



Emanuele Nico (console6)

CELLE A COMBUSTIBILE

5 December 2011

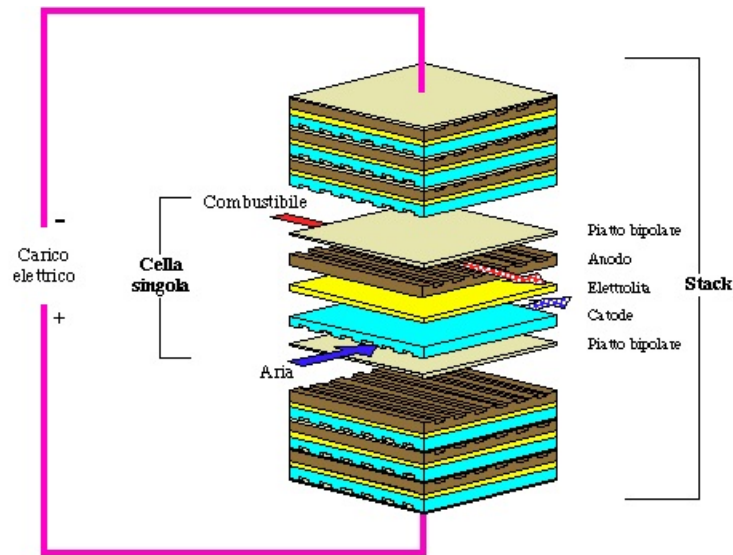
Premessa

Nella speranza che il mondo capisca che non si può più dipendere esclusivamente dal petrolio e, dato il nostro bel clima, si possa cominciare a pensare delle "zone industriali verdi", riporto un articolo che mi fa molto piacere condividere. Questo è un lavoro che ho fatto all'università nel 2001, per cui non vorrei che mi si rimproverasse l'arretratezza delle informazioni. Penso che possa comunque essere di aiuto a qualche studente o curioso in merito all'argomento trattato.

Cenni storici

Nel 1839 il fisico britannico William R. Grove dimostrò che la combinazione elettrochimica d'idrogeno e ossigeno genera elettricità. Le celle a combustibile basate su questo concetto, tuttavia, restarono poco più che curiosità di laboratorio per oltre un secolo, e cioè fino agli anni sessanta, quando la NASA iniziò a realizzare versioni leggere e costose come fonti d'energia per veicoli spaziali. Oggi questa tecnologia, che garantisce potenzialmente un funzionamento pulito, silenzioso ed efficiente, viene proposta per una quantità di applicazioni, dai cellulari e dai computer portatili alle automobili e ai generatori domestici di energia.

Per la realizzazione di queste prospettive si profilano però numerosi ostacoli. Prima di tutto c'è il problema della fonte di combustibile. L'idrogeno liquido, molto ricco di energia, deve essere mantenuto a temperature assai poco pratiche, appena sopra lo zero assoluto. Il metanolo, liquido a temperatura ambiente, contiene idrogeno in abbondanza, ma la sua estrazione comporta una fase di conversione chimica molto scomoda, e che richiede spesso costosi catalizzatori al platino. Questi e altri fattori complicano il progetto di base delle celle a combustibile, che spesso richiedono l'aggiunta di complessi sottosistemi.



Lo stato attuale della commercializzazione delle celle a combustibile viene descritto in tre aree:

1) mezzi di trasporto

dove resta però difficile soppiantare i motori a combustione interna;

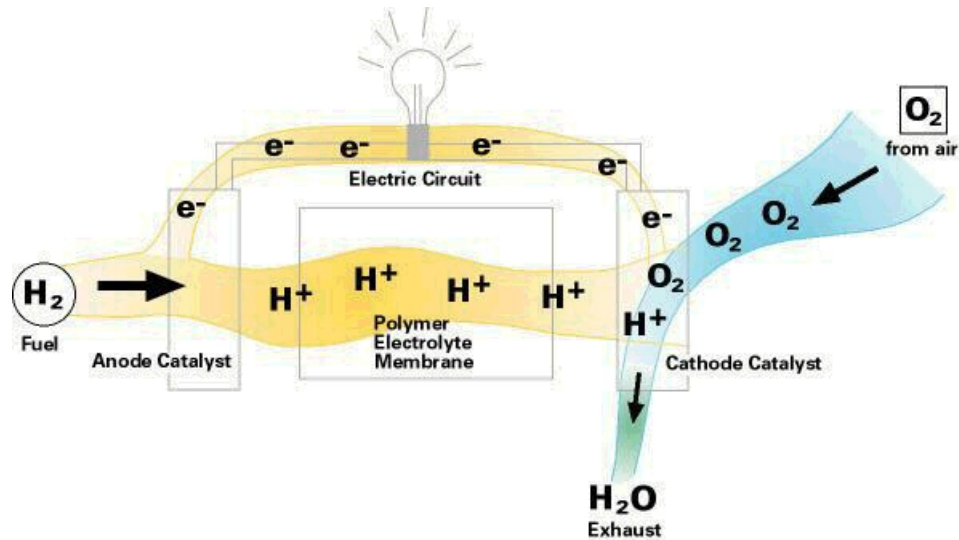
2) impianti fissi

dove l'interesse si è spostato dai sistemi con potenze dell'ordine dei megawatt per la produzione di energia elettrica verso impianti più piccoli ideati per uso domestico;

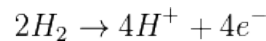
3) strumenti elettronici portatili

dove celle a combustibile in miniatura potrebbero rimpiazzare le batterie ricaricabili.

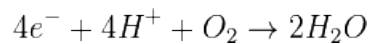
Come le batterie, anche le celle producono corrente elettrica intercettando gli elettroni che fluiscono da un reagente a un altro in una reazione elettrochimica. Una cella a combustibile consiste in un elettrodo positivo e uno negativo tra i quali è interposto un elettrolita, ossia uno speciale polimero o altro materiale che permette il passaggio degli ioni, ma blocca gli elettroni.



Quando la cella è in funzione, idrogeno viene fornito all'elettrodo negativo e ossigeno all'elettrodo positivo. In corrispondenza dell'elettrodo negativo, un catalizzatore altamente conduttore, utilizzato per accelerare la reazione, come il platino, sottrae un elettrone ad ogni atomo di idrogeno, ionizzandolo. Il tutto avviene seguendo tale reazione all'anodo:



Lo ione idrogeno e l'elettrone seguono poi cammini separati verso l'elettrodo positivo: lo ione idrogeno migra attraverso l'elettrolita, mentre l'elettrone viaggia verso un circuito esterno. Lungo il percorso esterno, questi elettroni possono essere usati per alimentare un dispositivo elettrico, come un impianto di illuminazione o un motore. All'elettrodo positivo, gli ioni idrogeno e gli elettroni si combinano con l'ossigeno formando acqua secondo tale reazione:



Sulle navicelle spaziali, che ricavano elettricità da celle a combustibile, l'acqua ottenuta come sottoprodotto può essere bevuta dall'equipaggio. Per generare una quantità utile di corrente elettrica, le singole celle sono impilate come le fette di pane nei tramezzini.

L'apparecchiatura fornisce corrente elettrica continua finché viene alimentata con idrogeno e ossigeno. L'ossigeno viene generalmente prelevato direttamente dall'aria, ma l'idrogeno di solito è fornito da un sistema chiamato reformer, che lo produce scomponendo un combustibile fossile. Uno dei vantaggi delle celle a combustibile è la grande varietà di fonti di combustibili adatti: può essere usato qualsiasi materiale ricco di idrogeno. Tra i candidati ci sono l'ammoniaca, i combustibili fossili (metano,

derivati del petrolio, propano liquido e gas illuminante) e combustibili rinnovabili (etanolo, metanolo e biomasse).

I reformer rilasciano sostanze inquinanti decomponendo il combustibile per produrre idrogeno.

Ci sono cinque tipi principali di celle a combustibile, ciascuna delle quali prende il nome dall'elettrolita usato, unico elemento che li differenzia.

1) PAFC

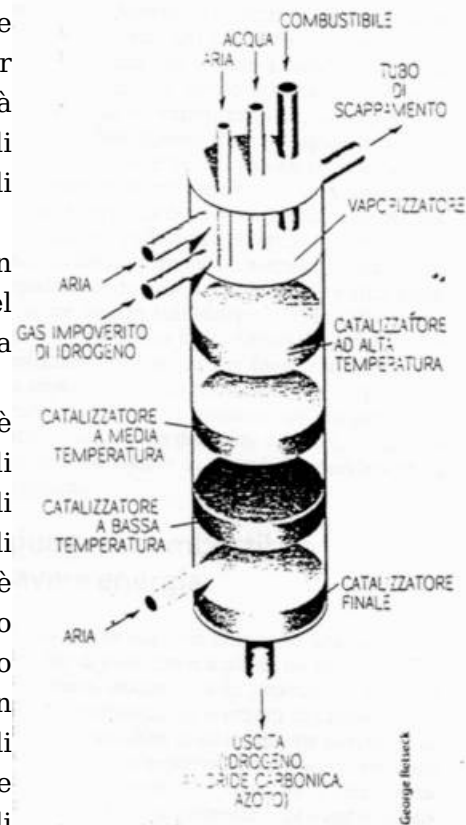
Le celle a combustibile ad acido fosforico costituiscono la tecnologia più matura delle cinque celle e la sola attualmente sul mercato per potenze superiori ai 100 chilowatt. Essa è già stata utilizzata in diverse applicazioni quali ospedali, hotel, scuole, case di cura e impianti di potenza.

Queste celle producono elettricità con un rendimento maggiore al 40% superiore del rendimento del più efficiente motore a combustione interno che è di circa del 30%.

La temperatura di esercizio di tali dispositivi è compresa in un range di 200°C e il sistema di reforming è esterno. La struttura fisica base di tali celle è identica alle altre e quindi consiste di due elettrodi porosi a base di grafite tra i quali è situato l'elettrolita che in tali dispositivi è proprio l'acido fosforico. Dalle reazioni che avvengono negli elettrodi, accelerate dall'uso di un catalizzatore al platino, si ottiene la produzione di corrente elettrica in continua. La principale impresa di produzione e commercializzazione di celle PAFC è la ONSI, che ha iniziato a produrre questi sistemi alla fine degli anni ottanta.

Negli Stati Uniti, molto degli acquisti di celle ONSI sono stati sovvenzionati da un programma promosso dal Ministro della difesa e dell'energia. Gli acquirenti ricevono 1000 dollari per chilowatt oppure un terzo del costo del progetto, a seconda di quale dei due costi risulti inferiore.

La maggior parte dei PAFC è stata acquistata per produrre tanto calore quanto elettricità. Più recentemente si sono creati altri cinque mercati di nicchia: discariche, impianti di depurazione delle acque, trattamento di prodotti alimentari, generazione di elettricità in situazioni ove non possono essere tollerate interruzioni. Nei primi



tre settori, le celle sono alimentate da gas metano che altrimenti costituirebbe un indesiderato prodotto di rifiuto; quest ocombustibile disponibile gratuitamente aiuta ad ammortizzare le spese di acquisto delle celle.

I costi delle PAFC sono ormai bloccati da anni intorno ai 4000 dollari per chilowatt. Questo fatto ha spinto alcuni osservatori a ritenere che questa tecnologia fosse giunta in un vicolo cieco, e la maggior parte delle industrie produttrici persegue altre tecnologie quali quella a carbonato fuso, a ossidi solidi e a membrana a scambio protonico.

2) MCFC

Le celle a carbonato fuso liquefatto garantiscono un'alta efficienza elettrica, oltre il 60% e la possibilità di sfruttare combustibile legato al carbone. Come suggerisce il nome, tali celle sfruttano come elettrolita proprio il carbonato e non possono attivarsi finché esso sia fuso, producendo quantità elevate di calore. Questi tipi di celle, infatti, hanno una temperatura d'esercizio di circa 650°C e il reforming può essere interno o esterno. Il funzionamento fisico base di tali dispositivi è sempre identico e quindi nei due elettrodi in acciaio inossidabile tra i quali è situato l'elettrolita, in particolare il carbonato fuso, avvengono delle reazioni chimiche di modo da ottenere ioni carbonato ed elettroni; questi ultimi circolando in circuito esterno opportuno producono al loro passaggio corrente elettrica. Il tutto è solitamente accelerato dall'uso di speciali catalizzatori al NICHEL. Data l'elevata produzione di calore molti progettisti hanno valutato la possibilità di utilizzarla e quindi hanno immaginato applicazioni domestiche nelle quali il calore di queste celle non verrebbe disperso, ma catturato e utilizzato per riscaldare gli ambienti e l'acqua.

Le principali aziende produttrici di MCFC sono le statunitensi ERC Corporation e la M-C Power Corporation. La ERC ha costruito la centrale di Santa Clara, in California; essa ha funzionato per 3000 ore, ma purtroppo solo di rado ha superato la potenza di un megawatt. Recentemente la ERC ha spostato il proprio interesse verso impianti da 250 chilowatt. La M-C ha presentato un'unità da 250 chilowatt a San Diego nel 1997, che però ha deluso essendo riuscita a produrre solo 160 megawattora prima di essere riparata.

3) SOFC

Le celle a ossidi solidi sono dispositivi elettrochimici che nella forma planare sono costituiti da due elettrodi di materiale poroso tra i quali è interposto elettrolita formato da due fogli sottili di ossido di zirconia stabilizzato con ittrio.

Alle alte temperature, circa 800-1000°C, lo zirconia è un eccellente conduttore di ioni ossigeno e quindi quando il combustibile, quale l'idrogeno, passa attraverso una faccia (elettrodo) e un ossidante come l'aria passa attraverso l'altra, un flusso di cariche negative di ioni ossigeno scorrono nell'elettrolita per ossidare l'idrogeno.

Gli elettroni generati dalle reazioni avvenute nell'elettrodo negativo migrano su un circuito esterno per giungere ad alimentare il carico. Quindi le celle a ossidi solidi fanno affidamento alle alte temperature per consentire un reforming interno dei combustibili e per ionizzare l'idrogeno, ovviando così alla necessità di costosi catalizzatori.

Le celle a ossidi solidi hanno un rendimento di circa il 60% e per tale motivo potrebbero essere sfruttati in larga scala come applicazioni di potenza in grandi centrali elettriche. Più di 40 aziende nel mondo sta sviluppando tale tecnologia anche se finora sono stati realizzati solo sistemi dimostrativi fino a 100 chilowatt.

4) PEM

Se le celle a combustibile ad acido fosforico, a carbonato fuso e a ossidi solidi sono in qualche modo vestigia del paradigma dell'impianto centralizzato, la tecnologia a membrana a scambio protonico rappresenta il metodo decentralizzato, che si sta rapidamente sviluppando.

Si registra un entusiasmo crescente per le celle PEM sulla scia di recenti, significative riduzioni nei costi di produzione degli elettroliti e dell'ideazione di catalizzatori più resistenti al degrado causato dal monossido di carbonio proveniente dall'attività di reforming.

Infatti, la componente chiave di tali dispositivi è una membrana sottile, semipermeabile, che funziona da elettrolita. Le particelle cariche positivamente, come gli ioni idrogeno, possono passare attraverso questa membrana, a differenza di elettroni e atomi. Alcuni anni fa i progettisti hanno scoperto che il GORE TEX, materiale usato per indumenti sportivi, può essere utilizzato per rinforzare le membrane e migliorarne in modo significativo le caratteristiche funzionali.

Tali tipi di celle operano a temperature relativamente basse dell'ordine di circa 80°C con un'efficienza di 40-50%. Gli elettrodi sono a base di carbonio e le reazioni che avvengono in essi sono accelerate dal platino funzionante da catalizzatore.

Hanno un'alta densità di potenza e possono variare velocemente la loro uscita per soddisfare cambiamenti nella richiesta di potenza, quindi sono usati per applicazioni ove è richiesta una messa in moto veloce come le automobili o come rimpiazzo di batterie ricaricabili per videocamere e telefonini.

Al momento circa 90 organizzazioni in tutto il mondo stanno studiando o producendo PEM. La divisione Power System della General Electric e la Plug Power hanno stipulato un accordo per commercializzare, installare e fornire assistenza in tutto il mondo relativamente a PEM con potenze fino a 35 chilowatt.

Un'altra azienda che sta scommettendo su questo tipo di celle è la H-P Corporation che offre piccole unità di potenza variabile dai 35 ai 500 watt. Oltre a promuovere le PEM per i consueti usi domestici, la H-P Corporation ha varato iniziative commerciali volte alle applicazioni nell'ambito dell'immagazzinamento di energia, nelle telecomunicazioni e nei trasporti.

5) AFC

Le celle a combustibile alcaline, che hanno una storia relativamente lunga per impieghi particolari come le navette spaziali, sono interessanti perché raggiungono efficienze del 70%. Finora i loro altissimi costi e altri inconvenienti le hanno relegate al di fuori delle applicazioni non specializzate, ma alcune organizzazioni stanno tentando di produrre unità alcaline che abbiano costi competitivi con altri tipi di celle a combustibile, se non con le altre tecnologie di generazione di energia.

Il futuro delle celle nella trazione

Le celle a combustibile possono alimentare in modo pulito autobus e automobili, ma ostacoli tecnici ed economici ritarderanno l'adozione su larga scala di questa tecnologia. Con l'aumento del numero di veicoli in circolazione, la necessità di alternative al motore a combustione interna è sempre più evidente. Gran parte delle riserve di petrolio si trova in un'area politicamente molto instabile come il Medio Oriente; e comunque non possono durare per sempre.

I pericoli per la salute costituiti dai veicoli sono noti, e stanno aumentando le preoccupazioni per l'effetto serra causato dall'emissione di anidride carbonica.

Nonostante le automobili stiano diventando più ecologiche ed efficienti, i benefici sono annullati dal rapido incremento del numero di veicoli, specialmente sui mercati asiatici.

Le case automobilistiche stanno escogitando sistemi per ridurre le emissioni, e le celle elettrochimiche a combustibile per motori elettrici sono ora considerate una possibilità promettente. A differenza delle normali batterie a secco, le celle a combustibile possono funzionare finché vengono rifornite di combustibile e ossidante, o almeno finché i loro componenti non de gradano. Benché i veicoli alimentati con celle a combustibile abbiano destato scalpore solo di recente, l'impiego di questi dispositivi nei trasporti risale agli anni cinquanta. Inoltre le celle hanno fornito energia per tutte le missioni spaziali con equipaggio a partire dal Progetto Gemini, iniziato nel 1965.

Scelte chimiche

Le celle a combustibile per veicoli possono impiegare varie sostanze chimiche come elettrolita (il materiale che connette gli elettrodi all'interno delle celle). L'idrogeno fornito all'anodo reagisce, liberando elettroni. La corrente che ne risulta fluisce attraverso un circuito esterno verso il catodo, dove gli elettroni si combinano con l'ossigeno. Il flusso di ioni attraverso l'elettrolita completa il circuito, e il solo prodotto di scarto è acqua. In linea di principio si possono usare altri combustibili oltre all'idrogeno ma i prodotti di reazione deteriorano il catalizzatore, riducendo la tensione in uscita e l'efficienza.

Le celle a combustibile che funzionano a temperatura bassa per essere utilizzate sui veicoli si affidano a un catalizzatore, generalmente platino, per rendere le reazioni sufficientemente rapide. La conversione d'energia chimica in energia elettrica che si riproduce in una cella a più combustibile può, in teoria, raggiungere un alto grado d'efficienza.

In pratica, la lenta reazione dell'ossigeno in corrispondenza del catodo limita l'efficienza al 45-60%, comunque meglio dei motori a combustione interna che possono raggiungere in condizioni ideali il 35% massimo di efficienza.

Un motivo per cui le celle hanno prestazioni migliori è che esse non devono girare al minimo quando il veicolo è fermo.

Altre significative perdite di efficienza sono dovute alla resistenza elettrica dell'elettrolita e alle variazioni della sua concentrazione. Questi inconvenienti si possono minimizzare con l'impiego di elettroliti fortemente acidi o alcalini.

Il primo tipo di cella usato su un veicolo nel 1959, fu una cella alcalina funzionante con ossigeno e idrogeno compresso. Il problema era la necessità che le celle fossero alimentate con idrogeno non contaminato da anidride carbonica, che altrimenti reagisce con l'elettrolita formando carbonato solido.

Poiché molti progetti per sistemi di propulsione implicano la produzione di idrogeno a bordo a partire da altri combustibili (processo che genera anidride carbonica), le celle a combustibile alcaline sono state per lo più abbandonate benché, siano molto promettenti qualora sia disponibile idrogeno puro.

Si possono produrre a partire da materiali poco costosi, e già negli anni ottanta, si è appreso a realizzare catodi meno sensibili all'anidride carbonica. Inoltre queste celle richiedono molto meno platino rispetto a quelle a base di acidi. Gli elettroliti acidi non sono sensibili all'anidride carbonica, ma hanno altre limitazioni.

Tipicamente gli acidi richiedono acqua per condurre gli ioni idrogeno, sicché le celle devono funzionare al di sotto del punto di ebollizione dell'acqua. Questo requisito limita l'efficienza raggiungibile. Tuttavia l'acido fosforico concentrato fa eccezione e le celle che lo utilizzano possono funzionare a 200°C. Alcuni ospedali e alberghi usano fin dai primi anni novanta celle ad acido fosforico funzionanti con aria atmosferica e combustibile ricco di idrogeno ricavato dal metano.

Celle analoghe sono anche state impiegate per alimentare bus cittadini, ma il tempo di riscaldamento di diverse ore richiesto da questi dispositivi rende improbabile il loro uso per i veicoli privati. Siccome la maggior parte degli acidi liquidi risultano volatili o instabili, negli anni sessanta si è iniziato a sperimentare elettroliti realizzati con polimeri sintetici. Versioni recenti come il NAFION della DuPont, contengono gruppi solfonici che permettono il rapido flusso dei protoni.

Con questo materiale si realizza una membrana che separa gli elettrodi. La cella a combustibile che così si ottiene, detta a membrana a scambio protonico funziona a circa 80°C ed è considerata la tecnologia di punta per applicazioni in campo automobilistico. La maggior parte delle recenti realizzazioni ha impiegato celle a combustibile di questo tipo. Le celle PEM richiedono un catalizzatore di platino però l'alto costo del platino è sempre stato il principale impedimento allo sviluppo

commerciale di questi dispositivi. Nel 1986 ne occorrevano circa 16 gr per chilowatt prodotto: davvero troppo per consentirne una diffusione a grande scala. Un'automobile deve poter produrre 50 chilowatt per accelerare anche se un progetto ibrido potrebbe includere una cella a combustibile capace di fornire circa 15 chilowatt e una batteria di supporto per periodi di massima richiesta di energia.

Prezioso platino

Tra la fine degli anni ottanta e i primi anni novanta studiosi hanno fatto progressi nella riduzione della quantità di platino richiesta dalle celle a membrana a scambio protonico. Ulteriori perfezionamenti nella struttura degli elettrodi e nel modo in cui si usa il platino potranno ancora dimezzare la quantità necessaria ma probabilmente non si potrà scendere oltre. L'assemblaggio membrana-elettrodi di una cella moderna ha lo spessore di appena 2,5 millimetri. Il catodo di una cella e l'anodo di quella adiacente sono separati da una piastra che li connette in serie. Su ciascuna faccia della piastra sono situati canali di distribuzione dei gas, o materiali porosi che permettono a idrogeno e ossigeno di raggiungere facilmente gli elettrodi.

Le piastre possono anche contenere canali per la circolazione dell'acqua di raffreddamento. Per costruire una sorgente di energia utilizzabile a fini pratici, una serie di assemblaggi membrana-elettrodi e di piastre è unita in una pila. Le automobili richiedono prestazioni molto migliori degli autobus. Ma i produttori statunitensi hanno individuato nelle celle PEM una delle due tecnologie che potrebbero aiutare a realizzare un'automobile a bassissimo livello di emissioni (l'altra è un ibrido che impiega un motore a combustione interna ad alta efficienza accoppiato con batterie).

L'esperienza derivata dal settore automobilistico insegna che un motore elettrochimico - una pila di celle a combustibile che alimentano motori elettrici - potrebbe competere economicamente con un motore a combustione interna solo se il costo si abbassasse sotto i 50 dollari per chilowatt.

Ciò potrebbe verificarsi a breve termine. Ci sono due alternative. Una, come detto, consiste nel combinare una cella a combustibile con una batteria in grado di fornire potenza supplementare. Questa combinazione rende possibile impiegare un sistema di frenatura a recupero: quando il veicolo rallenta i motori servono come freniche generano potenza per ricaricare la batteria.

Quest'ultima potrebbe fornire potenza all'avvio, se il veicolo ha un sistema di produzione di idrogeno che richiede tempo per riscaldarsi. Un sistema simile può raggiungere una efficienza di circa il 40%; è stato installato in numerosi veicoli, tra cui autobus alimentati da celle a combustibile sperimentali ad acido fosforico.

La seconda possibilità prevede l'uso di un motore elettrochimico senza batteria supplementare né frenatura a recupero. Inoltre le riserve mondiali di platino sono limitate e il metallo serve anche per altri usi. Se ogni anno fossero costruiti due milioni di automobili con motori elettrochimici da 50 chilowatt occorrerebbero 50 tonnellate di platino, un terzo della produzione mondiale. Ciò fa pensare che i veicoli

alimentati solo con celle PEM non domineranno il mercato futuro. I veicoli ibridi che combinano una batteria e una cella a combustibile, potrebbero essere prodotti in numero maggiore, specialmente se impiegassero celle alcaline che richiedono solo un quinto del platino usato.

Prestazioni di punta

Per migliorare l'efficienza, i produttori hanno sperimentato celle portate alla pressione di alcune atmosfere, in cui idrogeno e ossigeno diffondono e reagiscono più velocemente. Si può così ridurre il platino impiegato, anche se i risparmi sono modesti e il contenitore più robusto necessario per funzionare sotto pressione appesantisce la pila. Inoltre un funzionamento efficiente comporta che si fornisca più ossigeno, così che la quantità d'aria da comprimere è molto maggiore di quella consumata. Dato che i compressori sono rumorosi e poco efficienti, la pressurizzazione rimane di utilità controversa. Perché le celle a combustibile possano essere ampiamente utilizzate sui veicoli, saranno necessari anche miglioramenti nei sistemi di bordo per immagazzinare e generare l'idrogeno. Se il gas deve essere fornito ai veicoli in forma elementare, dovrà essere approntata da zero una rete di stazioni di rifornimento. Il ricavo dell'idrogeno dal metano è abbastanza semplice; inoltre il suo contenuto d'energia rispetto alla benzina comporterebbe costi per chilometri davvero bassi. Una sfida più impegnativa è costituita da come trasportare tre chilogrammi di idrogeno (il carburante di un'utilitaria per 500 chilometri): possono sembrare pochi ma a pressione atmosferica occupano 36000 litri, il volume complessivo di svariate automobili. Un'alternativa potrebbe essere quella di sviluppare una rete di distribuzione di idrogeno liquido. Un recipiente criogenico capace di contenere tre chilogrammi di gas peserebbe 45 chilogrammi e occuperebbe 100 litri: molto di più della benzina, ma sempre un valore accettabile. Tuttavia la liquefazione porta a sprecare il 30% dell'energia del combustibile, e l'idrogeno liquido presenta un elevato tasso di vaporizzazione, tanto che si potrebbe tornare in auto dopo averla parcheggiata per una settimana e trovarla a secco.

Un'altra opzione è quella di combinare l'idrogeno con leghe di idruri metallici, in grado di immagazzinare idrogeno in modo reversibile fino al 2% del loro peso. Questi materiali sono costosi e pesanti ma compatti: potrebbero contenere i tre chilogrammi di idrogeno in un volume di 50 litri.

Altri modi per fare il pieno

Anziché costruire automobili che debbano essere rifornite di idrogeno, i produttori potrebbero progettare veicoli che generano idrogeno a bordo, estraendolo da un combustibile come il metanolo o la benzina. I veicoli dotati di questi sistemi avranno emissioni molto ridotte ma sicuramente non nulle. Case costruttrici tipo la General Motors reputa che un sistema a combustibile a base di metanolo costituisca la

migliore alternativa all'idrogeno. Ma come l'idrogeno, il metanolo richiederebbe nuovi e costosi serbatoi e pompe alle stazioni di servizio. Il reforming necessario per produrre idrogeno dal metanolo si compie facendo reagire il combustibile con vapore a 280 °C in presenza di un catalizzatore. Le celle ad acido fosforico sono particolarmente adatte per il reforming del metanolo, grazie alla temperatura di funzionamento relativamente alta che permette di fornire vapore per la conversione. Questa le rende anche resistenti alla contaminazione da parte delle piccole quantità di monossido di carbonio prodotta. Per tipiche celle ad acido fosforico è possibile raggiungere un'efficienza di circa il 50% nel processo di produzione di energia elettrica dal metanolo. Nel New Jersey si sono realizzati dei bus sperimentali così: non solo il loro funzione era due volte più efficace e silenzioso rispetto i motori diesel ma emettevano solo 1,5% di monossido di carbonio e lo 0,2% di ossidi di azoto rispetto ai limiti di legge. Il reforming del metanolo è meno facilmente accoppiabile con celle a membrana a scambio protonico, perché sarebbe necessario uno stadio di conversione catalitica per ridurre i livelli di monossido di carbonio, anche così ci vorrebbe una gran quantità di lega platino-rutenio come catalizzatore all'anodo per prevenire l'avvelenamento. Inoltre parte dell'idrogeno prodotto deve essere bruciato per produrre vapore per il reforming. Si è visto che un sistema di tal genere riesce ad avere un rendimento del 37% ma a questo punto ci si chiede se ne valga la pena visto che un rendimento tale è raggiungibile con un motore a combustione interna ibrido e il metanolo costa il doppio della benzina, a parità di contenuto energetico.

Altre case costruttrici stanno considerando celle a combustibile alimentate a benzina, che potrebbero utilizzare il sistema di distribuzione esistente. I veicoli sarebbero dotati di un sistema multicomustibile che potrebbe produrre idrogeno da metanolo o benzina, bruciando parte del combustibile per produrre vapore. In questo caso occorrerebbe un processo a due stadi per ripulire l'idrogeno. Si è sperimentato un sistema in grado di convertire benzina in idrogeno con un'efficienza del 78%, ma considerando l'energia necessaria per produrre il vapore e l'efficienza della cella, il rendimento complessivo scenderebbe al 33%. Inoltre lo zolfo presente nella benzina contaminerebbe il catalizzatore di una cella PEM. Negli impianti fissi, il combustibile viene depurato dallo zolfo prima di trasformarlo in gas ricco di idrogeno; ma al momento non è possibile sottoporre in modo economico la benzina a questo trattamento a bordo di un veicolo. Si possono ipotizzare alcune soluzioni; una è permettere all'idrogeno di diffondere ad alta temperatura e pressione attraverso una membrana di palladio; un'altra idea è di produrre un combustibile sintetico privo di zolfo utilizzabile sia nei veicoli a celle sia nei motori a combustione interna ad alta efficienza, ma tale progetto solleverebbe di nuovo problemi riguardo alle infrastrutture necessarie e ai costi. In futuro assisteremo alla creazione di infrastrutture per la distribuzione di idrogeno a veicoli alimentati con celle a combustibile. Ne ricaveremo un sistema di trasporto più efficiente, una riduzione del costo del petrolio e minore emissione di anidride carbonica.

Applicazione per la trazione

L'impiego delle celle a combustibile, un generatore elettrochimico concettualmente simile ad una batteria, rappresenta una delle alternative più promettenti nel medio-lungo termine per lo sviluppo di mezzi di trasporto sempre più efficienti e compatibili con l'ambiente.

Le caratteristiche che rendono le celle a combustibile molto interessanti per la trazione sono legate essenzialmente alla possibilità di realizzare sistemi, che uniscano ai vantaggi di silenziosità e assenza di inquinamento tipici dei veicoli elettrici, caratteristiche d'uso simili a quelle dei veicoli convenzionali ed efficienze maggiori.

Infatti l'energia elettrica necessaria per il funzionamento del veicolo viene prodotta a partire da un combustibile immagazzinato a bordo, che assicura sufficiente autonomia con tempi di rifornimento ridotti e consente di superare i principali limiti del veicolo a batteria.

Applicazione in centrale

Efficienza ed impatto ambientale

Le motivazioni appena descritte hanno fatto sì che nella produzione di energia elettrica e/o cogenerazione venissero impiegate proprio le celle a combustibile, infatti proprio a Milano, alla fine degli anni Ottanta, ENEA, Ansaldo Ricerche ed AemS.p.a. Milano hanno cominciato la progettazione e la costruzione di un impianto a celle a combustibile ad acido fosforico. Aem ha iniziato l'esperimento nell'Agosto 1995 e l'impianto ha dimostrato la capacità di effettuare regolarmente tutte le sequenze di accensione, spegnimento, variazione di carico e funzionamento regolare continuo a valori di potenza prossimi a 1.200 kW_e. I risultati della sperimentazione in termini di efficienza complessiva di impianto e di impatto ambientale hanno mostrato un'elevata affidabilità della sezione elettrochimica il che va proprio verso un perfetto connubio tra esigenze di progresso e di carattere sociale.

A ciò ha da tempo trovato una degna soluzione l'Aem che ha saputo sfruttare l'adattabilità delle celle ad una vasta gamma di applicazioni energetiche ed inoltre se ne riconosce la bassa emissione di sostanze inquinanti, anche in termini di ossido di azoto.

L'esperienza accumulata con le attività sviluppate è stata molto significativa ed ha permesso di raggiungere un alto grado di familiarità con tale tecnologia, dimostrando che esistono prospettive per tutte quelle industrie che pur non detenendo il know-how sulla tecnologia elettrochimica delle celle, possiedono competenze di ingegneria di sistema e quote di mercato per gli impianti di generazione di energia elettrica.

L'approfondimento della conoscenza del comportamento dell'impianto e dei suoi sistemi ha permesso lo sviluppo del sistema produttivo a livello industriale.

Tra le caratteristiche e le prestazioni attese dagli impianti commerciali a celle a combustibile, che sono state oggetto di analisi, di individuazione di miglioramenti e di eventuale loro implementazione e prova si individuano: Disponibilità d'impianto. Efficienza globale. Costi di esercizio. Operazione in modulazione di carico. Supporto al controllo di rete.

Accettabilità ambientale.

Per quanto concerne il programma diesercizio sperimentale questo si è articolato nelle seguenti parti: A)Miglioramentodell'operatività dell'impianto;

B)Caratterizzazionee gestione dell'impianto;

C)Sviluppoe verifica delle potenzialità della tecnologia.

I risultati più qualificanti percontenuto innovativo e potenziali ricadute sulla tecnologia riguardanoprevalentemente la fase C). Pensare che l'impianto ha operato per circa 6000 ore con un periodo continuativo delladurata di due settimane, raggiungendo un valore di potenza massima superiore a1.180 kWe. Un capitolo a parte meritano le valutazioni sull'accettabilità ambientale. L'impianto delle a combustibile di Milano presenta valori di emissioni di in atmosfera estremamente contenuti. In particolare non si hanno emissioni di monossido di carbonio, di particolato e di ossidi di zolfo. Per quello che riguarda gli ossidi di azoto i valori misurati sono pari a circa 0.4g/kWh e rimangono costanti al variare del carico. Infatti il maggior contributo alla produzione degli ossidi di azoto proviene dal gas naturale che viene bruciato nel booster del turbocompressore ed essendo questa quantità costante, gli ossidi di azoto emessi in atmosfera non risentono della potenza generata. Il sistema di trattamento del combustibile ha mostrato coefficienti di conversione gas naturale→idrogeno addirittura superiori a quanto ipotizzato da progetto ed il turbo compressore presenta un comportamento affidabile anche durante i rapidi transitori di fermata e di avviamento. Le emissioni acustiche dell'impianto, pur non alterando significativamente il rumore di fondo della zona, possono ancora essere migliorate con opportuni interventi d'insonorizzazione sul compressoreedel gas naturale e sul turbogruppo.

Composizione impianto

Il sistema celle a combustibile è stato progettato con due stack adacido solforico ognuno della potenza di 670 kW che sono connessi in serie eproducono in condizioni nominali 1.900 A a 700 V in corrente continua. Il sistema di trattamento del combustibile, che ha la funzione di convertire ilmetano prelevato dalla rete cittadina in un flusso ricco in idrogeno da inviarein cella, si compone di una sezione di desolfurazione, un reformer catalitico edue convertitori CO→CO₂.

Il sistema del condizionamento di potenza che ha la funzione di trasformare l'energia elettrica da corrente continua in alternata, si basa su due inverter in grado di funzionare attraverso un trasformatore elevatore, con la rete.

Il sistema della compressione dell'aria è stato realizzato partendo da un turbocompressore bistadio il quale presenta una portata d'aria due volte superiore a quella richiesta il che ha un'influenza negativa sul rendimento dell'impianto.

Il sistema di controllo ha un'architettura ed un software realizzati con il sistema INFI90: il sistema integra diverse funzioni, tra cui la protezione del personale e dei componenti critici, la gestione e il controllo delle diverse sequenze di impianto, la segnalazione degli allarmi e la supervisione.

Il mercato delle celle

L'impianto di Milano rappresenta il primo impianto di potenza con celle a combustibile in Europa ed uno dei primi al mondo dopo il prototipo da 11 MW realizzato dalla società statunitense International Fuel Cell Co. (IFC). Una ventina di esemplari sono installati in Europa (200 kW alla SEABO Bologna), più disessanta negli Stati Uniti ed oltre un centinaio in Giappone. I dati finora acquisiti, alcuni dei quali relativi a più di 30.000 ore di funzionamento per i moduli da 200 kW, confermano le buone prestazioni dei sistemi e l'elevata affidabilità della sezione elettrochimica. Inoltre basta pensare che in Germania, per la cogenerazione, ci sono più di 3.000 impianti con una potenza installata superiore ai 4.500 MW, mentre in ITALIA ne esistono più di 700 con potenza superiore ai 6.000 MW.

Applicazioni per strumentazione elettronica portatile

Negli ultimi anni si sono fatti registrare enormi progressi negli apparecchi elettronici portatili, ma le batterie sono cambiate ben poco; eppure restano l'unica scelta possibile per prodotti di consumo che richiedono una potenza fino a 20 watt, dai giocattoli ai computer portatili. Le batterie possono essere pesanti e costose e si esauriscono senza preavviso, il che non implica la sostituzione (che comporta lo smaltimento) o la ricarica (che richiede ore di tempo prezioso).

Ma esistono alternative migliori come le celle a combustibile.

Teoricamente questa tecnologia presenta la stessa semplicità d'uso delle batterie: conversione silenziosa e pulita d'energia chimica in corrente elettrica. Ma il vero vantaggio delle celle a combustibile sta nella loro capacità di liberare energia a partire dall'atomo d'idrogeno. Una cella a combustibile funzionante a metanolo potrebbe fornire energia 20 volte più a lungo delle tradizionali batterie a nichel-

cadmio, con un ingombro analogo ma a costo inferiore e con un peso minimo. Un altro vantaggio sta nel fatto che le celle a combustibile non richiedono una lunga ricarica; possono essere riempite velocemente, semplicemente aggiungendo altro combustibile.

Nel passato, le ricerche si sono concentrate soprattutto sulle celle a combustibile per automobili. Ma la tecnologia dei motori a combustione interna, affinata per decenni, si è dimostrata difficile da superare. Una maggiore area d'opportunità può aprirsi con applicazioni più piccole, dove il principale concorrente sono le batterie. In effetti recenti tentativi di miniaturizzare le celle a combustibile potrebbero portare a sostanziali miglioramenti, prefigurando telefoni cellulari in grado di funzionare continuamente per mesi e computer portatili con più di 100 ore d'autonomia grazie ad una singola cella compatta.

Le celle a combustibile miniaturizzate per telefonini cellulari occupano uno spazio analogo alle comuni batterie ricaricabili. Questa compatta fonte d'energia contiene una pila di celle fabbricate su due sottili piastre. Le singole celle sono formate da diversi strati che vengono prodotti in modo simile ai circuiti elettronici e ai chip.

Confronto con le batterie

In realtà, quando si paragonano le celle a combustibile con le batterie, il fattore più importante non è l'efficienza di base, poiché entrambe riescono in modo eccellente a convertire l'energia chimica in corrente elettrica. Le celle a combustibili tuttavia, hanno un naturale vantaggio nel fatto di poter utilizzare combustibili ricchi di energia contenenti idrogeno.

A parità di peso, l'idrogeno liquido puro contiene circa 800 volte più energia elettrochimica del nichel-cadmio (vedi tabella).

Il problema è che l'idrogeno deve essere mantenuto a temperature inferiori a -250 gradi Celsius, rendendo questa sostanza chiaramente inutilizzabile per prodotti di consumo.

Ma anche i composti contenenti idrogeno sono di notevole interesse. Teoricamente un solo, litro di metanolo potrebbe fornire circa 5000 wattora, sufficienti ad un computer per funzionare in continuazione per oltre una settimana.

Un volume paragonabile di ioni litio - usati nelle batterie ricaricabili a maggior densità energetica - contiene meno di un decimo di quell'energia.

Inoltre una cella a combustibile deve immagazzinare solo il combustibile (per esempio il metanolo) poiché l'ossigeno necessario per la reazione elettrochimica di solito può essere prelevato direttamente dall'aria circostante. Le batterie, invece, devono tipicamente immagazzinare entrambi i reagenti in forma di voluminosi materiali solidi al catodo e all'anodo, aggiungendo così costo, dimensione e peso.

La comodità è un altro fattore. Le celle a combustibile possono essere riempite velocemente, magari inserendo una nuova fiala di metanolo oppure sostituendo una cartuccia di idruro solido. Le batterie devono essere ricaricate lentamente o

addirittura sostituite. A questoriguardo , le celle a combustibile offrono la stessa comodità del motore acombustione interna di un'automobile , che permette un rapido rifornimento e unpressoché continuo. Esistonopoi degli aspetti economici . Le celle a combustibile avevano un tempo costiproibitivi, che ne hanno limitato l'applicazione a settori di nicchia , peresempio ai leggeri generatori di energia . Ma, negli ultimi tempi sofisticatiespedienti tecnici hanno abbattuto i costi. In primo luogo si è trovato il modoper ridurre gradatamente la quantità di platino necessario per i catalizzatori.Nel caso delle batterie ad alta densità , nel frattempo, il costo per unitàd'energia è in realtà aumentato a causa dei materiali avanzati impiegati. Perqueste ragioni le celle a combustibile potranno un giorno rimpiazzare lebatterie in numerose applicazioni di mercato.

Complessità delle celle miniaturizzate

Un punto cruciale nella costruzione di una cella sta nella scelta del combustibile, poiché questa decisione avrà implicazioni importanti per il sistema nel suo insieme. L'idrogeno è la sostanza più semplice da ossidare in una cella a combustibile , ma nella sua forma pura (gas o liquido criogenico) è poco pratico e persino pericoloso per essere applicato ad apparecchiature portatili di largo consumo. Come alternativa, l'idrogeno può essere immagazzinato in serie di composti metallici(idruri). Il più noto fra i metalli così utilizzabili è il palladio, ma sono disponibili anche varie leghe poco costose,come quelle che contengono lantanio e nichel o ferro e titanio. Un requisito è che l'idrogeno sia estraibile rapidamente e a temperatura e pressione ambiente, per evitare ulteriori sotto sistemi. Uno dei vantaggi degli idruri metallici è che il materiale può essere rigenerato. A zero gradi Celsius , gli idruri possono assorbire idrogeno gassoso in una trentina di minuti. In futuro, potrebbero diffondersi elettrolizzatori casalinghi ad acqua per fornire l'idrogeno necessario. Anche gli idruri di litio, alluminio, sodio e boro costituiscono un'adeguata fonte di idrogeno, e sono più leggeri dei loro omologhi contenenti metalli pesanti; però sono costosi, non riutilizzabili e lasciano residui caustici. Più a buon mercato sono alcuni composti meccanici liquidi, come il decalin (odecaidronaftalene) e il metilcicloesano. Per estrarne l'idrogeno, tuttavia, occorrono un catalizzatore e temperature superiori ai 200 gradi centigradi. Un idrocarburo molto promettente è il metanolo. La configurazione a film sottile permette a questa cella a combustibile miniaturizzata di generare energia estraendo sia idrogeno sia ossigeno dalla stessa miscela di gas, a differenza della configurazione tradizionale che richiede un rifornimento separato dei due gas. Questo dispositivo è composto da una pila di sei celle , ciascuna delle quali contiene una membrana estremamente sottile (meno di un micrometro). Questo strato poroso costituisce l'elettrolita che separa catodo e anodo. All'anodo l'idrogeno rilascia elettroni e passa attraverso la membrana verso il catodo. Anche l'ossigeno diffonde nel sottile elettrolita mentre gli elettroni liberati passano attraverso un circuito esterno. Al catodo gli ioni idrogeno, gli elettroni e l'ossigeno si combinano formando acqua. In effetti, dopo anni di studio, i ricercatori ritengono che il metanolo

sia la scelta più opportuna per piccole celle a combustibile. Quest'alcol è comodo e relativamente poco costoso (può essere ottenuto dal metano o dalle bio masse con un costo paragonabile a quello della benzina). Una cella per telefoni cellulari potrebbe, per esempio, funzionare con fiale di metanolo reperibile a basso prezzo in una tabaccheria o in un supermercato. C'è però un ostacolo. Per estrarre idrogeno dal metanolo, è normalmente necessaria una conversione chimica tutt'altro che semplice, detta reforming. Il processo genera due sotto prodotti: anidride carbonica e una piccola quantità di monossido di carbonio; non viene peraltro prodotto alcun ossido di azoto. Anche in piccola quantità il monossido di carbonio costituisce un problema, perché si combina con il platino deteriorando l'attività catalitica del metallo. Di conseguenza diventa necessario un nuovo stadio per rimuovere il gas dannoso. Anche se di recente sono state messe a punto reformer di piccole dimensioni per il primo stadio (estrazione dell'idrogeno) e per il secondo (rimozione del monossido di carbonio), tali dispositivi caricano il sistema della cella a combustibile di ulteriore complessità e costi. Catalizzatori speciali permettono al combustibile di utilizzare direttamente il metanolo, senza la necessità di un reformer, a temperature inferiori a 100 gradi Celsius. Ma in questo modo si limita la potenza della cella; inoltre la perdita di metanolo al catodo riduce di potenza ed efficienza. Una strategia per impedire questa degradazione consiste nell'impiego di metanolo diluito nel rifornimento di combustibile; ma un simile espediente annullerebbe il vantaggio iniziale dell'uso dell'alcol ad alta densità di energia. La definitiva accettazione commerciale dipenderà forse dallo sviluppo di una membrana che sia impermeabile a questa sostanza.

Una nuova fonte di combustibile?

La commercializzazione di piccole celle a combustibile verrebbe enormemente accelerata qualora si riuscisse a trovare una migliore fonte di idrogeno. Il metanolo è ricco di energia, ma il suo impiego è complicato da numerosi problemi tecnici, e gli idruri metallici forniscono un mezzo per l'immagazzinamento adeguato, ma non certo ideale. Recentemente Terry Baker della Northeastern University ha presentato una particolare forma del carbonio, le nano fibre di grafite, che vanta capacità stupefacenti: pare che un grammo di materiale possa produrre 10 litri di idrogeno. Quest'incredibile densità di energia (pari a circa 16000 wattora per chilogrammo) farebbe sparire tutti gli altri materiali: in teoria mezzo litro di questa straordinaria sostanza fornirebbe tanta energia da far funzionare un calcolatore portatile ininterrottamente per un mese. Anchese la ricerca richiede ulteriori sperimentazioni e conferme, l'applicazione di un nuovo materiale come le nano fibre di grafite dimostra l'enorme potenzialità delle celle a combustibile come fonte portatile di energia. E' curioso che sia stata la scoperta di certi materiali, a base di carbonio, che possono inglobare quantità significative di litio, a fornire l'impulso ai progressi nella tecnologia delle batterie.

Estratto da "<http://www.electroyou.it/mediawiki/index.php?title=UsersPages:Console6:celle-a-combustibile>"