

Facoltà di Ingegneria – Università degli Studi di Bologna

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Marco Gentilini

Impianti a celle a combustibile.

Quaderni del Dipartimento

MARCO GENTILINI

IMPIANTI A CELLE A COMBUSTIBILE.

1 - INTRODUZIONE.

Il problema dell'approvvigionamento di energia, se da un lato richiede il reperimento di fonti appropriate, dall'altro necessita di sistemi ad elevata efficienza di conversione dell'energia primaria, (generalmente termica), nelle forme richieste per il suo trasporto e utilizzo.

I sistemi di conversione convenzionali si basano sulla catena di trasformazioni successive: **energia chimica, (o nucleare) - energia termica - energia potenziale di un fluido motore - energia meccanica di macchine rotanti - energia elettrica ai morsetti di un generatore** e risultano quindi soggetti alle limitazioni dei cicli termici, (Carnot).

Dall'avvento delle prime macchine fluidodinamiche, lo sviluppo tecnologico ha portato a un progressivo aumento del rendimento globale di conversione dell'energia termica in energia meccanica/elettrica ottimizzando i cicli termodinamici più idonei, al punto che attualmente le centrali convenzionali hanno raggiunto un livello di efficienza, (~ **40%**), praticamente non aumentabile sensibilmente a meno di antieconomiche innovazioni di cicli, apparecchiature e materiali.

Corrispondentemente dal 1963, (anno della nazionalizzazione della produzione dell'energia elettrica), il costante rinnovamento tecnologico e delle taglie di impianto realizzate, ha portato a una progressiva diminuzione del consumo specifico medio netto delle centrali termoelettriche a condensazione, a un netto calo, (~ **30%**), delle perdite di trasporto e distribuzione dell'energia elettrica e a un aumento del fattore di carico degli impianti, (dovuto anche all'introduzione delle tariffe multiorarie), con marcato andamento asintotico verso valori di massimo economico.

Nell'ottica di ottenere maggiori rendimenti globali, è tuttavia possibile realizzare sistemi di conversione con minori passaggi e, in particolare, evitare il ciclo termodinamico a fluido e le conseguenti limitazioni di efficienza.

Il parametro ultimo di scelta deve risultare comunque sempre quello economico, considerando, tuttavia, l'onere globale di produzione non semplicemente e in maniera limitativa, solo quello relativo al bilancio

privato del singolo, ma a meno delle variabili speculative di politica economica, il reale onere a carico dell'intera società che richiede energia per il suo sviluppo.

In base a queste valutazioni comparative, relative a qualunque sistema di conversione, i più elevati livelli di perfezionamento termodinamico dei cicli motori convenzionali, (cicli ipercritici, binari, misti, ecc.), non hanno avuto un corrispondente sviluppo industriale, così come i livelli di temperatura di picco, il grado di rigenerazione, risurriscaldamento e recupero dei cicli motori stessi, si sono assestati agli attuali limiti superiori, non vantaggiosamente superabili dal punto di vista economico.

2 - CELLE A COMBUSTIBILE.

Un esempio di ciclo di conversione che esclude la fase termodinamica a fluido motore, è rappresentato dalla conversione fotovoltaica.

Anche l'energia di legame elettrochimico dei combustibili, può essere convertita senza passare attraverso la fase di energia termica, (la più "disorganizzata" e quindi meno exergetica forma di energia), tramite reazioni realizzate nelle celle a combustibile.

Una qualunque reazione è generata dall'affinità elettrochimica dei reagenti portati a contatto nelle condizioni termodinamiche atte all'innesco della reazione stessa.

In caso di reazioni endoergiche, la stabilità, (o l'entalpia di formazione), dei prodotti risulta minore di quella dei reagenti per cui la reazione per avvenire richiede l'apporto di energia dall'esterno o l'impiego di energia contenuta nei reagenti stessi, mentre all'opposto in caso di reazioni esoergiche, la maggiore stabilità dei prodotti rispetto a quella dei reagenti, comporta la liberazione di energia che appare in forma di energia cinetica di agitazione termica degli elementi prodotti, (calore).

Le reazioni di combustione comportano forti irreversibilità con conseguente diminuzione dell'exergia del sistema e con temperature massime dei relativi cicli generalmente ben al di sotto della temperatura di combustione con, quindi, penalizzazione del rendimento globale di eventuali stadi successivi di conversione.

In realtà una reazione chimica comporta lo scambio di cariche elettriche fra gli atomi o le molecole interessate e pertanto tutta l'exergia dei reagenti può essere, in teoria, integralmente convertita direttamente in energia elettrica.

Una cella a combustibile consiste in un apparato elettrochimico nel quale le cariche elettriche, (elettroni), vengono scambiate fra i reagenti attraverso un circuito esterno sotto una certa differenza di potenziale

dovuta alla differente affinità chimica dei reagenti stessi, generando, quindi, potenza elettrica utile.

Si tratta, in sostanza, di dispositivi in cui l'ossidazione del combustibile avviene senza contatto diretto col comburente evitando che gli elettroni scambiati cadano nella buca di potenziale molecolare cedendo la corrispondente energia potenziale alla molecola prodotta in forma di agitazione termica disordinata a bassa exergia, ma ottenendo, invece, che detta energia potenziale appaia direttamente in forma di energia elettrica, (exergia pura).

In tal caso, poichè l'energia potenziale di tipo chimico, (o elettromagnetico), del combustibile non si trasforma nella forma intermedia di calore, il processo non è soggetto alle limitazioni termodinamiche dei cicli termici nelle ulteriori fasi di conversione e i rendimenti globali possono risultare sensibilmente maggiori.

In **Fig. 1** è riportato lo schema di principio di una cella a combustibile.

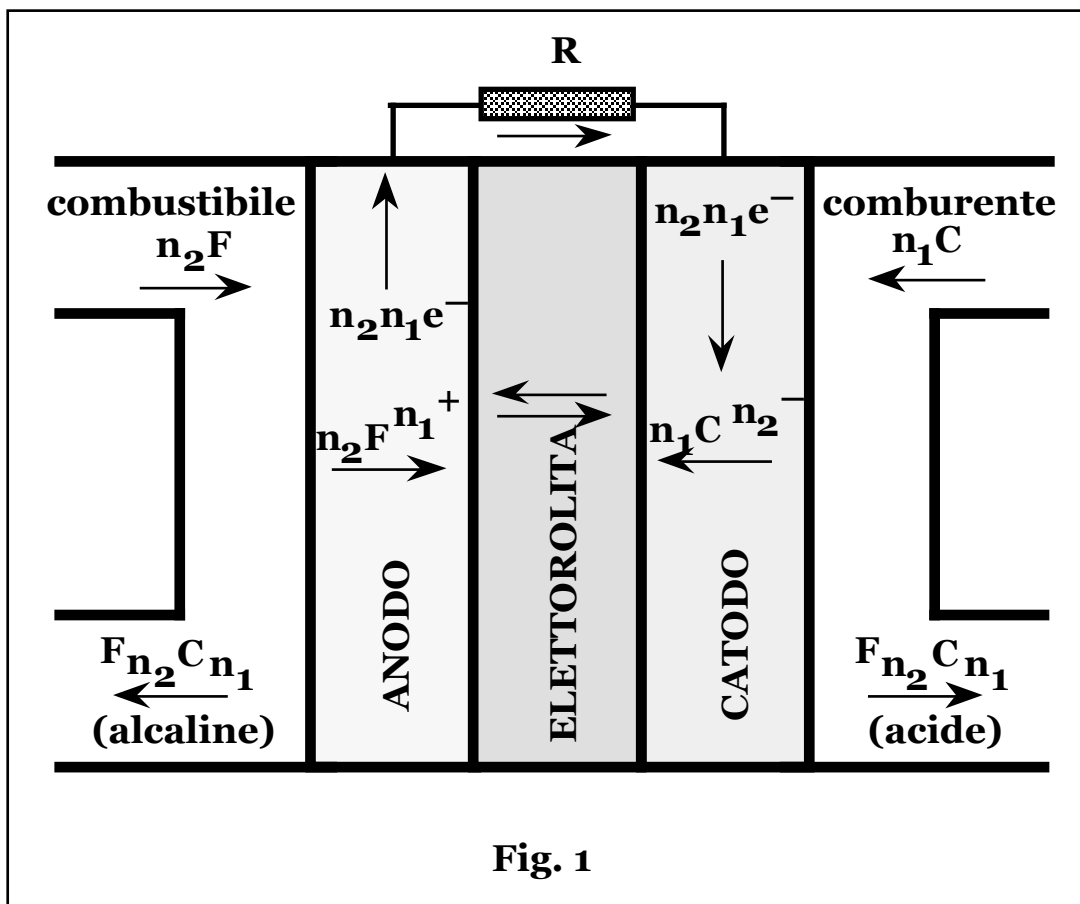


Fig. 1

Si ha, in ogni caso, la presenza di un anodo in cui avviene la cessione di elettroni da parte del combustibile, (F): $F \rightarrow F^{n_1+} + n_1 e^-$, e di un catodo in cui avviene la cattura di elettroni da parte del comburente,

(C): $C + n_2 e^- \rightarrow C^{n_2-}$, con n_1 , n_2 gradi di ionizzazione del combustibile e del comburente, rispettivamente.

Attraverso l'elettrolita, posto fra gli elettrodi, si ha la migrazione degli ioni, (F^{n_1+} , o C^{n_2-}), mentre gli elettroni rispetto ai quali le membrane di rivestimento degli elettrodi sono impermeabili, circolano sul carico esterno, dall'anodo al catodo, generando potenza elettrica utile.

Il ciclo si chiude con la reazione: $n_2 F^{n_1+} + n_1 C^{n_2-} \rightarrow F_{n_2} C_{n_1}$, con in generale, liberazione di calore, (comunque inferiore rispetto alla reazione diretta dei reagenti).

Gli ioni positivi migrano in presenza di elettroliti acidi, mentre gli ioni negativi migrano in presenza di elettroliti basici.

Il fenomeno appare quindi come una attrazione degli elettroni per differenza di affinità chimica tramite l'azione ionizzante degli elettrodi e la permeabilità ionica dell'elettrolita.

La cella a combustibile differisce dalle comuni celle elettrochimiche di tipo tradizionale, (l'invenzione di Alessandro Volta della pila elettrica risale al 1800), in cui gli elettrodi sono sede di reazioni chimiche imputabili al passaggio di corrente e quindi si consumano, o dalle batterie che contengono al loro interno sia il combustibile che l'ossidante e che devono quindi essere periodicamente ricaricate.

La cella a combustibile infatti, consuma sostanze provenienti dall'esterno erogando potenza elettrica in maniera continua qualora venga alimentata con una portata costante di reagenti e i prodotti di reazione vengano parimenti asportati con continuità, mentre gli elettrodi hanno unicamente una funzione catalizzatrice per la ionizzazione dei reagenti e la raccolta delle cariche e l'elettrolita quella di trasporto degli ioni prodotti, fino al completamento della reazione chimica.

3 - CARATTERISTICHE DELLE CELLE A COMBUSTIBILE.

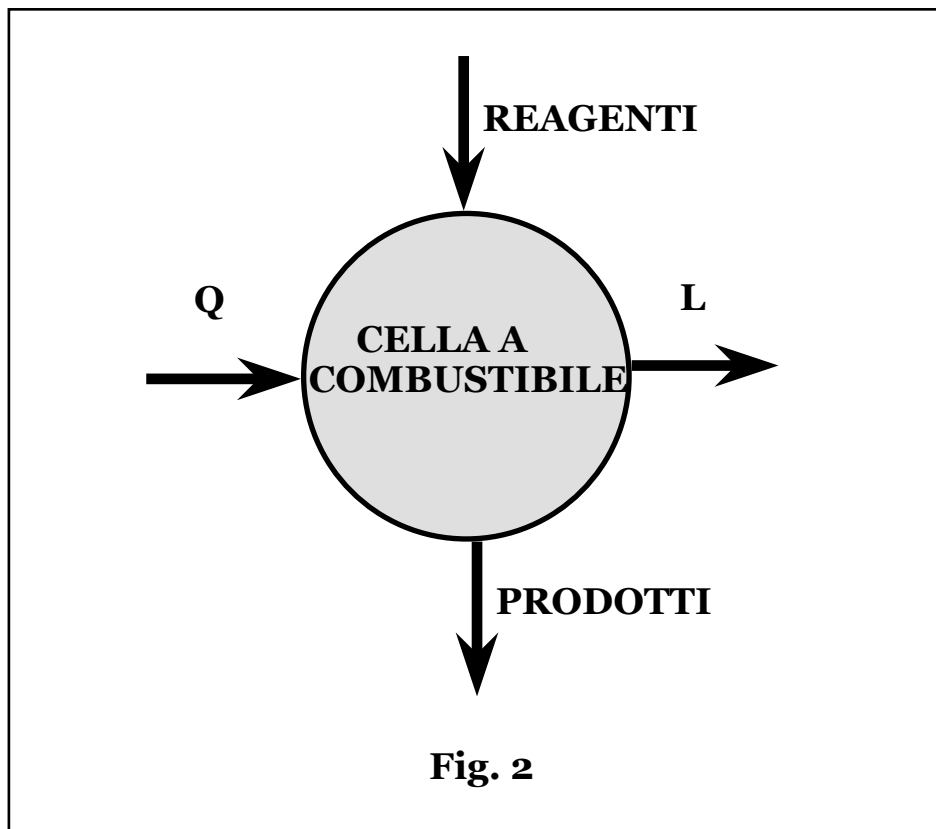
Nell'ipotesi più generale di scambio, oltre che di lavoro, (L), anche di calore, (Q), con l'esterno, il bilancio energetico globale di una cella a combustibile risulta, (Fig.2): $H_1 + Q = H_2 + L$, con H_1 , H_2 entalpie di formazione dei reagenti e dei prodotti rispettivamente.

Si ottiene dunque: $H_1 - H_2 = DH = -Q + L$.

In caso di trasformazioni isoterme, si ha: $Q = T(S_2 - S_1) = T DS$, con S_1 , S_2 , entropia globale dei reagenti e dei prodotti, rispettivamente.

Si ha quindi: $H_1 - H_2 = -TS_2 + TS_1 + L$, da cui:

$L = (H_1 - T S_1) - (H_2 - T S_2)$, ovvero: $L = E_1 - E_2 = DE$, con E_1 , E_2 exergia globale dei reagenti e dei prodotti, rispettivamente.



Il rendimento ideale di trasformazione, (h_i), risulta:

$$h_i = \frac{L}{DH_o} = \frac{DE}{DH_o} = \frac{(H_1 - H_2) - T(S_1 - S_2)}{DH_o} \approx 1 - \frac{T(S_1 - S_2)}{DH_o},$$

con: DH salto entalpico fra prodotti e reagenti nelle condizioni di reazione e DH_o entalpia di riferimento per la reazione, ovvero entalpia di reazione relativa a reagenti allo stato puro e a pressione e temperatura di riferimento, (p_o , T_o).

Qualora si abbia $S_1 > S_2$, (emissione di calore dalla cella all'esterno), il

rendimento risulta: $h_i = 1 - \left| \frac{T(S_1 - S_2)}{DH_o} \right|$, ovvero decrescente con la temperatura e con valore massimo relativo alle condizioni di riferimento, (T_o): $h_i = 1 - \left| \frac{T_o(S_1 - S_2)}{DH_o} \right| = \frac{DE_o}{DH_o}$.

Tale valore massimo, (ovvero massimo utilizzo delle potenzialità di conversione dell'energia chimica disponibile), si ottiene comunque utilizzando il calore di scarto della cella in un ciclo motore ideale.

In tal caso si ha, infatti: $L = (DH - T DS) + T DS(1 - T_0/T) = DH - T_0 DS$, da cui: $h_i = \frac{L}{DH_0} = 1 - \frac{T_0 DS}{DH}$, con rendimento globale del sistema indipendente dalla temperatura della cella e pari al suo valore massimo.

Qualora invece si abbia: $S_1 < S_2$, (la reazione richiede calore), si ottiene una variazione di exergia maggiore della corrispondente variazione di entalpia. Tuttavia poichè il calore necessario alla reazione deriva necessariamente, (a meno di sorgenti esterne da computarsi nel calcolo del rendimento), dall'entalpia disponibile all'interno della cella stessa, il rendimento risulta:

$$h_i = \frac{(DH - Q) + T|DS|}{DH_0} = 1,$$

non essendovi cessione di calore all'esterno.

In tal caso la cella, oltre all'energia chimica dei reagenti, è quindi in grado di convertire in lavoro utile energia termica assorbita dall'ambiente con rendimento ideale praticamente unitario:

$$h_i = \frac{DH + T|DS|}{DH_0 + Q} = \frac{DH + T|DS|}{DH_0 + T|DS|} = 1,$$

e maggiore dell'unità, relativamente alla sola energia chimica dei reagenti: $h_i = \frac{DH + T|DS|}{DH_0}$, crescente con la temperatura della cella.

In un ciclo motore ideale, (Carnot), detta T_c la temperatura di combustione, il calore ceduto al ciclo, (Q_1), è pari a quello generato dalla reazione chimica di combustione, ovvero: $Q_1 = DH = T_c DS$, da cui: $T_c = \frac{DH}{DS}$, mentre il calore ceduto all'ambiente, (Q_2), vale: $Q_2 = T_0 DS$.

Il rendimento del ciclo motore ideale vale, pertanto:

$$h_c = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_c - T_0}{T_c} = 1 - \frac{T_0}{T_c} = 1 - \frac{T_0 DS}{DH},$$

che coincide con quello di una cella a combustibile che operi isotermicamente alla temperatura ambiente o che utilizzi il calore di scarto in un ciclo motore ideale.

Affinchè si abbia tale identità fra i due cicli di conversione è necessario che entrambi siano ideali, ovvero utilizzino tutto il potenziale elettrochimico disponibile, circostanza che in caso del ciclo

termodinamico si ha solo se la temperatura di picco del ciclo coincide con quella di combustione, ($Q_1 = T_c DS$).

Per trasformazioni reali, invece, il rendimento di conversione dei cicli motori è penalizzato, per motivi tecnologici, dalla minore temperatura di picco del ciclo rispetto a quella teorica di combustione, mentre nella conversione elettrochimica non essendovi trasformazione intermedia di energia chimica in energia termica non si hanno esigenze di alte temperature e anzi, il rendimento teorico risulta massimo per funzionamento a temperatura ambiente, coincidente con quello di Carnot fra la temperatura di combustione, (T_c), e quella ambiente, (T_o), mentre per trasformazioni reali, a meno di specifici livelli termici richiesti dalle reazioni elettrochimiche, è possibile determinare una temperatura di massimo rendimento.

Le trasformazioni elettrochimiche reali che avvengono nella cella a combustibile, inoltre, presentano minori irreversibilità dovute sia alla diminuzione della differenza dei potenziali elettrochimici dei reagenti e dei prodotti, (proporzionale all'aumento di entropia), dovuta al passaggio degli ioni attraverso l'elettrolita prima dell'ossidazione del combustibile, che alla riduzione dei gradienti termici dovuta alla progressiva diminuzione dell'energia contenuta nei prodotti di reazione per sottrazione di energia elettrica nel corso della trasformazione.

Riferendo le grandezze alla **kg mole** di sostanza, per trasformazioni isoterme si ha: $dL = de = dh - Tds = vdp$, da cui: $de = R_o T dp/p$ e quindi l'exergia specifica risulta: $e = e_o + R_o T \ln (p/p_o)$.

Per una reazione chimica esprimibile in generale come:



fra prodotti gassosi, assimilabili per comportamento a gas perfetti, (pressioni proporzionali alle rispettive frazioni molari), l'exergia dei reagenti vale dunque:

$$E_R = n_1 \left(e_{oA} + R_o T \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) + n_2 \left(e_{oB} + R_o T \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right),$$

mentre quella dei prodotti risulta:

$$E_P = n_3 \left(e_{oC} + R_o T \ln \frac{n_3}{n_3 + n_4} \right) + n_4 \left(e_{oD} + R_o T \ln \frac{n_4}{n_3 + n_4} \right).$$

Si ottiene quindi:

$$DE = E_R - E_P = (n_1 e_{oA} + n_2 e_{oB}) - (n_3 e_{oC} + n_4 e_{oD}) + \\ + R_o T \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} - \right.$$

$$\begin{aligned}
& \left. -n_3 \ln \frac{n_3}{n_3 + n_4} - n_4 \ln \frac{n_4}{n_3 + n_4} \right] = \\
& = DE_{o,T} + R_o T \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} - \right. \\
& \left. -n_3 \ln \frac{n_3}{n_3 + n_4} - n_4 \ln \frac{n_4}{n_3 + n_4} \right],
\end{aligned}$$

con: $DE_{o,T} = E_R - E_P = (n_1 e_{oA} + n_2 e_{oB}) - (n_3 e_{oC} + n_4 e_{oD})$,
salto exergetico di in condizioni di riferimento.

Tab.I - Entalpia di formazione ed exergia di alcuni composti.

Composto o ione	Entalpia di formazione DH_o (MJ/kg mole)	Exergia DE_o (MJ/kg mole)
CO	- 110,0	- 137,5
CO ₂	- 394,0	- 395,0
CH ₄	- 74,9	- 50,8
Acqua	- 286,0	- 237,0
Vapore	- 241,0	- 228,0
CO ₃	- 675,0	- 529,0
OH	- 230,0	- 175,0

In **Tab.I**, si riporta l'entalpia di formazione e l'exergia di riferimento di alcuni composti.

Per il rendimento ideale di ossidazione in celle a combustibile di idrogeno e carbonio, (che risultano i costituenti principali di tutti i combustibili), si ha:

- **idrogeno:** $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$, ovvero: $n_1 = 1$; $n_2 = 1/2$; $n_3 = 1$; $n_4 = 0$.

Essendo inoltre:

$DH_o = 286 \cdot 10^6$ J/kg mole; $DE_o = 228 \cdot 10^6$ J/kg mole,

si ottiene, assumendo: $DE_{O,T} \sim DE_O$: $h_i = \frac{DE_O + R_O T \ln 0,3849}{DH_O}$, che

per: $T = 873 \text{ K}$, vale: $h_i = 77,3 \%$, a fronte di un rendimento ideale di conversione, h_c , (Carnot), con la stessa temperatura di picco, pari a: $h_c = 65\%$.

- **carbonio**: $C + O_2 \rightarrow CO_2$, ovvero: $n_1 = n_2 = n_3 = 1$; $n_4 = 0$.

Essendo inoltre: $DH_O \sim DE_O = 394 \cdot 10^6 \text{ J/kg mole}$, ($DS \sim 0$), si

ottiene, assumendo: $DE_{O,T} \sim DE_O$: $h_i = \frac{DE_O + R_O T \ln 0,25}{DH_O}$, che per:

$T = 1273 \text{ K}$, vale: $h_i = 96,5 \%$, a fronte di un rendimento ideale di conversione con la stessa temperatura di picco, pari a: $h_c = 76\%$.

I rendimenti di conversione termodinamica risultano, cioè, penalizzati rispetto a quelli elettrochimici, (in cui viene utilizzato tutto il potenziale elettrochimico disponibile), ogniqualvolta la temperatura di picco risulta minore di quella massima di combustione.

La variazione di exergia corrisponde al massimo lavoro ottenibile dalla reazione chimica.

Se tale lavoro appare in forma elettrica, poichè una **kg mole** di qualunque sostanza contiene: $N_A = 6,023 \cdot 10^{26}$ molecole, la carica liberata da una **kg mole** vale:

$$N_A e n = F_y n = 9,65 \cdot 10^7 n \quad \text{C/kg mole} ,$$

con e carica dell'elettrone, ($1,610^{-19} \text{ C}$), n grado di ionizzazione molecolare e $F_y = N_A e = 9,65 \cdot 10^7 \text{ C/kg mole}$, costante di Faraday.

Detta V_c la tensione della cella, si ottiene quindi: $F_y n V_c = DE$, da cui:

$$V_c = \frac{DE}{F_y n}$$

che risulta, quindi, al pari della variazione di exergia DE ,

decescente all'aumentare della temperatura della cella.

Per l'ossidazione dell'idrogeno in condizioni di riferimento, (p_o, T_o), e con acqua di reazione allo stato liquido, essendo $n = 2$, si ottiene: $V_c = 1,23 \text{ V}$, mentre per la combustione del carbonio, essendo $n = 4$, risulta: $V_c = 1,02 \text{ V}$.

Nei circuiti reali la tensione della cella dipende dalla densità di corrente circolante. Il potenziale teorico va, infatti, diminuito delle tensioni di polarizzazione:

- di attivazione, dovuta alla caduta di potenziale elettrodi-elettrolita;
- di concentrazione, dovuta a cadute di potenziale elettrodi-reagenti;
- ohmica, dovuta alla resistività interna dell'elettrolita.

Sommando i diversi fenomeni si ottiene l'andamento reale della tensione e della potenza erogata dalla cella al variare della densità di corrente.

Le caratteristiche elettriche delle celle a combustibile risultano, pertanto:

– densità di corrente: $\sim 1 \div 2 \text{ kA/m}^2$;

– tensione: $\sim 1 \text{ V}$;

– potenza per unità di superficie di elettrolita: $\sim 1 \div 2 \text{ kW/m}^2$.

Nelle trasformazioni reali una frazione **f** di combustibile reagisce in maniera elettrochimica, mentre la rimanente, **(1 - f)**, reagisce chimicamente generando una quantità di calore pari a: **(1 - f)DH**.

Pertanto indicando con **V** la tensione reale della cella, il rendimento reale della cella, (**h_r**), risulta: **h_r = f F_y n V/DH₀**, mentre il calore generato per **kg mole** di sostanza ossidata, vale:

$$Q = f T DS + (1 - f)DH + f F_y n DV,$$

con **DV** differenza di tensione fra circuito aperto e chiuso, rispettivamente.

4 - TIPI DI CELLE A COMBUSTIBILE.

La nascita delle celle a combustibile come convertitori di energia chimica di un combustibile e di un ossidante in energia elettrica in modo continuo, risale al 1839 quando l'inglese W.Grove realizzò un tale reattore chimico alimentando con idrogeno e ossigeno elettrodi di platino immersi in acido solforico diluito.

Il sistema cella a combustibile comprende, (**Fig. 3**), la sezione elettrochimica contenente l'insieme delle singole celle, l'eventuale sezione di generazione di idrogeno puro, (reformer), tramite scissione termica di idrocarburi con rendimenti superiori al 70%, (escludendo l'elettrolisi che richiede energia elettrica), la sezione di condizionamento della potenza elettrica prodotta nelle forme richieste dall'utenza, la sezione termica per il recupero dell'eventuale potenza termica generata da inviare al reformer e ai successivi stadi di utilizzo termico e meccanico, insieme ai sistemi ausiliari per il controllo e la regolazione dell'intero sistema.

La reazione elettrochimica non è favorita dall'alta pressione e tuttavia si prevedono lievi sovrappressioni, (**1 ÷ 10 bar**), di esercizio necessarie ad evitare rientri di gas dall'esterno.

L'impianto è quindi munito di gruppi di compressione dell'aria e del combustibile di alimento.

I tipi fondamentali di celle a combustibile, attualmente presi in considerazione, risultano:

- AFC, (Alcaline Fuel Cell), celle a combustibile a elettrolita acquoso basico, a bassa temperatura, (**60 ÷ 120 °C**);
- PEFC, (Polymer Electrolyte Fuel Cell), celle a combustibile ad elettrolita polimero, a bassa temperatura, (**80 °C**);
- DMFC, (Direct Methanol Fuel Cell), celle a combustibile a metanolo;
- PAFC, (Phosphoric Acid Fuel Cell), celle a combustibile a elettrolita acido, a medio-bassa temperatura, (**150 ÷ 230 °C**);
- MCFC, (Molten Carbonate Fuel Cell), celle a media temperatura, (**600 ÷ 700 °C**), con elettrolita a carbonati fusi;
- SOFC, (Solide Oxide Fuel Cell), celle a combustibile a elettrolita solido, ad alta temperatura, (**900 ÷ 1100 °C**);

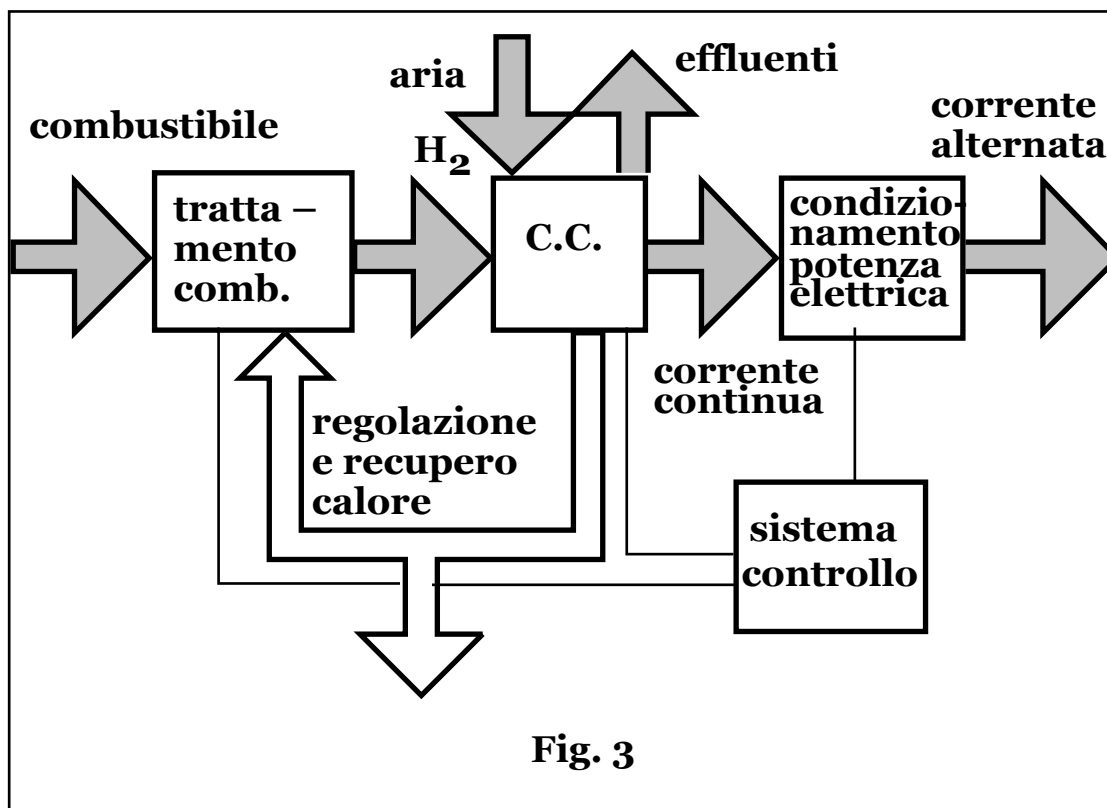


Fig. 3

Le celle alcaline AFC, (in soluzione acquosa di **KOH** o **NaOH**), si dimostrano più longeve per la minore aggressività chimica dell'elettrolita, realizzano maggiori rendimenti, (**65%**), e hanno costi inferiori rispetto alle celle a elettrolita acido.

Per le basse temperature di funzionamento tuttavia, richiedono gas di alimentazione a elevata purezza, (idrogeno e ossigeno), mentre per ottenere un sufficiente effetto catalizzatore di ionizzazione, gli elettrodi necessitano di rivestimenti con materiali pregiati con aggravio di costi.

In presenza di ioni ossidrili, (OH^-), che migrano nell'elettrolita dal catodo all'anodo, la reazione all'anodo può essere sintetizzata come:



mentre al catodo si ha: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$, con ripristino degli ioni ossidrili, (4OH^-), generazione di $2\text{H}_2\text{O}$ per ossidazione dei reagenti, ($2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$), e trasferimento sul carico esterno di 4e^- .

Nelle celle a combustibile ad elettrolita polimero, (PEFC), alimentate all'anodo da idrogeno, migra lo ione H^+ dall'anodo al catodo e l'elettrolita è costituito da una membrana polimerica conduttrice, mentre gli elettrodi sono a base di polvere di carbone e rivestiti da platino finemente disperso.

Le celle a combustibile a metanolo, (DMFC), in fase di studio e sperimentazione sono simili alle PEFC, ma possono essere alimentate direttamente con metanolo.

Le celle a elettrolita acido, (PAFC), con elettrolita acido ortofosforico, (H_3PO_4), in soluzione acquosa concentrata, o solforico normalmente contenuto in una matrice di carburo di silicio, sono attualmente nello stadio di maggiore sviluppo.

Vengono alimentate al catodo con aria e all'anodo da idrogeno derivato da reforming di combustibili gassosi, idrocarburi o gas di sintesi con ioni H^+ che migrano dall'anodo al catodo.

Per mantenere stabile l'attività catalitica, le superficie degli elettrodi realizzati su supporti a base di carbone, sono rivestite da dispersioni di platino, (carbone platinato di spessore dell'ordine di **0,1 mm**, su fogli di grafite).

Il rendimento globale, ai morsetti dell'utenza, si aggira attualmente sul **40 ÷ 45%**, con prevedibili aumenti fino al **50%** a breve termine.

Le celle a carbonati fusi, (MCFC), sono in fase di realizzazione in laboratorio, hanno elettrodi di spessore dell'ordine di **0,5 mm**.

L'anodo è costituito da una struttura porosa di nichel contenente cromo, (**2÷10%**), mentre il catodo da una struttura porosa di ossido di nickel con litio, (**1 ÷ 2%**).

L'elettrolita fuso è composto da una miscela di carbonati di litio e sodio o potassio, (**$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$**), mentre la matrice ceramica porosa è costituita da alluminato di litio, (**LiAlO_2**).

Le elevate temperature portano a un aumento delle velocità di reazioni elettrochimiche, per cui tali celle non necessitano di catalizzatori a base di metalli preziosi agli elettrodi e producono calore di elevato livello termodinamico.

A tali livelli termici si ha un incremento di rendimento dovuto alle minori perdite elettriche, che risulta maggiore della contemporanea diminuzione termodinamica con la temperatura, con conseguenti elevati valori dei rendimenti globali di conversione, (**65%**).

Risulta inoltre, possibile la reazione all'anodo, oltre che dell'idrogeno, anche della **CO**.

Pertanto, a differenza delle celle a elettrolita alcalino e acido che necessitano della preventiva reazione esterna: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, pena l'interazione con l'elettrolita, (alcaline), o l'avvelenamento del catalizzatore per tenori di **CO** maggiori di circa il **2%**, (acide), le celle a carbonati fusi possono essere alimentate all'anodo da gas di sintesi, (gassificazione del carbone, reforming di idrocarburi pesanti), e anche direttamente da gas naturale o distillati leggeri tramite un processo di sintesi, (reforming), interno.

Impiegando il calore generato dalla reazione e in presenza di opportuni catalizzatori posti in prossimità o sugli elettrodi, si ottiene la generazione di idrogeno da combustibili fossili direttamente all'interno delle celle, con rendimenti superiori alla sintesi esterna.

Tali sistemi si propongono quindi come le celle di seconda generazione.

Anche le celle a ossidi solidi, (SOFC), con elettrolita costituito da ossido di zirconio stabilizzato con ossido di ittrio in cui migrano ioni $\text{O}^=$ dal catodo all'anodo ed elettrodi ceramici, utilizzano **CO** all'anodo e non richiedono catalizzatori agli elettrodi.

L'assenza di fasi liquide evita problemi corrosivi dei materiali e perdite di elettrolita permettendo una maggiore libertà costruttiva per i componenti della cella, con assenza di strutture di supporto.

Le maggiori temperature di esercizio permettono la sintesi interna senza necessità di catalizzatori, ma comportano svantaggi relativi ai tempi di avviamento, alla minore resistenza, alle interruzioni e a problemi di sicurezza per la possibilità di accumulo di miscele esplosive

Il rendimento della cella è penalizzato dalla elevata temperatura di esercizio e dalla maggiore resistenza elettrica dell'elettrolita solido.

Rendendosi tuttavia disponibile calore di elevato livello termodinamico sono possibili cicli cogenerativi ad alta efficienza.

Con celle ad alta temperatura, (~ 1.000 °C), alimentate da gas naturale ad alta pressione, possono realizzarsi cicli misti inserendo una sezione

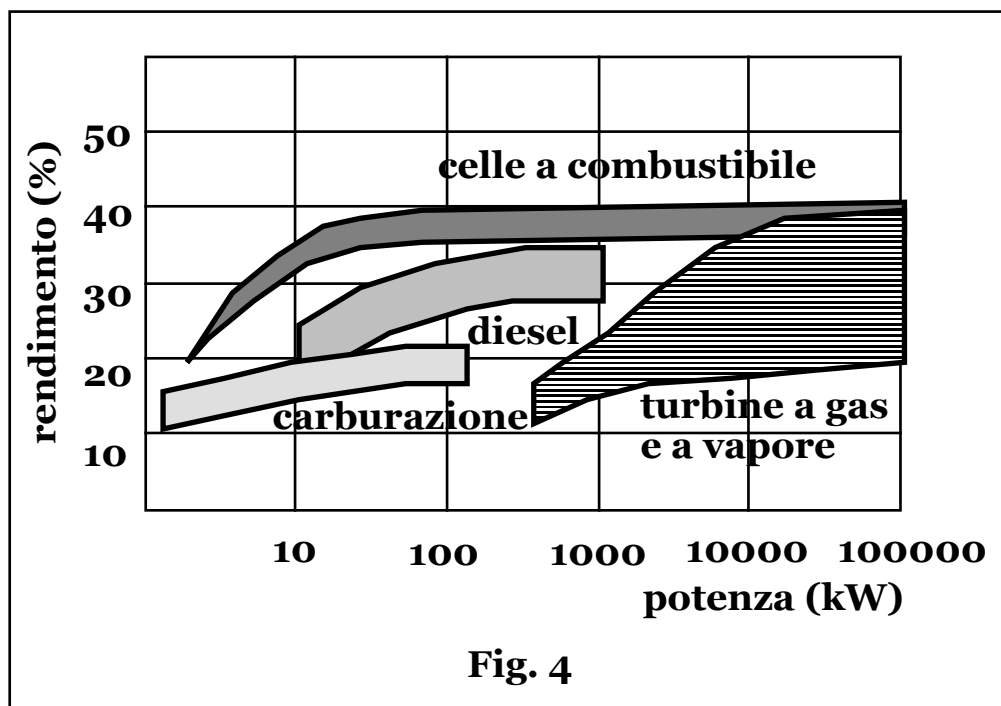
di espansione dei prodotti della sezione elettrochimica in una microturbina con generazione di ulteriore energia elettrica, ottenendo rendimenti globali di conversione del $50 \div 70$ e fino all'80% sfruttando il calore di scarto in un sistema a vapore.

I combustibili per le reazioni di ossidazione nelle celle vanno dall'idrogeno che presenta grande reattività anche a bassa temperatura, fino agli idrocarburi che necessitano di elevate temperature o di catalizzatori, (nickel, platino, cobalto, ferro, rodio, indio), per aumentarne la velocità di reazione.

Combustibili intermedi di compromesso, sono idrazina, ammoniaca, metanolo.

5 - CARATTERISTICHE DEGLI IMPIANTI A CELLE A COMBUSTIBILE.

Gli impianti a celle a combustibile attualmente disponibili, risultano altamente affidabili e si avvicinano a rendimenti globali dell'ordine del **50%**, (**Fig.4**), ovvero già paragonabili se non superiori, a quelli delle centrali tradizionali di grande taglia e a differenza di questi, con prospettive di sensibili aumenti.

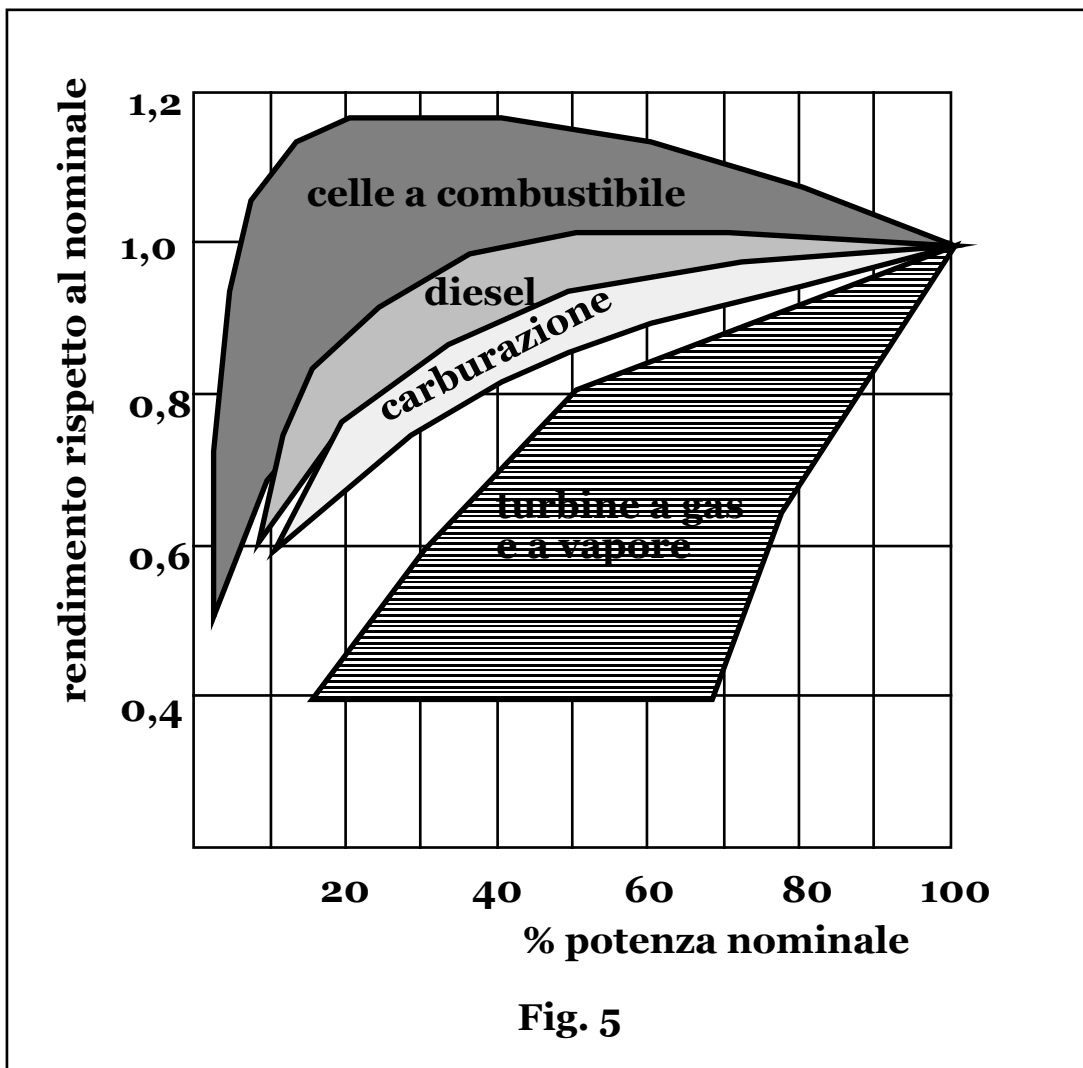


Per le celle a combustibile di generazioni successive infatti, tenuto conto di eventuali cicli convenzionali alimentati dal calore di scarto del processo, è presumibile giungere a livelli del **60 ÷ 70%**.

Il rendimento dei sistemi a celle a combustibile inoltre, risulta indipendente dalla potenza installata, (**Fig.4**), rendendoli indicati per la generazione dispersa di energia elettrica anche in zone densamente abitate, dati anche i bassi livelli di rumorosità, con risparmio sulle trasformazioni di tensione, sul trasporto e con possibilità di recupero in sito del calore di scarto per eventuali impieghi cogenerativi.

Il recupero di potenza termica inoltre, risulta particolarmente agevole e quindi conveniente anche per piccole potenze data l'assenza di parti in movimento degli impianti.

La tensione ai morsetti di una cella a combustibile e quindi il suo rendimento, tende a crescere ai carichi ridotti, mentre la sezione di trattamento del combustibile tende ad avere una bassa efficienza ai carichi parziali, per cui gli impianti a celle a combustibile presentano, a differenza dei sistemi convenzionali, una curva di rendimento quasi costante al variare del carico, (**Fig.5**), apparendo quindi particolarmente adatti a seguire le variazioni di richiesta dell'utenza e permettono il vantaggio economico della produzione modulare di serie.



Gli impianti a celle a combustibile hanno, infine, una rapidissima risposta di adeguamento alle variazioni di potenza richiesta dal carico. Le centrali convenzionali richiedono, data l'elevata taglia economica, notevoli tempi di costruzione e avviamento a pieno carico, (**6 ÷ 14** anni), con corrispondenti esborsi per interessi passivi, mentre in fase di progetto richiedono analisi previsionali sulla futura domanda di energia elettrica.

Al contrario gli schemi a celle a combustibile potendosi adeguare alle richieste dell'utenza data la modularità del sistema, consentono la gradualità degli investimenti e la riduzione degli oneri passivi per i minori tempi di costruzione, (~ **2 ÷ 3** anni).

La conversione elettrochimica risulta anche meno inquinante.

Infatti dati i modesti valori delle temperature di esercizio, le emissioni di **SO_x** e **NO_x** risultano particolarmente contenute, (< **10⁻⁶ kg/kWh**, ovvero circa **1/100** di quelle relative agli impianti convenzionali).

Questi sistemi appaiono quindi, indicati anche per le zone ad alta densità di abitanti come alternativa alla concentrazione produttiva in grandi centrali isolate in caso di scarsità di aree disponibili, restrizioni ecologiche e interesse al teleriscaldamento.

I paesi industrialmente emergenti risultano particolarmente idonei all'installazione di generatori di medio-piccola taglia distribuiti in prossimità delle utenze, (con conseguente possibilità anche di economico utilizzo della potenza termica in cogenerazione), data la difficoltà e l'onere di sviluppare una adeguata rete di distribuzione dell'energia elettrica.

In tali campi di potenze gli impianti a celle a combustibile si collocano a livello competitivo con i naturali sistemi generativi di pari taglia, (impianti turbogas eventualmente in cicli misti, gruppi a combustione interna).

6 - MATURITA' INDUSTRIALE E REALIZZAZIONI ATTUALI.

Gli impianti di potenza a celle a combustibile ad acido fosforico, fanno attualmente il loro ingresso nella fase commerciale dopo una sperimentazione di circa vent'anni, mentre le celle a carbonati fusi e a ossidi solidi, (seconda generazione), seguiranno presumibilmente con un distacco di circa dieci anni e le celle alcaline, se la filiera verrà adottata per le centrali di potenza, giungeranno alla fase commerciale fra dieci-quindici anni.

I primi impianti dimostrativi, (PAFC), da alcuni MW, (**4 ÷ 5**), alimentati a nafta hanno portato a una prima definizione, sulla base delle esperienze acquisite, del prototipo multi-MW del prossimo futuro, (**Tab. II**).

Tab. II - Caratteristiche di un impianto PAFC multimegawatt.

Potenza:	11 MW
Combustibile:	distillati leggeri, gas naturale metanolo, gas da carbone
Consumo specifico:	1.900 kcal/kWh
Rendimento elettrico:	45%
Tempo di avviamento da fermo a 20°C:	4 ore

Tempo di risposta al variare del carico:

- dal 25% a pieno carico: 15 s
- dal 35% a pieno carico: 0,5 s

Vita prevista del modulo: 40.000 ore**Vita prevista dell'impianto: 25 anni****Caratteristiche delle celle:****Superficie: 0,93 m²****Pressione: 11,5 bar****Temperatura: 205 °C****Raffreddamento: acqua****Numero moduli: 18****Tab. III – Caratteristiche di un impianto PAFC da 40 kW.**

Potenza nominale:	40 kW
Picco massimo:	56 kW
Corrente in uscita:	alternata trifase
Combustibile:	gas naturale
Consumo specifico:	2.000 kcal/kWh
Rendimento elettrico:	43%
Tempo di avviamento, (da fermo a 20°C):	4 ore
Potenza termica:	
- bassa temperatura, (~ 70 °C):	24.000 kcal/h
- media temperatura, (135 °C):	13.000 kcal/h
Vita prevista:	20 anni

Nel campo della cogenerazione sono stati realizzati impianti da alcune decine di **kW**, (**Tab.III**), per giungere all'unità standard da realizzare con potenza di circa **200 kW**.

E' altresì prevista la realizzazione di piccoli generatori per servizi di emergenza, servizi in stazioni isolate, servizi di bordo.

I generatori elettrici alimentati da celle a combustibile si presentano particolarmente attraenti nel campo dell'autotrazione per l'elevato rendimento, indipendente dalle variazioni di carico, rispetto ai propulsori tradizionali che ottengono rendimenti variabili fra il **10** e il **30%**, fortemente sensibili alle variazioni di potenza richiesta.

Infatti rinunciando a massicci o ingombranti serbatoi di idrogeno necessariamente o a forte pressione, (200 bar), o a bassissime temperature, (- 250 °C), il sistema è dotato di un reformer di bordo che produce idrogeno tramite una catena energetica che lo estrae da

idrocarburi per il rifornimento delle celle a combustibile che alimentano un motore elettrico.

Il sistema risulta energeticamente conveniente essendo il rendimento dell'impianto di reforming dell'ordine dell'80%, mentre quello del motore elettrico del 90%, per cui per rendimenti delle celle dell'ordine del 60% si ottiene un rendimento globale del 40÷50%.

Nel campo dei trasporti si hanno autobus elettrici ibridi a celle a combustibile alcaline alimentate a idrogeno liquido e batterie al nichel-cadmio per l'accumulo, sistemi diesel-elettrici a celle a combustibile, autovetture a celle alimentate da idrogeno ottenuto da metanolo con superamento degli ingombri e difficoltà tecniche dello stoccaggio dell'idrogeno naturale e con conseguente autonomia dell'ordine dei 10 km/lt di metanolo e infine, propulsori marini elettrici a celle a combustibile con idrogeno liquido immagazzinato a bassa pressione e temperatura, (**20 K**), per la navigazione interna in zone a rilevante sensibilità circa l'impatto ambientale.

Tali motori risultano assolutamente silenziosi e sicuri, mentre per le basse temperature di esercizio, assai meno inquinanti, anche rispetto ai motori a idrogeno a combustione interna che necessitano di temperature dell'ordine del migliaio di gradi. Sono infatti, assenti rilasci di **NO_x**, **SO_x** e particolati, mentre l'emissione di **CO₂** per idrogeno ricavato da idrocarburi, è pari a circa il **20%** di quella relativa ai propulsori tradizionali.

7 - COSTO DELL'ENERGIA PRODOTTA.

Trattandosi di una tecnologia ancora in fase di ricerca e sviluppo, gli oneri e i rendimenti effettivi risultano assai aleatori.

I rilevanti costi specifici di investimento dei primi prototipi con rendimenti inferiori al **40%**, dovrebbero scendere a livelli non superiori al **15÷20%** in più dei sistemi convenzionali, mentre i rendimenti dovrebbero giungere a valori del **45÷50%**, portando il costo specifico dell'energia prodotta a valori competitivi rispetto agli impianti convenzionali.

Per le celle della seconda generazione a carbonati fusi, l'obiettivo è di realizzare impianti da **25÷50 MW** con costi di installazione paragonabili a quelli relativi agli schemi tradizionali e rendimenti dell'ordine del **55%**, con alimentazione a metano, metanolo e simili e del **50%**, con prodotti della gassificazione del carbone.
