

# **Introduzione alle celle a combustibile**

**ver 04.06.19**

# CELLE A COMBUSTIBILE

## FUEL CELLS (FC)

sistemi elettrochimici che convertono in continuo un combustibile (ad. es.  $H_2$ ) ed un comburente ( $O_2$  dell'aria) in energia elettrica (e calore) finché gli elettrodi sono riforniti.

Testo di riferimento:

**Fuel Cell Systems Explained II ed.**

J.Larminie e A. Dicks

J.Wiley e Sons, 2003, ISBN 0-470-84857-X

Le pile a combustibile producono **corrente continua** come le normali pile, e le reazioni seguono in entrambi i casi le leggi elettrochimiche.

**differenza essenziale è DOVE l'energia viene immagazzinata.**

La **pila standard** è un sistema completo di stoccaggio e conversione dell'energia.

L'energia è immagazzinata nella pila stessa.

In una **pila a combustibile**,

l'energia è immagazzinata al di fuori della pila, per esempio in un serbatoio di  $H_2$ .

La pila è solo un convertitore e non contiene energia.

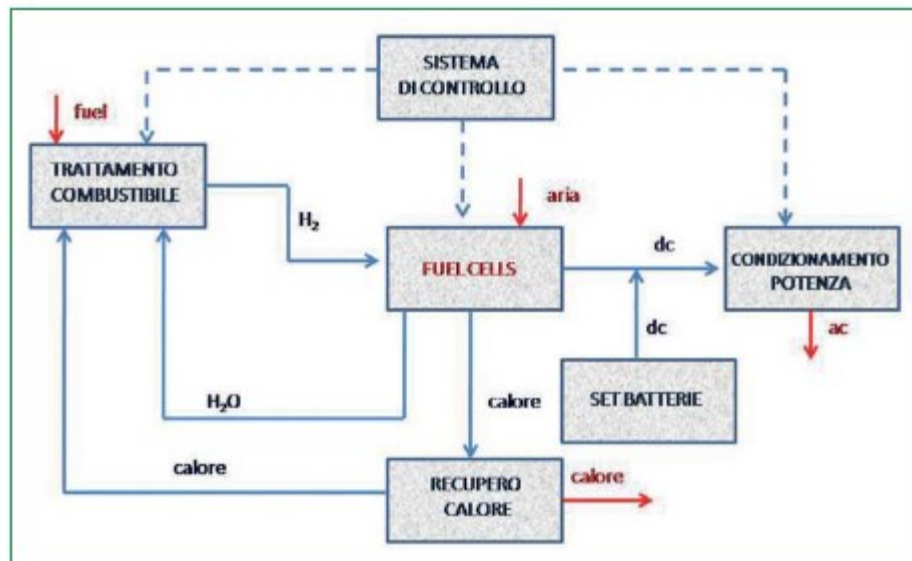


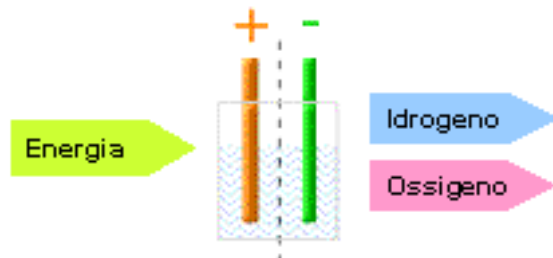
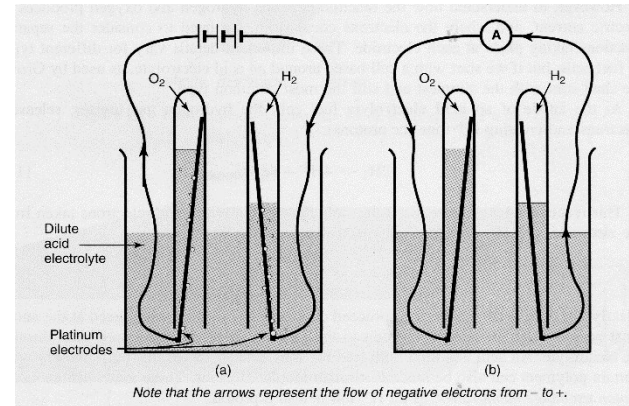
FIGURA 1 - Schema a blocchi di un impianto a celle a combustibile

# Prima dimostrazione FC: W.Groove nel 1839

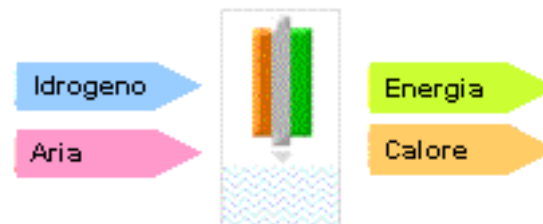
Groove, W., Phil.Mag. 14 127 (1839)



i primi elettrodi erano di Pt



elettrolisi



cella a combustibile

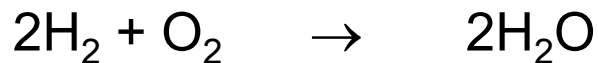
L' intensità di corrente prodotta con tale cella era molto bassa perché:

1) piccola area di contatto tra gas-elettrodo-elettrolita, quindi bassa velocità di reazione

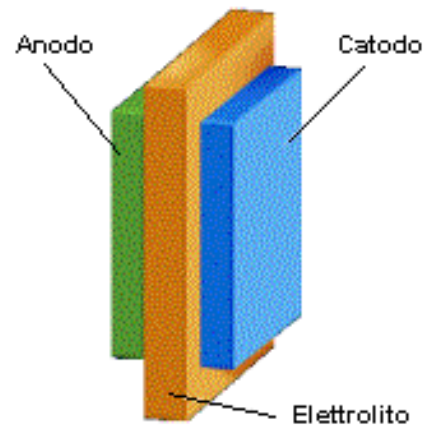
2) grande distanza tra gli elettrodi e quindi grande resistenza elettrica  
( $R = \rho l / A$ )

Per ovviare a queste limitazioni, attualmente si tendono a sviluppare elettrodi piatti di elevata area reale e porosi ai gas da una parte e all'elettrolita dall'altra.

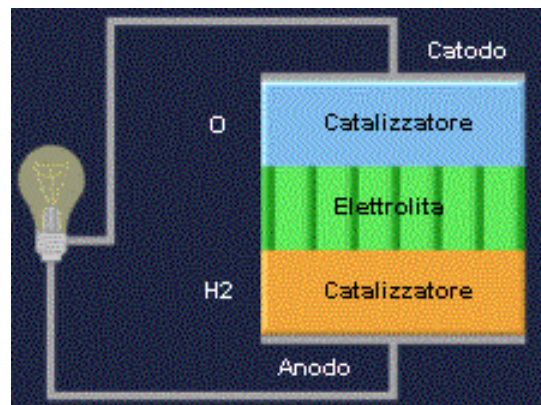
LA REAZIONE È LA “COMBUSTIONE” DI  $H_2$



**La reazione per via elettrochimica è il contrario dell'elettrolisi dell' $H_2O$  e genera energia elettrica**



esempio schematico di una cella a combustibile



Esistono vari tipi di celle a combustibile che si differenziano per:

componenti e catalizzatori del catodo

componenti e catalizzatori dell'anodo

natura dell'elettrolita

T di funzionamento

tipo di combustibile

meccanismo parziale di reazione



## Suddivisione generale delle celle a combustibile in 6 categorie

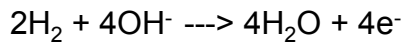
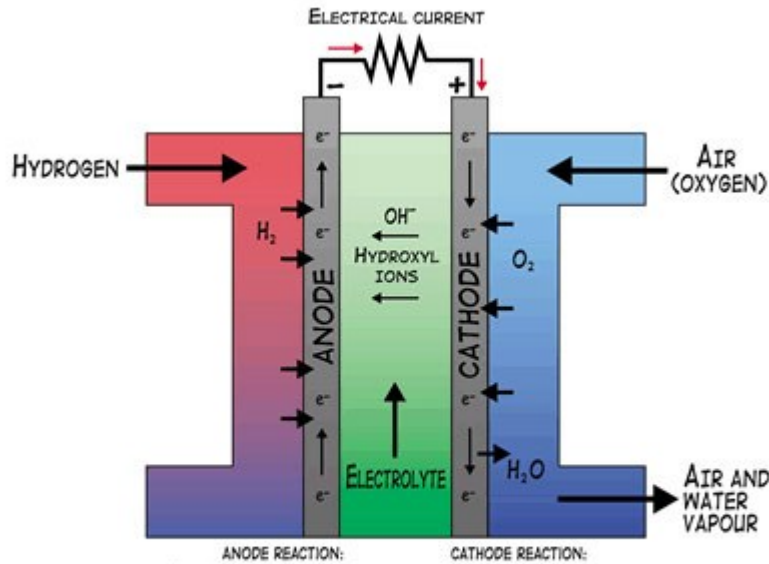
<b>Tipo</b>	<b>ione mobile</b>	<b>T esercizio (°C)</b>	<b>note</b>
alcalina ( <b>AFC</b> )	OH <sup>-</sup>	50-200	usi spaziali
membrana a scambio protonico ( <b>PEMFC</b> )	H <sup>+</sup>	30-100	veicoli
diretta a metanolo ( <b>DMFC</b> )	H <sup>+</sup>	20-90	sist. elettronici portatili
acido fosforico ( <b>PAFC</b> )	H <sup>+</sup>	220	potenze di 200 kW
carbonati fusi ( <b>MCFC</b> )	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	650	potenze di MW
ossidi solidi ( <b>SOFC</b> )	O <sup>2-</sup>	500-1000	uso generale

<b>Cella</b>	<b>Vantaggi</b>	<b>Svantaggi</b>
<b>AFC</b>	Non eccessivamente costose, buona cinetica di reazione, quantità non eccessiva di platino, alta efficienza dell'elettrolita, alta densità di potenza	Nessuna resistenza al CO, scarsa alla CO <sub>2</sub> , necessità di idrogeno puro al 99,99%, necessità di comburente puro, alta corrosività
<b>PEM</b>	Densità di potenza elevata, rapidità di risposta alle variazioni di carico, semplicità costruttiva	Scarsa resistenza al CO e al CO <sub>2</sub> , necessità di idratare la membr., membrane ed elettrodi costosi, grandi quantità di platino
<b>DMFC</b>	Svincola dall'idrogeno e dalle problematiche ad esso connesso, evita il reformer a bordo nei trasporti	reazioni incomplete, bassa densità di potenza assemblaggio dei componenti non ancora perfetto
<b>DEFC</b>	Svincola dall'idrogeno e dalle problematiche ad esso connesso, etanolo più sicuro e meno tossico del metanolo	Tecnologia ancora da laboratorio, eccessiva quantità di platino, reazioni chimiche che passivano gli elettrodi, prestazioni insufficienti
<b>Zinco-aria</b>	Alta densità di stoccaggio dell'energia. basso impatto ambientale grazie a potenziali ricicli dello zinco	Prestazioni basse dovute a vertiginose cadute di tensione, deposizione di metallo all'anodo
<b>PAFC</b>	Resistenza a CO <sub>2</sub> alta, alta efficienza globale in impianto cogenerativo, tecnologia matura	Scarsa tolleranza al CO e allo zolfo, necessità di tenere riscaldato l'elettrolita sopra i 45 °C, dispersione di elettrolita ossidazione e consumo del carbonio al catodo
<b>MCFC</b>	Disponibilità di calore ad alta temperatura e possibilità cogenerative, possibilità di reformer interno, alta rendimento, svariata gamma di combustibili, rendimenti elevati, ottima integrazione in impianti ibridi	Scarsa stabilità dei materiali, bassa resistenza alla corrosione dei componenti, bassa durata, difficoltà di gestione dell'elettrolita, il funzionamento pressurizzato aumenta la corrosione al catodo e riduce ulteriormente la vita utile della cella
<b>SOFC</b>	Nessun problema di corrosione, elevate cinetiche di reazioni, impianti di grossa taglia, alcuna necessità di catalizzatori e CO direttamente utilizzabile come combustibile, possibilità di reforming interno, alcun problema al funzionamento pressurizzato, ottima integrazione in impianti ibridi, densità di potenza elevate e sistemi notevolmente compatti, alta efficienza	Limiti strutturali dei sistemi e notevoli stress termomeccanici che condizionano notevolmente la durata delle celle, difficoltà di assemblaggio dei componenti che preclude la possibilità di realizzare impianti di grossa taglia

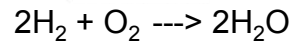
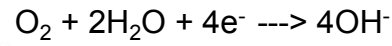
**Riassunto di alcune caratteristiche dei principali tipi di FC:  
suddivisione in 8 categorie**

# AFC

# Alkaline fuel cell



OVERALL:



sistema di pompe



Apollo AFC

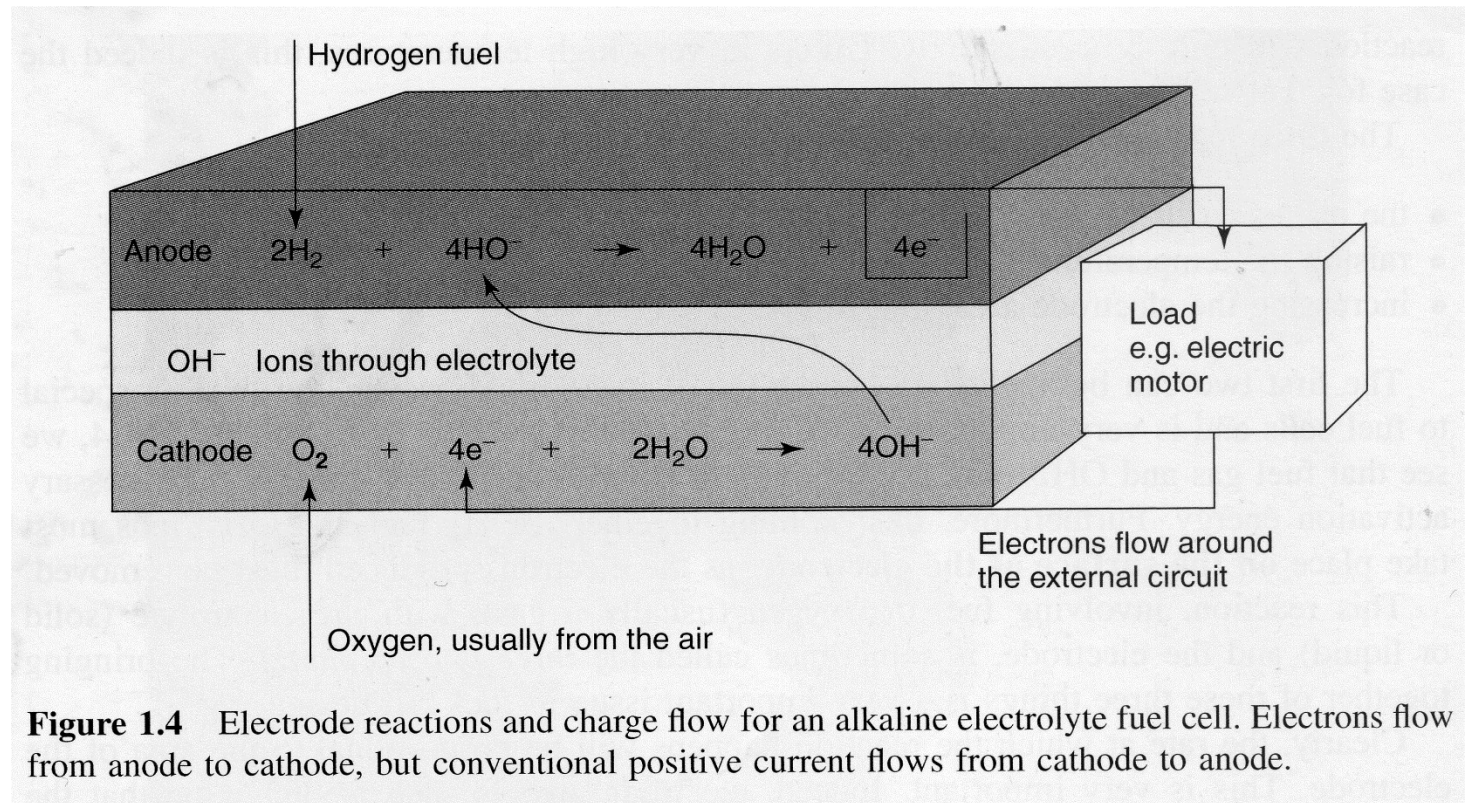
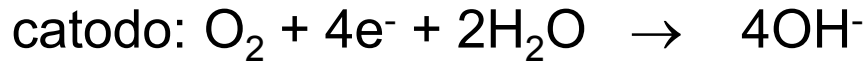
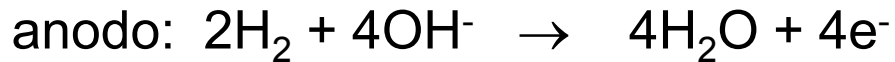
nelle capsule Apollo: 2 celle da 113 kg: usate per produrre energia elettrica e anche H<sub>2</sub>O per gli astronauti

elettrodi: carbone + catalizzatore Ni al posto di Pt usato nelle PEMFC

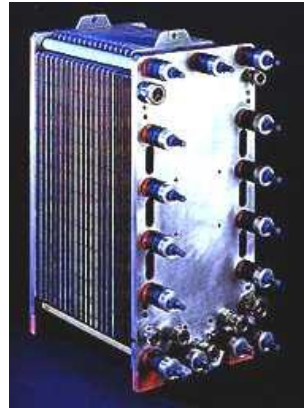
## cella a H<sub>2</sub> con elettrolita di tipo alcalino:

AFC

elettrodi porosi con Pt o Ni come catalizzatori



# Le celle a combustibile PEM (Polymer Electrolyte Membrane)



co-generazione

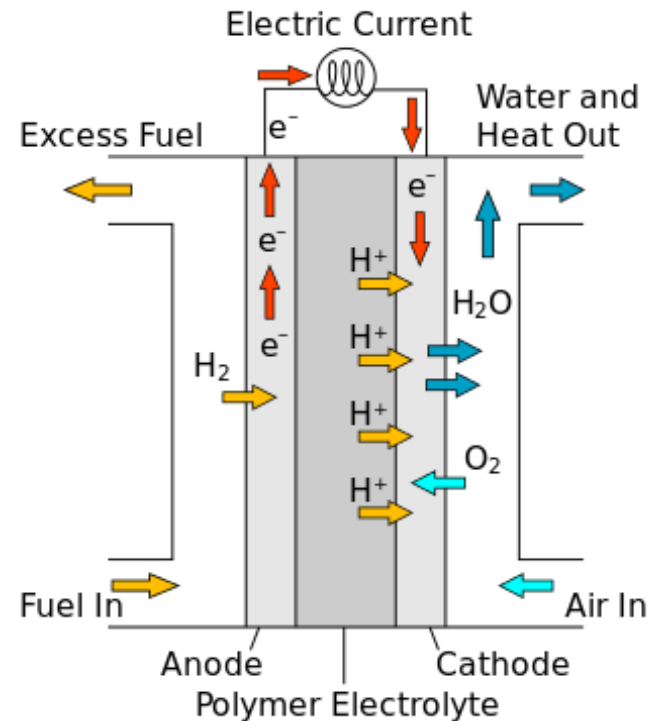
combustibile:  $\text{H}_2$

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

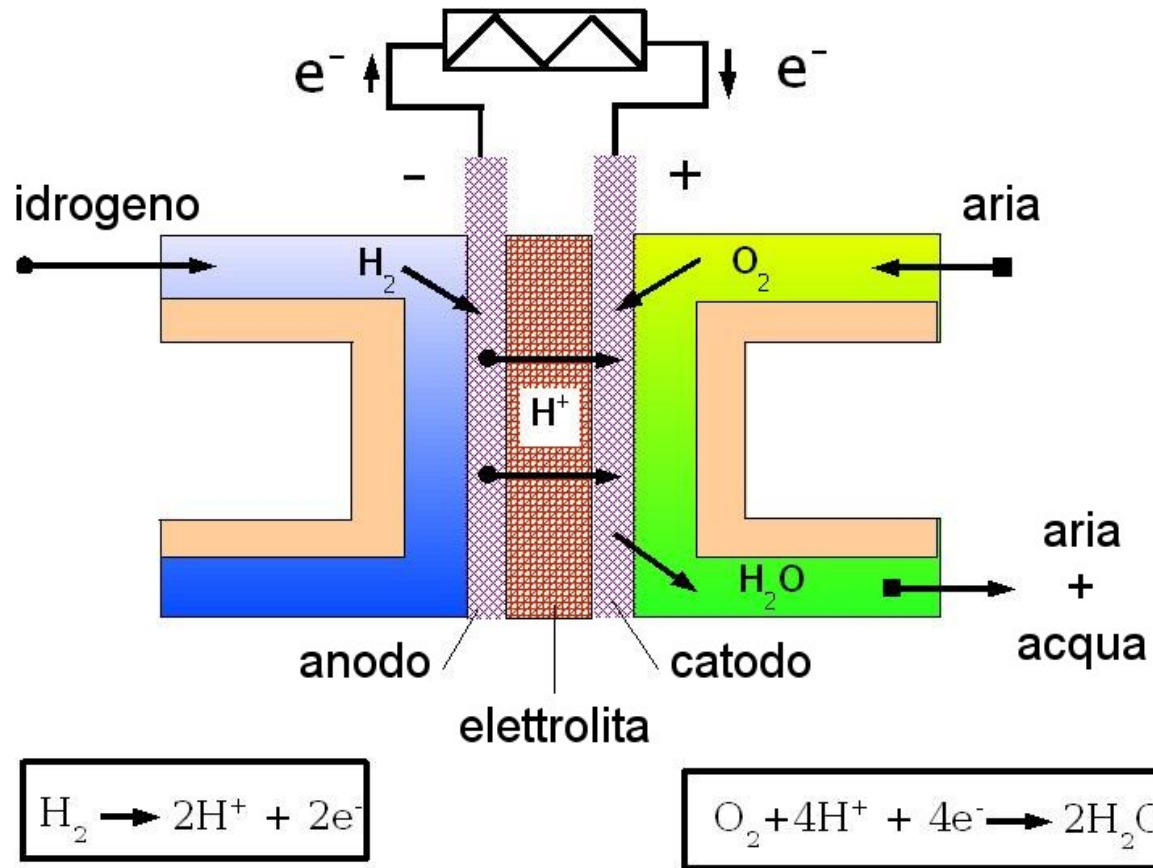
catodo:  $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

$E^\circ = 1.229 \text{ V}$

densità di corrente di oltre  $1 \text{ A} / \text{cm}^2$   
funzionano a bassa T  
adatte per mezzi di trasporto perché  
funziona in ogni posizione



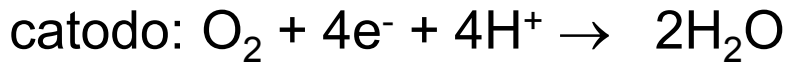
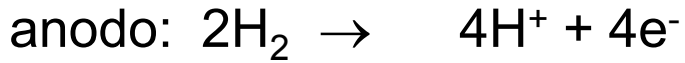




Schema di funzionamento di una FC a  $H_2$  con elettrolita a scambio protonico

# cella a H<sub>2</sub> con elettrolita costituito da membrana a scambio protonico

elettrodi porosi contenenti Pt o Ni come catalizzatori



e<sup>-</sup> passano nel circuito esterno

H<sup>+</sup> passa nell'elettrolita.

elettrolita = membrana a scambio protonico:

**deve far passare facilmente H<sup>+</sup>**

**non deve far passare elettroni o gas.**

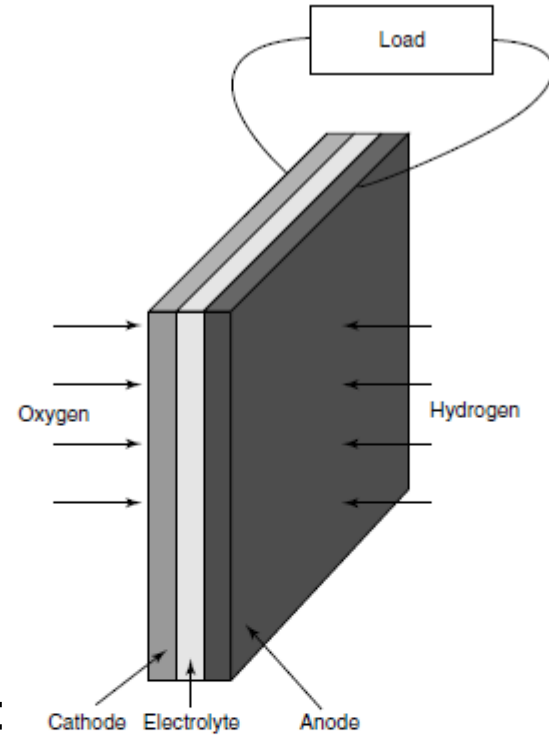
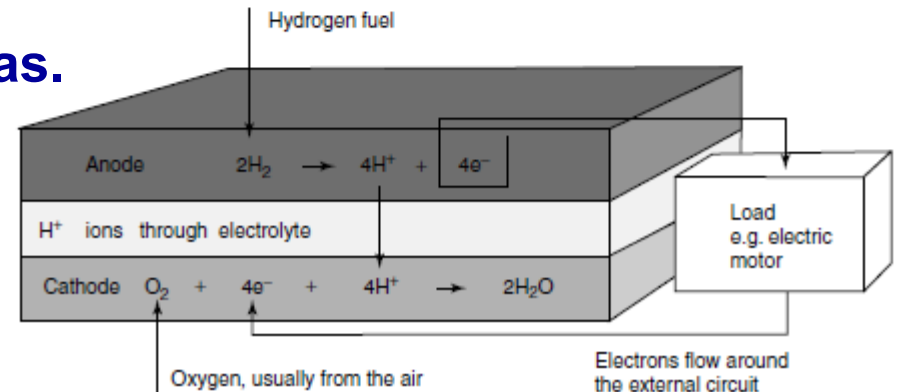
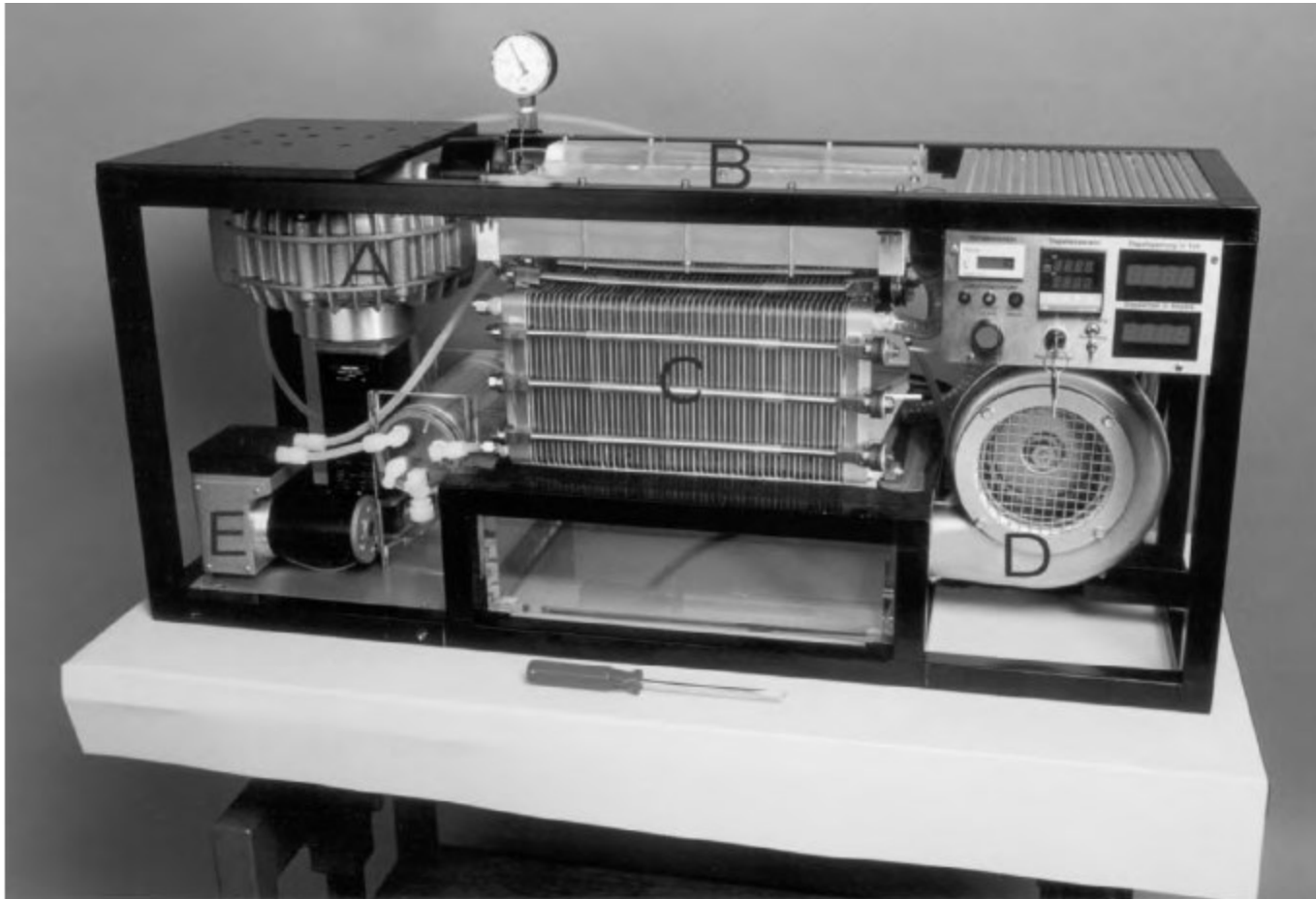


Figure 1.2 Basic cathode–electrolyte–anode construction of a fuel cell.







**Figure 4.29** Photograph of a 2-kW fuel cell system as demonstrated by the Paul Scherrer Institute. The reactant air is pumped by pump A, through the humidifier B, to the stack C. Coolant air is blown up through the stack by blower D. The hydrogen fuel is circulated using the membrane pump E. (Reproduced by kind permission of PSI.)

2 kW

## DMFC

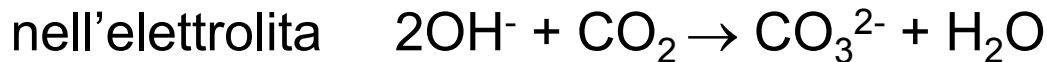
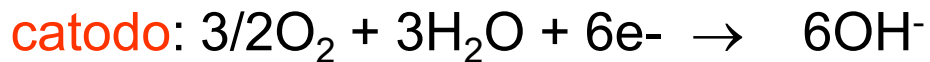
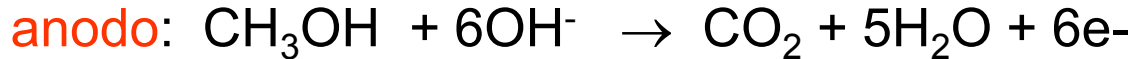
Direct methanol fuel cell



reazione globale

come elettrolita si usa di solito una membrana di nafion o una  
**soluzione alcalina**

### DMFC con elettrolita alcalino

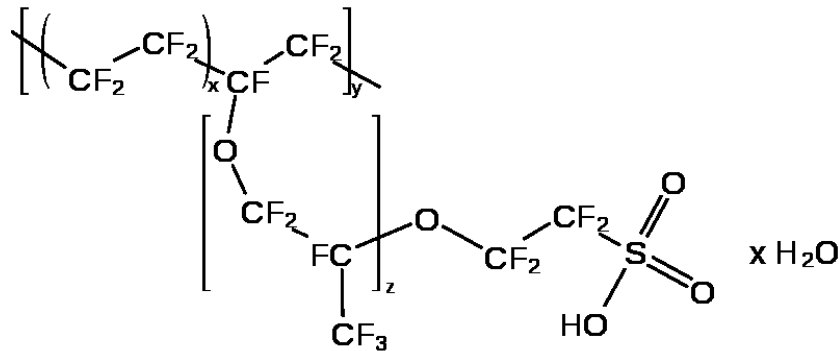


dopo un po' elettrolita perde alcalinità e la reazione si blocca



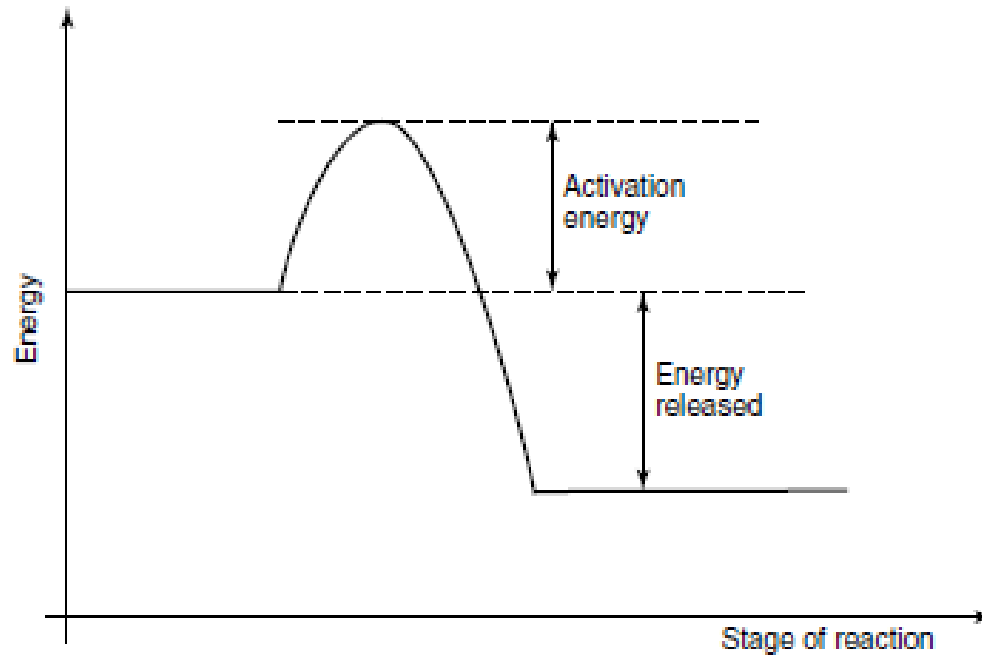
***Prototype direct methanol fuel cell***

come membrana elettrolitica a scambio protonico si adopera frequentemente il **nafion**



nafion: ethanesulfonyl fluoride, 2-[1-[difluoro-[(trifluoroethenyl)oxy]methyl]-1,2,2,2-tetrafluoroethoxy]-1,1,2,2,-tetrafluoro-, with tetrafluoroethylene

- 1) elevata conducibilità di protoni
- 2) scarsissima conducibilità anionica ed elettronica
- 3) elevata inerzia chimica
- 4) elevata resistenza a stress meccanici
- 5) elevata permeabilità all'acqua.



**Figure 1.5** Classical energy diagram for a simple exothermic chemical reaction.

In generale per le celle a combustibile il profilo di reazione mostra elevata energia di attivazione: quindi corrente limitata.

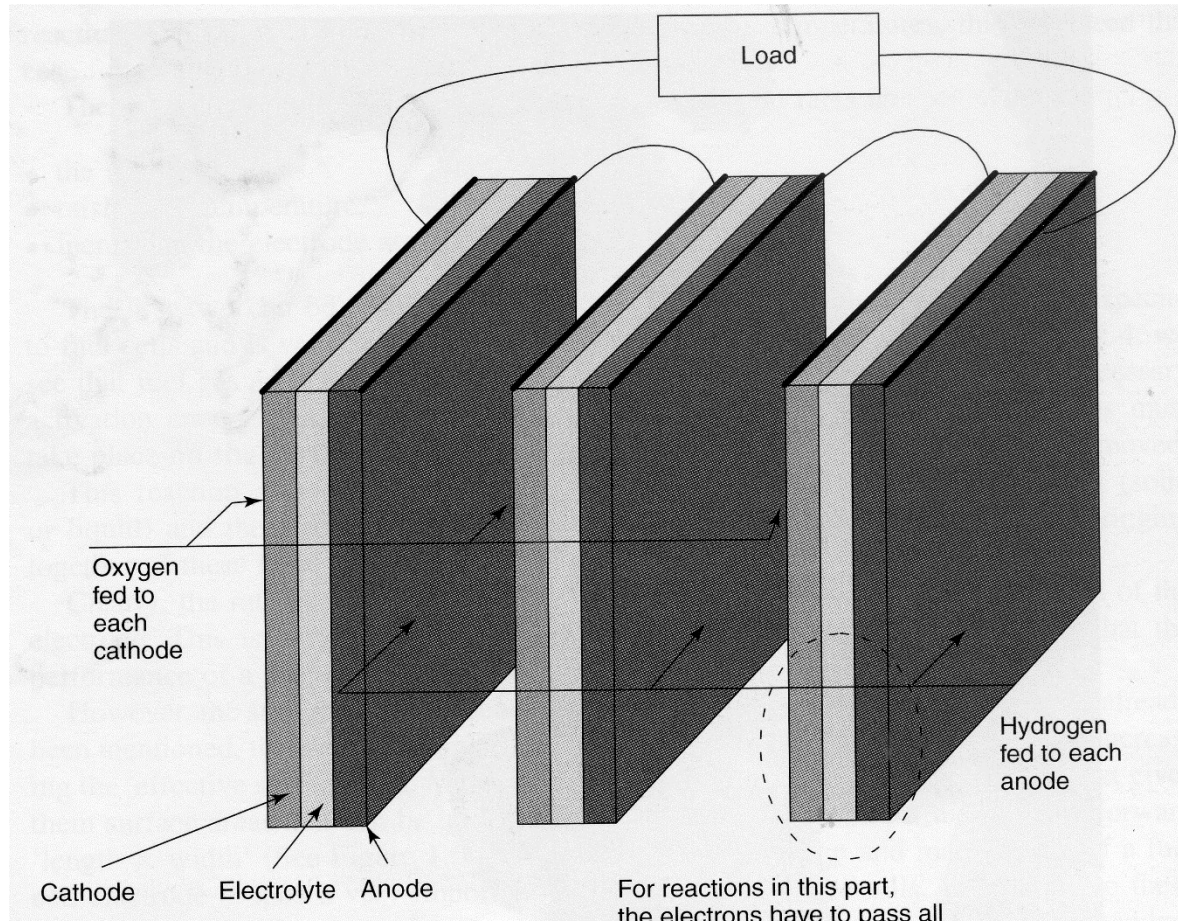
Si possono usare 3 metodi per aumentare la  $v$  delle reazioni e quindi la corrente  $i$ :

- 1) uso di catalizzatori
- 2) aumento di  $T$
- 3) aumento dell'area elettrodica

Gli studi sono rivolti a cercare di ottimizzare la struttura interna (porosità) e la forma degli elettrodi per massimizzare la velocità delle reazioni e l'area di contatto **di tre fasi**;

**gas, elettrodo, elettrolita**

Per aumentare la tensione (tensione di circa 0.7 V / coppia) si accoppiano più elementi per formare degli stack (batterie di più pile) che vengono poi rinchiusi in contenitori stagni ai gas.



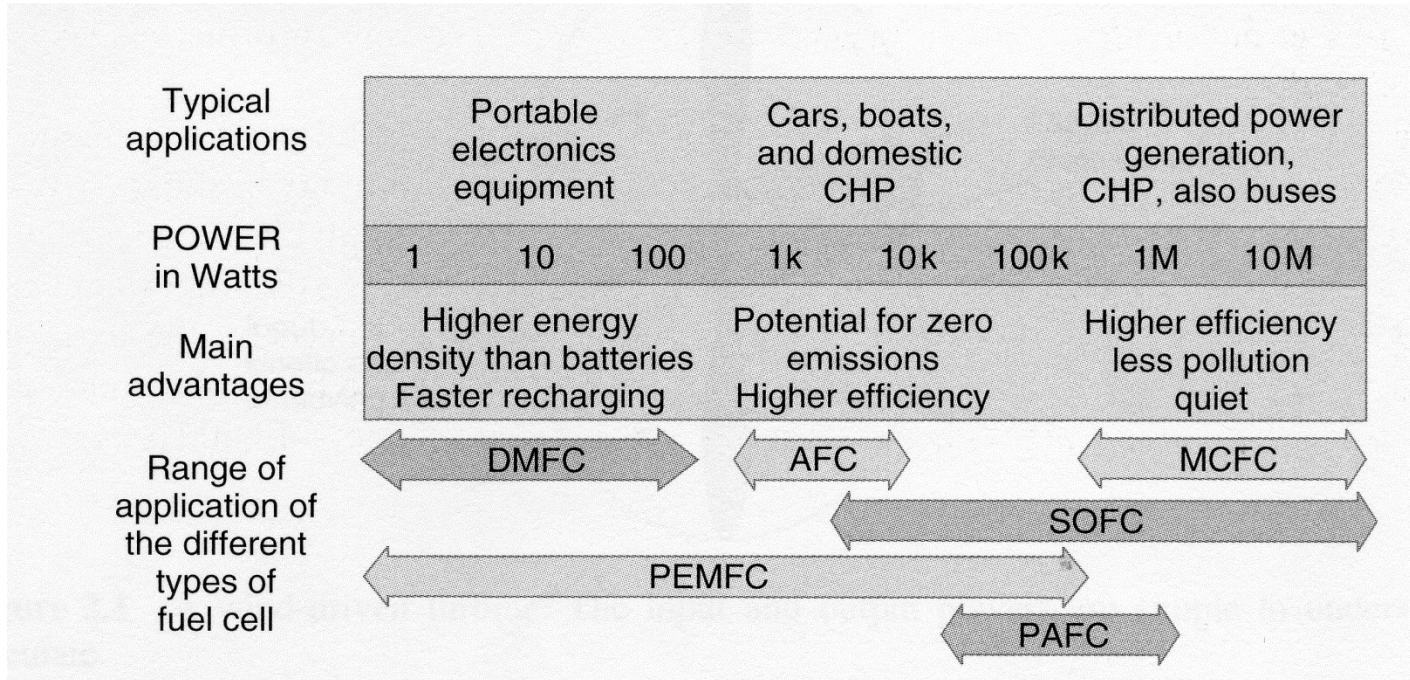
Si cerca di aumentare la potenza della batteria aumentando  $V$  e  $i$ :  
potenza =  $Vi$

## 2 principali problemi

a) reazioni lente quindi corrente e potenza limitati

b)  $H_2$  non è un combustibile immediatamente disponibile.

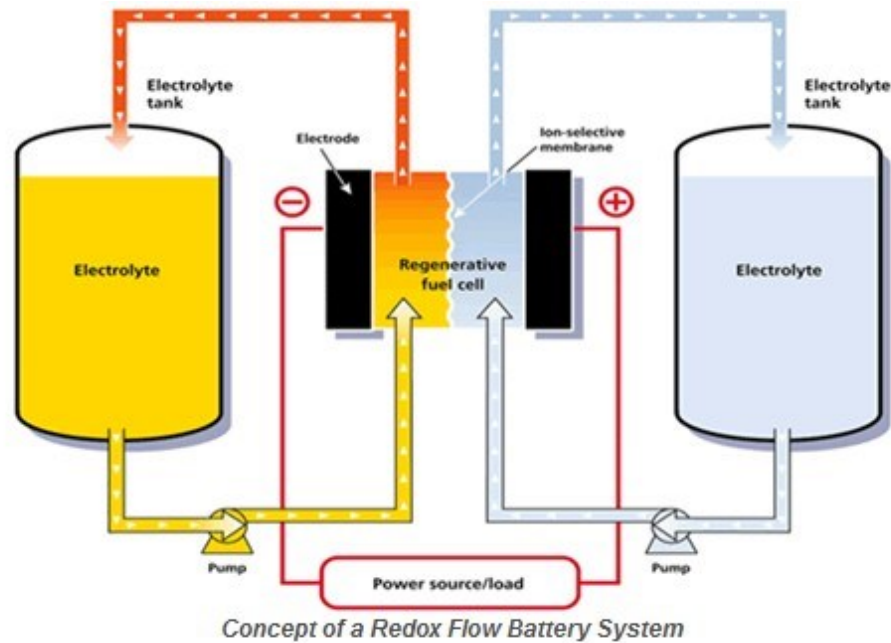




Riassunto di alcune caratteristiche dei principali tipi di FC:

Applicazioni tipiche, potenza, vantaggi e intervallo di applicazione dei vari tipi.

Celle a flusso o rigenerate: talora classificate come celle a combustibile anche se non contengono “combustibile”

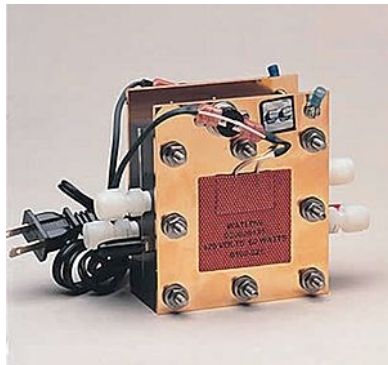


x per impianti di molti MW/h



Esempio di PAFC da 200 kW

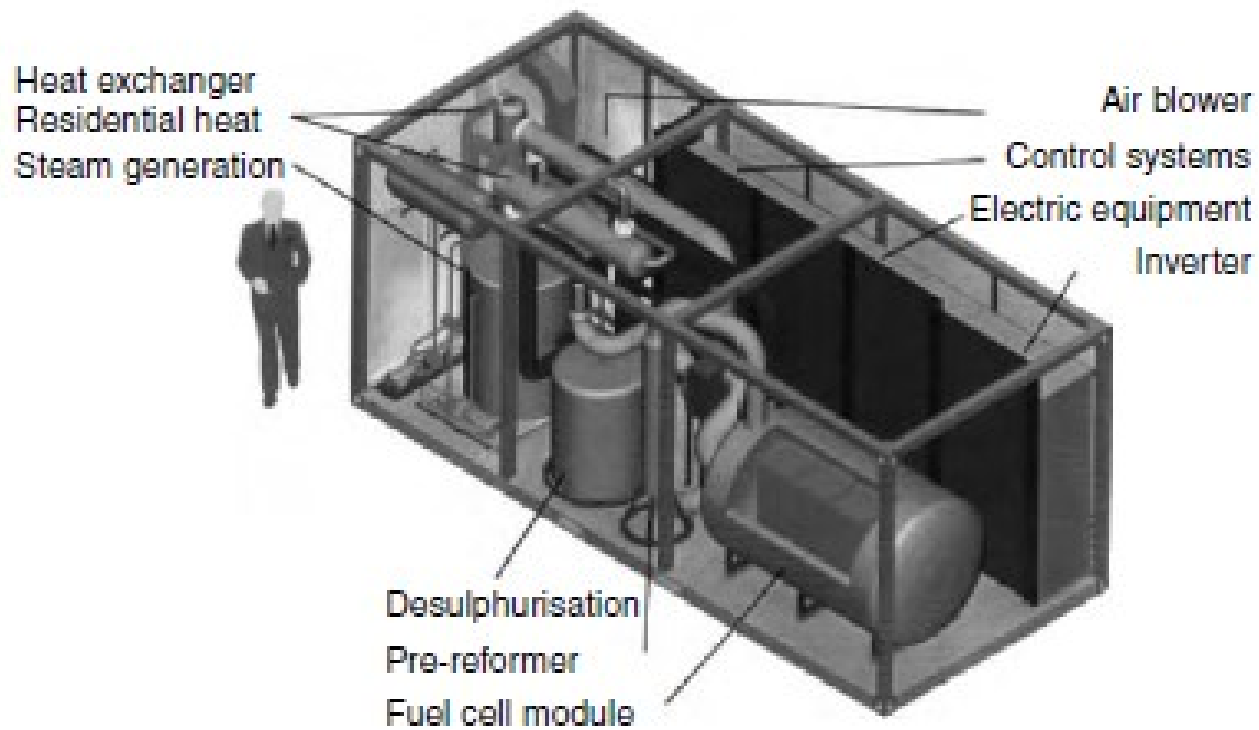
**Figure 1.16** Phosphoric acid fuel cell. In addition to providing 200 kW of electricity, it also provides about 200 kW of heat energy in the form of steam. Such units are called *combined heat and power* or *CHP* systems. (Reproduced by kind permission of ONSI Corporation.)



Esempio di PEMFC da pochi W

Le celle a combustibile spesso necessitano di altri componenti oltre a elettrodi, elettrolita e combustibile:

- a) pompe, compressori e relativi motori x spingere i combustibili o i prodotti
- b) convertitori di tensione
- c) serbatoi per combustibile: ad es. se si ricava  $H_2$  dal petrolio serve un impianto di de-solforizzazione.
- d) valvole varie
- e) spesso serve sistema di raffreddamento
- f) sistema di pre-riscaldamento del combustibile
- g) umidificatore del combustibile e dell'elettrolita.



**Figure 1.19** Design of a 100-kW fuel cell-based combined heat and power system. (Reproduced by kind permission of Siemens Power Generation.)



**Figure 1.20** The 75-kW (approx.) fuel cell system for a prototype Mercedes Benz A-class car. (Photograph reproduced by kind permission of Ballard Power Systems.)

**svantaggi delle FC: costi iniziali elevati**, uso di combustibili potenzialmente pericolosi → sistemi di sicurezza costosi, pericolo incendio, necessità di sistemi di controllo e purificazione del combustibile e di smaltimento dei prodotti e del calore

**vantaggi delle FC:** efficienza elevata, relativa semplicità e assenza di parti mobili, **basse emissioni**, silenziosità, basso impatto ambientale, riciclo reattivi e scorte praticamente inesauribili

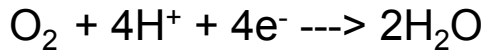


anche se al momento la produzione di  $H_2$  è accompagnata da  $CO_2$



# Calcolo di OCV da $\Delta G_f$

caso ideale



$$E^\circ = 1.23 \text{ V}$$

$$\Delta G_f = -nFE$$

$$E = -\Delta G_f / 2F$$

	T (°C)	$\Delta G_{\text{formaz}}$ kJ/mol	<b>E (V)</b>
liq	25	-237.2	<b>1.23</b>
"	80	-228.2	<b>1.18</b>
gas	80	-226.1	<b>1.17</b>
"	100	-225.2	<b>1.17</b>
"	200	-220.4	<b>1.14</b>
"	400	-210.3	<b>1.09</b>
"	600	-199.6	<b>1.03</b>
"	800	-188.6	<b>0.98</b>
"	1000	-177.4	<b>0.92</b>

OCV in funzione di T

$\Delta H < 0$  (reazione esotermica): aumento di T fa diminuire  $\Delta G$  e quindi il potenziale E



## CELLE A COMBUSTIBILE IN FUNZIONE, CIOÈ CHE GENERANO CORRENTE

I valori teorici di OCV di circa 1.2 V non sono **ovviamente** mai raggiunti da una FC funzionante in cui passi corrente

**V reale sempre < del V teorico: cause molteplici**

**1) Sovratensione di attivazione**

**2) Crossover del combustibile e correnti interne**

**3) Perdite ohmiche**

**4) Perdite dovute alle limitazioni del trasporto di massa**

# 1) Sovratensione di attivazione

Argomento ampiamente già discusso: l'energia di attivazione per la riduzione di  $O_2$  è molto grande

Ricerca di opportuni catalizzatori:

All'aumentare di T aumenta la v di reazione ma dato che  $\Delta H < 0$  (reazione esotermica) diminuisce  $\Delta G$  e quindi il potenziale E

## 2) Crossover del combustibile e correnti interne

Bisogna che tutti i componenti siano adeguatamente progettati per l'uso in presenza di gas.

Gli elettrodi devono essere permeabili ai gas

Gli elettroliti devono essere impermeabili ai gas

Perdite e mescolamento di gas sono comuni e pericolosi



Perdita di efficienza, reazioni incontrollate e che avvengono al di fuori degli elettrodi, formazione di miscele esplosive

### 3) Perdite ohmiche

Per cercare di ovviare alla resistenza ohmica, le ricerche sono rivolte a ottenere:

- 1) uso di elettrodi con la più bassa resistenza elettrica possibile ma con elevata porosità
- 2) ottimizzazione della geometria del sistema
- 3) uso di elettrolita meccanicamente resistente ma il più sottile possibile

## **V minore del V teorico: cause molteplici**

### **4) Perdite dovute alle limitazioni del trasporto di massa**

Una cattiva progettazione della geometria del sistema può portare ad una bassa velocità di trasporto di combustibile o comburente nei confronti della velocità del trasferimento elettronico.

Le specie si muovono lentamente rispetto al ET.

La diminuzione della  $p$  dei gas porta alla diminuzione di  $E$

Una  $p$  troppo elevata rompe gli elettrodi

# Esempio di cella a combustibile ad alta T

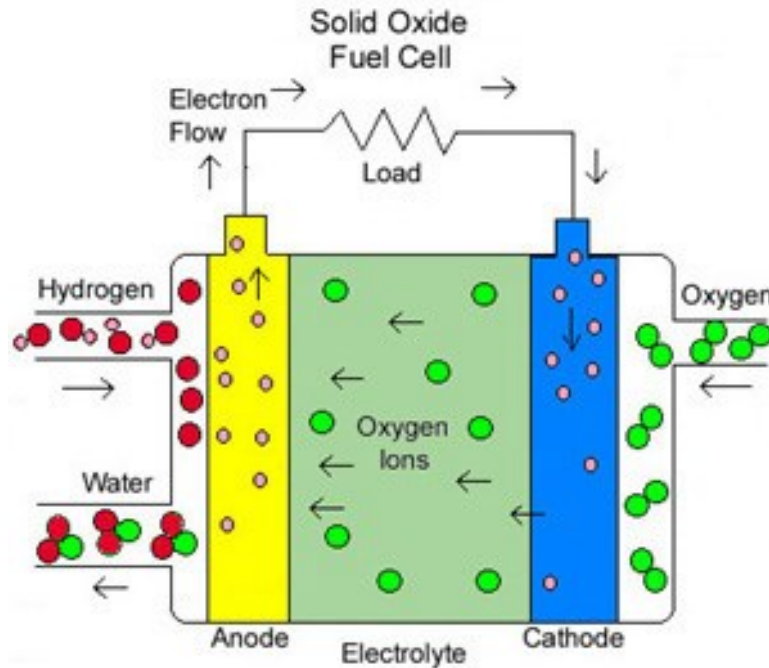
Solid Oxide FC **SOFC**

T attorno 800 °C

anodo: materiale ceramico: Ni - ZrO<sub>2</sub>: cermet (ceramic + metal)

catodo: LaMnO<sub>3</sub> drogato con Sr

elettrolita: materiale ceramico: di solito YSZ (Yttria-stabilized zirconia): ZrO<sub>2</sub> stabilizzato con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buon conduttore di O<sup>2-</sup> (Nernst 1899), cattivo conduttore elettronico



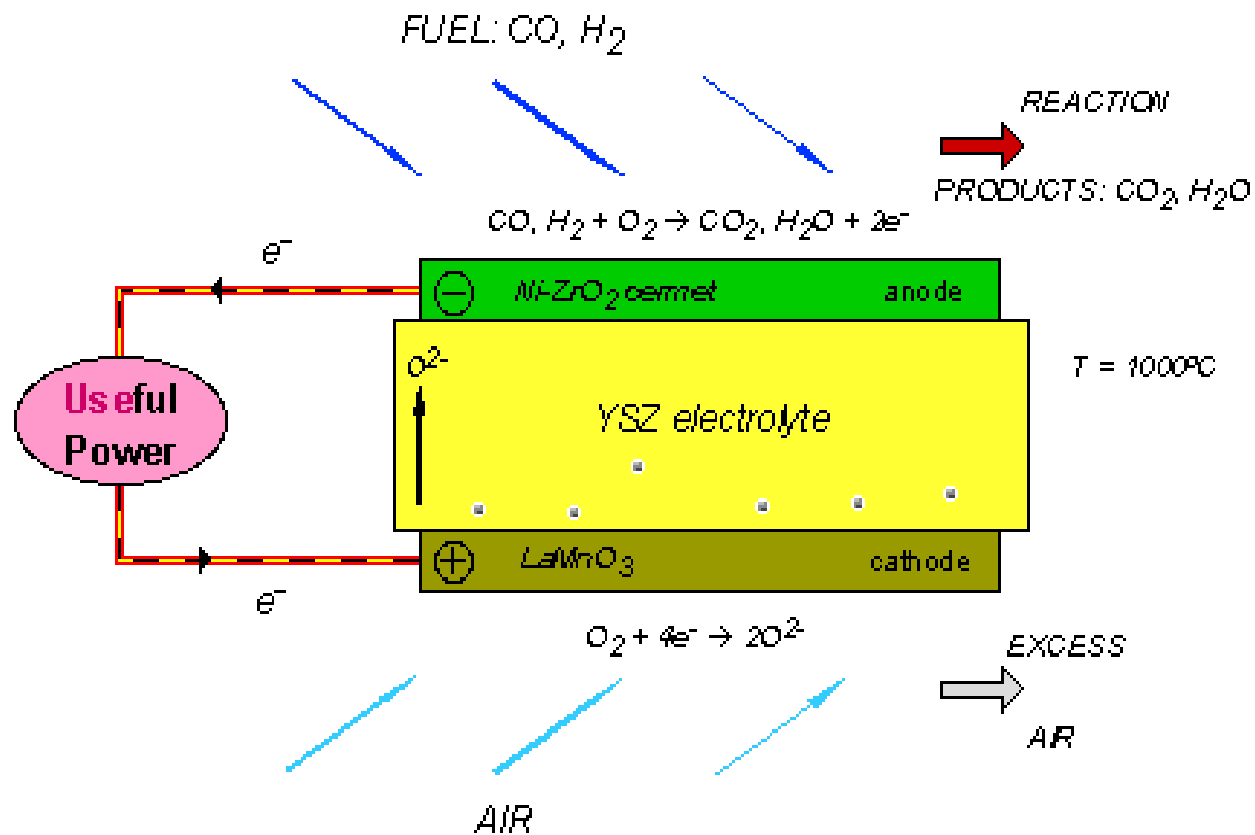
al catodo:  $O_2 + 4 e^- \rightarrow 2O^{2-}$

all'anodo  $2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4 e^-$

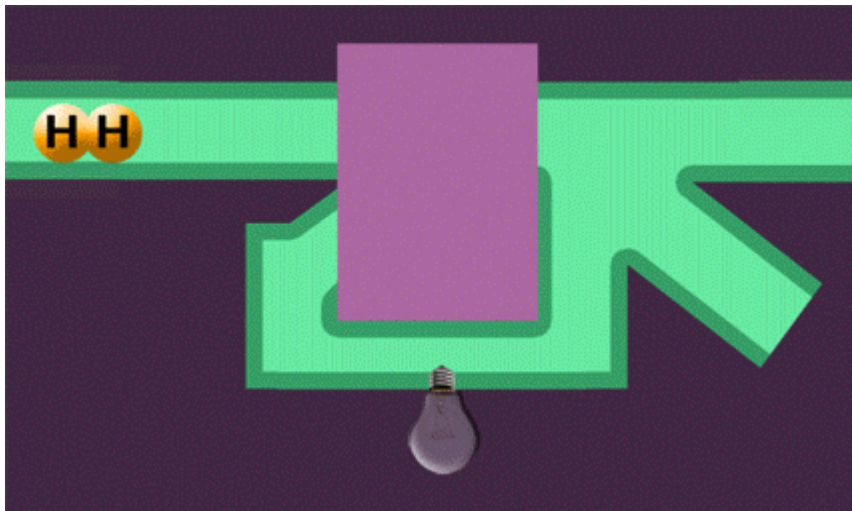
oppure  $2CO + 2O^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 4 e^-$

nell'elettrolita: catodo  $\rightarrow O^{2-} \rightarrow$  anodo





schema di una sofc



Un esempio di applicazione delle celle a combustibile

# I auto con celle a combustibile commercializzata

Toyota - Mirai (futuro)



in produzione in Giappone dal 2015

ricarica 5 min

autonomia 550 km

costo del pieno di  $H_2$  (a 700 atm) 10 euro

## DATI GIUGNO 2019

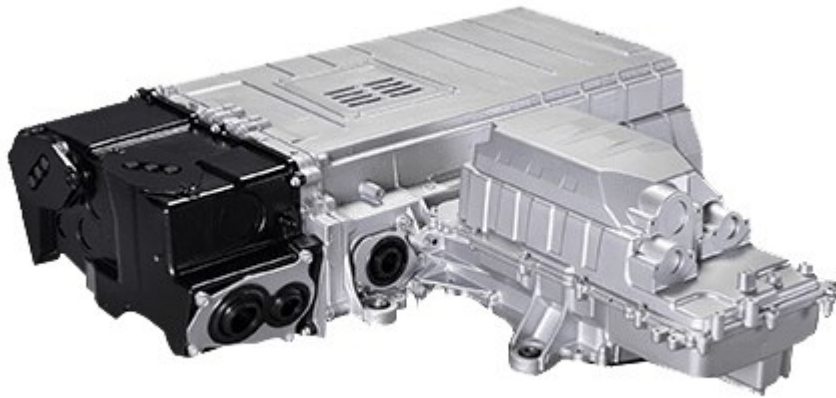
vendute circa 6000 nel mondo e 250 in Europa

presentata in Italia 21.10.15 ma non ancora in vendita nel 2019

esiste un solo distributore di H<sub>2</sub> a BZ

**costo** 79.000 € in Germania (2019)  
74.000 in GB

prestazioni di un'automobile da 1500 cc



Celle a combustibile della  
Toyota Mirai



serbatoio Toyota per H<sub>2</sub>    p = 700 Atm

a prova di proiettile



Honda Clarity

simile alla Mirai, mercato Giapponese e Californiano

SOFC      Solid oxid fuel cell prodotte a TS













