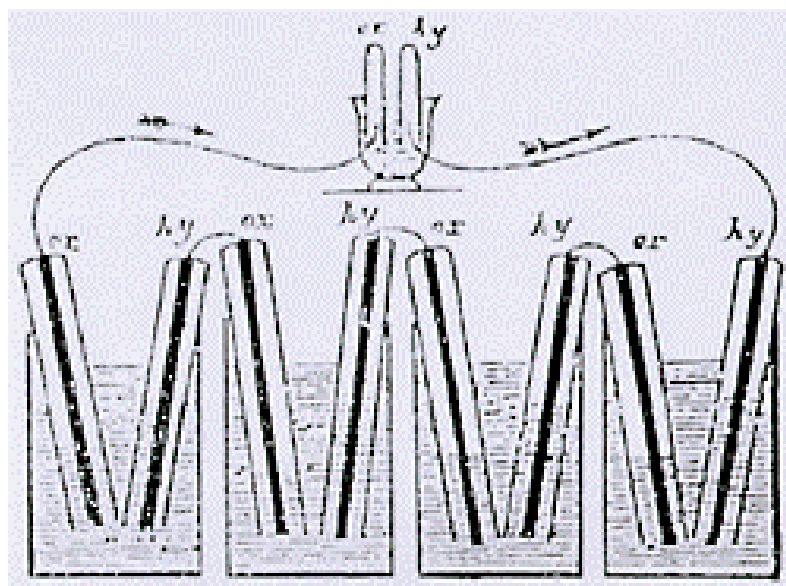


## Celle (o pile) a combustibile

Una tecnologia che potrebbe rivoluzionare il mondo dell'energia



### In sintesi

Dalle comuni pile elettriche, le celle a combustibile si differenziano in quanto sono basate su una reazione di combustione controllata, in cui il combustibile è idrogeno ( $H_2$ ) e il comburente è ossigeno (O): il prodotto finale è acqua ( $H_2O$ ). Gli elettrodi, l'anodo e il catodo, sono immersi in un elettrolita che può essere di vario tipo (acido fosforico, da carbonati fusi, da ossidi solidi ceramici, ecc.). L'erogazione di energia elettrica prosegue finché la cella a combustibile viene alimentata con il combustibile all'anodo e con un comburente al catodo. I due reagenti non entrano in contatto direttamente fra loro, ma attraverso la mediazione dell'elettrolita. Gli impianti completi sono formati, oltre che dalla cella, da un sistema (reformer) per produrre idrogeno che si ricava a partire dai vari tipi di combustibili a disposizione (gas naturale, biogas, ecc.). Accanto al vantaggio di sfruttare praticamente tutti i combustibili in modo pulito, le celle a combustibile ne offrono altri, quali l'estrema varietà di potenza installabile (da qualche kW fino a 100 MW, la minima rumorosità e l'eccellente efficienza energetica. Occorrono comunque ancora alcuni miglioramenti tecnologici per rendere le celle a combustibile economicamente competitive con le tradizionali fonti di energia.

## Cenni storici



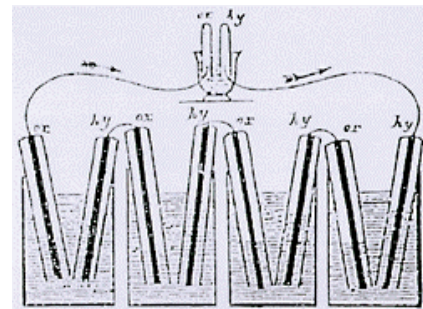
Sir William Robert Grove

Già nell'anno 1839 vennero posate le fondamenta dell'odierna tecnologia delle celle a combustibile. Fu l'avvocato e fisico gallese Sir William Robert Grove (1811-1896) a costruire il primo prototipo funzionante composto da due elettrodi di platino, ciascuno racchiuso in un cilindro di vetro. In uno dei cilindri c'era idrogeno, nell'altro ossigeno. Ambedue gli elettrodi erano immersi in acido solforico diluito che fungeva da elettrolito e originava un contatto elettrico. La tensione poteva essere prelevata dagli elettrodi, ma poiché era esigua, Grove combinava una serie di celle per ottenere una maggiore tensione.

I contemporanei di Grove non riconobbero la sua scoperta e il tema "Cella a combustibile" venne dimenticato. Solo negli anni cinquanta, nel segno della guerra fredda, l'idea venne ripresa, poiché la tecnica spaziale e militare necessitava di fonti energetiche compatte ed efficienti.

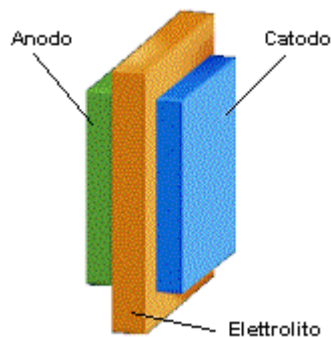
I veicoli spaziali e i sottomarini hanno bisogno di energia elettrica, ma non consentono l'uso di motori a combustione interna per generarla. Visto che le batterie sono troppo pesanti per essere installate in veicoli spaziali, la NASA (per esempio nel programma Apollo) optò per la trasformazione di energia chimica tramite celle a combustibile.

L'utilizzo civile delle celle a combustibile divenne interessante solo negli ultimi anni. Agli inizi degli anni Novanta, scienziati ed ingegneri svilupparono diversi nuovi tipi e tecnologie, con i quali si è potuta aumentare continuamente l'efficienza e abbassare i costi. Nel frattempo le applicazioni si sono estese da motori, caldaie e centrali con una potenza di alcuni megawatt, a microapplicazioni nella telefonia e nell'informatica mobile.



Prototipo sperimentale di Grove

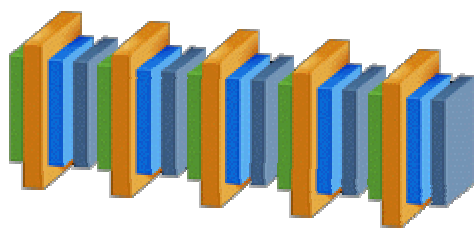
## Funzionamento



Schema di una singola cella a combustibile

La struttura di una cella a combustibile è molto semplice: essa è composta di tre strati sovrapposti. Il primo strato è l'anodo, il secondo è l'elettrolito e, il terzo, il catodo. L'anodo e il catodo servono da catalizzatori, mentre lo strato intermedio consiste in una struttura di supporto che assorbe l'elettrolito. Nei vari tipi di celle a combustibile vengono usati differenti elettroliti; alcuni di questi sono liquidi, altri solidi e altri ancora hanno struttura membranosa.

Poiché una singola cella genera una tensione molto bassa, per ottenere tensioni maggiori,



Struttura di uno stack. La piastra bipolare (blu scuro) isola elettricamente le singole celle. Uno stack è una combinazione in serie di singole celle.

diverse celle vengono impilate. Una pila di questo genere è chiamata "stack".

Il processo che si svolge in una cella a combustibile è inverso di quello dell'elettrolisi: nel processo dell'elettrolisi l'acqua, con l'impiego di energia elettrica, viene decomposta nei suoi componenti gassosi idrogeno (H<sub>2</sub>) e ossigeno (O).

Una cella a combustibile inverte questo processo e unisce i due componenti producendo acqua. In questo processo viene liberata la stessa quantità di energia elettrica che è stata impiegata per la decomposizione, almeno teoricamente, perché in realtà un po' di energia va dispersa a causa di altri processi fisico-chimici.

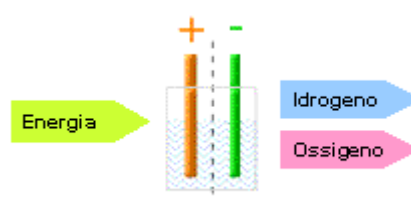
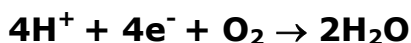
Nell'idrogeno è quindi immagazzinata energia elettrica o, in altre parole, l'idrogeno è un gas che consente l'accumulo di energia elettrica che può essere liberata con l'uso di una cella a combustibile. Nel processo di ricomposizione dell'acqua si usa normalmente l'aria e non l'ossigeno puro che, pertanto, non deve essere immagazzinato.

Esistono differenti tipi di celle che si distinguono per la loro struttura e il loro funzionamento. Descriviamo, come esempio, il funzionamento di una cella a combustibile PEM. PEM sta per Polymer-Electrolyte-Membrane.

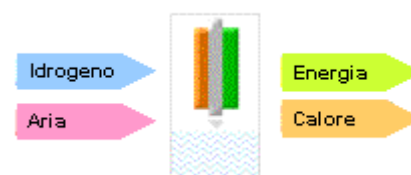
Quando l'anodo è immerso nell'idrogeno (H<sub>2</sub>) e il catodo nell'ossigeno (O), si svolge il seguente processo: una molecola d'idrogeno si decompone in due atomi d'idrogeno con la liberazione di elettroni (e<sup>-</sup>).



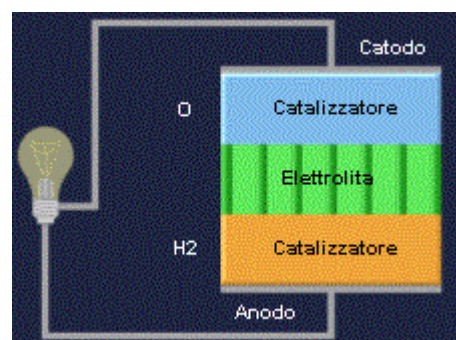
Gli ioni di idrogeno formati migrano attraverso l'elettrolita al catodo, ossidano con l'ossigeno e formano acqua.



Funzionamento dell'elettrolisi



Funzionamento della cella a combustibile



Cella a combustibile con circuito elettrico

Per formare l'acqua occorrono gli elettroni che prima sono stati ceduti all'anodo. L'elettrolita è però un isolatore che non consente agli elettroni di attraversarlo. Collegando i due elettrodi (catodo e anodo) con un conduttore elettrico, gli elettroni lo attraversano e partendo dall'anodo raggiungono il catodo: quindi si genera una corrente elettrica sfruttabile. Questo processo si svolge senza interruzione fino a che permane una sufficiente quantità di idrogeno e di ossigeno.

## Celle a combustibile alcaline - AFC

La cella a combustibile alcalina è – escludendo i prototipi di Grove – il tipo più antico e trova ancora oggi impiego nella tecnologia spaziale e nei motori di sottomarini. Esso è l'unico tipo che richiede idrogeno e ossigeno puri per la trasformazione energetica, perché già minime impurità distruggono la cella. L'elettrolita è una soluzione (base) alcalina (idrossido di potassio KOH). Per l'uso normale, la cella AFC è poco appropriata, perché la necessaria purezza dei gas rende il sistema molto costoso e anche la durata di vita della cella è molto limitata a causa della perdita di tensione di 15 ... 50 mV ogni 1000 ore di funzionamento.



Cella a combustibile AFC dello Space Shuttle

### Funzionamento

- Fase 1** I due gas ossigeno ed idrogeno, tenuti separati in due circuiti, migrano dal serbatoio al catalizzatore
- Fase 2** Il catalizzatore decompone le molecole d'idrogeno ( $H_2$ ) in due atomi  $H^+$  (protoni); ogni atomo di idrogeno cede il proprio elettrone.
- Fase 3** Gli elettroni defluiscono dall'anodo al catodo e generano una corrente elettrica che alimenta una utenza.
- Fase 4** A contatto con il catodo, sempre quattro elettroni si ricombinano con una molecola di ossigeno.
- Fase 5** Gli ioni di ossigeno che si sono formati reagiscono con l'acqua formando ioni  $OH^-$  (idrossido).
- Fase 6** Gli ioni di idrossido attraversano l'elettrolita (idrossido di potassio) e migrano all'anodo
- Fase 7** A contatto con l'anodo, gli ioni di idrossido reagiscono con i protoni formando acqua. Una parte dell'acqua ritorna al catodo dove è disponibile per la successiva reazione.

### Applicazioni

Senza le celle a combustibile alcaline, i viaggi spaziali con equipaggio umano non sarebbero stati possibili. Sia nella missione Apollo e nel programma Apollo-Soyuz, sia nello Skylab e negli Space shuttle sono stati, e sono ancora in uso, celle a combustibile alcaline.

Attualmente sono in fase di sviluppo delle AFC per applicazioni in automobili, ma in questo caso hanno lo svantaggio di dover essere alimentate con ossigeno puro e non con l'aria. Volendo usare l'aria si deve prima eliminare il biossido di carbonio ( $CO_2$ ) che "avvelena" l'elettrolita e questa eliminazione richiede dispositivi tecnici supplementari.



Cella a combustibile dell' Apollo della NASA



Taxi a celle a combustibile della società ZEVCO

Le AFC si prestano soprattutto per applicazioni in veicoli speciali che possono essere prodotti a costi convenienti anche in piccole serie. Ne sono un esempio i famosi taxi londinesi.

## Le celle a combustibile PEM (Polymer Electrolyte Membrane)

Questa cella a combustibile è di più facile applicazione. Il suo peso è modesto, le sue prestazioni sono buone e il suo funzionamento richiede, come comburente, solo l'ossigeno dell'aria. L'idrogeno può essere prodotto in un processo di reforming.

Le celle PEM non sopportano però il monossido di carbonio (CO) che può bloccare la catalizzazione sull'anodo e conseguentemente ridurre le prestazioni. L'elettrolita usato consiste in una membrana solida di polimero solforato in grado di condurre protoni.

Le prestazioni di una cella a combustibile PEM possono essere regolate molto rapidamente e queste celle si prestano pertanto molto bene per applicazioni mobili e per l'approvvigionamento energetico decentralizzato.



Stack di una cella PEM

Nell'ambito della ricerca tecnologica di questo settore, le celle a combustibile PEM godono attualmente il maggiore interesse, perché sono quelle che si prestano meglio alla produzione in massa. I costi di un gruppo sono stimati a circa 100 Euro/kW.

### Funzionamento

- Fase 1** I due gas ossigeno ed idrogeno, tenuti separati in due circuiti, migrano dal serbatoio al catalizzatore.
- Fase 2** Le molecole d'idrogeno ( $H_2$ ) vengono decomposti, dal catalizzatore, in due atomi  $H^+$  (protoni) e, in questo processo, ciascuno degli atomi d'idrogeno cede il suo elettrone.
- Fase 3** I protoni attraversano l'elettrolita (membrana) e raggiungono la parte del catodo.
- Fase 4** Gli elettroni entrano nella parte dell'anodo e generano una corrente elettrica che alimenta una utenza.
- Fase 5** A contatto con il catodo, sempre quattro elettroni si ricombinano con una molecola di ossigeno.
- Fase 6** Gli ioni che si sono formati hanno una carica negativa e migrano verso i protoni con carica positiva
- Fase 7** Gli ioni di ossigeno cedono le loro due cariche negative a due protoni e reagendo con questi si forma acqua.

### Applicazioni

Le celle a combustibile PEM consentono molte applicazioni che vanno dalla telefonia mobile e la cogenerazione fino ai motori per veicoli. Queste celle vengono oggi sperimentate con successo in molti veicoli speciali: automobili, minibus e bus. Sicuramente in futuro saranno impiegate anche in furgoni e in altri veicoli da piccolo trasporto. Solo i pesanti camion non potranno essere attrezzati, nel prossimo futuro, con questi motori, perché questi veicoli devono avere un'elevata autonomia che richiederebbe un enorme serbatoio per l'idrogeno; i comuni motori diesel sono inoltre molto efficienti.

Le celle a combustibile PEM si prestano anche per veicoli su rotaie, per esempio tram e treni regionali che, in questo caso, non necessitano delle linee elettriche aeree.

Le celle PEM si prestano soprattutto per l'impiego in impianti di cogenerazione. Sono in fase di sviluppo dei modelli per piccoli edifici residenziali e grandi edifici come, per esempio, ospedali.

La commercializzazione di queste celle dovrebbe iniziare nei prossimi anni. In questi sistemi l'idrogeno è prodotto, tramite reforming, con l'uso di gas naturale o GPL.

Un altro campo di applicazione delle celle PEM sono gli apparecchi portatili elettrici, per esempio gli elettrodomestici usati in campeggio e utensili elettrici come trapani e tosaerba. Sono stati sviluppati anche i primi sistemi per cellulari e laptop.



Bus con cella a combustibile PEM



Veicoli della famiglia Necar con celle a combustibile PEM



Gruppo di cogenerazione Ballard con celle a combustibile PEM

## Celle a combustibile PAFC



Centrale di cogenerazione con celle a combustibile PAFC

La cella a combustibile ad acido fosforico (PAFC) è il tipo che ha raggiunto la maggiore maturità tecnologica ed economica. Grazie alla sua alta temperatura d'esercizio, essa è ideale per l'applicazione in centrali di cogenerazione. Il catalizzatore della cella è l'acido fosforico, altamente concentrato incorporato in una matrice di gel. I gas reattivi sono l'ossigeno dell'aria e l'idrogeno. Uno svantaggio è che, a temperature sotto i 42 °C, l'acido fosforico cristallizza e questo processo irreversibile rende la cella inutilizzabile.

### Funzionamento

- Fase 1** I due gas ossigeno ed idrogeno, tenuti separati in due circuiti, migrano dal serbatoio al catalizzatore.
- Fase 2** Le molecole d'idrogeno ( $H_2$ ) vengono decomposti, dal catalizzatore, in due atomi  $H^+$  (protoni) e, in questo processo, ciascuno degli atomi d'idrogeno cede il suo elettrone.
- Fase 3** I protoni attraversano l'elettrolita (acido fosforico ad alta concentrazione) e raggiungono la parte del catodo.
- Fase 4** Gli elettroni migrano dall'anodo all'anodo e generano una corrente elettrica che alimenta una utenza.
- Fase 5** A contatto con il catodo, si ricombinano sempre quattro elettroni con una molecola di ossigeno.
- Fase 6** Gli ioni che si sono formati hanno una carica negativa e migrano verso i protoni con carica positiva
- Fase 7** Gli ioni di ossigeno cedono le loro due cariche negative a due protoni e reagendo con questi si forma acqua.

## Applicazioni

La cella PAFC, la prima ad essere stata commercialmente disponibile, viene usata esclusivamente in impianti di cogenerazione. È prodotta dalla società americana ONSI in gruppi con una potenza elettrica di 200 kW e una potenza termica di 220 kW. Finora, in tutto il mondo, sono stati installati circa 200 impianti PAFC (situazione maggio 2000).



Centrale di cogenerazione con PAFC in un quartiere residenziale di Amburgo

## Celle a combustibile MCFC

Le celle a combustibile da carbonati fusi lavorano ad alte temperature, tra 580 e 660 °C. Queste celle hanno il vantaggio di non richiedere la produzione di gas, inoltre sono insensibili al monossido di carbonio. Sono direttamente utilizzabili, senza reforming, gas naturale, gas di città, biogas e GPL. Come elettrolita è usata una fusione di carbonati alcalini ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{K}_2\text{CO}_3$ ).



Produzione di stack MCFC



Centrale di 2,5 MW con MCFC

## Funzionamento

- Fase 1** I due gas tenuti separati in due circuiti – ossigeno e biossido di carbonio da parte del catodo e idrogeno da parte dell'anodo - migrano dal serbatoio al catalizzatore.
- Fase 2** Le molecole di idrogeno ( $\text{H}_2$ ) vengono decomposte dal catalizzatore in due atomi  $\text{H}^+$  (protoni) e, in questo processo, ciascuno degli atomi di idrogeno cede il suo elettrone.
- Fase 3** Gli elettroni migrano dall'anodo al catodo e generano una corrente elettrica che alimenta una utenza.
- Fase 4** A contatto con il catodo, sempre quattro elettroni si ricombinano con una molecola di ossigeno.
- Fase 5** Gli ioni di ossigeno che si sono formati hanno una carica negativa e reagiscono con il biossido di carbonio formando ioni di carbonato.
- Fase 6** Gli ioni di carbonato con carica negativa attraversano l'elettrolita (carbonati fusi) e raggiungono i protoni con carica positiva sul lato dell'anodo.
- Fase 7** Gli ioni di carbonato cedono le loro due cariche negative a due protoni e reagendo con questi si forma acqua. Con la scissione degli ioni di ossigeno si forma nuovamente biossido di carbonio.

## Applicazioni

Le celle a carbonati fusi vengono sviluppate per applicazioni fisse e, poiché la loro temperatura d'esercizio è circa di 650 °C, si prestano soprattutto per impianti di cogenerazione in stabilimenti industriali dove i processi richiedono alte temperature. I normali impianti sviluppati hanno una potenza di 300 kW, ma sono possibili anche potenze di alcuni Megawatt. Oltre a queste applicazioni fisse, sono in sviluppo anche celle MCFS per motori navali.

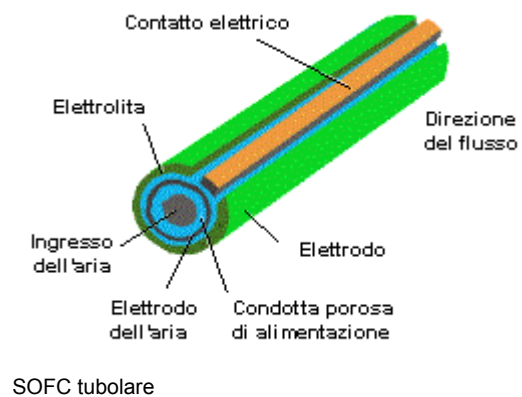


Impianto di 200 kW con MCFC (Hot Module)

## Celle a combustibile da ossidi solidi ceramici - SOFC

Le celle a combustibile da ossidi solidi ceramici (SOFC) lavorano con l'ossigeno dell'aria e idrogeno. La temperatura d'esercizio è compresa tra 800 e 1000 °C. L'alta temperatura consente, all'interno della cella, un parziale reforming di gas naturale in idrogeno. Così si riduce notevolmente il dispendio della produzione di idrogeno.

La SOFC viene prodotta non solo in piastre, ma anche in forma tubolare. Il catodo, l'elettrolita e l'anodo sono disposti sulla superficie interna del tubo di ceramica. Il gas comburente attraversa l'interno del tubo, mentre l'ossigeno dell'aria passa all'esterno. L'ambito di applicazione è la produzione di energia decentralizzata con potenze a partire da 100 kW.



SOFC di Ceramatec

## Funzionamento

- Fase 1** I due gas ossigeno ed idrogeno, tenuti in due circuiti separati, migrano dal serbatoio al catalizzatore.
- Fase 2** Le molecole d'idrogeno ( $H_2$ ) vengono decomposte dal catalizzatore in due atomi  $H^+$  (protoni) e, in questo processo, ciascuno degli atomi d'idrogeno cede il suo elettrone.
- Fase 3** Gli elettroni migrano dall'anodo al catodo e generano una corrente elettrica che alimenta un'utenza.
- Fase 4** A contatto con il catodo, sempre quattro elettroni si ricombinano con una molecola di ossigeno.
- Fase 5** Gli ioni di ossigeno appena formati attraversano l'elettrolita (biossido di zirconio dotato di ittrio) e raggiungono il lato dell'anodo.
- Fase 6** Gli ioni di ossigeno cedono le loro due cariche negative a due protoni e reagendo con questi si forma acqua.



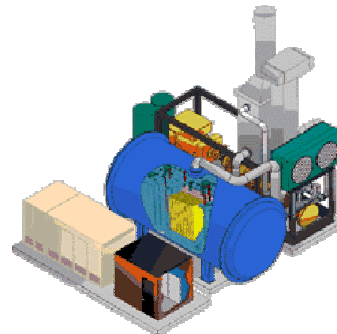
## Applicazioni

Le celle a combustibile da ossidi solidi si prestano sia ad applicazioni fisse che mobili. Impianti fissi vengono sviluppati sia per il settore residenziale che per applicazioni industriali. È possibile prelevare il calore ad alta temperatura e usarlo in processi industriali. Sono in via di sviluppo anche SOFC per grandi centrali in cui il calore viene usato per produrre energia elettrica mediante turbine a gas. Si prevede che queste centrali possano raggiungere un rendimento del 70 %.

Le SOFC destinate ad applicazioni mobili non riguardano la costruzione di motori, bensì la sostituzione delle convenzionali batterie di automobili. Il motivo è il crescente numero di apparecchi elettrici nelle automobili, ma anche quello di avere a disposizione, per tempi prolungati, corrente elettrica anche quando il motore è spento. Il carburante è in questo caso la benzina che, prima dell'introduzione nella cella a combustibile, deve subire un reforming e una desolfurazione.



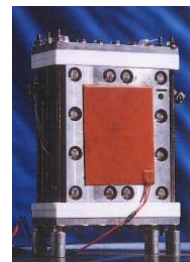
Sistema SOFC Westinghouse 100 kW



Schema di una centrale di cogenerazione con SOFC

## Direct methanol fuel cell – DMFC

Questa cella a combustibile è l'unica che non usa l'idrogeno, bensì il metanolo. Non ha bisogno di un reformer perché la cella stessa trasforma il metanolo in protoni di idrogeno, elettroni liberi e CO<sub>2</sub>. L'assenza di un reformer rende questa cella molto adatta per applicazioni in veicoli anche perché si avvicina all'obiettivo di avere a disposizione la più semplice sorgente energetica. Come elettrolita viene usata una membrana polimerica in grado di condurre i protoni.



Piccola DMFC per applicazioni mobili

### Funzionamento

- Fase 1** I due gas ossigeno e metanolo, tenuti in due circuiti separati – l'ossigeno dalla parte del catodo, il metanolo dalla parte dell'anodo - migrano dal serbatoio al catalizzatore.
- Fase 2** Il metanolo (CH<sub>3</sub>OH) reagisce con l'acqua formando biossido di carbonio e idrogeno. Dal catalizzatore, l'idrogeno viene decomposto in due atomi H<sup>+</sup> (protoni) e, in questo processo ogni atomo di idrogeno cede un suo elettrone.
- Fase 3** I protoni attraversano l'elettrolita (membrana polimerica in grado di condurre i protoni) e si spostano al catodo.
- Fase 4** Gli elettroni migrano dall'anodo al catodo e generano una corrente elettrica che alimenta una utenza.
- Fase 5** A contatto con il catodo, sempre quattro elettroni si ricombinano con una molecola di ossigeno.
- Fase 6** Gli ioni di ossigeno appena formati hanno cariche negative e reagendo con i protoni si forma acqua.

## Applicazioni

Le celle a combustibile DMFC vengono attualmente sviluppate per l'uso in piccole applicazioni portatili e in veicoli, anche perché il metanolo liquido è più facilmente immagazzinabile rispetto all'idrogeno. Problemi si pongono però a causa della tossicità del metanolo e della sua solubilità in acqua. Se il metanolo dovesse essere usato come carburante nei veicoli, la DMFC semplificherebbe il sistema propulsivo rispetto a un sistema con reformer e cella PEM.

Allo stato attuale, la tecnologia delle DMFC ha un ritardo di alcuni anni rispetto a quella delle celle PEM, ma le DMFC si prestano anche per applicazioni mobili come cellulari e laptop, perché offrono il vantaggio di un più facile immagazzinamento dell'energia.



DMFC cellulare, il refill di metanolo avviene con cartucce



DMFC per Notebook della Samsung

Materiale e illustrazioni: BEWAG – Innovationspark  
Elaborazione: MiniWatt.it

### MiniWatt.it

MiniWatt.it è un servizio d'informazione sull'efficienza energetica, il risparmio energetico, edifici a basso consumo energetico ed edifici passivi.

[www.miniwatt.it](http://www.miniwatt.it)

Redazione:

Via Spinosa, 4/C - 46047 Porto Mantovano (MN)

tel.: 0376 39 07 22 - fax: 0376 39 07 22

e-mail: [info@assa-cee.org](mailto:info@assa-cee.org)

[www.assa-cee.org](http://www.assa-cee.org)