

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali

**Corso di laurea in Ingegneria Meccanica e Meccatronica
Curriculum Meccatronico**

ELABORATO FINALE

Hydrogen: il motore del futuro. La tecnologia a Fuel Cells

Hydrogen: engine of the future. The Fuel Cells technology

Relatori

Prof. Mirto Mozzon

Dott. Augusto Tassan

Laureando: *Giancarlo Salin*

Matricola: 1028937

Anno Accademico 2016/2017

| | |
|---|----|
| INDICE | 3 |
| Introduzione | 5 |
| CAPITOLO 1 | 7 |
| L'Idrogeno | 7 |
| 1.Le caratteristiche dell'idrogeno | 7 |
| 2.L'idrogeno come vettore energetico | 8 |
| 3.Metodi per ricavare l'idrogeno | 9 |
| 3.1.Elettrolisi dell'acqua | 9 |
| 3.2.Steam Reforming | 11 |
| 3.3.Altri processi di produzione dell'idrogeno | 12 |
| CAPITOLO 2 | 17 |
| Lo stoccaggio dell'idrogeno | 17 |
| 1.Purezza dell'idrogeno prodotto | 17 |
| 2.Metodi per stoccare l'idrogeno | 18 |
| 2.1.Allo stato gassoso compresso | 18 |
| 2.2.Allo stato liquido | 19 |
| 2.3.Altri metodi | 20 |
| CAPITOLO 3 | 25 |
| Le Fuel Cells | 25 |
| 1.Cosa sono le fuel cells | 25 |
| 2.Principio di funzionamento delle fuel cells | 26 |
| 3.Cella a combustibile a elettrolita polimerico (PEMFC o SPEFC) | 27 |
| 4.Celle a combustibile ad acido fosforico (PAFC) | 29 |
| 5.Celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) | 30 |
| 6.Cella a combustibile a ossidi solidi (SOFC) | 31 |
| 7.Cella a combustibile a metanolo diretto (DMFC) | 33 |
| 8.Microbial Fuel Cells (MFC) | 36 |
| Conclusione | 37 |
| APPENDICE A - PILE E ACCUMULATORI | 39 |
| APPENDICE B - EFFICIENZA DELLE CELLE A COMBUSTIBILE | 45 |
| Bibliografia | 49 |

Introduzione

Ad oggi i principali problemi legati all'utilizzo dell'idrogeno, a bordo delle autovetture come per i sistemi stazionari, sono essenzialmente l'estensione di questioni studiate già da decenni.

Questo lavoro non serve per trovare una soluzione ai problemi di produzione e stoccaggio dell'idrogeno, né ai modi per trasportarlo, quanto piuttosto per costruirsi una panoramica sui principali modi, già consolidati, di sfruttare questo elemento come una fonte di energia inesauribile.

Produzione e stoccaggio infatti sono i problemi che pregiudicano la diffusione di queste tecnologie su larga scala, uniti al costo dei materiali e dei processi necessari per realizzare le celle a combustibile; non è quindi un problema relativo alla carenza di knowhow.

Sulla base delle informazioni disponibili, e dei dati scientifici rigorosi sullo stato dell'arte riguardo alle celle a combustibile, questo elaborato ha lo scopo di far riflettere sulla necessità di una svolta in tema di produzione di energia.

L'idrogeno infatti, grazie alle sue caratteristiche, offre delle possibilità indiscutibili. Per rendersene conto basta pensare al fatto che l'idrogeno ha un contenuto energetico circa tre volte superiore a quello della benzina, comunemente utilizzata come combustibile. La crescita demografica esponenziale verificatasi nell'ultimo secolo impone uno stravolgimento dei metodi, ancora più diffusi, di produzione non sostenibile di energia.

In questo testo non verrà inserito, ma è d'obbligo chiedersi, il costo equivalente in termini di salute che corrisponde all'impiego del petrolio come principale fonte di energia. Questo perché quando si pensa al costo dei sistemi per rendere disponibile l'idrogeno, non si tiene conto dei risparmi che si avrebbero in termini di salute e di "benessere ambientale".

Le questioni geopolitiche, la disponibilità sempre minore di petrolio e la crescita industriale di grandi nazioni rendono oggi critici i nostri equilibri. Seppure possano sembrare a molti una tecnologia innovativa e futuristica, si consideri che le fuel cells sono una diretta conseguenza del lavoro di Sir William Grove nel 1839. Una conseguenza, invece, della scarsa informazione, soprattutto mediatica, è che la maggior parte delle persone estranee all'argomento considera il rallentamento della diffusione di queste celle una conseguenza della pericolosità dell'idrogeno. Non è sicuramente questo il motivo che pregiudica il loro lancio. La casa automobilistica Hyundai ha presentato un modello di macchina ad idrogeno alimentata dal gas immagazzinato in bombole a 700 bar di pressione. Uno dei motivi per cui in Italia, come in molti altri paesi, non sono ancora diffuse queste particolari auto, è la mancanza di incentivi e investimenti per realizzare una rete di infrastrutture per la produzione e il trasporto del gas, unita ad un'arretramento legislativo in termini di sicurezza.

Per quanto riguarda le celle a combustibile moderne ed i processi di produzione dell'idrogeno, un contributo fondamentale alla spinta di questi sistemi è costituito dai loro alti rendimenti, sensibilmente maggiori a quelli manifestati dalle ormai consolidate tecnologie che sfruttano i combustibili convenzionali. L'idrogeno non è una fonte primaria di energia e non è reperibile sulla terra isolato. Per questo viene considerato un vettore energetico, cioè un mezzo per trasferire grandi quantità di energia da un luogo ad un'altro. Prima di essere utilizzato però, questo gas deve essere prodotto. In questo

lavoro vengono elencati i principali metodi, per efficacia e diffusione, di produzione dell'idrogeno. Questo gas principalmente può essere ricavato dall'acqua che ne è la maggiore fonte o attraverso processi che tendono sempre di più alle emissioni zero.

Insieme alla sua energia specifica, tra i motivi che rendono particolarmente interessante l'uso dell'idrogeno come combustibile per le fuel cells ce ne sono tre più rilevanti. Il primo è la possibilità di reperirlo ovunque nel mondo. Secondo, il fatto che può essere prodotto utilizzando l'energia derivante da fonti rinnovabili. Infine l'esistenza di tecnologie promettenti per sfruttare al massimo questa risorsa senza dover rinunciare alle comodità di tutti i giorni. Il connubio tra la produzione di idrogeno attraverso energia fornita da fonti rinnovabili e le celle a combustibile (in particolare SOFC PEMFC e PAFC) sembra perfetto considerando che l'unico prodotto delle reazioni della cella è acqua pura. Pertanto la prima fase per una produzione completamente pulita di energia dovrebbe essere incentivare l'acquisto di sistemi di produzione di energia da fonti rinnovabili. Oggi molte persone hanno un sogno la cui realizzazione è sempre più improrogabile: "uno sviluppo nel rispetto dell'ambiente".

CAPITOLO 1

L'Idrogeno

1. Le caratteristiche dell'idrogeno

L'idrogeno è il primo elemento chimico della Tavola Periodica, ha numero atomico (Z) 1 e simbolo **H**. La sua configurazione elettronica è $1s^1$. È il gas più leggero in natura e l'elemento più abbondante dell'universo osservabile. È presente in atmosfera, anche se in piccolissima percentuale a causa della sua tendenza a reagire con altri elementi, come componente della molecola d'acqua (11,19%) e in tutti i composti organici. Presenta tre principali isotopi.

^1H denominato *prozio* è il più comune isotopo dell'idrogeno ed ha un'abbondanza maggiore del 99,98%. Questo isotopo è costituito da un nucleo contenente un solo protone e la sua massa atomica è 1,007825 u.

^2H denominato *deuterio* ha un nucleo composto da un protone e da un neutrone, pertanto ha una massa atomica maggiore di quella del prozio, 2,014101 u.

^3H denominato *trizio* invece ha massa atomica 3,0160492 u. Il suo nucleo contiene un protone e due neutroni. Piccoli quantitativi possono essere prodotti naturalmente dalla interazione tra i raggi cosmici con i gas atmosferici ma in piccolissime quantità.

Se non specificato diversamente ci riferiremo generalmente al prozio che costituisce l'isotopo di maggiore interesse per la sua abbondanza e il suo utilizzo.

In condizioni normali, cioè alla temperatura ambiente (convenzionalmente 298 K) e pressione atmosferica (1 atm), l'idrogeno si presenta allo stato gassoso in forma molecolare biatomica H_2 . Ha un punto di ebollizione di 20,27 K e un punto di fusione di 14,02 K.

Per capire meglio la base di questo studio è utile partire dall'etimologia del termine idrogeno.

Il termine deriva dal greco (ὑδωρ, *hýdor*, "acqua"; la radice γεν-, *ghen-*, significa "generare") e significa "generatore d'acqua". Il primo a riconoscere l'idrogeno molecolare H_2 come una sostanza discreta fu Henry Cavendish nel 1766. Successivamente, nel 1783, Antoine Lavoisier assegnò all'elemento il nome di idrogeno quando provò che la combustione del diidrogeno generava acqua.

Il numero di ossidazione (n.o.) dell'idrogeno può assumere due valori uguali in modulo ma di segno opposto: n.o. +1 quando è legato con un elemento più elettronegativo e n.o. -1 quando è legato ad un elemento meno elettronegativo. Questo duplice comportamento evidenzia la tendenza dell'idrogeno a reagire con gli altri elementi, che siano metalli o non metalli. L'idrogeno è il principale responsabile del *Legame Idrogeno*, che viene definito come un fenomeno di fondamentale importanza nelle associazioni molecolari e ampiamente studiato. Questo tipo di legame secondario è uno speciale tipo di attrazione intermolecolare che esiste tra l'atomo di idrogeno impegnato in un legame polare e un doppietto elettronico non condiviso o un atomo elettronegativo (solitamente F, O, N) in un'altra molecola.

2.L'idrogeno come vettore energetico

Nonostante l'idrogeno sia il più diffuso fra tutti gli elementi sul nostro pianeta, esso è quasi sempre legato ad altri elementi. L'orientazione delle maggior parte delle ricerche sull'argomento sono quelle che considerano l'idrogeno come un *vettore energetico*, cioè come oggetto che permette di ricavare energia attraverso un processo di reazione. La differenza ad esempio fra idrogeno e metano è che il primo deve essere ricavato, tramite processi che non producono energia, prima di poter essere impiegato come combustibile, mentre il secondo, disponibile in natura, viene impiegato direttamente per alimentare un ciclo termodinamico (che produce energia). Pertanto sarebbe sbagliato considerare l'idrogeno come una fonte energetica. Come riportato già da M.O. Ultanir ("Hidrojenin yakıt olarak kullanımı ve özellikleri.",1997), l'idrogeno è un vettore energetico che possiede elevata energia specifica per unità di massa. Per capire meglio, l'energia contenuta in 9.5 kg di idrogeno è equivalente a quella di 25 kg di benzina. Infatti, relativamente alla massa, ha il più alto contenuto energetico rispetto agli altri combustibili.

Verrebbe dunque da chiedersi perché non si possano rimpiazzare immediatamente i comuni combustibili con l'idrogeno. La risposta è in se semplice ma complessa. Semplice perché basta fare riferimento alle densità di energia dei diversi composti. Complessa perché le tecniche per rendere utilizzabile l'idrogeno come combustibile non sono ancora, "economicamente" parlando, convenienti rispetto a quelle per estrarre i comuni combustibili.

La quantità di energia specifica che è possibile produrre da un combustibile può essere valutata considerando il loro valore in peso o in ingombro alla stessa pressione e temperatura.

La densità di massa di 1 Nm³ di Idrogeno è 0.0899 kg/Nm³ mentre a temperatura ambiente è 0.0823 kg/m³ (non bisogna dimenticare che va sempre specificato il valore di pressione dell'idrogeno quando questo è allo stato gassoso).

La densità di massa della benzina è 719.7 kg/m³ a temperatura ambiente e pressione atmosferica.

Nella tabella sono messi a confronto i diversi valori per i principali combustibili utilizzati.

Tab.1.1 - Confronto del contenuto energetico in relazione a massa e volume dei principali combustibili

| | Idrogeno | Metano | Benzina | Gasolio | GPL | Metanolo |
|---|--------------------|---------------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| Contenuto di energia per unità di massa [MJ/kg] | 119.90 | 49.89 | 44.48 | 42.6 | 46.44 | 19.85 |
| Contenuto di energia per unità di volume [MJ/l] | 8.47 (liq.) | 20.88 (liq.) | 31.15 | 35.7 | 25.5 | 15.88 |

Da questa tabella è semplice fare alcune considerazioni:

- Se consideriamo l'energia effettivamente utilizzabile da un chilogrammo di combustibile (prima riga della tabella) l'idrogeno risulta nettamente superiore avendo un contenuto energetico significativamente maggiore di quello della benzina (e di tutti gli altri combustibili)
 - Tuttavia se consideriamo l'energia utilizzabile da una quantità di materiale presente in un volume equivalente di un metro cubo a temperatura ambiente e pressione atmosferica, osserviamo che l'idrogeno non può competere con la benzina
- Hydrogen $119.665 \cdot 0.0823 = 9.8 \text{ MJ/m}^3$
Gasoline $42.4 \cdot 719.7 = 30515.28 \text{ MJ/m}^3$

Da questo risultato appare chiaro quale sia uno dei problemi che pregiudicano l'uso dell'idrogeno come combustibile per le vetture ma anche per gli impieghi stazionari.

Due dei modi per poter sfruttare l'idrogeno come fonte per produrre energia elettrica sono immagazzinandolo a pressioni elevate o in forma liquida, con i vantaggi e gli svantaggi che elencheremo in seguito.

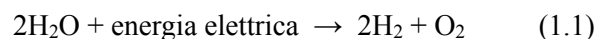
3. Metodi per ricavare l'idrogeno

Ormai da molti anni sono allo studio diverse tecniche e reazioni che permettono di ricavare idrogeno dai suoi composti già presenti in natura. La sorgente principale da cui sembrerebbe naturale ricavarlo è l'acqua, data la sua abbondanza e la sua facilità di reperimento. Possiamo elencare tre metodi impiegati principalmente per ricavare idrogeno:

- Elettrolisi dell'acqua
- Reforming
- Altri processi di produzione

3.1. Elettrolisi dell'acqua

Questo processo permette di ricavare idrogeno dall'acqua. L'elettrolisi dell'acqua avviene quando una corrente continua è fatta passare tra due elettrodi immersi in un'opportuna soluzione acquosa (soluzioni concentrate di idrossido di potassio o di acido solforico) e separati tra loro da particolari materiali di natura porosa o spugnosa (diaframmi o separatori), dando luogo alla decomposizione elettrolitica dell'acqua secondo la reazione che descrive globalmente il processo



In questo modo al catodo viene prodotto idrogeno e all'anodo ossigeno, di elevata purezza. L'efficienza del processo dipende da molti fattori come i materiali utilizzati per gli elettrodi o i catalizzatori utilizzati. In generale viene utilizzato meno delle altre tecniche perché richiede un elevato dispendio in termini di energia elettrica per permettere la reazione.

Tab.1.2 - Principali caratteristiche degli elettrolizzatori presenti in commercio

| Tecnologia | Elettrolizzatori alcalini | | Elettrolizzatori a polimero solido (SPE) | Elettrolizzatori ad alta temperatura (HTE) |
|--|---|---|---|--|
| | Elettrolizzatori alcalini convenzionali (EAT) | Elettrolizzatori alcalini avanzati (EAHCD) | | |
| Stadio di sviluppo | Unità di grande scala commerciali | Unità da laboratorio e prototipi | Unità da laboratorio e prototipi | Unità molto piccole da laboratorio |
| Tensione di cella [V] | 1.84 - 2.25 | 1.50 - 3.00 | 1.00 - 2.00 | 0.95 - 1.30 |
| Densità di corrente [A/cm²] | 0.13 - 0.25 | 0.20 - 2.00 | 0.25 - 2.00 | 0.30 - 1.00 |
| Temperatura [°C] | 70 - 90 | 90 - 145 | 80 - 150 | 920 - 1000 |
| Pressione [atm] | 1 - 30 | fino a 40 | fino a 40 | fino a 30 |
| Catodo | Acciaio, acciaio inossidabile o nichel | Nichel, nichel attivato cataliticamente | Foglio di fibra di carbonio porosa con strato di Pt | Nichel |
| Anodo | Nichel | Nichel, nichel attivato cataliticamente | Titanio poroso con uno strato di catalizzatore | Ni-NiO o Perovskite (LaNiO ₃ , LaMnO ₃) |
| Separatore: materiale e resistenza per unità di superficie [Ω/cm²] | Amianto 1.2 - 1.7 | A base di amianto (sotto i 100°C), teflon legato, KTi e polibenzimidazolo 0.5 - 0.7 | - | - |
| Elettrolita | 25 - 35% KOH | 25 - 40% KOH | Membrana di Nafion | Solido: Y ₂ O ₃ - ZrO ₂ |
| Efficienza di cella | 77 - 80% | 80 - 90% | 85 - 90% | 90 - 100% |
| Consumo di energia [kWh/Nm³(H₂)] | 4.3 - 4.9 | 3.8 - 4.3 | - | 3.5 |

Da questa tabella è possibile fare delle considerazioni per scegliere gli elettrolizzatori che meglio si adattano ad un certo processo, con riferimento particolare ai valori di temperatura, di pressione, di densità di corrente.

In breve possiamo suddividere gli elettrolizzatori in quattro categorie.

1) *Elettrolizzatori alcalini tradizionali (EAT)*: assicurano un buon compromesso tra conducibilità dell'elettrolita e gli effetti della corrosione (sono a pressione e temperatura contenute).

2) *Elettrolizzatori alcalini avanzati ad alta densità di corrente (EAHCD)*: viene sfruttato il sensibile aumento di conducibilità dell'elettrolita con la temperatura. Aumentando l'efficienza si ottiene un significativo risparmio di energia elettrica a parità di idrogeno prodotto;

3) *Elettrolizzatori a polimeri solidi (SPE) o a membrana*: Presentano rispetto ai precedenti maggiore sicurezza per l'assenza di elettroliti liquidi corrosivi, semplicità di manutenzione e possibilità di operare ad elevate densità di corrente. Un problema è sicuramente rappresentato dai materiali impiegati come il platino e le membrane a scambio ionico che partecipano apprezzabilmente al costo finale;

4) *Elettrolizzatori ad alta temperatura (HTE)*: i vantaggi sono sicuramente l'efficienza (arriva fino al 100%) e l'utilizzo di un elettrolita solido ceramico (conduttore di ioni ossigeno) che non è corrosivo e non causa problemi di perdite di liquidi o gas. È una tecnica molto vantaggiosa ma sicuramente molto distante da un impiego diffuso a causa del costo di processo.

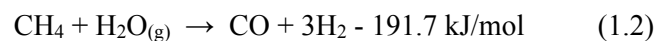
La forza di questo processo sta nel fatto che se per avviarla l'energia fosse ricavata da fonti di energia rinnovabili, questo processo sarebbe completamente pulito.

3.2. Steam Reforming

Nonostante i modi per produrre idrogeno in modo pulito siano sempre crescenti, la maggiore quantità di idrogeno prodotto nel mondo deriva da combustibili come il metano (CH₄) secondo reazioni che vengono dette di *reforming*.

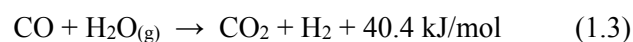
Lo steam reforming è un metodo che permette di ricavare idrogeno da idrocarburi (spesso metano). Consiste nella reazione chimica del metano col vapore d'acqua ad una temperatura che varia dai 700°C ai 1100°C, combinata ad una pressione dell'ordine dei 20 bar e alla presenza di opportuni catalizzatori, solitamente a base di nichel e alumina.

Secondo la seguente reazione



viene prodotto *syngas*, una miscela costituita principalmente da monossido di carbonio e idrogeno. Il calore richiesto dalla reazione endotermica generalmente è fornito dalla combustione di una quota del metano. Nonostante la reazione sia favorita alle basse pressioni, si usa una pressione più elevata per risparmiare sull'eventuale successivo stadio di compressione.

Le prime reazioni chimiche dividono le molecole di metano (CH₄) in idrogeno e in ossido di carbonio (CO). Successivamente la miscela contenente CO reagisce con altro vapore acqueo alla temperatura di circa 450°C. Il risultato è anidride carbonica (CO₂) ed ancora idrogeno. Questa seconda reazione viene chiamata *reazione di shift* (in italiano "reazione di spostamento del gas d'acqua").



Durante questa reazione l'atomo di ossigeno (O) del vapore d'acqua ossida il carbonio (C) liberando l'idrogeno precedentemente legato all'ossigeno.

L'efficienza di questo processo è comunemente del 65 - 70% ma con alcune accortezze lo si può portare anche a 75 - 85%. Gli impianti più moderni sono dotati di un sistema di recupero dell'energia contenuta nei gas di scarto e del vapore. Il vapore, in uscita alla pressione di 46 bar può essere utilizzato da un ciclo per produrre elettricità. I gas invece che contengono una elevata percentuale del combustibile vengono depurati dell'anidride carbonica e sono riutilizzati per alimentare il processo. La CO₂ prodotta viene attentamente controllata e abbattuta in loco.

Questo processo è il maggiormente utilizzato per la produzione di idrogeno.

La *gassificazione del carbone* è un'alternativa allo steam reforming per produrre a livello industriale l'idrogeno.

Il carbone viene trasformato in una miscela di syngas e metano.

Il carbone viene trattato con il vapore acqueo per ottenere la relazione



La reazione è endotermica (perciò necessita di calore per compiersi) quindi il calore viene fornito miscelando con il vapore una certa concentrazione di ossigeno che reagendo danno luogo ad una reazione esotermica in grado di fornire il calore necessario ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$).

L'ossido di carbonio, prodotto della reazione di gassificazione, viene successivamente trattato su un catalizzatore a base di ossidi di ferro e cobalto ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$).

Riguardo allo steam reforming sono state sviluppate anche delle diverse tecniche riguardo a cicli a basse temperature (fra i 400 e i 500°C) e sembra che queste siano più efficienti di quelle comunemente utilizzate fino ad oggi. Una parte fondamentale di questi studi è ricoperta dai catalizzatori. Altrimenti per basse temperature le energie di attivazione necessarie per avviare e sostenere le reazioni renderebbero il processo troppo lento. I catalizzatori utilizzati per questi reformer sono a base di nichel o rodio.

3.3. Altri processi di produzione dell'idrogeno

I processi elencati precedentemente sono quelli più utilizzati. Tuttavia non sono gli unici metodi per produrre idrogeno. Al momento l'attenzione è rivolta particolarmente ai processi di fotosintesi che, come spiegheremo, permettono di ricavare l'idrogeno sfruttando direttamente l'energia solare, senza il bisogno di ricorrere a sistemi per produrre l'energia necessaria ad esempio a far venire l'elettrolisi.

3.3.1. Ossidazione parziale di idrocarburi - Partial oxidation (POX) e Reforming Autotermico (ATR)

Mediante un processo chiamato "*ossidazione parziale non catalitica*" è possibile ricavare idrogeno anche da idrocarburi pesanti (nafta), dalla benzina e dal metano facendoli reagire con ossigeno o aria. Questo processo avviene a temperatura più elevata di quella dello steam reforming. Anche se la sua efficienza si arresta solo attorno al 50%, risulta interessante in quanto viene prodotta anche una certa quantità di nerofumo che può essere utilizzato per produrre alcuni tipi di gomma per pneumatici.

Parlando del metano, il processo non supera il 35% di efficienza, pertanto non conveniente rispetto ai rendimenti ottenibili con lo steam reforming.

La tecnologia POX è impiegata anche nei piccoli reformer da installare a bordo dei veicoli per ottenere l'idrogeno dai combustibili presenti sul mercato come metanolo, etanolo, benzine, biomasse e altri liquidi di origine vegetale.

Se si combina lo steam reforming (processo endotermico) con la reazione di ossidazione parziale (esotermica) è possibile ottenere l'idrogeno senza dover aggiungere combustibile dall'esterno.

Tale processo combinato si chiama "*reforming autotermico*" (Auto Thermal Reforming o ATR).

Il metodo *Kvaerner* per esempio, spezza le molecole degli idrocarburi mediante un arco al plasma ad altissima temperatura (1600°C).

In questo caso l'idrogeno ottenuto è puro, non c'è nessuna emissione di CO₂ ma il processo richiede molta energia. Il suo rendimento globale raggiunge il 98% (vicino al massimo). Il 48% dell'energia trasformata è contenuta nell'idrogeno, il 10% nel vapore e il 40% in carbonio residuo che di solito viene destinato all'industria dei pneumatici. Il processo Kvaerner implica elevati costi di impianto (in particolare di energia) e il vapore prodotto viene utilizzato per una successiva produzione di energia elettrica.

3.3.2. *Pirolisi e gassificazione delle biomasse*

Oltre alla gassificazione del carbone, che abbiamo già visto, una soluzione interessante è la gassificazione delle biomasse.

Le biomasse sono quelle sostanze ricavate dai rifiuti urbani, industriali e dai prodotti di scarto della produzione agricola e zootecnica.

Il calore prodotto durante il funzionamento degli impianti che ricavano energia dalle biomasse viene trasformato in energia elettrica mediante un normale ciclo basato sulla produzione di vapore che aziona un gruppo turbina-generatore.

È possibile ottenere l'idrogeno direttamente dalle biomasse come prodotto collaterale del processo di combustione e *pirolisi*.

Le molecole delle sostanze contenute nelle biomasse vedono l'idrogeno legato al carbonio. Per isolare l'idrogeno, occorre separare le molecole nelle quali è unito al carbonio. Questo si ottiene con la gassificazione di tali molecole attraverso la *pirolisi*.

La *pirolisi* è un processo che avviene ad elevata temperatura (circa 900°C). La percentuale di idrogeno contenuto nelle biomasse è circa del 7%. L'idrogeno prodotto dalla reazione tuttavia non è abbastanza puro per i comuni usi che lo vedono impiegato. Per eliminare le sostanze indesiderate è necessario prevedere un sistema di purificazione durante il ciclo.

Grazie a questi processi sarà possibile ottenere l'idrogeno anche dai rifiuti organici e di renderlo disponibile con un grado di purezza accettabile sia per le applicazioni stazionarie che veicolari nell'ipotesi di un "futuro ad idrogeno".

3.3.3. *La ricerca per la produzione di idrogeno*

Gli obiettivi principali che si prefigge la ricerca attualmente sono due: migliorare i metodi già esistenti per la produzione di idrogeno e individuare nuovi processi per ottenere idrogeno a basso costo e ad impatto ambientale nullo. Particolarmente interessanti sono i modi per produrre idrogeno sfruttando direttamente l'energia di una fonte inesauribile, il sole. Questo particolare processo viene chiamato *fotoconversione* o *fotolisi*. Non va confuso con l'effetto fotovoltaico che produce la corrente elettrica sfruttando il sole e, per produrre idrogeno, va integrato con la successiva *elettrolisi*.

Si tratta invece di un processo più sofisticato. La *fotolisi* permette di effettuare l'elettrolisi eliminando il passaggio di produzione della corrente elettrica (necessario per alimentare la reazione di elettrolisi). L'acqua produce idrogeno e ossigeno reagendo direttamente quando è esposta alla luce, alla presenza di speciali catalizzatori che permettono alla reazione di avvenire più velocemente.

Ci sono due possibilità: la *fotobiologia* e la *fotoelettrochimica*.

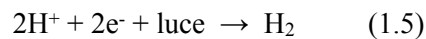
Processi fotobiologici

Questi processi si basano sulla speciale capacità di alcune alghe e batteri a produrre idrogeno in certe condizioni. Tali organismi, grazie all'azione catalizzatrice di alcuni enzimi, contenenti ferro o nichel, chiamati *idrogenasi* e presenti nelle loro cellule, sono in grado di scindere l'acqua in idrogeno e ossigeno. La dissociazione dell'acqua avviene durante le reazioni del metabolismo di tali organismi fotosintetici.

L'efficienza di questi sistemi biologici, fra i quali il più noto è il "Rhodospirillum rubrum", è intorno al 5%. Per efficienza si intende la quantità di energia ricavabile dall'idrogeno prodotto, in rapporto alla quantità di energia contenuta nella luce solare necessaria per ottenerlo.

Il limite di questa alga è rappresentato dal fatto che purtroppo i suoi enzimi vengono distrutti dall'ossigeno prodotto nel processo di scissione dell'acqua.

L'acqua costituisce la fonte di elettroni (e^-) e protoni (H^+), mentre la luce fornisce l'energia necessaria per far avvenire il processo secondo la relazione



Molto tempo è stato investito nel cercare di modificare geneticamente gli enzimi di alcuni batteri per poter produrre H_2 gassoso in maniera efficiente anche in presenza di ossigeno e per aumentare il grado di purezza dell'idrogeno prodotto (senza quindi la presenza di CO_2).

Processi fotoelettrochimici (PEC)

Questi sistemi impiegano elettrodi semiconduttori per trasformare in modo diretto l'energia solare in idrogeno. Questa tecnologia è ancora in una fase di sviluppo, iniziato nel 1972, grazie agli esperimenti dei giapponesi Fujishima e Honda.

Essi ottennero idrogeno illuminando un sistema di semiconduttori con la luce solare.

Normalmente questo tipo di celle viene sottoposto alla luce solare e contemporaneamente bagnato con acqua.

Nel 1996, i primi risultati hanno fornito un'efficienza di circa il 9% mediante un fotocatodo realizzato con silicio amorfo.

Dopo il 2000 le sperimentazioni si sono concentrate su nuove tipologie di fotoelettrodi.

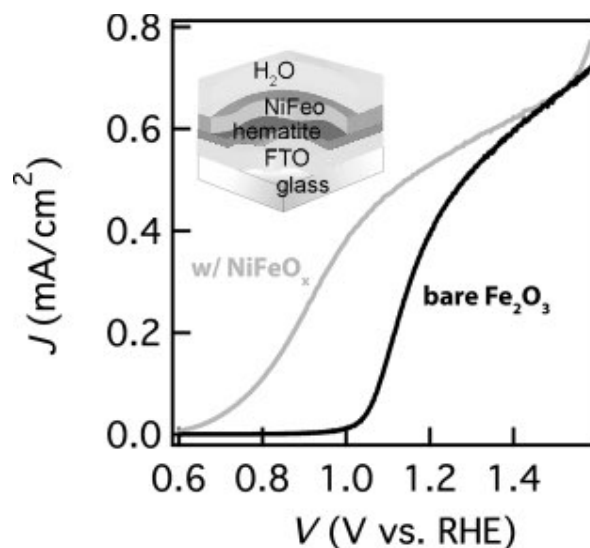
I risultati delle sperimentazioni più recenti, in particolare condotte da alcune prestigiose università americane, indicano un'efficienza di conversione dell'energia solare in idrogeno molto maggiore. Oggi il principio di queste celle è lo stesso ma sono cambiati molto i materiali. Grazie alle nuove tecnologie è possibile studiare i materiali, e modificarli, a livello atomico.

Infatti i recenti materiali nanocristallini e la possibilità di rivestire gli elettrodi con membrane polimeriche (conducting polymer films) stanno sostituendo i comuni dispositivi a solid-state junction, spesso fatti di silicio.

In un articolo online ("Idrogeno da elettrolisi solare, il processo diventa più efficiente", Boston, 2015) viene riconosciuto ad alcuni ricercatori, di diverse università che hanno collaborato alla ricerca, il merito di aver trovato un nuovo procedimento per aumentare le prestazioni dell'ematite.

L'ematite è un ossido del ferro entrato da pochi anni nella ricerca per l'idrogeno. Il gruppo di scienziati si è concentrato sulle imperfezioni superficiali del minerale, che studi precedenti avevano evidenziato come causa delle basse prestazioni delle celle PEC. Sfruttando la ricrescita superficiale, tecnica che attraverso l'uso di una soluzione acida e un calore intenso permette di lisciare le imperfezioni, sono riusciti a raddoppiare il rendimento elettrico. Il chimico Dunwei Wang, autore principale del rapporto, ha spiegato come i risultati rappresentino “una nuova speranza verso il raggiungimento di una produzione di idrogeno da elettrolisi solare, efficiente ed economica” (“Hematite-Based Water Splitting with Low Turn-On Voltages”, 2013).

Fig.1.1 - Effetto dell'ematite sull'aumento della densità di corrente nelle celle fotoelettriche



Shift catodico - La prestazione dell'ematite nella scissione in un dispositivo di scissione PEC è stata significativamente aumentata attraverso la modificazione della superficie con NiFeO amorfo (FTO=fluorine-doped tin oxide). Il fotovoltaggio misurato è aumentato da 0.24 a 0.61 V (vs l'elettrodo standard ad idrogeno, RHE)

Mentre a livello di bandgap gli ossidi metallici sono stati esaustivamente studiati per la fotoossidazione dell'acqua, il loro utilizzo per la fotoriduzione è relativamente limitato. Un motivo significativo è la incapacità di raggiungere fotovoltaggi significativi usando questi materiali. Usando Cu₂O come un prototipo di materiale fotocatodico, si mostra come la questa barriera del fotovoltaggio può essere prontamente rotta rimpiazzando l'interfaccia semiconduttore/acqua con una semiconduttore/semiconduttore. Si è scoperto che una lamina di ZnS (circa di 5 nm di spessore) può formare una interfaccia di alta qualità con Cu₂O per aumentare il fotovoltaggio ottenibile da 0.60 V a 0.72V. Le misure hanno confermato che il cambiamento è indotto da uno spostamento termodinamico della tensione di soglia piuttosto che del fattore cinetico.

Si è scoperto che una combinazione leghe catalizzatrici doppiato di NiMo e CoMo è efficace nel promuovere la produzione di idrogeno quando la cella è esposta a radiazioni solari.

Il Fe₂O₃ è un promettente materiale fotoanodico, e producendo delle morfologie resistenti alla calcinazione ad alta temperatura (HTC : High-Temperature Calcination) è urgentemente necessario per accrescere le prestazioni fotoelettrochimiche. In questo lavoro viene descritto come sono stati progettati e costruiti questi insiemi di nanotubi che sopravvivono per la prima volta all'HTC.

Introducendo un guscio di ZrO_2 sulle nanobarre di $FeOOH$ per deposizione di uno strato atomico, la conseguente reazione ad alta temperatura converte le nanobarre di $FeOOH-ZrO_2$ in nanotubi di ZrO_2 -indotto Fe_2O_3 ($Zr-Fe_2O_3$ NTs). Come risultato della nanoformazione della struttura il fotoanodo (nanotubo) mostra un aumento considerevole della attività di ossidazione fotoelettrochimica dell'acqua, con una densità di fotocorrente di 1.5 mA/cm^2 a 1.23 V (vs. RHE). Inoltre, un fotoanodo $Zr-Fe_2O_3$ NT arricchito a Co-Pi rivela un migliorato onset potential di 0.65 V (vs. RHE) e una fotocorrente di 1.87 mA/cm^2 a 1.23 V (vs. RHE).

Nonostante i modi per produrre idrogeno in modo pulito siano sempre crescenti, la maggiore quantità di idrogeno prodotto nel mondo deriva da combustibili come il metano (CH_4) secondo i processi di reforming sopracitati.

Oltre al problema principale legato alla produzione vera e propria dell'idrogeno, un problema secondario ma non meno importante riguarda la sua purezza. Normalmente l'idrogeno prodotto (H_2) non è puro al 100% e la sua purezza varia a seconda del processo impiegato per produrlo.

A tal proposito assieme al sistema di produzione va progettato anche un sistema per il filtraggio e la purificazione dell'idrogeno prodotto.

CAPITOLO 2

Lo stoccaggio dell'idrogeno

1. Purezza dell'idrogeno prodotto

Come è stato accennato, prima di poter immagazzinare l'idrogeno è necessario un processo di purificazione. Questo perché le celle a combustibile (fuel cells), che come vedremo sono i particolari sistemi per produrre energia elettrica dall'idrogeno, subiscono delle sensibili perdite di efficienza a causa delle impurità presenti nel gas. Esistono diversi metodi che operano secondo diverse logiche come assorbimento, tramite l'utilizzo di membrane, o catalitiche, che permettono di eliminare dall'idrogeno le impurità. Il processo che sembrava più promettente, permettendo di ottenere una purezza maggiore del 99%, era il metodo dell'*assorbimento a pressione discontinua* (PSA : Pressure Swing Adsorption). L'idrogeno viene fatto passare attraverso materiali normalmente a base di zeolite che assorbono gas come il monossido di carbonio e la anidride carbonica. La pressione viene modulata (da qui il nome di questo metodo) in funzione della purezza desiderata del gas in uscita.

Esistono anche soluzioni che prevedono il filtraggio attraverso un reticolo di molecole di carbonio che reagiscono con i residui facendo passare solo il gas puro.

Un metodo più recente ed evoluto che ha come base il PSA, è il metodo dell'*assorbimento a pressione discontinua a reflusso duale* (DR PSA : Dual-Reflux Pressure Swing Adsorption).

Questa tecnica, studiata in particolari condizioni da alcuni studiosi nel 2004, consentirebbe di raggiungere valori di purezza come quelli del primo caso ma con valori di pressione, e quindi di spesa energetica, molto minori. Inoltre consente di combinare una elevata raffinatezza del prodotto leggero dalla fase di adsorbimento e un arricchito prodotto secondario durante la fase di rigenerazione.

Le prestazioni della separazione sono indipendenti dal rapporto di pressione dell'adsorbimento e del disadsorbimento. Piuttosto che il rapporto di pressione viene controllato il tasso di reflusso.

Un esperimento è stato condotto su una separazione e recovery di miscela di CO_2/N_2 , evidenziando, in un ampio range di condizioni, le prestazioni di tale sistema.

Il risultato è stato che il 99.62% di CO_2 può essere recuperato con una purezza del 99.18% attraverso il processo DR PSA mentre il prodotto leggero N_2 può essere arricchito fino al 99.64% con un recupero del 99.56% sotto ottimali condizioni operative.

Complessivamente questo processo è promettente per separare le miscele di N_2/CO_2 e produrre gas ad elevata purezza e efficienza di recupero (come ad esempio idrogeno).

2. Metodi per stoccare l'idrogeno

L'idrogeno dopo essere stato prodotto mediante uno dei diversi modi elencati deve poi essere reso disponibile sul territorio.

È necessario quindi risolvere i problemi del suo *stoccaggio* e della sua *erogazione*.

Il fattore più critico per l'impiego dell'idrogeno come combustibile nei sistemi stazionari è rappresentato dalla sua effettiva disponibilità ovunque.

Il numero di stazioni di rifornimento per questo gas è nullo se paragonato alla rete del gasolio e della benzina.

Infatti ad oggi sono state “censite” 734 Hydrogen filling station worldwide.

La consegna ai clienti dell'idrogeno avviene principalmente mediante le classiche bombole in acciaio di forma allungata.

Possiamo dire sin da ora che, in generale, i metodi per accumulare l'idrogeno sono completamente diversi se le distanze da percorrere per movimentarlo sono dell'ordine delle migliaia di chilometri con le navi oppure se si deve coprire al massimo qualche centinaio di chilometri con i camion.

Nel caso di grandi trasporti prevale la necessità di stoccare la massima quantità possibile.

Invece per i serbatoi delle auto a idrogeno diventano importanti alcuni tipici fattori automotive come *ingombro*, *leggerezza*, *costi* e ovviamente *sicurezza*.

L'idrogeno può essere immagazzinato nelle seguenti forme.

1. *allo stato gassoso compresso;*
2. *allo stato liquido;*
3. *altri metodi;*

Le prime due soluzioni, insieme alla cryo-compressione, in particolare, sono adatte sia per gli impianti stazionari destinati alla produzione dell'energia elettrica che per gli autoveicoli.

La fase di stoccaggio richiede sempre l'impiego di compressori per portare l'idrogeno al valore di persone più adatto per un certo sistema di accumulo.

Gli altri sistemi invece sono più indicati nel caso si debba mantenere l'idrogeno accumulato in un determinato luogo per molto tempo.

2.1. Allo stato gassoso compresso

L'idrogeno allo stato gassoso può essere immagazzinato all'interno di bombole che vengono poste in zone protette oppure raccolte in magazzini.

Il gas portato in pressione con un compressore viene poi immesso in bombole cilindriche di tipo speciale, molto resistenti. Si usano principalmente compressori radiali per la loro maggiore velocità di compressione. se si punta invece al maggiore risparmio energetico si usano compressori assiali montati sullo stesso albero. In questo caso l'operazione di compressione è multistadio e più lenta.

Dopo la fase di compressione normalmente la pressione dell'idrogeno si trova tra i 250-350 bar.

Se le quantità di gas sono superiori a 15.000 Nm³ si preferisce stoccare l'idrogeno in contenitori speciali di forma sferica che tuttavia hanno un costo specifico maggiore (per unità di volume). Occorre trovare un punto di equilibrio fra la spesa di compressione e la quantità di energia per unità di volume di stoccaggio che si vuole ottenere.

I moderni serbatoi possono sopportare pressioni da 350 a 700 bar.

Sono diffusi serbatoi speciali la cui struttura di base è l'alluminio (materiale particolarmente leggero e quindi adatto all'autotrazione) che viene rinforzato con fibre di carbonio o kevlar per garantire una resistenza molto elevata alla pressione. Questi serbatoi sopportano 700 bar di pressione.

In generale il problema dell'accumulo dei gas a bordo veicolo è rappresentato dal loro basso valore di energia per unità di volume. Una quantità di idrogeno pari a 4 kg alla pressione di 700 bar può essere contenuta in un serbatoio da 100 litri di volume geometrico.

La robustezza dei serbatoi, l'introduzione di fusibili anticoppio in caso di incendio e l'adozione di speciali valvole di interruzione del circuito in caso di urto rendono ormai molto sicuro lo stoccaggio dell'idrogeno compresso a bordo veicolo.

2.2. Allo stato liquido

L'idrogeno allo stato liquido è disponibile alla temperatura di -253°C (infatti questo è il suo punto di ebollizione). Per poter essere mantenuto in questo stato fisico deve essere contenuto in serbatoi di tipo speciale che vengono definiti *criogenici (generatori di freddo)*. Accumulare l'idrogeno allo stato liquido permette, a parità di ingombro geometrico del serbatoio, di trasportare un quantitativo di energia nettamente superiore rispetto allo stato gassoso. Diversi motivi frenano ancora questa tipologia di stoccaggio. Innanzitutto la complessità tecnologica della gestione dell'idrogeno liquido (impianti per il raffreddamento e fasi di distribuzione rimangono delicate dal punto di vista della sicurezza). Inoltre i costi complessivi per portare e mantenere l'idrogeno a tale temperatura che sono nettamente superiori rispetto al caso del gas in compressione.

L'azienda leader mondiale nella produzione di serbatoi per idrogeno liquido è la Linde, gruppo che ha già realizzato molte stazioni di rifornimento per veicoli ad idrogeno nel mondo.

Una particolarità dell'idrogeno si può osservare analizzando il suo processo tecnologico di liquefazione.

Il processo di liquefazione dell'idrogeno infatti richiede un accorgimento particolare perché il suo punto di inversione dell'*effetto Thompson-Joule* è molto più basso della temperatura ambiente. Cioè, a differenza di altri gas che si raffreddano per espansione a temperatura ambiente, l'idrogeno in questa fase si riscalderebbe. Per evitare ciò bisogna portarlo ad una temperatura inferiore alla sua *temperatura di inversione* (202 K, -71°C). Per raggiungere questa temperatura alcuni processi raffreddano l'idrogeno con azoto liquido pre-raffreddato o con aria liquida portata alla temperatura di ebollizione e a bassa pressione.

Solo a questo punto il gas attraversa la valvola dove avviene il processo di espansione che lo porta allo stato liquido.

C'è un problema di *perdite* nello stoccaggio dell'idrogeno liquido dovuto al fatto che qualsiasi innalzamento, anche minimo, della temperatura oltre i -253°C provoca l'evaporazione di una piccola parte dell'idrogeno. Le tecnologie moderne per la realizzazione degli speciali contenitori criogenici tuttavia hanno portato alla risoluzione quasi totale di questo problema.

I contenitori di idrogeno liquido hanno di solito una forma sferica che offre la più bassa superficie di trasferimento del calore per unità di volume.

Esistono anche delle soluzioni a multicella costituite da più cilindri connessi tra loro. I serbatoi multicella permettono di aumentare del 50% la quantità di idrogeno liquido stoccato rispetto a quanto consentito dai serbatoi tradizionali.

2.3. Altri metodi

Lo stoccaggio dell'idrogeno compresso e di quello liquido a temperature molto basse non sono gli unici metodi a disposizione per l'immagazzinaggio dell'idrogeno, anche se oggi sono ancora i più utilizzati. Sono ancora in fase sperimentale e di studio altri metodi per produrre l'idrogeno che elencheremo, senza entrare troppo nel dettaglio, a seguire.

Principalmente le tecnologie di stoccaggio dell'idrogeno possono essere divise in *stoccaggio fisico*, dove le molecole di idrogeno sono immagazzinate (di cui fanno parte anche i primi due tipi analizzati), e lo *stoccaggio chimico*, dove vengono immagazzinati gli idruri.

Stoccaggio Chimico

2.3.1. Idruri metallici

Un sistema di stoccaggio è quello basato sull'attitudine dell'idrogeno a legarsi chimicamente con diversi metallo e leghe metalliche, formando *idruri*, come ad esempio MgH_2 , NaAlH_4 , LiAlH_4 , LiH , LaNi_5H_6 , TiFeH_2 e idruri di palladio.

Gli idruri di metallo sono dei composti solidi che si formano quando l'idrogeno si diffonde nello spazio interatomico di un metallo. È necessario inviare l'idrogeno in pressione all'interno del reticolo cristallino in modo che esso vada ad occupare gli spazi interstiziali. L'operazione è possibile anche a pressioni relativamente basse.

Gli idruri si formano per reazione chimica dopo l'adsorbimento dell'idrogeno nel metallo. Il gas verrà poi restituito nella fase di rilascio.

La fase di formazione dell'idruro si chiama *idrogenazione* e avviene con produzione di calore (processo esotermico), quindi richiede un raffreddamento. La fase successiva di *deidrogenazione* (rilascio idrogeno) quindi richiede calore (processo endotermico).

La pressione durante la fase di idrogenazione deve rimanere costante fino a che il serbatoio raggiunge il 90% della sua capacità di immagazzinamento. Per raggiungere il 100% dell'assorbimento è necessario aumentare la pressione.

Nella successiva fase di deidrogenazione, il legame formatosi tra il metallo e l'idrogeno si rompe e viene rilasciato idrogeno puro. Ciò si ottiene semplicemente fornendo calore. La temperatura deve comunque essere sempre tenuta sotto controllo. In seguito, quando il livello di idrogeno rimasto nel

serbatoio è di circa il 10%, la temperatura può essere stabilizzata fino ad essere ridotta del tutto.

L'ultima frazione residua del gas è molto difficile da liberare e nel normale ciclo di carico e scarico di solito essa non viene recuperata.

I valori di pressione e temperatura a cui avvengono queste reazioni dipendono dalla *composizione dell'idruro*.

La fase di rifornimento, costituita da adsorbimento e idrogenazione, dura qualche minuto e avviene tra i 25 e i 100 bar di pressione. La costruzione di questo serbatoio richiede alcuni accortezze.

L'idruro deve avere una superficie abbastanza grande per favorire gli scambi termici in modo che le reazioni di idrogenazione e di deidrogenazione avvengano ad una velocità accettabile.

Nel caso dei veicoli ad idrogeno e fuel cells, il calore per le operazioni di scarico degli idruri può essere ricavato, almeno in parte, dalle stesse celle a combustibile che durante il loro funzionamento vanno sempre raffreddate.

Dal punto di vista termico i serbatoi a idruri metallici sono a bassa pressione e quindi potrebbero essere integrati molto bene con le celle PEM (*Polymeric Electrolyte Membrane*) che operano in leggera sovrappressione e a 80°C.

I valori di densità energetica sono nettamente migliori rispetto all'accumulo gassoso a 700 bar e sono paragonabili a quelli dell'idrogeno liquido. Al momento gli unici idruri che sono in grado di raggiungere il valore gravimetrico di 9.5 wt% per il 2015 sono limitati ai composti a base di litio, boro e alluminio. Uno degli orientamenti meno recenti era quello di scegliere le leghe leggere a base di magnesio, che hanno la proprietà di immagazzinare idrogeno come idruro fino al 6% del loro peso (2006). Con i parametri richiesti ad oggi però questa soluzione risulta insufficiente.

Facendo dei semplici conti, per avere a bordo 4 kg di idrogeno, si dovrebbe far riferimento a serbatoi a idruri metallici aventi un peso di circa 42 kg ($42 \cdot 0.095 = 3.99$ kg).

Nella fase di rilascio dell'idrogeno gli idruri metallici di queste leghe devono essere riscaldati a temperature che vanno da quella ambiente a ben superiori ai 300°C. Questo è facilmente avviabile realizzando dei serbatoi dotati di una piccola sezione basata su leghe di *lantano*. Queste leghe possono assorbire e rilasciare idrogeno anche a temperatura ambiente ma sarebbero troppo pesanti per la realizzazione dell'intero serbatoio. Questa sezione di lantano ha unicamente la funzione di innesco per riscaldare la lega di magnesio e per avviare il rilascio principale dell'idrogeno. L'idrogeno reso disponibile istantaneamente da questa sezione viene utilizzato come mini-bruciatore catalitico per portare a 300°C la sezione del serbatoio in lega.

Questa soluzione tuttavia ha un suo costo energetico che limita il reale rapporto fra l'idrogeno reso disponibile e il peso totale del serbatoio.

Nonostante la quantità di energia contenuta nel volume di un litro di serbatoio si ancora almeno 3 volte inferiore di quella contenuta in un litro di benzina, non va dimenticato che il *potere calorifico* dell'idrogeno è triplo di quello della benzina a parità di peso.

Questa tecnologia ha degli evidenti vantaggi quali la convenienza economica, ingombro ridotto, stabilità dello stoccaggio e sicurezza dovuta alle basse pressioni dell'idrogeno.

2.3.2. Idruri chimici

Un altro modo per immagazzinare l'idrogeno è quello che sfrutta la reversibilità della reazione fra l'idrogeno e il toluene. Si basa sulla idrogenazione del toluene che porta alla formazione di metilcicloesano durante lo stoccaggio e il trasporto. La deidrogenazione avviene poi ad una temperatura di circa 500°C. Il processo di liberazione dell'idrogeno consuma circa il 18% dell'energia dell'idrogeno stoccato.

Tuttavia queste soluzioni non sono adatte per i veicoli perché sarebbe necessario progettare dei mini-impianti per la fase di deidrogenazione del metilcicloesano.

Stoccaggio fisico

2.3.3. Microsfere di cristallo

Si tratta di piccole sfere di cristallo vuote con diametro variabile da 30 a 500 micron con spessore della crosta di un micron.

Vengono messe in opera fissandole su supporti e possono immagazzinare idrogeno se sottoposte ad alta pressione. L'idrogeno viene assorbito nelle microsfere vuote in ambiente a temperatura elevata attraverso la superficie di cristallo che diventa permeabile al gas per effetto termico (la temperatura in questa fase varia da 200°C a 400°C). Quando la pressione all'interno delle microsfere ha la stessa pressione di quella esterna, la fase di caricamento delle sfere è conclusa.

A questo punto le sfere raffreddano a temperatura ambiente, trattenendo l'idrogeno e così possono essere trasportate sui veicoli per assicurare il combustibile.

2.3.4. Le nanostrutture di carbonio

I nanotubi o le nanofibre di carbonio sono allo studio già da circa 20 anni e sono stati fatti molti progressi in questo campo. Ciò che in origine ha dato il via a questo tipo di studi è stata l'invenzione, nel 1986, del microscopio speciale "tunnel". Questo speciale dispositivo ha permesso di visualizzare e quindi di poter posizionare, i singoli atomi mediante speciali sistemi (un nanometro equivale a un milionesimo di millimetro). Questa soluzione, che sembrava la più promettente per l'uso veicolare, tuttavia è stata dichiarata insufficiente per poter soddisfare gli standard richiesti. Infatti il contenuto di idrogeno normalmente ammonta a circa 3.0-7.0 wt% a 77 K, distante dal valore imposto dal US Department of Energy (DOE) (6 wt% intorno a condizioni ambientali).

2.3.5. Glass capillary arrays

Un team di scientifici russi, israeliani e tedeschi ha collaborato per sviluppare una tecnologia innovativa basata su moltissimi tubi capillari di vetro da impiegare per le fasi di infusione, immagazzinamento e rilascio controllato dell'idrogeno nelle applicazioni automotive. Queste sono state presentate come una valida alternativa alle sfere di cristallo dal momento che realizzare una microstruttura sferica risultava molto impegnativo.

Tab.2.1 - Automotive Onboard hydrogen storage

| Parametri stoccaggio | 2005 | 2010 | 2015 |
|---|---|---|---|
| Capacità gravimetrica (Energia specifica) | 1.5 kWh/kg 0.045 kg H ₂ /kg | 2.0 kWh/kg 0.060 kg H ₂ /kg | 3.0 kWh/kg 0.090 kg H ₂ /kg |
| Peso del sistema | 111 kg | 83 kg | 55.6 kg |
| Capacità volumetrica (Densità di energia) | 1.2 kWh/l 0.036 kg H ₂ /l | 1.5 kWh/l 0.045 kg H ₂ /l | 2.7 kWh/l 0.081 kg H ₂ /l |
| Volume del sistema | 139 L | 111 L | 62 L |
| Costo sistema stoccaggio | \$6 / kWh | \$4 / kWh | \$2 / kWh |
| Costo del sistema | \$1000 | \$666 | \$333 |
| Frequenza di rifornimento | 0.5 kg H ₂ /min | 1.5 kg H ₂ /min | 2.0 kg H ₂ /min |
| Tempo di rifornimento | 10 min | 3.3 min | 2.5 min |

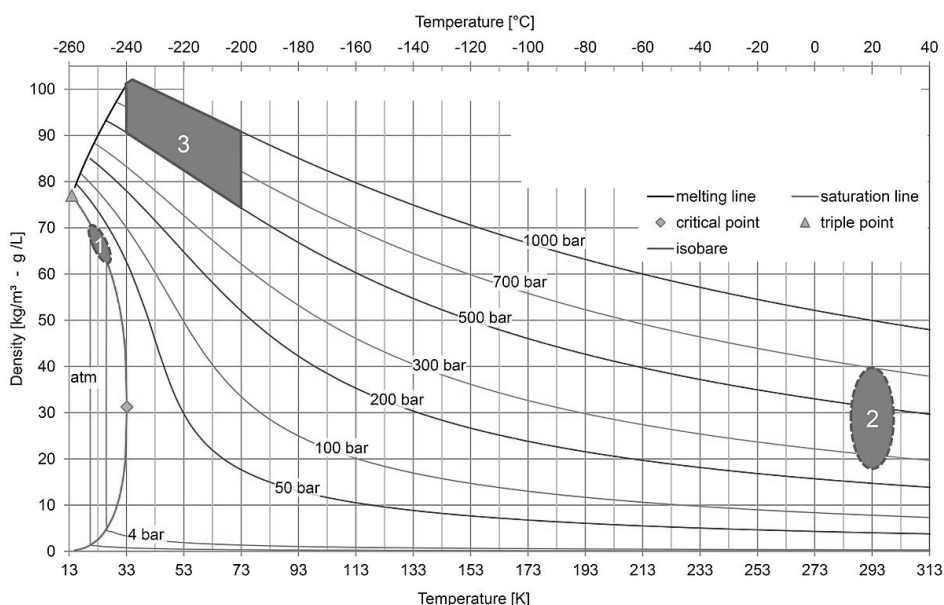
Nella tabella 2.1. sono indicati i parametri richiesti dal DOE che devono essere soddisfatti da una vettura ad idrogeno. Tuttavia poche tecnologie di stoccaggio riescono a soddisfare tali caratteristiche.

2.3.6. Cryo-compressione

Un metodo è rappresentato dallo stoccaggio dell'idrogeno *Cryo-Compresso* (CcH₂). Questo tipo di stoccaggio potrebbe offrire evidenti vantaggi come: il miglioramento dell'efficienza delle stazioni di rifornimento e la riduzione dei costi insieme ad un aumento della gamma di veicoli. Con riferimento particolare ai veicoli, un aumento della capacità di immagazzinamento, una maggiore integrazione con il veicolo e una maggiore sicurezza a bordo.

Questo particolare processo si ottiene tramite una compressione criogenica dell'idrogeno liquido in recipienti a pressione super-isolati.

Fig.2.1 - Densità di stoccaggio dell'idrogeno sotto certe condizioni di pressione e temperatura



Il grafico densità-temperatura mostra le condizioni per le quali si ottengono diversi tipi di stoccaggio dell'idrogeno. Come si può notare, il primo menzionato idrogeno compresso si trova alla temperatura ambiente e tra i 250 e 700 bar (1). L'idrogeno liquido invece si trova a basse temperature e altrettanto bassa pressione, circa fino a 4 bar (2). Lo stoccaggio crio-compresso detto anche *transcritico* invece si trova a pressioni molto più elevate che vanno fino ai 1000 bar e per effetto della maggiore pressione ad una temperatura poco più alta di quella per l'idrogeno liquido (3).
(<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=41458600>)

La soluzione molto innovativa escogitata per raggiungere l'obiettivo imposto dal DOE per il 2015 è stata la "combinazione" dei due precedenti processi ovvero l'immagazzinamento dell'idrogeno criocompresso in capillari di vetro flessibili (Zhevago, N. K., et al. "Storage of cryo-compressed hydrogen in flexible glass capillaries.", 2013 pp.6694-6703).

Ad una pressione di 255 MPa, ancora sotto la pressione di rottura del capillare di S-glass (alumino silicate glass without CaO but with high MgO content with high tensile strength), la densità è 115 g/l e le capacità gravimetrica e volumetrica possono raggiungere rispettivamente 18 wt% e 86 g/l.

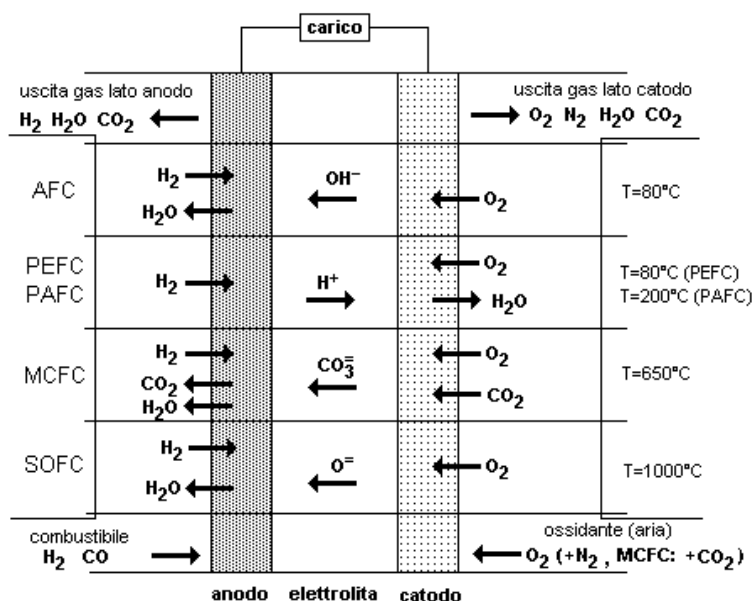
CAPITOLO 3

Le Fuel Cells

1. Cosa sono le fuel cells

Le celle a combustibile (FC : Fuel Cells) sono essenzialmente delle celle primarie nelle quali l'agente riducente (combustibile gassoso) e quello ossidante (aria o ossigeno) sono continuamente immessi rispettivamente nel comparto anodico (-) e in quello catodico (+).

Fig.3.1 - Rappresentazione schematica di una cella a combustibile



Per ogni singolo tipo di cella (AFC PEFC PAFC MCFC SOFC) sono riportati i prodotti di reazione, lo ione mobile dell'elettrolita e la temperatura ottimale di funzionamento.
<http://www.chimica.unipd.it/armando.gennaro/privata/documentazione/insegnamenti/Elettrochimica/Capitolo%206.pdf>

Queste celle operano una conversione di energia chimica in energia elettrica e ciò che le differenzia principalmente dagli altri tipi di pile e accumulatori è il fatto che, teoricamente, hanno capacità di fornire energia elettrica fino a quando combustibile e comburente vengono forniti alla cella e cioè indefinitamente dal momento che basta continuare ad alimentarle. Nella pratica però si riscontrano dei problemi come la degradazione e i malfunzionamenti, che a volte ne limitano la durata.

Rappresentano una delle prospettive più promettenti per la sostituzione del petrolio come fonte energetica principale.

Una delle particolarità che rende particolarmente interessante l'utilizzo dell'idrogeno (H_2) in queste celle è il fatto che questo gas è in grado di reagire con un ΔG abbastanza negativo ed è il reagente più leggero, quindi in grado di portare i dispositivi ad avere un'elevata energia specifica.

Tuttavia alcuni problemi per l'impiego di questo gas non sono stati ancora stati risolti al massimo dell'efficienza. Un esempio è lo stoccaggio; nonostante abbiamo visto molte tecniche per immagazzinare l'idrogeno, quelle utilizzabili, particolarmente per l'uso veicolare, devono essere ancora migliorate.

È possibile produrre H₂ anche in prossimità della cella, risolvendo i problemi di trasporto, per reforming di composti come gli idrocarburi (e.g. gas metano o metanolo).

Le fuel cells differiscono principalmente per il tipo di elettrolita impiegato e per la realizzazione delle celle stesse. Ne esistono di diversi tipi e questi sono:

- *Celle ad elettrolita polimerico (Proton Exchange Membrane Fuel Cells : PEMFC);*
- *Celle alcaline (Alkaline Fuel Cells : AFC);*
- *Celle ad acido fosforico (Phosphoric Acid Fuel Cells : PAFC);*
- *Celle a carbonati fusi (Molten Carbonates Fuel Cells : MCFC);*
- *Celle a ossido solido (Solid Oxide Fuel Cells : SOFC);*

Oltre a queste esiste anche un altro tipo di cella a combustibile chiamata *cella a combustibile a metanolo diretto* (Direct Methanol Fuel Cell : DMFC) che come combustibile per far avvenire il processo utilizza il metanolo (CH₃OH) che viene ossidato per produrre direttamente CO₂ e H₂O. L'impiego più attrattivo di queste celle rimane legato all'autotrazione, per la realizzazione di auto elettriche e ibride.

Le celle a combustibile alcaline sono importanti storicamente per essere state impiegate nel progetto spaziale Apollo. Tuttavia sono celle ancora molto costose che pertanto non trovano una posizione tra i dispositivi di uso comune. (Perry, Mike L., and Tom F. Fuller. "A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century.", 2002, pp. S59-S67) Lo sviluppo delle celle a combustibile moderne può essere ricondotto all'invenzione di Sir William Grove del 1839. In quell'anno realizzò una cella a combustibile con elettrodi di platino platinato (platino ricoperto da un deposito di platino spugnoso per aumentarne la superficie specifica) e insufflando H₂ in prossimità di uno degli elettrodi, mentre l'altro riceveva ossigeno direttamente dall'aria, ottenne una cella con una tensione di 0.6 V. Con una batteria di 50 celle arrivò a erogare una tensione di 25-30 V.

2.Principio di funzionamento delle fuel cells

Tutte le celle a combustibile di base sono costituite da un elettrolita interposto tra due strati porosi chiamati anodo e catodo. L'anodo viene alimentato dal combustibile mentre il catodo viene alimentato dal comburente. Il combustibile e comburente, rispettivamente più utilizzati, sono idrogeno e ossigeno allo stato gassoso (g). Le celle a combustibile utilizzano elettrodi porosi tridimensionali a diffusione di gas costituiti ad esempio da grafite porosa nei cui pori viene depositato un opportuno catalizzatore per accelerare il processo di ossido-riduzione (redox). Questi elettrodi tridimensionali costituiscono dei *contatti tripli* che hanno una elevata importanza in quanto consentono il transito, attraverso l'elettrodo, delle specie elettroattive e dei prodotti di reazione (acqua H₂O). A parità di dimensioni geometriche,

un elettrodo poroso ha una superficie di scambio molto maggiore rispetto ad un piano. I materiali a conducibilità elettronica devono possedere bassa resistenza elettrica e, in particolare alle basse temperature, ottime caratteristiche elettrocatalitiche (alle basse temperature le velocità di reazione sono relativamente basse).

Come per le normali pile, per ottenere delle sorgenti di potenza apprezzabile, anche le singole fuel cells devono essere collegate in serie o in parallelo. Il collegamento avviene attraverso opportuni connettori che assicurino il contatto elettrico e, in alcuni casi, servono anche come separatori per i reagenti gassosi (piastre bipolari).

Come per le normali celle primarie, per apprezzare meglio le reazioni che avvengono, scomponiamo le reazioni redox nei singoli comparti elettrodici (di anodo e di catodo).

Nella tabella 3.1 si possono apprezzare le reazioni che coinvolgono i comparti elettronici delle principali celle.

Tab.3.1 - Reazioni anodiche e catodiche che avvengono nei diversi tipi di FC

| Tipo della cella a combustibile | Reazione anodica | Reazione catodica |
|---------------------------------|--|---|
| PEMFC | $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ | $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$ |
| AFC | $H_2 + 2OH^- \rightleftharpoons 2H_2O + 2e^-$ | $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$ |
| PAFC | $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ | $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$ |
| MCFC | $H_2 + CO_3^{2-} \rightleftharpoons H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightleftharpoons 2CO_2 + 2e^-$ | $1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightleftharpoons CO_3^{2-}$ |
| SOFC | $H_2 + O^{2-} \rightleftharpoons H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightleftharpoons CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightleftharpoons 2H_2O + CO_2 + 8e^-$ | $1/2O_2 + 2e^- \rightleftharpoons O^{2-}$ |
| DMFC | $CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ | $3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 3H_2O$ |

In questa tabella sono state elencate le principali reazioni ed evidenziate le due righe che contengono la stessa reazione ma di due celle di diverso tipo (PEMFC e PAFC).

Queste relazioni elencate tuttavia non possono ancora darci delle informazioni apprezzabili sull'efficienza, alla quale siamo particolarmente interessati, di queste celle. Per un maggiore dettaglio a riguardo è possibile consultare la APPENDICE A.

3.Cella a combustibile a elettrolita polimerico (PEMFC o SPEFC)

Dopo la invenzione della membrana polimerica perfluoro-solfonica di DuPont (Nafion®) negli anni 70, molti studi teorici furono sviluppati, volti a correlare la conduttività protonica della membrana alle variabili operative, come temperatura e contenuto acquoso della membrana come esposto in un articolo del 2001 ("Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects.", 2001, pp.253-269).

Il processo che avviene nella PEMFC è la classica combustione di H₂ (all'anodo l'agente riducente si ossida e al catodo l'agente ossidante si riduce).

La membrana consente il trasferimento degli ioni H⁺ dal compartimento anodico a quello catodico.

I processi di reazione che avvengono in tali comparti, esposti nella tabella 3.1, pongono anche il problema dello smaltimento dell'acqua (prodotto della reazione catodica).

L'elettrolita che costituisce queste celle è proprio la membrana polimerica perfluoro-solfonica a conduzione protonica dello spessore di un centinaio di μm . La membrana è compresa tra i due elettrodi tridimensionali, che avevamo già citato, con catalizzatore disperso.

Per ottenere una potenza rilevante più celle vengono collegate in serie utilizzando una piastra bipolare di materiale conduttore; spesso, in particolare per la facilità di lavorazione, viene usata la grafite.

Questa piastra bipolare ha delle scanalature per rifornire i due elettrodi dei rispettivi gas.

In questo modo i gas arrivano dai rispettivi comparti, attraverso le scanalature, alle spalle dell'elettrodo poroso, attraverso il quale giungono a contatto con l'elettrolita dove può avvenire il processo elettrochimico. Inoltre la stessa piastra viene utilizzata per il raffreddamento della cella a combustibile. Ci sono dei canali attraverso i quali si fa fluire un fluido di raffreddamento (aria piuttosto che acqua perché la seconda causa problemi di corrosione degli elettrodi). Il fluido riscaldato viene riutilizzato attraverso il processo di reforming per produrre H_2 .

Queste celle operano ad una temperatura inferiore ai 100°C e pertanto è necessario l'impiego di materiali elettrocatalitici (e.g. platino Pt) al fine di favorire la cinetica delle reazioni elettrochimiche.

Gli elettrodi a struttura porosa si ottengono depositando il materiale elettrocatalitico, disperso finemente, su uno strato di polvere di grafite supportato su una fibra di carbonio grafitizzata.

La polvere di grafite è legata con un polimero, spesso teflon, PTFE politetrafluoroetilene.

Esistono anche modi diversi da questo per depositare il platino sugli elettrodi.

Risulta chiaro che per funzionare tale cella deve essere alimentata da idrogeno gassoso H_2 .

Si può pensare di integrare il metodo di produzione dell'idrogeno con il successivo stadio che attraverso la FC produce corrente. Se vogliamo affiancare alla cella PEMFC un processo di steam reforming di idrocarburi (metano) incontriamo due problemi principali. Le reazioni di steam reforming sono endotermiche e pertanto richiedono elevate temperature che queste celle non possono fornire (operando a massimo 100°C).

Inoltre il reforming produce quantità anche notevoli di CO che avvelena il catalizzatore (la quantità di CO contenuta nella miscela deve essere inferiore a 100 ppm).

Da qui risulta più chiara l'affermazione che avevamo fatto riguardo alla necessità di tenere dai processi di produzione dell'idrogeno un elevato grado di purezza.

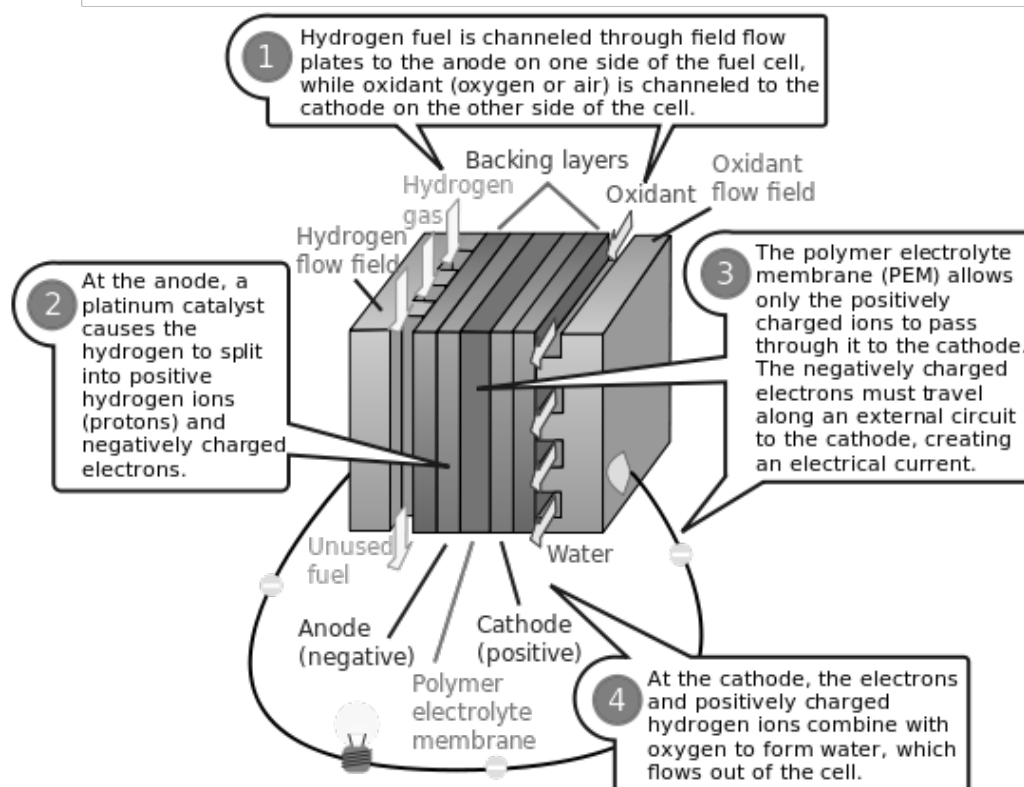
Per questo problema possono essere previsti degli stadi di abbattimento del monossido di carbonio nella sezione di trattamento del combustibile (si può ottenere con lo *shift*) come avevamo visto nella trattazione dello steam reforming (formula chimica (1.3)).

Attualmente con queste celle a combustibile è possibile ottenere densità di potenza di 1 kW/l .

Questo valore le candida ad essere utilizzate sia come batterie per dispositivi elettronici sia per l'impiego di produzione elettrica.

La commercializzazione di vetture con questo processo integrato (attraverso mini reattori installati a bordo in grado di convertire benzine o metanolo in idrogeno) è prevista entro il 2020.

Fig.3.2 - Parti che compongono la PEMFC



Questa semplificata ma efficace immagine consente di vedere le parti costitutive della cella a membrana polimerica nel loro insieme. Il punto (1) mostra il punto di insufflazione di combustibile e comburente. Il punto (2) indica dove grazie al platino nell'anodo avviene la scissione dell'idrogeno negli ioni idrogeno positivi e negli elettroni. Il punto (3) indica l'effetto della membrana elettrolitica polimerica (PEM) che permette il passaggio dei soli ioni positivi verso il catodo. Dal momento che la membrana nega il passaggio degli elettroni, questi devono passare per il circuito esterno fino al catodo, creando una corrente elettrica. Ultima la regione (4) del catodo dove le cariche "splittate" si combinano con l'ossigeno per formare acqua che fluisce poi fuori dalla cella.

4.Celle a combustibile ad acido fosforico (PAFC)

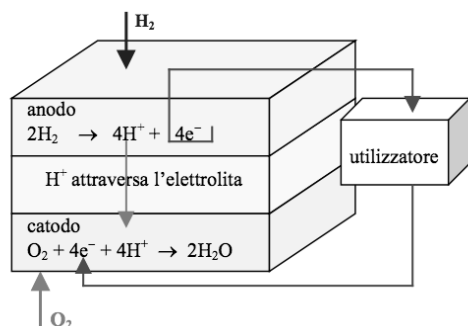
Come evidenziato nella tab.3.1 queste celle compiono le stesse reazioni anodiche e catodiche delle PEMFC. Sono molto simili ma differenziano per l'elettrolita che in questo caso è costituito al 100% da acido fosforico (H_3PO_4). Funzionano ad una temperatura abbastanza elevata per garantire lo stato liquido della soluzione: normalmente tra i 180-200°C.

L'acido liquido è contenuto in una matrice di carburo di silicio (SiC) grazie al riempimento dei micropori per capillarità. Come per le PEMFC gli elettrodi sono a diffusione di gas, costituiti da polvere di carbone nella quale sono disperse le particelle di platino. La polvere di carbone viene impastata con teflon in modo da costituire una struttura porosa e al contempo abbastanza robusta.

L'impasto viene depositato su un foglio di carta carbone porosa, che serve da supporto, ma anche da collettore di corrente. Lo strato contenente il platino viene affacciato all'elettrolita realizzando così un ottimo sistema a tre fasi (gas, Pt- C, elettrolita) ove avviene il processo elettrochimico.

Le piastre bipolari vengono utilizzate anche qui per realizzare i contatti elettrici tra più celle in serie.

Fig.3.3 - Funzionamento schematico di una PAFC



In questo schema in particolare viene evidenziato il moto delle cariche negative che produce corrente elettrica.

Questo tipo di celle non è adatto all'impiego per l'autotrazione, ma piuttosto per la produzione di energia elettrica, data l'elevata temperatura di lavoro e l'utilizzo di un elettrolita liquido.

Queste celle non hanno bisogno di un grado di purezza del gas particolarmente elevato pertanto possono essere alimentate direttamente dalla miscela di gas prodotta dal processo stream reforming del metano. È accettata una concentrazione di CO nel gas fino ad un 1%, grazie alle temperature elevate di esercizio. Il livello di inquinamento è da 10 a 100 volte inferiore a quello dei sistemi convenzionali a motori diesel e turbine a gas.

5.Celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC)

In queste celle l'anodo è costituito da una struttura porosa di una lega di nichel cromo (Ni-Cr 2-10%) e il catodo da una struttura porosa di ossido di nichel (NiO) drogato con 1-2% di litio (Li).

L'elettrolita è costituito in generale da una miscela di carbonati di litio e di potassio (o sodio), contenuta in una matrice ceramica, chimicamente inerte, porosa, di alluminato di litio $\gamma\text{-LiAlO}_2$.

La temperatura di esercizio della cella è superiore a 600°C. A tale temperatura la miscela di carbonati è fusa e costituisce un buon conduttore ionico con un elevato numero di trasporto dello ione CO_3^{2-} che contribuisce in modo prevalente alla conducibilità dell'elettrolita (Marianowski, Leonard G., Elias Humberto Camara, and Hansraj Champshi Maru. "Molten carbonate fuel cell electrolyte." U.S. Patent No. 4,079,171. 14 Mar. 1978.).

Tab.3.1.1 - Particolare della tabella 3.1

| | | |
|-------------|---|---|
| MCFC | $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ | $1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$ |
|-------------|---|---|

Come si può osservare dalla tabella 3.1 il tipo di alimentazione è duale; la cella può essere alimentata, dal comparto anodico, sia ad idrogeno (H₂) che con monossido di carbonio (CO).

Il processo comporta il consumo di CO₂ al catodo, che deve quindi rifornito di O₂.

Dal momento che all'anodo viene prodotto anidride carbonica (CO₂) inutile ai fini della produzione di corrente, si può pensare ad un modo per trasferire il CO₂ prodotto all'anodo ad alimentare il catodo (che ne ha bisogno per far avvenire la reazione catodica).

Il gas in uscita dall'anodo viene mandato ad un bruciatore che brucia l'idrogeno residuo producendo calore ed eventualmente CO₂ se l'idrogeno non è puro. Questo CO₂ prodotto poi, assieme ad aria fresca va ad alimentare il catodo. Nonostante da una parte la elevata temperatura sia un problema, oltre che di stabilità strutturale anche di costi, dall'altra è una sorgente di molti vantaggi; infatti si possono utilizzare catalizzatori metallici meno preziosi del platino (che costituisce una buona quota del costo delle altre celle) per far avvenire il processo, realizzare il processo di reforming all'interno della stessa cella.

Assieme ai vantaggi ci sono però degli svantaggi rilevanti; questa tecnologia presenta infatti dei problemi di vita media: l'elevata corrosività dell'elettrolita, le alte temperature, la dissoluzione dell'ossido di nichel del catodo che genera conseguenti cortocircuiti interni alla cella, sono i principali fattori che pregiudicano la durata nel tempo di queste celle.

6.Cella a combustibile a ossidi solidi (SOFC)

Secondo Ding Dong et al. ("Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration.", 2014, pp.552-575) le celle ad ossido solido hanno il potenziale per essere una delle tecnologie più pulite ed energeticamente efficienti per la conversione diretta di combustibili chimici in elettricità. La particolarità di queste celle è che sono completamente allo stato solido; in particolare l'elettrolita è un ossido conduttore ionico, perciò ci sono solo due fasi operative: solida e gassosa. Uno degli obiettivi tecnici attuali è di minimizzare la resistenza alla reazione di riduzione dell'ossigeno al catodo (ORR) che, specialmente a temperature inferiori a 700°C, contribuisce più di tutto alla maggiore degradazione delle prestazioni e alla perdita di efficienza nelle esistenti celle SOFC. Per questo tipo di celle sono state sviluppate tre differenti configurazioni:

- *Tubolare;*
- *Monolitica;*
- *Planare;*

I componenti restano sostanzialmente gli stessi eccetto i materiali utilizzati per i connettori elettronici tra più celle in serie. Il materiale elettrolitico è costituito da ossido di zirconio drogato con 8-10% molare di ossido di ittrio Y₂O₃ (Yttria Stabilized Zirconia YSZ), gli anodi sono costituiti da cermet Ni/YSZ (volume di nichel 50% e porosità 40%), i catodi (porosità del 35% circa) sono formati dall'ossido manganitico La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x = 0.16) e le interconnessioni che collegano il catodo di una cella all'anodo dell'altra, sono costituite da LaCrO₃ drogato con Mg o Sr o da superleghe metalliche.

Configurazione tubolare

Questa configurazione, sviluppata dalla Westinghouse, fu utilizzata per la realizzazione delle prime celle ad ossidi solidi alla fine degli anni settanta. Ogni singola cella è realizzata partendo da un tubo poroso a fondo chiuso (tra i 30-150 cm) di spessore di 1-2 mm realizzato in ossido di zirconio stabilizzato ad ossido di calcio e sinterizzato a 1650°C.

Successivamente si ricopre il tubo con uno strato poroso di manganito di lantanio, drogato stronzio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$), dello spessore di 1 mm circa, che costituisce il catodo della cella.

Su questo strato catodico è depositato un film di YSZ impermeabile ai gas dello spessore di circa 40 μm . L'elettrolita viene depositato in modo da lasciare scoperta una striscia di materiale catodico, della larghezza di 9 mm e di lunghezza uguale a quella del tubo di supporto, che successivamente viene ricoperta con il materiale di interconnessione, LaCrO_3 drogato Mg.

Tutta la superficie elettrolitica infine viene ricoperta con il materiale anodico (cermet).

Per realizzare il dispositivo di potenza i singoli tubi (che costituiscono le celle) sono connessi tra loro utilizzando feltri di nichel che sono in costante contatto con l'atmosfera riducente costituita dall'idrogeno H_2 .

L'alimentazione del comburente (aria) avviene invece attraverso i tubi cavi.

Con questa configurazione tubolare il combustibile non utilizzato si aggira tra il 10 e il 50%.

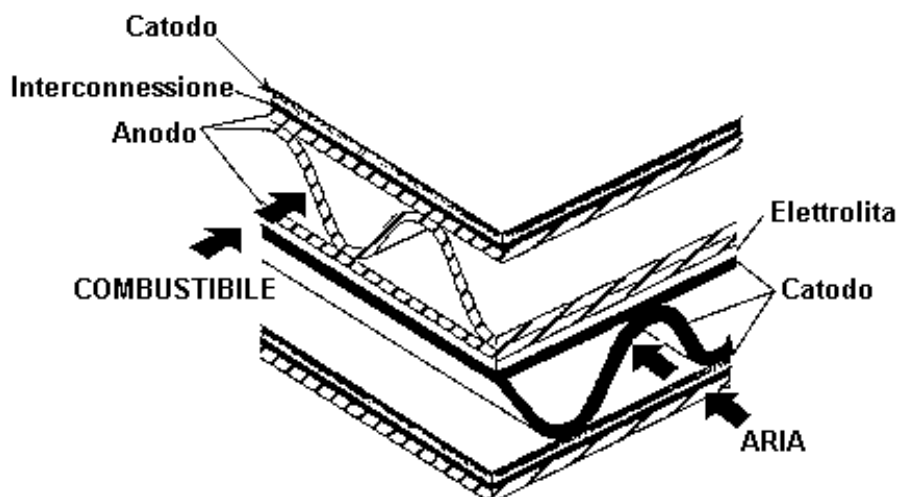
Parte di questo flusso di gas è mescolato con l'idrogeno e riciclato in una cella e parte viene bruciato per preriscaldare i gas d'alimentazione. Come combustibile è utilizzato il gas naturale. L'elevato costo di ogni singola cella tuttavia ne impedisce la diffusione su larga scala.

Configurazione monolitica

La cella è costituita da una matrice con struttura ad alveare nella quale sono presenti un gran numero di canali dove circolano combustibile e comburente.

I canali in cui fluiscono i gas sono ottenuti con strati anodici e catodici corrugati, separati da multistrati piani in modo da produrre alternativamente le interfacce catodo|elettrolita|anodo e anodo|interconnessione|catodo.

Fig.3.4 - Cella a combustibile a configurazione monolitica con flusso incrociato



Questa rappresenta una delle due alternative di flusso, quella con canali a direzione perpendicolari; esiste una seconda alternativa in cui i canali hanno uguale direzione

Le prestazioni di queste celle sono superiori a quelle della configurazione tubolare; infatti è stata ottenuta una densità di corrente di 1 A/cm^2 a 0.6 V (mentre per le tubolari si otteneva una corrente massima attorno ai 500 mA/cm^2).

Il problema di queste celle tuttavia si ha nella connessione dei sistemi multicella. Infatti l'interazione dei diversi materiali durante il processo di sinterizzazione e la bassa densità del materiale di interconnessione negli strati planari degradano il funzionamento dei dispositivi multicelle.

Configurazione planare

La cella è costituita da un sistema a flussi incrociati in cui la separazione dei gas viene ottenuta con piastrelle metalliche o ceramiche aventi canali per l'alimentazione del combustibile e comburente agli opportuni elettrodi. La cella elettrochimica è costituita da un catodo e un anodo porosi, tra i quali è interposto un sottile e denso strato elettrolitico. Con questa tecnologia singole celle di dimensioni $3 \times 5 \text{ cm}^2$ hanno dimostrato la possibilità di erogare 0.4 W/cm^3 a un voltaggio di 0.7 V (quelle tubolari invece una potenza di circa 0.25 W/cm^3 a 1000°C); la temperatura di lavoro è di 1000°C e l'alimentazione utilizza idrogeno puro. Sicuramente questa configurazione presenta le migliori caratteristiche elettriche e le più semplici soluzioni realizzative, tuttavia deve essere fatto ancora molto lavoro per raggiungere la progettazione di una versione "commerciabile". Problemi riguardanti sia i materiali d'interconnessione sia i materiali elettrolitici sono ancora aperti e la loro soluzione non sembra ancora a portata di mano.

7.Cella a combustibile a metanolo diretto (DMFC)

Il metanolo ha trovato impiego nelle fuel cells a elettrolita polimerico come reagente per la produzione di idrogeno attraverso il processo di reforming.

Questa reazione è molto meno endotermica delle altre reazioni di reforming di idrocarburi, pertanto richiede un minore riscaldamento e temperature modeste (250°C) con catalizzatori più economici come ad esempio rame (Cu) su ossido di zinco (ZnO).

Per evitare la produzione di CO si utilizza anche qui il processo di shift in quanto il monossido di carbonio nelle PEMFC avvelena il catalizzatore di platino.

Nelle celle a metanolo diretto però il CH_3OH viene utilizzato direttamente come combustibile con il quale si alimenta l'anodo al posto di H_2 . Il problema che pongono queste celle è che l'ossidazione del metanolo procede più lentamente di quella di H_2 , dato che si tratta di un processo più complesso che coinvolge 6 elettroni per molecola. Di conseguenza c'è una minore potenza specifica.

Un secondo problema è la possibilità di *crossover* del metanolo. Attraverso questo meccanismo il metanolo, grazie alla sua solubilità in acqua (sempre presente nella membrana), riesce a raggiungere il catodo comportando una diminuzione dell' *open circuit voltage* (*tensione a circuito aperto*).

Il primo vantaggio del metanolo riguarda la sua tendenza ad ossidarsi; si ossida facilmente in CO₂ anche se per farlo compie delle reazioni intermedie. Sicuramente è molto disponibile, essendo un prodotto di molti processi spontanei o di gassificazione (ad esempio delle biomasse o del carbone) o prodotto di fermentazione di prodotti agricoli e rifiuti, di conseguenza ha un basso costo.

Può essere facilmente trasportato e prodotto da fonti rinnovabili.

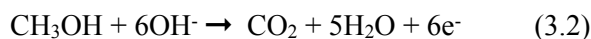
La reazione di ossidazione nel metanolo nelle DMFC è la seguente:



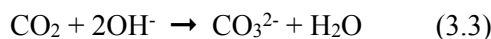
a cui corrisponde un $\Delta E_{\text{rev}} \approx 1.2$ V. Nella pratica la tensione erogata è molto più bassa (da 0.6 a 0.3), per i motivi che abbiamo elencato prima. I processi catodici e anodici dipendono dal tipo di elettrolita.

Il metanolo può infatti essere utilizzato come combustibile anche nelle PEMFC.

Nelle celle a combustibile ad elettrolita alcalino, il prodotto del processo anodico



reagirebbe con l'elettrolita alcalino, consumando



Per questo motivo si utilizza un elettrolita acido, per cui i processi sono gli stessi della (Tab.3.1.2)

Tab.3.1.2 - Particolare della tab.3.1-1

| | | |
|-------------|--|---|
| DMFC | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ Reazione anodica | $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O}$ Reazione catodica |
|-------------|--|---|

Il processo anodico non è un processo semplice ma implica un passaggio attraverso stadi successivi (fine APPENDICE B).

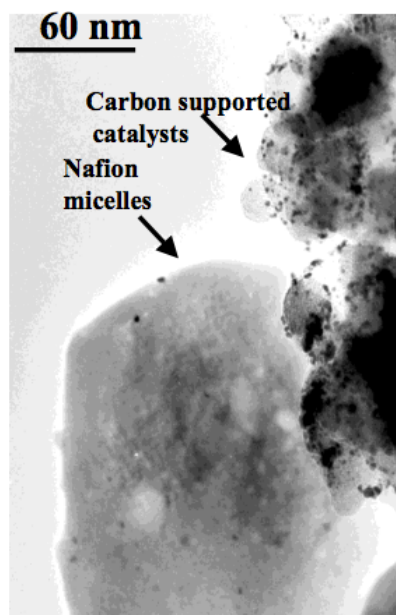
In linea di principio qualsiasi passaggio da CH₃OH a CO₂ è possibile anche se il meccanismo preferito prevede il passaggio attraverso i vari composti ossidati.

La reazione anodica ha bisogno di acqua come reagente per cui il combustibile non può essere metanolo puro ma una soluzione acquosa. Tuttavia per non diminuire di troppo la già minore energia specifica del sistema, è bene alimentare con metanolo puro e fornire direttamente l'acqua alla cella. Si recupera quindi l'acqua che viene prodotta al catodo (per condensazione, dato che viene strappata via dalla corrente d'aria che alimenta il catodo) pompandola in una riserva dalla quale si invia verso l'anodo dove si mescola con il metanolo prima di entrare in cella.

In effetti, il compartimento anodico viene alimentato con una soluzione diluita (3%) di metanolo, il che aiuta a prevenire il crossover da parte dello stesso; inoltre il contatto con la membrana (PEM), la mantiene costantemente idratata, il che contribuisce a garantire un miglior funzionamento della stessa.

L'elettrolita polimerico per DMFC è simile a quello di una PEMFC (le microfibre di carbonio prodotte in lastre piane vengono impastate con teflon per ottenere dei canali idrofobici che facilitino il movimento del gas; poi è presente la membrana con il catalizzatore). Purtroppo i vari stadi del processo di ossidazione del metanolo sono tutti lenti, per cui si ha una notevole sovratensione di reazione, che è la causa principale della bassa efficienza di queste celle. La attenzione principale è rivolta a catalizzatori efficienti per il processo anodico. Allo stato attuale, alcuni catalizzatori bimetallici, in particolare Pt/Ru 50/50 (platino/rutenio), appaiono abbastanza efficienti. È necessario che la membrana contenga le particelle di catalizzatore a livello nanometrico. In questo modo il contatto trifasico: *combustibile* (in questo caso liquido), *membrana* (cioè gli ionomeri che devono accogliere i protoni prodotti dal processo anodico) e *catalizzatore*, può essere reso il più intimo possibile. Il catalizzatore viene prodotto attraverso una tecnologia che permette la dispersione di nanoparticelle della lega Pt/Ru nel carbone, in modo da aumentare la dispersione, grazie alla elevata porosità del carbone. Il carbone funge anche da conduttore elettronico, garantendo il contatto con il collettore di corrente.

Fig.3.5 - Nanoparticelle di carbonio sopportanti il catalizzatore e le micelle della membrana di nafion



Da questa immagine a 60 nm si può apprezzare meglio il contatto intimo tra le nanoparticelle di carbonio sopportanti il catalizzatore e le micelle di nafion, reso possibile dalla porosità del carbone. Grazie a questa intimità il combustibile può agevolmente raggiungere entrambi.

Vengono utilizzati materiali che hanno oramai più di quarant'anni, ma la realizzazione di nanocomposti consente una riduzione della quantità di catalizzatore di un ordine di grandezza e, contemporaneamente, l'efficienza è aumentata di un ordine di grandezza.

8. Microbial Fuel Cells (MFC)

Queste particolari celle a combustibile non sono state citate nel paragrafo introduttivo dove venivano elencate le diverse tipologie di fuel cells, ma meritano senza dubbio una menzione.

Queste celle bio-elettrochimiche sono un sistema per produrre corrente elettrica attraverso dei particolari batteri e riproducendo le interazioni che vengono fra di loro in natura.

Sebbene possa sembrare un'invenzione molto strana, in realtà, l'idea di usare dei microbi per produrre elettricità è stata concepita agli inizi del ventesimo secolo. M.C.Potter iniziò lo studio nel 1911 ("Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds.", 1911, pp.260-276), quando affermò che delle ricerche avevano dimostrato che la eccitazione di un protoplasma vegetale vivente, dava una risposta elettrica non minore di quella dei protoplasmi animali.

Dimostrò che lasciandolo in una condizione di metabolismo attivo dava una risposta elettrica istantanea alla influenza della luce solare, che era modificata a seconda delle condizioni che riguardavano l'attività protoplasmatica.

Parlando di come vengono realizzate oggi, le MFC sono costituite da un bioanodo e da un biocattodo. La maggior parte di queste celle contiene una membrana per separare i compartimenti anodico e catodico dove avvengono rispettivamente la ossidazione e la riduzione.

Generalmente vengono usati degli agenti riducenti organici che vengono ossidati per produrre CO₂, protoni ed elettroni (come molte delle celle che abbiamo già visto).

Quando i microorganismi consumano una sostanza come zucchero in condizioni aerobiche, producono CO₂ e H₂O. Tuttavia quando non è presente ossigeno, producono CO₂, protoni e elettroni.

Connettendo poi i due elettrodi con un cavo o un percorso elettricamente conduttivo e connettendo i due comparti con un ponte salino o una membrana di scambio, si permette il passaggio dei protoni prodotti dal comparto anodico a quello catodico.

L'agente riducente porta gli elettroni dalla cella all'elettrodo; questo così viene ossidato perdendo elettroni. Le cariche poi fluiscono, attraverso il cavo, verso il secondo elettrodo che funziona come un *elettrofilo* (reagente accettatore di elettroni).

Queste celle hanno trovato un impiego commerciale ad oggi per l'uso nel trattamento delle acque da scarico.

In commercio sono sempre più diffusi strumenti che favoriscono la progettazione e l'implementazione di sistemi a fuel cells. In particolare software come ad esempio "Batteries & Fuel Cells Module" sviluppato da COMSOL (<https://www.comsol.it/batteries-and-fuel-cells-module>).

Il Batteries & Fuel Cells Module è un software di simulazione utilizzabile liberamente per modellare tutti i tipi di celle a combustibile e batterie e offre le più robuste funzionalità per simulare ogni tipo di comportamento elettrochimico. Contiene numerose interfacce fisiche che simulano i processi elettrochimici stessi o i processi circostanti che li interessano.

Esempi di sistemi oggetto di studio in questo ambito comprendono batterie al piombo, batterie al litio, batterie metallo-idruro di nichel, celle a combustibile ad ossidi solidi (SOFC), celle a combustibile a metanolo diretto (DMFC) e celle a combustibile a membrana a scambio protonico (PEMFC); tutti questi possono essere studiati ed analizzati utilizzando questo software.

Conclusione

Il motivo che mi ha portato a iniziare come a finire questo lavoro è la necessità di trovare una soluzione efficace ed efficiente per assicurare un futuro compatibile con i canoni di benessere richiesti oggi.

Dopo avere analizzato le più recenti soluzioni per quanto riguarda il ciclo di *produzione, stoccaggio e trasformazione* dell'idrogeno, possiamo concludere considerando che questa sia la direzione del futuro.

Nonostante l'elettrolisi sia il processo più pulito per produrre idrogeno, lo steam reforming continua ad essere il più utilizzato. Per le applicazioni stazionarie di produzione di energia elettrica di piccola potenza sono interessanti anche i trattamenti delle biomasse (biopower), quando derivano da prodotti di scarto.

Attraverso processi di reforming più complessi è possibile ridurre al minimo le emissioni di agenti inquinanti attraverso lo shift combinato all'abbattimento dell'anidride carbonica.

Per quanto riguarda le tecniche di stoccaggio dell'idrogeno, la più promettente sembrerebbe quella della crio-compressione. Nonostante offra dei rendimenti elevati, è molto elevata anche la sua richiesta di energia. Una quota di questa energia può essere tuttavia risparmiata puntando sui processi di produzione dell'idrogeno che forniscono un gas ad elevata purezza, in pressione. Pensando alla produzione di idrogeno per alimentare le celle a combustibile ci si pone anche il problema della purezza. Per molte celle infatti alcune impurità dell'idrogeno (come ad esempio la CO), possono causare delle forti inefficienze (le particelle di CO possono avvelenare il platino). Le celle a combustibile sono al momento la alternativa migliore ai cicli termodinamici comuni di produzione di energia elettrica, tuttavia lo studio sui materiali costituenti le celle continua incessante. La ricerca moderna è molto spinta nel campo dei materiali, in particolare degli elettrodi e dei catalizzatori. Infatti attualmente il più performante è il platino che come sappiamo è un metallo prezioso (costituisce infatti una quota importante del costo della FC).

Le celle a combustibile ad ossidi solidi, particolari per il fatto che sono completamente allo stato solido, sembrano essere una delle tecnologie più pulite ed energeticamente efficienti per la conversione diretta di combustibili chimici in elettricità.

Non è possibile pretendere che da un giorno all'altro la benzina venga sostituita dall'idrogeno, ma con le evidenze esposte in questo lavoro è presumibile che, in un prossimo futuro, tale cambiamento si verificherà.

APPENDICE A - PILE E ACCUMULATORI

Per ottenere una qualche informazione su un elettrodo, è necessario “accoppiarlo” con un altro elettrodo (magari impolarizzabile). L'accoppiamento tra due elettrodi viene realizzato collegando elettricamente i due conduttori ionici, costituendo così una cella elettrochimica. Per realizzare una catena galvanica regolarmente aperta, cioè una catena che abbia alle due estremità lo stesso conduttore elettronico, la cella elettrochimica è costituita da almeno tre interfacce:



dove M e M' sono le estremità della catena costituite dello stesso metallo.

Molto spesso però i due conduttori ionici sono diversi e devono essere mantenuti separati per evitare reazioni chimiche dirette tra i componenti degli stessi (ad esempio due soluzioni elettrolitiche che non possono essere mescolate). In questo caso il contatto elettrico tra i due conduttori ionici deve essere realizzato in modo tale da garantire il veloce trasporto di cariche elettriche, che deve essere però reversibile. Un modo molto diffuso di realizzazione del contatto elettrico tra due soluzioni elettrolitiche è quello di frapporre un setto poroso.

Il setto poroso crea una interfaccia fra due soluzioni differenti. Quindi si tratta di una interfaccia elettrificata, cui corrisponde un $\Delta\Phi$ che viene denominato *potenziale interliquido* E_L .

Per poter ottenere informazioni termodinamiche e/o cinetiche su un singolo elettrodo, è però necessario che le due soluzioni abbiano lo stesso potenziale elettrico, cioè E_L dovrebbe essere nullo. Una metodologia largamente utilizzata per minimizzare il contributo di E_L al sistema elettrochimico consiste nell'utilizzazione di un *ponte salino*, cioè di una soluzione elettrolitica frapposta tra le due soluzioni elettrodiche.



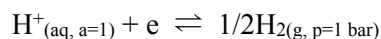
Per ciascuno degli elettrodi al quale avvenga un processo di *ossidoriduzione* reversibile (*redox*) si hanno le seguenti relazioni termodinamiche



$$E = E^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_R}$$

$$\Delta_r G = -nFE \quad \Delta_r G^\theta = -nFE^\theta$$

Dove i valori delle grandezze sono relativi alla convenzione elettrochimica per l'elettrodo standard ad idrogeno per il quale il processo fornisce



$$E_{H^+/H_2}^\theta = 0 \text{ per ogni valore di } T, \text{ cioè } \Delta_r G^\theta = 0 \text{ e } \Delta_r S^\theta = 0$$

Questo significa che i valori del potenziale elettrodico E sono sempre relativi al valore E^θ dell'elettrodo standard ad idrogeno mentre i valori del $\Delta_r G$ e del $\Delta_r G^\theta$ sono relativi al $\Delta_r G^\theta$ del processo dell'elettrodo ad idrogeno su riportato.

Una cella elettrochimica consente la conversione di energia chimica in energia elettrica e/o viceversa. In realtà esistono molte situazioni di celle elettrochimiche che operano solo un tipo di conversione: energia chimica in energia elettrica (**cella galvanica: pila, cella a combustibile**) oppure energia elettrica in energia chimica (**cella elettrolitica**). I dispositivi che sono in grado di operare entrambe le conversioni vengono chiamati **accumulatori** o **batterie**, anche se, in realtà, il termine batteria andrebbe riferito più correttamente ad un assemblaggio (in serie o, più raramente, in parallelo) di più pile, cioè una batteria di celle (quello al piombo è il più noto accumulatore ed è da questo, che normalmente è costituito da una batteria di celle, che deriva l'uso del termine batteria per indicare un

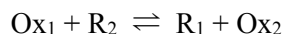
accumulatore). Le celle a combustibili sono particolari perché sono delle pile chimicamente ricaricabili, cioè possono essere rifornite dei reagenti. La distinzione tra pile e accumulatori viene espressa più chiaramente attraverso la diversa denominazione, rispettivamente di **celle primarie** e **celle secondarie**.

Sono quindi sorgenti energetiche primarie (pile) quelle che una volta utilizzate non possono essere più ricaricate, mentre sono definite sorgenti energetiche secondarie (accumulatori) quelle che possono essere ricaricate. Le pile sono dei dispositivi ad accumulo energetico; il massimo di energia disponibile è determinato dalla quantità di reagenti chimici immagazzinata all'interno del dispositivo stesso. Esse cessano di fornire energia elettrica una volta che hanno completamente consumato i reagenti chimici.

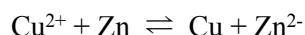
Gli accumulatori differiscono dalle pile in quanto, una volta che i reagenti chimici sono stati consumati, questi possono essere ripristinati in situ fornendo energia elettrica dall'esterno, cioè convertendo energia elettrica in energia chimica.

Nelle pile avviene la trasformazione dell'energia chimica di una reazione spontanea ($\Delta_r G < 0$) in energia elettrica; ricordando che il $\Delta_r G$ di un processo a temperatura (T) e pressione (p) costanti, come quello che avviene in una pila, è pari al lavoro massimo utile. L'energia elettrica che si può ottenere, tuttavia, è inferiore, in valore assoluto, al $\Delta_r G$, poiché il processo non avviene "reversibilmente" e quindi una parte dell'energia chimica viene dissipata sotto forma di calore. In altri termini, la reversibilità termodinamica presuppone che i processi siano infinitamente veloci per cui è sufficiente un discostamento infinitesimo dalla condizione di equilibrio per produrre il decorso del processo, cioè un piccolo spostamento del sistema. Così di scostamento infinitesimo in scostamento infinitesimo, si ottiene una trasformazione finita in modo reversibile (una velocità infinita per un discostamento infinitesimo, producono uno spostamento finito). Nei sistemi reali invece i processi hanno una velocità finita per cui è necessario un discostamento finito dalla condizione di equilibrio per produrre un qualche decorso del processo (una velocità finita per un discostamento finito produce uno spostamento finito); ciò significa che il processo non avviene in modo reversibile.

La possibilità di trasformare energia chimica in energia elettrica è legata alla disponibilità di una reazione ossido-riduttiva spontanea (appunto con $\Delta_r G < 0$):



il che significa che, se mescolassimo in una soluzione di Ox_1 e R_2 , avremmo spontaneamente la riduzione di Ox_1 , per dare R_1 , e l'ossidazione di R_2 per dare Ox_2 . Ad esempio:



se introduciamo una lamina di zinco (Zn) in una soluzione di solfato di rame (CuSO_4), avviene la reazione su scritta, per cui lo zinco si ossida e produce ioni Zn^{2+} che vanno in soluzione, mentre gli ioni Cu^{2+} vengono ridotti a rame metallico (che si deposita sulla lamina di Zn, per cui, dopo breve tempo, la lamina risulterà totalmente ramata e a questo punto il processo si ferma perché il contatto si ha tra Cu e Cu^{2+}). In queste condizioni, cioè quando il processo ossido-riduttivo avviene per via chimica, si ha la trasformazione dell'energia chimica in calore, secondo la nota equazione

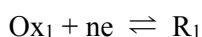
$$Q = \Delta_r H$$

che vale per ogni reazione chimica, che avvenga nelle condizioni di validità della suddetta equazione, cioè, a T e p sostanzialmente costanti (in realtà la condizione termodinamica è meno rigorosa).

Quando $\Delta_r H < 0$ (reazione esotermica cioè che produce calore), $Q < 0$ significa, per convenzione, che il calore è rilasciato dal sistema all'ambiente. Viceversa quando $\Delta_r H > 0$ (reazione endotermica cioè che ha bisogno di calore per avvenire), $Q > 0$ significa che il calore è assorbito dal sistema e fornito dall'ambiente.

Se la stessa reazione redox viene condotta per via elettrochimica, cioè in una cella elettrochimica, si ha la separazione della stessa in due processi redox (semireazioni) che avvengono in due luoghi diversi e fisicamente separati che sono i due elettrodi (comparto anodico e comparto catodico).

Ad uno dei due elettrodi avviene la semi reazione di riduzione



mentre all'altro elettrodo avviene la semireazione di ossidazione



In tali condizioni, si ha la trasformazione dell'energia chimica libera (cioè la parte del Δ_rH corrispondente al Δ_rG) in lavoro utile che è, appunto, lavoro elettrico.

In **condizioni di equilibrio**, quando cioè la pila non lavora, non eroga corrente elettrica (cosiddetto **circuito aperto**) esiste una differenza di potenziale elettrico (d.d.p.) tra i due metalli elettrodi, che viene definita *forza elettromotrice* (fem o ΔE_{rev}) della pila, che è data esattamente dalla differenza tra i due potenziali elettrodi nernstiani (che si hanno appunto in condizioni di equilibrio per ciascun elettrodo e quindi per la pila).

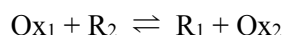
$$fem = \Delta E_{rev} = E_+ - E_- = -\Delta_rG/nF$$

Come si vede, la fem è una quantità positiva, essendo legata all'opposto del Δ_rG , che è negativo, dato che la reazione che avviene nella pila è spontanea. Per tale motivo è sempre data dalla differenza tra il potenziale dell'elettrodo più positivo (o meno negativo) meno quello dell'elettrodo meno positivo (o più negativo).

Ricordando che, secondo la convenzione IUPAC, i processi redox elettrodi vengono scritti sempre come processi di riduzione (proprio per non correre il rischio di fare confusione sulle convenzioni)



la reazione di cella è espressa e si ricava sempre come differenza tra i due processi redox elettrodi, in particolare come differenza tra il processo redox dell'elettrodo con potenziale più positivo (o meno negativo) e quello dell'elettrodo con potenziale meno positivo (o più negativo), come avviene per ricavare la fem. Ciò significa che, quando la pila lavora, cioè trasforma l'energia chimica in lavoro elettrico, il processo ossido-riduttivo avviene (decorre da sinistra a destra)



per cui il processo redox del primo elettrodo decorre nel verso della riduzione, mentre quello del secondo elettrodo avviene nel verso opposto (per questo viene sottratto), cioè nel verso della ossidazione. Il primo elettrodo, al quale avviene la riduzione è denominato **catodo** (catodo è sempre sinonimo di processo di riduzione), mentre il secondo elettrodo, al quale avviene l'ossidazione, è denominato **anodo** (ugualmente, anodo è sempre sinonimo di ossidazione). Per una pila è chiaro quindi che il **catodo** è il **polo positivo**, cioè l'elettrodo con potenziale maggiore, mentre l'**anodo** è il **polo negativo**, cioè l'elettrodo con potenziale minore. La cella elettrochimica consente quindi di ottenere informazioni termodinamiche precise sul processo di cella, purché la fem sia effettivamente uguale alla differenza dei due potenziali elettrodi, cioè il potenziale interliquido E_L sia nullo.

Dal valore del $\Delta_r G$ del processo ossido-riduttivo de cella, si possono ricavare le altre grandezze termodinamiche relative a tale processo

$$\Delta_r G = -nF fem$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S = -nF \left(\frac{\partial fem}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S$$

$$fem = fem^\theta + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{[Ox_1][R_2]}{[R_1][Ox_2]}\right)$$

$$\Delta_r G^\theta = -nF fem^\theta = -RT \ln K$$

dove K è la costante di equilibrio del processo di cella.

CONSIDERAZIONI ENERGETICHE

La fem di una cella rappresenta il lavoro elettrico massimo possibile che quella catena galvanica può produrre in condizioni di circuito aperto (cioè se lavorasse in modo reversibile). Esiste quindi una precisa relazione tra il potenziale a circuito aperto e il $\Delta_r G$ della reazione globale di cella. D'altra parte la cinetica elettrochimica ha evidenziato che in condizioni di non equilibrio (j diverso da 0) il potenziale d'elettrodo non è più quello reversibile, ma varia di una certa quantità (sovratensione) funzione della corrente.

Detti E_a e E_c i potenziali d'elettrodo dell'anodo e del catodo, sotto corrente, $E_{a,rev}$ e $E_{c,rev}$ quelli in condizioni di equilibrio ($j = 0$), si definisce sovratensione anodica:

$$\eta_{a,tot} = E_a - E_{a,rev} = \Delta\Phi_a - \Delta\Phi_{a,rev}$$

e analogamente sovratensione catodica (cioè relativa all'elettrodo che funziona da catodo):

$$\eta_{c,tot} = E_c - E_{c,rev} = \Delta\Phi_c - \Delta\Phi_{c,rev}$$

Dette ΔE e ΔE_{rev} rispettivamente le differenze di potenziale di cella sotto corrente e in condizioni di reversibilità, si hanno due diverse relazioni tra i ΔE e le sovratensioni, a seconda che si abbia a che fare con una cella galvanica o con una cella elettrolitica.

Per una cella elettrolitica si ha:

$$\Delta E - \Delta E_{rev} = \eta_{a,tot} - \eta_{c,tot} = \eta_{tot}$$

dal momento che il polo positivo è l'anodo ed il polo negativo è il catodo, per cui η_{tot} è una quantità positiva, cioè la tensione che dobbiamo fornire all'elettrolizzatore per fare avvenire il processo è maggiore di quella reversibile.

Nel caso di una pila la relazione è esattamente opposta, dato che il polo positivo è il catodo ed il polo negativo è l'anodo, per cui si ha:

$$\Delta E - \Delta E_{rev} = \eta_{c,tot} - \eta_{a,tot} = \eta_{tot}$$

e questa volta η_{tot} è una quantità negativa, cioè la tensione che la pila eroga è inferiore alla sua fem (ΔE_{rev}).

E' quindi evidente che in un sistema elettrochimico in condizioni operative, sia di scarica (erogazione di energia elettrica) che di carica (accumulo di energia chimica), la differenza di potenziale V sarà:

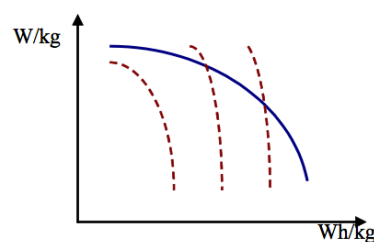
$$V(I) = \Delta E_{rev} \pm RI \pm \sum |\eta(I)|$$

dove V è la d.d.p. in condizioni di esercizio, cioè in funzione della corrente I , ΔE_{rev} la tensione a circuito aperto, cioè in condizioni di equilibrio, R la resistenza interna del dispositivo e η sono le diverse sovratensioni sia dei processi anodici che di quelli catodici. Il segno "+" o "-" dell'equazione dipende dalla direzione in cui avviene il trasferimento di energia. Se si fornisce energia al sistema elettrochimico i segni sono positivi, mentre sono negativi quando si ottiene energia dal sistema elettrochimico. Il primo caso si verifica sia in un processo di elettrolisi (galvanotecnica), sia durante la carica di una cella secondaria, mentre il secondo caso corrisponde al processo di scarica di una cella, sia primaria che secondaria. In fase di scarica una batteria eroga quindi una tensione inferiore a quella presente a circuito aperto, in dipendenza della corrente erogata, mentre in fase di carica di un accumulatore deve essere applicata una d.d.p. maggiore di ΔE_{rev} . Nel progetto di una batteria occorre studiare i modi per ridurre tali perdite di rendimento per quanto possibile. Ciò può essere ottenuto con l'opportuna scelta della geometria e della struttura dei conduttori elettronici. Infine, per ridurre il termine ohmico (RI) è importante aumentare per quanto possibile la conducibilità dell'elettrolita (anche riducendone il più possibile lo spessore, cioè la lunghezza del conduttore ionico).

PARAMETRI FUNZIONALI DI UNA CELLA SECONDARIA

La qualità di una cella secondaria, ma anche di una primaria, è determinata da una serie di parametri che ne definiscono le caratteristiche. Alcuni di essi sono estranei al processo di accumulo e di erogazione di energia elettrica, come ad esempio la presenza di sostanze tossiche che possono creare problemi di produzione e di smaltimento, altri ne sono strettamente collegati. Tra questi ultimi dobbiamo annoverare quelli relativi al funzionamento della cella, che in particolare sono: la *capacità*, cioè il rapporto carica totale utilizzabile/peso (Ah/kg), la *potenza specifica* (W/kg), l'*energia specifica* (Wh/kg), la *densità di energia* (Wh/dm³), la *curva di scarica*, la *corrente residua di perdita* e, nel caso delle celle secondarie, anche il *numero di cicli di scarica-carica* fatti sotto ben definite condizioni. Tra potenza specifica ed energia specifica esiste una relazione di proporzionalità inversa, descritta dal cosiddetto *plot di Ragone* (Fig.1).

Fig.1 - Il plot di Ragone

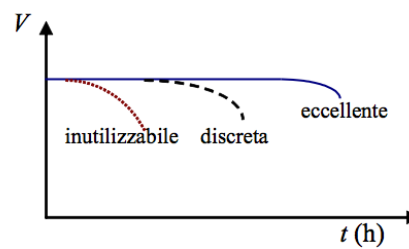


Qui la curva continua rappresenta il plot ideale, mentre le curve tratteggiate rappresentano esempi di accumulatori reali.

Come avviene per il consumo di carburante in un'automobile, se si vuole avere tanta potenza si fa meno strada con un litro e viceversa. Generalmente le batterie servono come sorgenti ad alta potenza e bassa energia (breve durata), mentre le fuel cells come sorgenti ad alta energia e bassa potenza, anche se si stanno realizzando fuel cells sempre più competitive anche in termini di potenza specifica.

La curva di scarica (Fig.2) definisce l'andamento della tensione nel tempo durante un processo di scarica su un carico resistivo di valore noto e costante.

Fig.2 - Curva di scarica



Il generatore ideale è quello in grado di erogare, almeno fino a certi valori di corrente, una tensione costante sotto scarica per poi decadere bruscamente a valori prossimi a zero.

Durante la scarica, l'accumulo in prossimità degli elettrodi dei prodotti della reazione elettrochimica determina una graduale diminuzione della tensione erogata, effetto indesiderato dal momento che riveste grande importanza applicativa avere caratteristiche di erogazione di potenza energetica il più possibile costante. Questo è possibile quanto più sono costanti, durante il tempo di erogazione, le attività delle specie elettroattive agli elettrodi e la resistenza interna del generatore.

La corrente residua di perdita è quella che circola nella batteria in condizioni di circuito aperto (ad esempio durante lo stoccaggio in magazzino). Essa agisce come farebbe un piccolo carico applicato; il suo valore determina la vita massima di una batteria e i tempi di immagazzinamento.

APPENDICE B - EFFICIENZA DELLE CELLE A COMBUSTIBILE

Non tutta l'energia fornita dal combustibile è completamente convertita in energia elettrica; infatti l'energia elettrica W_e prodotta è:

$$W_e = \eta_T W_c$$

dove η_T è l'efficienza (efficiency) del sistema considerato, in questo caso la cella, e W_c rappresenta l'energia chimica fornita. L'efficienza del sistema cella dipende essenzialmente da tre fattori: l'efficienza di utilizzo del combustibile (η_C), l'efficienza di Gibbs (η_G) e l'efficienza elettrica o di tensione (η_V).

Per comporre l'efficienza totale del sistema va fatto il prodotto dei tre contributi:

$$\eta_T = \eta_C \eta_G \eta_V$$

Risulta immediato che l'efficienza totale (o rendimento) di una cella può essere anche definita come il rapporto tra l'energia elettrica prodotta e l'energia chimica fornita.

Sostituendo possiamo ricavare l'energia elettrica prodotta come funzione dei contributi distinti (degradanti perché sempre minori di 1) dell'efficienza totale:

$$W_e = \eta_C \eta_G \eta_V W_c$$

Per efficienza di utilizzo del combustibile s'intende la quantità che è effettivamente consumata, in altre parole la differenza tra la quantità di combustibile entrante ed uscente dalla cella, rispetto a quello entrante:

$$\eta_c = \frac{(H_2)_{ing} - (H_2)_{usc}}{(H_2)_{ing}}$$

Questa grandezza dipende essenzialmente dalla cinetica del processo di combustione e quindi da tutti quei parametri che la possono influenzare (temperatura di esercizio, attività catalitica dei materiali che costituiscono gli elettrodi, geometria della cella, velocità di flusso dei gas nei comparti, ecc.).

Per efficienza di Gibbs:

$$\eta_G = \Delta_r G / \Delta_r H = (\Delta_r H - T \Delta_r S) / \Delta_r H = 1 - (T \Delta_r S / \Delta_r H)$$

si intende il rapporto tra l'energia libera di Gibbs $\Delta_r G$ e l'entalpia $\Delta_r H$ della reazione chimica coinvolta nel processo di cella. L'efficienza di Gibbs è legata al fatto che l'energia chimica sviluppata da una reazione è il $\Delta_r H$ (se la reazione avviene per via chimica produce effettivamente una quantità di calore pari a $\Delta_r H$).

Però di questa energia, solo la parte quantificata dal $\Delta_r G$ può essere trasformata in lavoro utile (cedibile all'ambiente, cioè all'utilizzatore). Pure con questa limitazione, la conversione elettrochimica dell'energia chimica è la più efficiente, dato che non ha, ad esempio, la limitazione di Carnot per la conversione dell'energia termica in lavoro. L'efficienza di Gibbs è funzione della temperatura di esercizio della cella e del tipo di combustibile utilizzato, dato che dipende dal rapporto $(T \Delta_r S / \Delta_r H)$. Dal valore dell'energia libera di Gibbs è possibile inoltre calcolare il valore della forza elettromotrice ΔE_{rev} della cella elettrochimica, che dipenderà anch'essa dalla temperatura T secondo la ben nota relazione:

$$fem = \Delta E_{rev} = E_+ - E_- = -\Delta_r G / nF$$

dove n è il numero di elettroni coinvolti nella reazione elementare di cella e F la costante di Faraday.

Quando a una cella a combustibile si connette un carico, nel sistema elettrochimico incomincia a fluire corrente elettrica e si ha un'ulteriore riduzione di efficienza dovuta alla presenza di resistenze elettriche interne. Alcune di queste resistenze interne sono indipendenti dal flusso di carica elettriche (resistenza ohmica del materiale elettrolitico e dei materiali elettrodi), mentre altre ne sono dipendenti (polarizzazione, trasferimento elettronico, ecc.).

La resistenza interna totale (R_{tot}) di una cella a combustibile può essere descritta come la somma di due termini:

$$R_{tot} = R_0 + R(j)$$

dove R_0 e $R(j)$ rappresentano, rispettivamente, il termine indipendente e quello dipendente dalla corrente elettrica (cioè dalla densità di corrente j).

Si definisce efficienza elettrica, o efficienza di tensione, η_V , il rapporto tra il valore effettivo della tensione misurata V (calcolabile come $\Delta E_{rev} - R_{tot}I$) e quello termodinamico teorico ΔE_{rev} :

$$\eta_V = V/\Delta E_{rev}$$

Qualora il valore di $R(j)$ sia trascurabile rispetto a quello di R_0 -condizione a volte soddisfatta, in particolare quando la resistenza dell'elettrolita è elevata (SOFC)- l'analisi delle prestazioni di una cella può essere linearizzata, assumendo che il valore di R_{tot} sia dato solo da R_0 .

In questo caso il valore di tensione effettiva è:

$$V = \Delta E_{rev} - R_0I$$

ossia quello termodinamico diminuito dal termine di caduta ohmica.

L'efficienza elettrica può essere scritta:

$$\eta_V = V/\Delta E_{rev} = (\Delta E_{rev} - R_0I)/\Delta E_{rev} = 1 - (R_0I/\Delta E_{rev})$$

Quanto precedentemente esposto mette in evidenza che a parità di combustibile e di temperatura di lavoro, per ogni tipo di fuel cell in rendimento è determinato dal valore della sua resistenza interna totale.

Qualora, poi, la resistenza globale di cella possa essere identificata con il solo termine indipendente dalla corrente elettrica (materiale elettrolitico e quello degli elettrodi), l'analisi delle prestazioni di una cella, che permette di calcolare i rendimenti di conversione di energia chimica in quella elettrica, diventa una procedura abbastanza agevole e di conseguenza risulta semplice la valutazione delle condizioni di lavoro più opportune.

In realtà la resistenza interna $R(j)$ non è sempre trascurabile, in particolare se non si opera ad elevate temperature, e molta attenzione viene dedicata alla possibilità di minimizzare il suo valore.

Il contributo più rilevante è dovuto alla sovratensione di trasferimento elettronico, cioè alla lentezza dei processi elettrochimici che avvengono nella cella. Questa sovratensione è descrivibile in generale attraverso l'*equazione di Tafel* dove η rappresenta la sovratensione:

$$\eta = a + b \ln|j|$$

o anche

$$\eta = b \ln(|j|/j_0)$$

dalla quale si vede che il valore di η , che contribuisce ad abbassare l'efficienza de tensione η_V , dipende dal coefficiente b e da j_0 . Il coefficiente b rappresenta la pendenza del tratto lineare della curva di Tafel ed è evidente che, quanto maggiore è il suo valore, tanto più rapidamente η cresce all'aumentare di j .

Ricordando che $b = RT/\alpha nF$, il suo valore dipende fondamentalmente da α oltre che da T , che è legato al meccanismo del processo elettrochimico (che può cambiare sensibilmente a seconda del materiale elettrodico, in particolare del catalizzatore, che viene utilizzato).

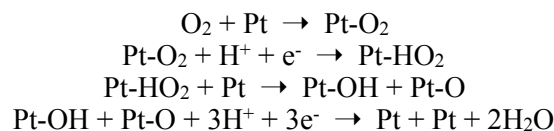
D'altra parte η dipende anche da j_0 , il che rimanda ancora al materiale elettrodico e alla sua capacità di facilitare il trasferimento elettronico, per cui grande attenzione viene posta alla scelta dei materiali elettrodici, ovviamente in relazione al processo elettrodico che avviene in cella.

Tab.1 - Intensità di corrente elettrodica-1-1

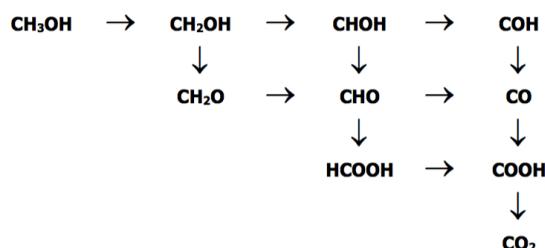
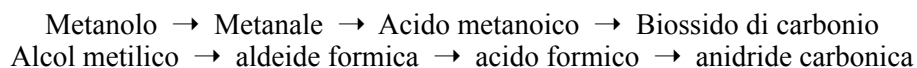
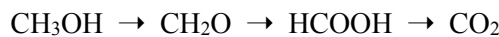
| Metallo | j_0 [A/cm ²] |
|-----------|----------------------------|
| Pb | 2.5×10^{-13} |
| Zn | 3×10^{-11} |
| Ag | 4×10^{-7} |
| Ni | 6×10^{-6} |
| Pt | 5×10^{-4} |
| Pd | 4×10^{-3} |

Ad esempio per l'ossidazione dell'idrogeno H_2 si hanno i dati riportati nella Tab.1 dai quali si nota la consistente diversità dei valori di j_0 . In effetti i valori reali sono maggiori (fino a 1000 volte) grazie alla rugosità degli elettrodi, per cui la superficie reale è molto maggiore di quella geometrica (alla quale viene riferito il valore di j_0). Il problema più rilevante è posto però dal processo di riduzione di produzione di O_2 , che presenta una j_0 di alcuni ordini di grandezza (anche 5) inferiore rispetto a quella del processo anodico, sullo stesso materiale elettrodico. Si capisce perché la ricerca di materiali elettrodici, o meglio di catalizzatori per favorire la riduzione di O_2 sia uno degli aspetti più caldi di questo settore.

Allo stadio attuale il miglior catalizzatore rimane il platino (Pt). Lo schema di reazione per la riduzione di O_2 su Pt è il seguente:



Di seguito elenchiamo le reazioni intermedie che avvengono all'anodo in una DMFC (cella a iniezione diretta di metanolo). In linea di principio qualsiasi passaggio da CH_3OH a CO_2 è possibile anche se il meccanismo preferito prevede il passaggio attraverso i vari composti ossidati.



Bibliografia

Audi G., A. H. Wapstra, and C. Thibault. "The AME2003 atomic mass evaluation:(II). Tables, graphs and references." *Nuclear physics A* 729.1 (2003): 337-676.

Angeli Sofia D. et al. "Catalyst development for steam reforming of methane and model biogas at low temperature." *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016): 34-46.

Brunner, Tobias, Markus Kampitsch, and Oliver Kircher. "Cryo-Compressed Hydrogen Storage." *Fuel Cells: Data, Facts, and Figures* (2016).

Costamagna Paola, and Supramaniam Srinivasan. "Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects." *Journal of power sources* 102.1 (2001): 253-269.

Coursey J.S., et al. "Atomic Weights and Isotopic Compositions (version 3.0)(National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 20899, 2010)."

Dai P., Li W., Xie J., He Y., Thorne J., McMahon G., Zhan J. and Wang D. (2014), Forming Buried Junctions to Enhance the Photovoltage Generated by Cuprous Oxide in Aqueous Solutions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53: 13493–13497. doi: 10.1002/anie.201408375

Desiraju, Gautam R., and Thomas Steiner. *The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology*. Vol. 9. Oxford University Press on Demand, 2001.

Ding, Dong, et al. "Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration." *Energy & Environmental Science* 7.2 (2014): 552-575.

Du C., Yang X., Mayer M.T., Hoyt H., Xie J., McMahon G., Bischooping G. and Wang D. (2013), Hematite-Based Water Splitting with Low Turn-On Voltages. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52: 12692–12695. doi: 10.1002/anie.201306263

Ebner, Armin D., and James A. Ritter. "Equilibrium theory analysis of dual reflux PSA for separation of a binary mixture." *AIChE journal* 50.10 (2004): 2418-2429.

Grätzel Michael. "Photoelectrochemical cells." *Nature* 414.6861 (2001): 338-344.

Li C., Li A., Luo Z., Zhang J., Chang X., Huang Z., Wang T. and Gong J. (2017), Surviving High-Temperature Calcination: ZrO₂-Induced Hematite Nanotubes for Photoelectrochemical Water Oxidation. *Angew. Chem.*. doi: 10.1002/ange.201611330

Li Dongdong et al. "Experiment and simulation for separating CO₂/N₂ by dual-reflux pressure swing adsorption process." *Chemical Engineering Journal* 297 (2016): 315-324.

Marianowski, Leonard G., Elias Humberto Camara, and Hansraj Champshi Maru. "Molten carbonate fuel cell electrolyte." U.S. Patent No. 4,079,171. 14 Mar. 1978.

Perry Mike L., and Tom F. Fuller. "A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century." *JOURNAL-ELECTROCHEMICAL SOCIETY* 149.7 (2002): S59-S67

Potter Michael C. "Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds." *Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Containing Papers of a Biological Character* 84.571 (1911): 260-276.

Pozio Alfonso, Alessia Cemmi, and ENEA-Unità Tecnica Fonti Rinnovabili. "La produzione dell'idrogeno mediante elettrolisi." *La Chim Ind* 12 (2010): 108-113.

Rossi Enzo. "Andare ad Idrogeno." (2006).

Ultanir M. O. "Hidrojenin yakıt olarak kullanımı ve özellikleri." *Çevre-Enerji Kongresi, TMMOB Makine Mühendisleri Odası* (1997): 195-315.

Xu Jianguo, and Gilbert F. Froment. "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics." *AIChE Journal* 35.1 (1989): 88-96.

Zhevago N. K. and V. I. Glebov. "Hydrogen storage in capillary arrays." *Energy Conversion and Management* 48.5 (2007): 1554-1559.

Zhevago N. K. et al. "Storage of cryo-compressed hydrogen in flexible glass capillaries." *international journal of hydrogen energy* 38.16 (2013): 6694-6703.

<http://www.rinnovabili.it/energia/idrogeno/idrogeno-da-elettrolisi-solare-piu-efficiente-666/>

https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_storage

[https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell_\(PEMFC_image\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell_(PEMFC_image))By Jafet at English Wikipedia - Transferred from en.wikipedia to Commons by Kpengboy., Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=8680999>

<http://www.chimica.unipd.it/armando.gennaro/privata/documentazione/insegnamenti/Elettrochimica/Capitolo%206.pdf>

https://en.wikipedia.org/wiki/Molten_carbonate_fuel_cell

https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_aluminate

https://en.wikipedia.org/wiki/Microbial_fuel_cell#cite_note-3

<https://www.comsol.it/batteries-and-fuel-cells-module>

<http://www.ilfattoquotidiano.it/2016/03/31/auto-a-idrogeno-la-toyota-mirai-ha-concluso-i-test-ed-e-pronta-ma-litalia-ancora-no/2596729/>

By ILK Dresden, Moritz Kuhn - <http://www.ilkdresden.de/en/service/research-and-development-rd/detail/hydrogen-test-area-at-ilk-dresden/>, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=41458600>