone, *In Germania nasce un parco eolico per la produzione di idrogeno*,
<http://www.ecoblog.it/post/6763/in-germania-nasce-un-parco-eolico-per-la-produzione-di-idrogeno> , settembre 2008

Ortiz-Rivera E.I. , Reyes-Hernandez A.L. Febo R.A. (2007) , “Understanding the History of Fuel Cells” , in *Conference on the History of Electric Power* , Newark(NJ, U.S.A.), pp 117-122

Shinji Aso, Mikio Kizaki, and Yasuhiro Nonobe (2007), “Development of Fuel Cell Hybrid Vehicles in TOYOTA” , in *Power Conversion Conference*, Nagoya (Giappone), pp 1606-1611

Toshiba, *Toshiba Launches Direct Methanol Fuel Cell in Japan as External Power Source for Mobile Electronic Devices* , http://www.toshiba.co.jp/about/press/2009_10/pr2201.htm , ottobre 2009