

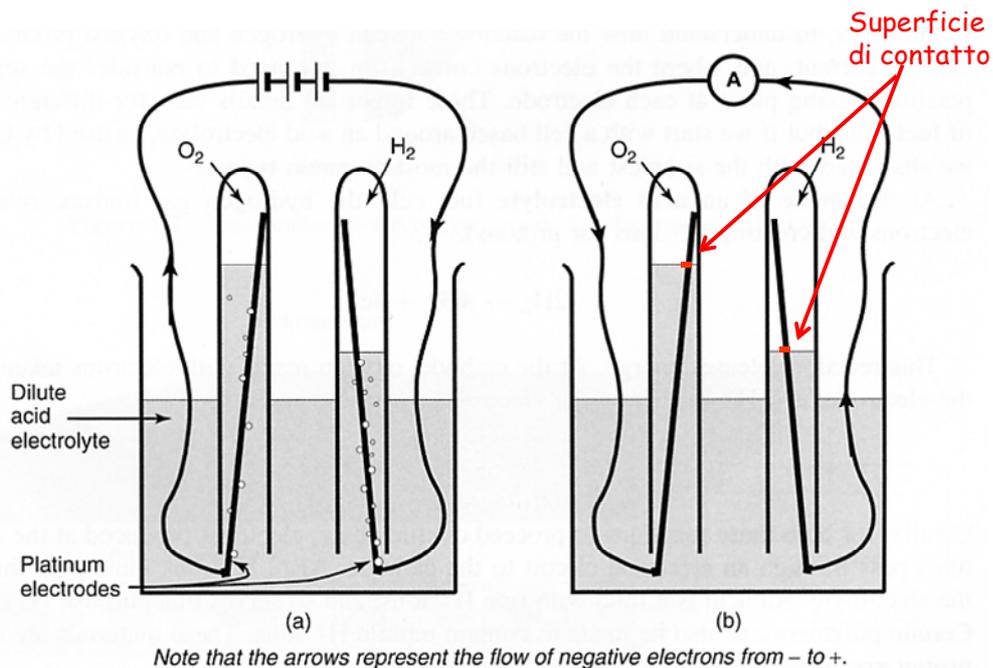
## LA PILA A COMBUSTIBILE (PEMFC polymer electrolyte membrane fuel cell)

Si tratta di una pila che genera energia elettrica quando i reagenti son messi in diretto contatto con gli elettrodi. La prima realizzazione di un generatore di questo tipo risale a Grove che tra il 1839 e il 1842 costruì una serie di pile idrogeno/ossigeno con elettrodi di platino immersi in un elettrolita acido. Lo sviluppo moderno delle *fuel cells* risale agli anni 50 ed ha avuto un forte impulso nei programmi spaziali che necessitavano di sistemi con alte densità di energia.

Il sistema più diffuso si basa sulla reazione di riduzione dell'ossigeno con la ossidazione dell'idrogeno. Quest'ultimo è il reagente più usato per le fuel cells, poiché ha buone caratteristiche cinetiche anche al di sotto dei 100°C. Il reagente catodico (ossigeno) viene fornito impiegando l'aria. In linea di principio si potrebbe usare il cloro, ma i problemi di corrosione e di impatto ambientale ne limitano drasticamente l'applicabilità.

Il funzionamento base delle celle combustibile è idrogeno è molto semplice. Nella figura 1 a dell'acqua viene elettrolizzata in idrogeno e ossigeno facendo passare una corrente elettrica attraverso il circuito, si tratta della elettrolisi dell'acqua. Nella figura 1b il sistema è invertito: in presenza di idrogeno ed ossigeno avviene la produzione di acqua spontaneamente e l'amperometro indica un passaggio di corrente.

Figura 1



(a) The electrolysis of water. The water is separated into hydrogen and oxygen by the passage of an electric current. (b) A small current flows. The oxygen and hydrogen are recombining.

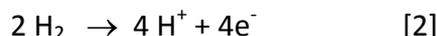
Fig. 1b →



← Fig. 1a

Per studiare più approfonditamente il funzionamento di una cella a combustibile dobbiamo considerare le reazioni che avvengono a ogni elettrodo, noi considereremo una cella ad **elettrolita acido** come quella usata originariamente da Grove.

All'**anodo** di una cella a combustibile ad elettrolita acido si ha la ionizzazione dell'idrogeno gassoso con rilascio di elettroni e formazione di ioni  $H^+$  detti anche protoni:



Questa reazione avviene con liberazione di energia.

Al **catodo** l'ossigeno reagisce con gli elettroni provenienti dall'anodo e con gli ioni  $H^+$  provenienti dall'elettrolita per produrre acqua.



Chiaramente, affinché queste due reazioni elettrodiche procedano gli elettroni prodotti all'anodo devono arrivare al catodo passando attraverso il circuito elettrico, inoltre gli ioni  $H^+$  devono passare attraverso l'elettrolita provenendo anch'essi dal catodo. Una soluzione acida è un fluido che contiene ioni  $H^+$  liberi e quindi in questo caso funziona bene da elettrolita.

L'esperimento mostrato nella figura 1 b è simile alla versione originale della cella a combustibile di Sir Grove e mette in evidenza il difetto che ha rallentato la applicazione pratica: la corrente prodotta è molto piccola, insufficiente. Le ragioni principali sono:

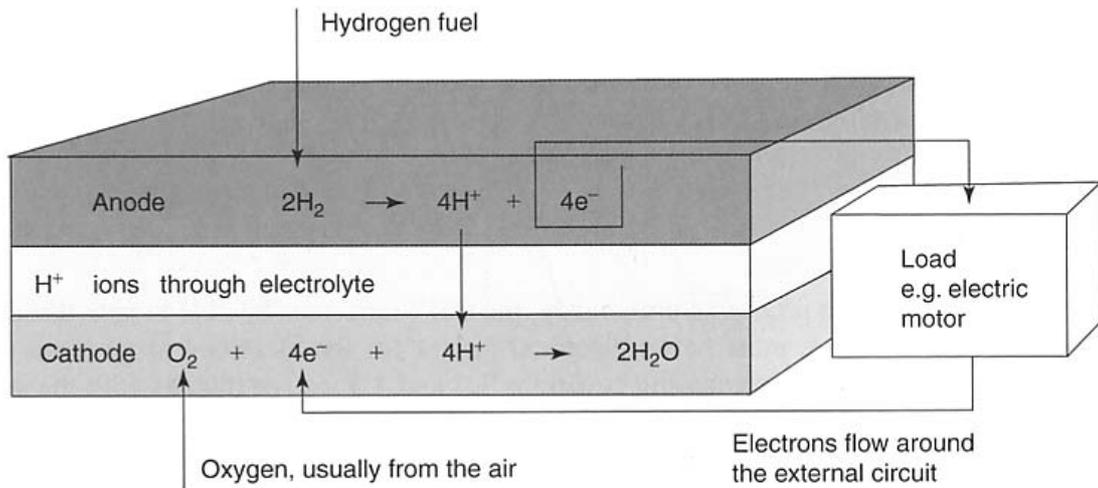
- la piccola superficie di contatto tra il gas, l'elettrodo, e l'elettrolita: in pratica soltanto un piccolo anello dove l'elettrodo emerge dall'elettrolita.
- La grande distanza tra gli elettrodi: l'elettrolita pone una certa resistenza al flusso della corrente elettrica.

Il fatto è che in questi processi elettrodici sono coinvolte sempre almeno tre specie in fasi differenti: se consideriamo ad es. la reazione di ossidazione dell'idrogeno abbiamo un sistema eterogeneo a tre fasi che per reagire devono entrare in contatto insieme contemporaneamente: l'idrogeno gassoso, gli ioni  $H^+$  e la superficie dell'elettrodo che deve trasportare di elettroni. Ciò spiega perché il numero degli urti nell'unità di tempo è bassa e quindi, essendo il numero degli urti efficaci nell'unità di tempo molto bassa, per questi processi è molto bassa quindi la velocità di reazione.

Ci sono tre modi per aumentare la velocità di reazione:

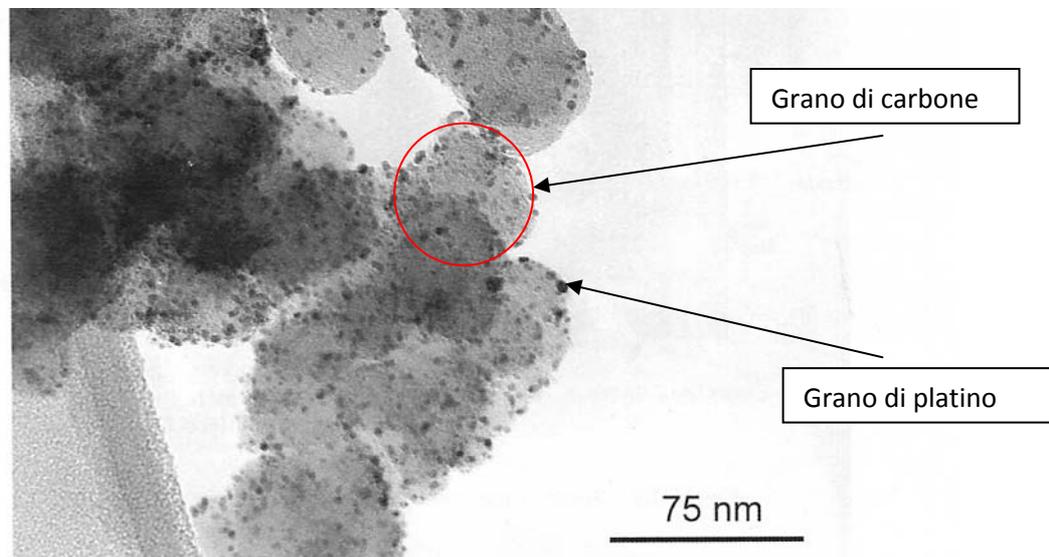
- usare un catalizzatore
- aumentare la temperatura
- aumentare la superficie elettrodica.

Partendo dall'ultimo punto, è chiaro che se i processi devono venire alla superficie dell'elettrodo, maggiore è l'area e maggiore sarà il numero di urti nell'unità di tempo e quindi maggiore il numero di urti efficaci nell'unità di tempo. Per questa ragione gli elettrodi sono fatti in modo da avere una alta area di contatto con l'elettrolita e poiché sono molto porosi, essi hanno microstruttura la cui area reale può essere centinaia è anche migliaia di volte l'area geometrica.



Per quanto riguarda il catalizzatore, in genere platino aggiunto in grani nanometrici alla superficie dell'elettrodo, dobbiamo avere il contemporaneo contatto di: combustibile, specie ionica, catalizzatore in contatto con l'elettrodo.

Infine, il processo viene fatto avvenire ad alta temperatura, quindi il sistema deve sopportare temperature abbastanza alte (80°C).



TEM image of fuel cell catalyst. The black specks are the catalyst particles finely divided over a carbon support. The structure clearly has a large surface area. (Reproduced by kind permission of Johnson Matthey Plc.)

## Elettrolita

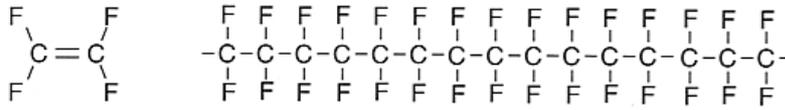
L'elettrolita è un altro aspetto, tecnologico, che ha permesso alle pile a combustibile a bassa T di acquistare una indiscussa importanza tra i generatori elettrochimici di energia.

L'elettrolita acquoso originale degli esperimenti di Sir Grove non avrebbe mai potuto permettere

uno sviluppo della celle a combustibile verso applicazioni reali. La membrana polimerica conduttrice di protoni messa a punto negli anni 70 ha permesso di usufruire appieno della intera superficie interelettrodica, di mantenere separati i reagenti gassosi presenti nelle due semicelle e di ottenere un sistema a stato solido con buona stabilità meccanica e utilizzabile in qualsiasi posizione.

La più conosciuta delle membrane elettrolitiche a conduzione protonica usate

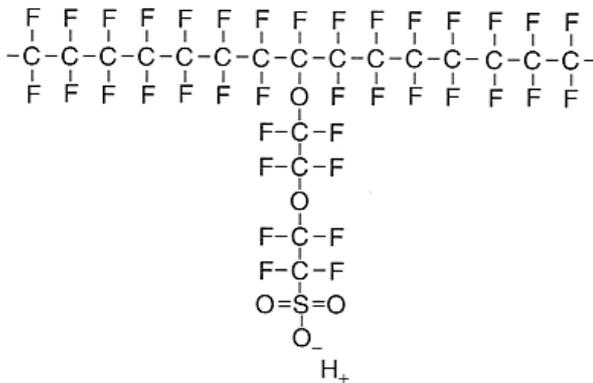
nelle celle a combustibile è un polimero derivato dal PTFE per aggiunta di rami derivanti dall'acido perfluorocarbosulfonico. Alla fine di tali rami ci sono dei gruppi ionici sulfonici  $\text{SO}_3^-$  a cui è legato un  $\text{H}^+$ . Mentre la catena principale del polimero è idrofobica, la regione sulfonica è idrofilica e attrae acqua che permette ad  $\text{H}^+$  di muoversi facilmente tra un gruppo sulfonico e l'altro. Il segreto della conducibilità protonica della membrana è proprio l'acqua che circonda i terminali sulfonici.



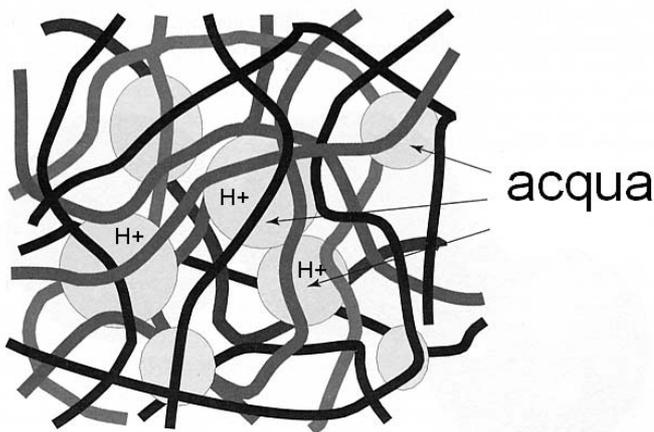
Tetrafluoroethylene

Polytetrafluoroethylene (PTFE)

Structure of PTFE.



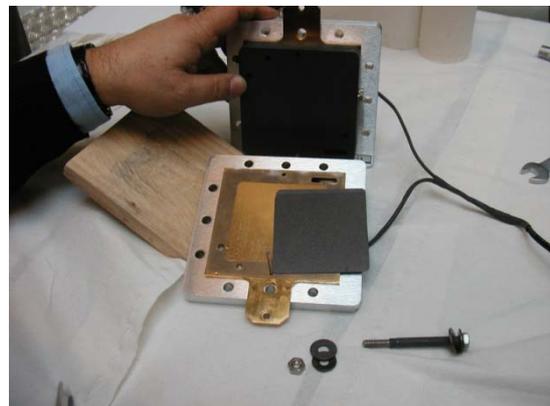
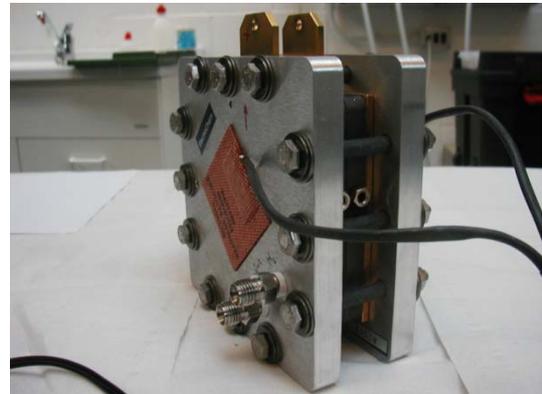
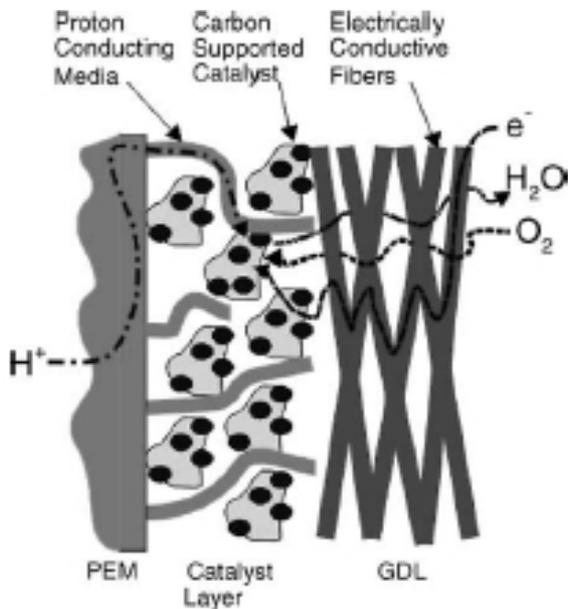
nelle celle a combustibile è un polimero derivato dal PTFE per aggiunta di rami derivanti dall'acido perfluorocarbosulfonico. Alla fine di tali rami ci sono dei gruppi ionici sulfonici  $\text{SO}_3^-$  a cui è legato



## Elettrodi

La struttura degli elettrodi è uguale per il catodo ( $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ) e l'anodo ( $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ). Nella figura sottostante è schematizzato il catodo, costituito, a partire dalla membrana elettrolitica polimerica (polymer electrolyte membrane PEM), da una pasta di grani di carbone su cui sono depositati i granuli di catalizzatore (catalyst layer). Nella pasta sono contenute delle fibre

della membrana elettrolitica che facilitano il trasporto degli  $H^+$  all'interno dell'elettrodo. Alla fine viene aggiunto il GDL (gas diffusion layer) uno strato di fibre carboniose che conduce gli elettroni ed, essendo molto poroso, permette l'entrata dell'ossigeno e la fuoriuscita dell'acqua, prodotto della reazione.



### ***Tipi di fuel cells***

Una delle ragioni del successo del sistema a pila a combustibile è che ci sono diversi tipi di fuel cells che si basano su reazioni differenti in condizioni sperimentali differenti e sono adatti ciascuno ad applicazioni differenti. Il tipo di cella a combustibile che abbiamo descritto si chiama PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell) è il sistema di maggiore diffusione tra i tipi di pile a combustibile: la T di funzionamento è tra i 60-80 °C. Altri tipi ad es. lavorano ad alte T (SOFC solid oxide fuel cell) tra 600 e 1000 °C; oppure a 60-80 °C ma in ambiente basico con elettrolita liquido (AFC alkaline fuel cell). Una possibilità che si sta studiando è quella di sostituire in una PEMFC l'idrogeno (costoso da produrre e difficile da maneggiare) con il metanolo  $CH_3OH$ .

Il sistema pila a combustibile è in generale ancora un sistema in evoluzione.