

Celle a combustibile: energia per il futuro*

La domanda di energia continua a crescere (in tutto il mondo). L'impiego di energia elettrica sta crescendo al ritmo di circa il 2,2 per cento annuo nel Regno Unito, del 2,5 per cento circa in Canada {1} e di quasi il 6 per cento nei Paesi in via di sviluppo {2}. A questi ritmi, la domanda di energia elettrica nei Paesi in via di sviluppo aumenterà di circa il 400 per cento entro il 2025. Per venire incontro a questi bisogni in modo responsabile e sicuro, le celle a combustibile sembrano poter giocare un ruolo importante.

Nel 1839 lo scienziato britannico Sir William Robert Grove scoprì il principio sul quale si basa il funzionamento delle celle a combustibile. Grove osservò che dopo avere interrotto il flusso di corrente che aveva usato per l'elettrolisi dell'acqua, si osservava un flusso di corrente in senso contrario. La corrente era prodotta da una reazione tra i prodotti dell'elettrolisi, idrogeno e ossigeno, che erano rimasti adsorbiti sugli elettrodi di Pt. La prima cella a combustibile funzionante - la batteria a gas - era costituita da due elettrodi di Pt immersi in H_2SO_4 diluito. Un elettrodo era alimentato da idrogeno, il secondo da ossigeno. Quando i due elettrodi erano collegati da un filo, nel circuito fluiva una corrente. Grove produsse un potenziale elettrico di circa 1 V con la sua "catena a gas" (Fig. 1); anche altre coppie di gas, es. H_2 e Cl_2 , erano in grado di produrre corrente.

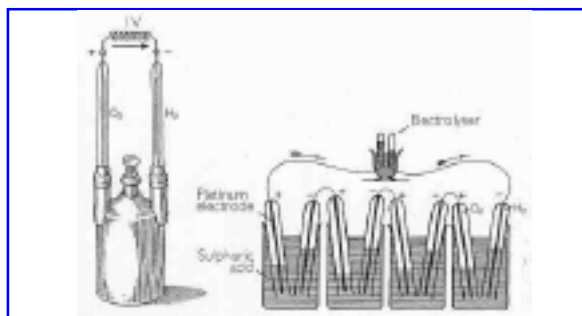


Figura 1. Cella a combustibile (1839) e "catena di gas" (1842) di Grove

HENRIK COLELL**

BRIAN COOK**

Elettricità a buon mercato ?

Mentre Grove si rendeva conto di avere ideato un sistema efficiente, non considerò gli aspetti pratici dell'apparecchiatura in parte perché l'intensità della corrente prodotta era limitata dalla piccola area superficiale degli elettrodi. Tuttavia egli sapeva che, se si fossero potuti usare materiali comuni per alimentare le celle in sostituzione di acido e metalli, la batteria sarebbe stata una fonte di energia più economica.

Negli anni cinquanta ricercatori di Cambridge misero a punto la prima cella a combustibile di uso pratico, usando idrogeno e un elettrolita alcalino. Questo sistema aveva sostituito gli elettrodi di Pt con elettrodi di Ni più economici, ma il Ni è meno attivo del Pt e pertanto necessitava di ulteriori sviluppi, ad esempio l'aumento di pressione e temperatura e l'uso di polvere di Ni sinterizzata e porosa per aumentare la superficie di contatto, tutti elementi che facevano aumentare i costi. Questa cella alcalina fu modificata negli anni sessanta dalla NASA per fornire energia elettrica e acqua potabile a bordo della navicella Apollo. Un recente spostamento di interesse verso celle di altro tipo che durano di più, così come sviluppi nella riduzione dei costi e nell'aumento



William R. Grove

della densità di corrente delle celle, ha prodotto un rinnovato interesse per lo sviluppo delle celle a combustibile. Esse sono sul punto di competere con i metodi convenzionali di produzione dell'energia elettrica.

Come funziona una cella a combustibile

Una cella a combustibile è una batteria che, a differenza degli accumulatori, può essere alimentata in continuo con un combustibile così che la produzione di energia elettrica può essere protratta indefinitamente (Fig. 2) {3}.

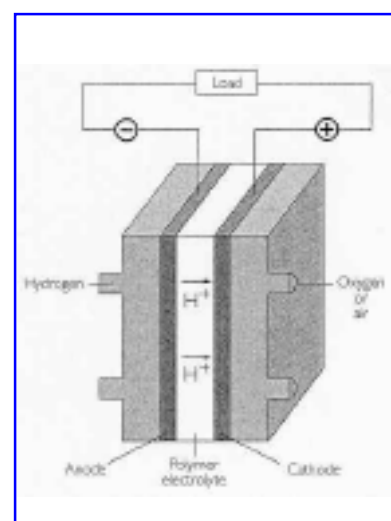


Figura 2. Principio di funzionamento di una cella a combustibile (Load: Carico - Polymer electrolyte: Elettrolita polimerico)

La cella consiste di due elettrodi a contatto dell'elettrolita. L'anodo è alimentato con un combustibile (idrogeno o idrocarburi) e il catodo è alimentato con un ossidante (ossigeno o aria). Il combustibile è ossidato all'anodo, con rilascio di elettroni.

* Riprodotto per cortese concessione di Education in Chemistry.

Traduzione di Raffaele Pentimalli

**Il Dr. Henrik Colell è co-fondatore di Heliocentris, una ditta che sviluppa e produce celle PEM e sistemi solari ad idrogeno per la ricerca e il mercato educativo. Brian Cook è direttore del servizio internazionale di marketing e vendite della Heliocentris GmbH, Rudower Chaussee 29, 12489 Berlino, Germania.

Questi fluiscono dall'anodo (il polo negativo) attraverso il circuito di utilizzazione al catodo (il polo positivo) producendo una corrente elettrica. Al catodo l'ossidante viene ridotto a spese degli elettroni in arrivo. Il trasferimento di carica all'interno della cella è garantito dal movimento degli ioni nell'elettrolita. Così una cella a combustibile fornisce energia come una batteria. La differenza fondamentale, comunque, sta nel fatto che gli elettrodi della cella non si deteriorano dal punto di vista chimico. Così, se una cella ha una continua alimentazione di combustibile, può fornire energia elettrica in continuo.

Una singola cella fornisce una ddp di meno di 1V. Se si richiedono voltaggi maggiori, si devono collegare in serie più celle. Dispositivi commerciali di questo tipo possono arrivare a tensioni di circa 200 V. La massima intensità di corrente erogabile è proporzionale alla superficie degli elettrodi. Oggi le migliori celle possono fornire una densità massima di corrente di 0,5-2 A cm⁻², in funzione del tipo di cella e delle condizioni operative.

Tipi di celle

Le celle a combustibile sono classificate in base al tipo di elettrolita usato (tab. 1). I differenti elettroliti operano a differenti temperature. Le celle a bassa temperatura includono quelle

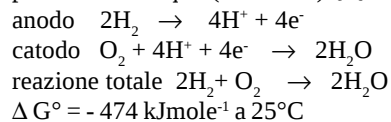
alcaline (AFC), le celle a membrana scambiatrice di protoni (PEMFC) e le celle ad acido fosforico (PAFC). Tutte usano idrogeno come combustibile; questo è ricavato da gas naturale, biogas o metanolo attraverso processi di reforming - cioè una reazione chimica tra idrocarburi gassosi e vapore d'acqua- oppure si ottiene per elettrolisi dell'acqua. Le celle ad alta temperatura includono quelle a carbonato fuso (MCFC) e quelle a ossido solido (SOFC). Queste celle offrono il vantaggio che possono utilizzare direttamente sia gas naturale sia gas di cokeria non trattati, evitando il passaggio del reforming, attraverso un processo che si chiama reforming interno diretto.

In ragione della struttura modulare, le celle a combustibile sono impiegabili per tutti gli usi - dalle batterie agli alimentatori di congegni specifici (ordine del watt) a centrali elettriche (megawatt). Il maggior sforzo di sviluppo è oggi concentrato su generatori stazionari a celle e autotrazione elettrica.

Celle a membrana scambiatrice di protoni

La cella a membrana scambiatrice di protoni (PEM) sta ricevendo molta attenzione in parte a causa della sua universale applicabilità, in parte per la sua semplice struttura. Questa cella funziona ad idrogeno frutto del

reforming sia del gas naturale che del metanolo. Le molecole di idrogeno vengono ossidate all'anodo (ambiente ossidante) a ioni idrogeno positivi (protoni), liberando elettroni che vengono trasferiti al catodo attraverso il circuito elettrico esterno. I protoni diffondono attraverso la membrana polimerica conduttrice di ioni (elettrolita) verso il catodo dove reagiscono con l'ossigeno e gli elettroni per formare acqua (riduzione) {4}:



La massima ddp teorica di una cella è 1,23 V come si può ricavare dai dati termodinamici della reazione tra idrogeno e ossigeno per formare acqua {5}. Tuttavia si verificano perdite dovute alla conduzione di corrente (sovratensioni) conseguenza della reazione, come pure a causa della resistenza interna e dell'insufficiente diffusione del gas. Tutto questo porta, in pratica, a diminuire la ddp fornita dalla cella che generalmente si colloca tra 0,6 e 0,9 V per singola cella.

Il cuore della cella PEM è costituito dall'abbinamento membrana-elettrodo. Gli elettrodi sono rivestiti con un catalizzatore contenente un metallo prezioso, di solito platino finemente suddiviso depositato su pezzetti di carbonio specialmente trattato (circa

Tabella 1. Confronto dei vari tipi di celle a combustibile

Cella	Elettrolita	Combustibile anodico	Gas catodico	Temperatura operativa °C	Applicazioni
Alcalina (AFC)	Soluzione di idrossido di potassio	Idrogeno	Ossigeno	60-90	Navette spaziali, sottomarini
A membrana scambiatrice di protoni (PEMFC)	Polimero conduttore di protoni	Idrogeno	Ossigeno in aria	60-90	Veicoli per trasporto, impianti fissi, impianti di cogenerazione, erogatori portatili
Ad alimentazione diretta con metanolo (DMFC)	Polimero conduttore di protoni	Metanolo	Ossigeno in aria	90-120	Veicoli per trasporto, impianti fissi, impianti di cogenerazione, erogatori portatili
Ad acido fosforico (PAFC)	Acido fosforico	Idrogeno	Ossigeno in aria	200	Impianti fissi, impianti di cogenerazione
A carbonato fuso (MCFC)	Carbonato alcalino fuso	Idrogeno metano o gas di cokeria	Ossigeno in aria	650	Impianti fissi, impianti di cogenerazione
A ossido solido (SOFC)	Elettrolita solido ceramico	Idrogeno gas naturale o gas di cokeria	Ossigeno in aria	800-1000	Impianti fissi, impianti di cogenerazione

0,1-0,5 mg di platino per cm²). Questi elettrodi di carbonio sono pressati a caldo sulla membrana polimerica. Come risultato la membrana penetra nella struttura porosa degli elettrodi e il catalizzatore entra in contatto con il gas, il conduttore di protoni (membrana polimerica) e i conduttori di elettroni (elettrodi). La reazione elettrochimica si svolge in questi punti (Fig. 3).

te il confronto con gli impianti di potenza convenzionali. Gli impianti di potenza che forniscono sia calore che elettricità sono chiamati impianti di cogenerazione o impianti combinati calore/energia. A causa della notevole quantità di calore prodotto dalle celle a combustibile, queste si dimostrano ideali per applicazioni di cogenerazione. Nel prossimo futuro impianti sia di tipo

altrettanta di potenza termica alla temperatura di uscita di 60°C (a 90°C la potenza termica è 100kW). A causa della grande quantità di energia termica prodotta dai generatori a PAFC, questi sono molto utilizzati per impieghi che richiedano entrambe queste forme di produzione energetica. Il loro tipico rendimento è 40% sia per energia termica che elettrica. Così, se tutta l'energia termica prodotta viene

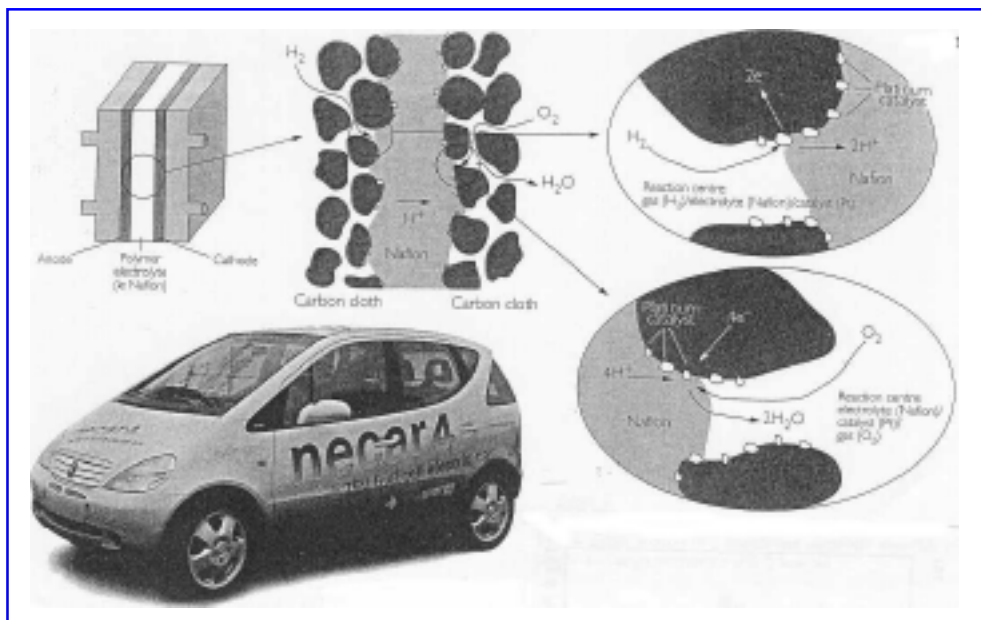


Figura 3. Sezione dell'insieme membrana-elettrodo di una cella a combustibile con membrana scambiatrice di protoni (PEM) (Carbon cloth: Tela di carbonio - Reaction centre electrolyte/catalyst/gas: Centro di reazione elettrolita/catalizzatore/gas)

Generatori stazionari di potenza

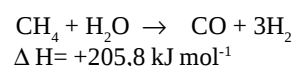
Questi generatori variano in potenza da 1 kW per applicazioni a distanza, fino a diversi MW per grandi complessi industriali. La fig. 4 mostra che la massima efficienza degli impianti di potenza a celle regge favorevolmen-

te PEM, sia a celle a ossido solido saranno disponibili per fornire calore ed energia elettrica.

Prodotti negli USA, gli impianti fissi a celle ad acido fosforico (PAFC) funzionano utilizzando gas naturale; forniscono 200 kW di potenza elettrica e

utilizzata, il rendimento totale del sistema può arrivare all'80%.

I componenti essenziali degli impianti di cogenerazione a PAFC che utilizzano gas naturale sono: un impianto di reforming (per convertire il gas naturale in idrogeno); una cella a combustibile (per combinare l'idrogeno prodotto con ossigeno in una reazione controllata per produrre acqua, elettricità e calore); uno scambiatore di calore (per produrre vapore o acqua calda dal calore fornito dalla cella a combustibile); un invertitore (per convertire in corrente alternata quella continua prodotta). Nell'impianto di reforming, il gas naturale (purificato dalle tracce di zolfo) viene miscelato con vapore d'acqua surriscaldato e convertito cataliticamente in idrogeno e ossido di carbonio a circa 800 °C mediante un processo endotermico {4}:



L'ossido di carbonio reagisce ancora con vapor d'acqua, in presenza di

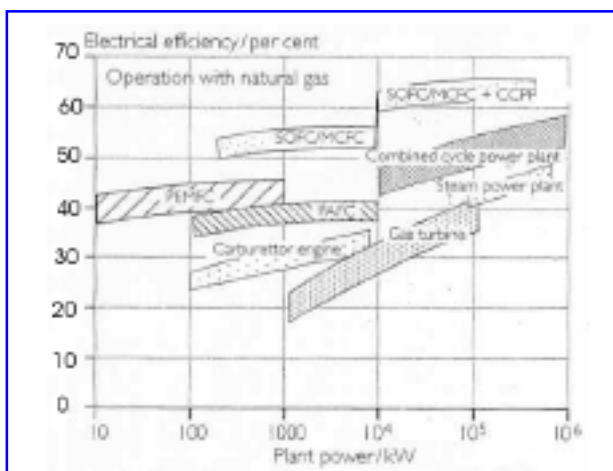
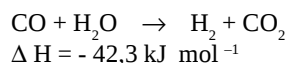


Figura 4. Rendimenti massimi di impianti a celle a combustibile in confronto con quelli di impianti tradizionali

(Electrical efficiency: Rendimento elettrico - Operation with natural gas: Funzionamento con gas naturale - Combined cycle power plant: Centrale elettrica a ciclo combinato - Steam power plant: Centrale elettrica a vapore - Gas turbine: Turbina a gas - Carburettor engine: Motore a scoppio - Plant power: Potenza dell'impianto)

catalizzatore per formare biossido di carbonio e ancora idrogeno, mediante un processo esotermico:



L'idrogeno alimenta in continuo la cella a combustibile (Fig. 5).

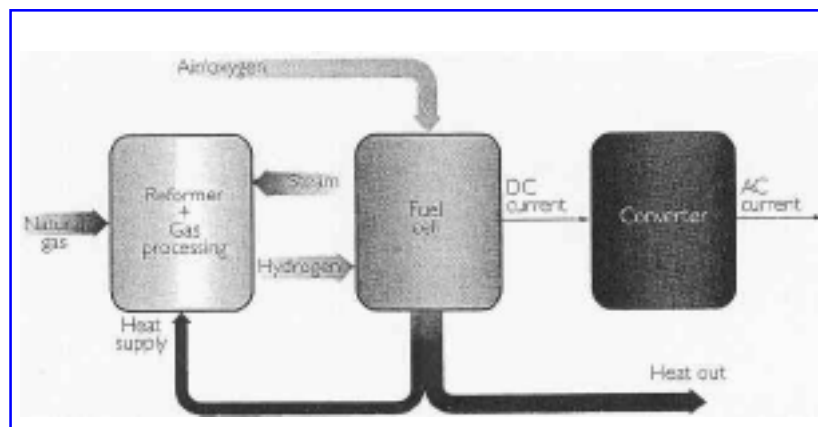


Figura 5. Principio di funzionamento di un sistema di cogenerazione basato su una cella a combustibile (Gas processing: Trattamento del gas - Steam: Vapore - Heat: Calore - Heat supply: Alimentazione termica - DC current: Corrente continua - Converter: Convertitore - AC current: corrente alternata)

Le celle ad acido fosforico hanno già raggiunto un elevato livello di sviluppo. Gli scienziati stanno attualmente lavorando per tagliare i costi da 2500 sterline (4000 euro) per kW a circa 1000 sterline (1600 euro) per kW per renderle competitive con l'energia prodotta da impianti a cogenerazione diesel tradizionali. A dispetto degli elevati costi, i generatori a PAFC sono altamente affidabili, sono silenziosi e hanno emissioni di inquinanti molto basse - quelle di NO_x e SO_x sono inferiori all'1% rispetto ai generatori diesel e quelle di biossido di carbonio sono circa la metà.

Le celle PEM sono in fase di sviluppo sia per la sola produzione elettrica che per la cogenerazione. La compagnia canadese Ballard Power sta attualmente lavorando in collaborazione con Alstom Europa per produrre cogeneratori PEM da 250 kW per il mercato europeo: il primo modello sarà prodotto in Germania nel gennaio 2000. Il costo iniziale è di circa 3400 sterline/kW (5400 euro) ma scenderà a 2000 (3200 euro) con la produzione in serie prevista entro il 2002.

Le celle a combustibile che operano ad alta temperatura (ossido solido e carbonato fuso) sono in corso di sviluppo essenzialmente per impianti di potenza da 1 kW a più di 1 MW. Questi impianti operanti ad alta tempera-

tura offrono il vantaggio di utilizzare direttamente combustibile a base di idrocarburi, come gas naturale o gas di cokeria. La compagnia svizzera Sulzer Hexis sta sviluppando una cella ad ossido solido per basse potenze. La cella fornirà 1,5 kW di elettricità e 3 kW di calore: ideale per applicazioni domestiche, si prevede che sarà commercializzata entro il 2001.

Celle a combustibile per autotrazione

Fino dai primi anni novanta i produttori di auto hanno tentato di sfruttare le celle PEM come fonte di energia motrice. I maggiori vantaggi di un motore a celle a combustibile, oltre ai bassi livelli di emissione, consistono in un alto rendimento a potenza completa o parziale. Attualmente due sistemi a combustibile sono in fase di sviluppo. Uno utilizza direttamente l'idrogeno e trova applicazione negli autobus urbani. L'idrogeno è caricato in serbatoi pressurizzati sul tetto degli autobus, consentendo una autonomia di circa 550 km tra due pieni. L'altro metodo produce idrogeno da metanolo liquido utilizzando un impianto di reforming 'a bordo'. Quest'ultimo garantisce un rendimento complessivo del motore di circa il 40% a carico completo e di circa il 45% a carico parziale. Così mentre il metanolo ha un contenuto energetico minore della benzina, il maggiore rendimento del motore a celle a combustibile permette ad un veicolo rifornito a metanolo di viaggiare altrettanto lontano di uno dotato di motore a combustione interna rifornito di un uguale quantità di benzina.

Autobus e autocarri, motorizzati con celle a combustibile, entreranno gradualmente sul mercato nei prossimi anni. La Ballard Power, per esempio,

ha prodotto un autobus da circa 12 m con un motore capace di 275 hp (205 kW) nel 1995. La sua autonomia è di 400 km tra due rifornimenti. E' estremamente silenzioso, possiede una buona accelerazione e non produce emissioni. Tre prototipi sono stati venduti alla Chicago Transit Authority per effettuare prove di prestazioni, costi e affidabilità; altri tre sono attualmente in prova a Vancouver. Veicoli passeggeri e da carico equipaggiati con impianti di reforming a bordo sono previsti sul mercato entro il 2004.

I principali problemi che devono comunque affrontare i produttori di auto che cercano di promuovere i veicoli a celle a combustibile rimangono:

- i costi - devono essere abbattuti per rendere competitivi questi veicoli con quelli a combustione interna. Il motore a celle di 50 kW di potenza progettato per le automobili, per esempio, si prevede avrà un costo iniziale di circa £ 6500 (10400 euro) che scenderà a poco più della metà entro il 2005 e a circa £ 2000 (3200 euro) per il 2010. I prezzi correnti per motori a combustione oscillano tra le 1800 e le 2500 sterline (2900 e 4000 euro) {6}.
- la crescente richiesta di celle a combustibile vedrà lo sviluppo di tecniche di produzione di massa che abbasseranno ulteriormente i costi;
- il sistema di infrastrutture - cioè la rete di distribuzione del metanolo dovrà essere sviluppata;
- la nuova tecnologia dovrà essere universalmente accettata {7}.

Vantaggi della tecnologia delle celle a combustibile

Malgrado i problemi, ci sono molti vantaggi nell'uso di sistemi a celle a combustibile:

- Esse non hanno parti mobili, funzionano silenziosamente e richiedono scarsa manutenzione.
- Il rendimento di una cella a combustibile non è limitato a quello di un ciclo di Carnot - che è il massimo rendimento ottenibile da un motore che utilizzi la combustione - così le celle per autotrazione generano energia elettrica con un rendimento del 50% a piena potenza e del 60% a potenza ridotta in contrasto con il 15-20 % del motore a combustione interna (alcuni motori diesel avanzati hanno raggiunto rendimenti anche del 30%).
- Poiché le celle generano corrente elettrica per via elettrochimica, consuma-

Gennaio - Febbraio 2001

no combustibile a velocità proporzionale al carico elettrico. Quindi quando le richieste sono basse, il consumo di combustibile è basso.

Le celle a combustibile possono produrre grandi quantità di energia elettrica da fonti energetiche rinnovabili, incluse energia solare, vento e biomasse. In ragione della natura intermittente dell'energia ottenibile da tali sorgenti, le dimensioni dei sistemi ad energia rinnovabile per produrre elettricità in continuo (o a richiesta) sono limitate dalle dimensioni del sistema di stoccaggio elettrico. Tipicamente per applicazioni a distanza si usano batterie, e così questi sistemi sono limitati ad applicazioni con basse richieste di potenza. Appena entreranno sul mercato generatori a celle che producano 250 kW o più di potenza elettrica a partire da idrogeno stoccato, i sistemi ad energia rinnovabile potranno essere usati

per fornire grandi potenze con continuità.

Poiché le celle a combustibile convertono idrogeno e ossigeno direttamente in acqua non ci sono emissioni di inquinanti. L'unica emissione è acqua pura distillata. Le celle in questione pertanto soddisfano richieste importanti per apparecchiature che forniscano energia elettrica in modo attento ai problemi ambientali.

Le potenzialità delle celle a combustibile sono enormi. Le applicazioni nel campo della forza motrice si estendono a mezzi per autotrasporto, navi e treni. Le applicazioni di bassa potenza includono illuminazione di strade e insegne stradali in luoghi remoti, postazioni di telecomunicazione isolate e stazioni meteorologiche. La ricerca sta anche rivolgendo il suo impegno a impianti di bassa potenza per telefoni cellulari, computer portatili,

videocamere e apparecchi radio portatili. Il futuro delle celle a combustibile si presenta molto interessante.

Bibliografia

- [1] International Energy Agency, *Energy Policies of IEA countries*, Paris: OECD, 1996
- [2] H. Khatib, *Power Eng. J.*, IEE, London, October, 1998
- [3] M. Connihan, *A dictionary of energy*. London: Routledge and Kegan Paul, 1981
- [4] K. Kordesh and G. Simader, *Fuel cells and their applications*. New York: VCH, 1996
- [5] H. Colell, *Solar hydrogen technology*. Berlin, Germany: Heliocentris, 1997
- [6] R. L. Chewning, *Energy: alternative power technologies*. New York: US and Americas Investment Research, Morgan Stanley Dean Witter, 27 October, 1997
- [7] La Daimler Chrysler ha annunciato recentemente che la sua vettura Necar 4 (vedi fig.3) sarà nei saloni dei concessionari entro il 2004 (N.d.R.)

SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA DIVISIONE DIDATTICA

VERBALE COMMISSIONE ELETTORALE del 17 GENNAIO 2001

Il giorno 17 Gennaio 2001, alle ore 15, nei locali dell'Istituto di Chimica Organica Applicata, Via Pietro Giuria, 7 Torino, si è riunita la Commissione elettorale formata dai signori:

Erminio Mostacci – presidente,

Patrizia Monti – membro,

Giovanna Manassero – membro,

per procedere allo spoglio delle schede pervenute entro il giorno 15 gennaio 2001.

Funge da segretario del presente verbale la prof. Patrizia Monti.

Numero schede pervenute:	273
Numero schede bianche:	2
Numero schede valide:	271

Presidente della Divisione

Giacomo Costa: 254 voti

Mascitelli Livia, Pera Tiziano,

Olmi Fabio, Niccoli Ermanno,

Bargellini Alberto,

Carpignano Rosarina,

Aquilini Eleonora,

de Alti Giancarlo: **1 voto**

Consiglieri

Fetto Pasquale:	91	Mozzi Carasso Fausta :	36
Carpignano Rosarina:	81	Massidda Vittoria:	29
Riani Pierluigi:	63	Dall'Antonia Patrizia:	27
Allevi Pietro:	51	Doronzio Salvatore:	26
Aquilini Eleonora:	40	Mascitelli Livia:	26

Rapisarda Angelo, Mirone Paolo, Scialis Roberto, Todesco P.E.,
Mostacci E.: **1 voto**

Risultano pertanto eletti

Presidente:

Costa Prof. Giacomo

Consiglieri:

Fetto Sig. Pasquale Carpignano Prof. Rosarina Riani Prof. Pierluigi Allevi Prof. Pietro Aquilini Prof. Eleonora.

Terminati tutti gli adempimenti previsti, le operazioni di scrutinio sono terminate alle ore 18.20

(firmato)

I membri della commissione

Gennaio - Febbraio 2001

CnS - La Chimica nella Scuola