



**UNIMORE**  
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI  
MODENA E REGGIO EMILIA

# Introduzione alle celle a combustibile: I principi di funzionamento

Marcello Romagnoli

Coord. Laboratorio Interdipartimentale Fuel Cells

<http://www.lifc.unimore.it/site/home.html>

Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia - Dip. di Ingegneria "Enzo Ferrari"

# Mondo «Iceberg» dell'H<sub>2</sub>



- Trasporto e movimentazione materiali
- Stazionario
- Industrie energivore

- Filiera
  - Automazione
  - Test e misure
  - Fornitura apparati
  - Ricerca ed formazione
  - .....

# Il distretto industriale dell'H2

- Distretto produttivo
  - **Manifesto per l'H<sub>2</sub>** firmato da più di 20 aziende
  - Interesse da aziende fuori regione
- Centro di eccellenza (Grandi Infrastrutture segnalate al MUR Programma Nazionale delle Infrastrutture di Ricerca (PNIR))
  - Struttura aperta al territorio
  - Ricerca di base ed applicata
  - Dimostratore
  - Spazio e assistenza per startup
  - Ricerca e supporto alla scrittura di progetti
  - Networking tra aziende
  - Informazione e formazione

# Analisi SWOT

## Punti di forza

Tessuto industriale molto strutturato  
Capacità di fare filiera  
Capacità di esportare  
Capacità di ideare soluzioni innovative  
Brand «Emilia-Romagna»  
Interesse della Politica

## Debolezze

Scarsa conoscenza della tecnologia  
Scarsa conoscenza delle opportunità  
Scarsa conoscenza delle opportunità di fondi  
e di come scrivere proposte Visione «iceberg»  
Mancanza di tecnici

## Opportunità

Sviluppo di filiere  
Creazione di posti di lavoro e ricchezza stabile  
Riduzione dell'inquinamento

## Minacce

Colonizzazione tecnologica  
Isolamento vs filiera  
Fondi a pioggia e/o non meritocratici



**UNIMORE**  
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI  
MODENA E REGGIO EMILIA

Video repilogativo tratto da un intervento al H2-Fuel Cell Day  
12.11.2019 Modena

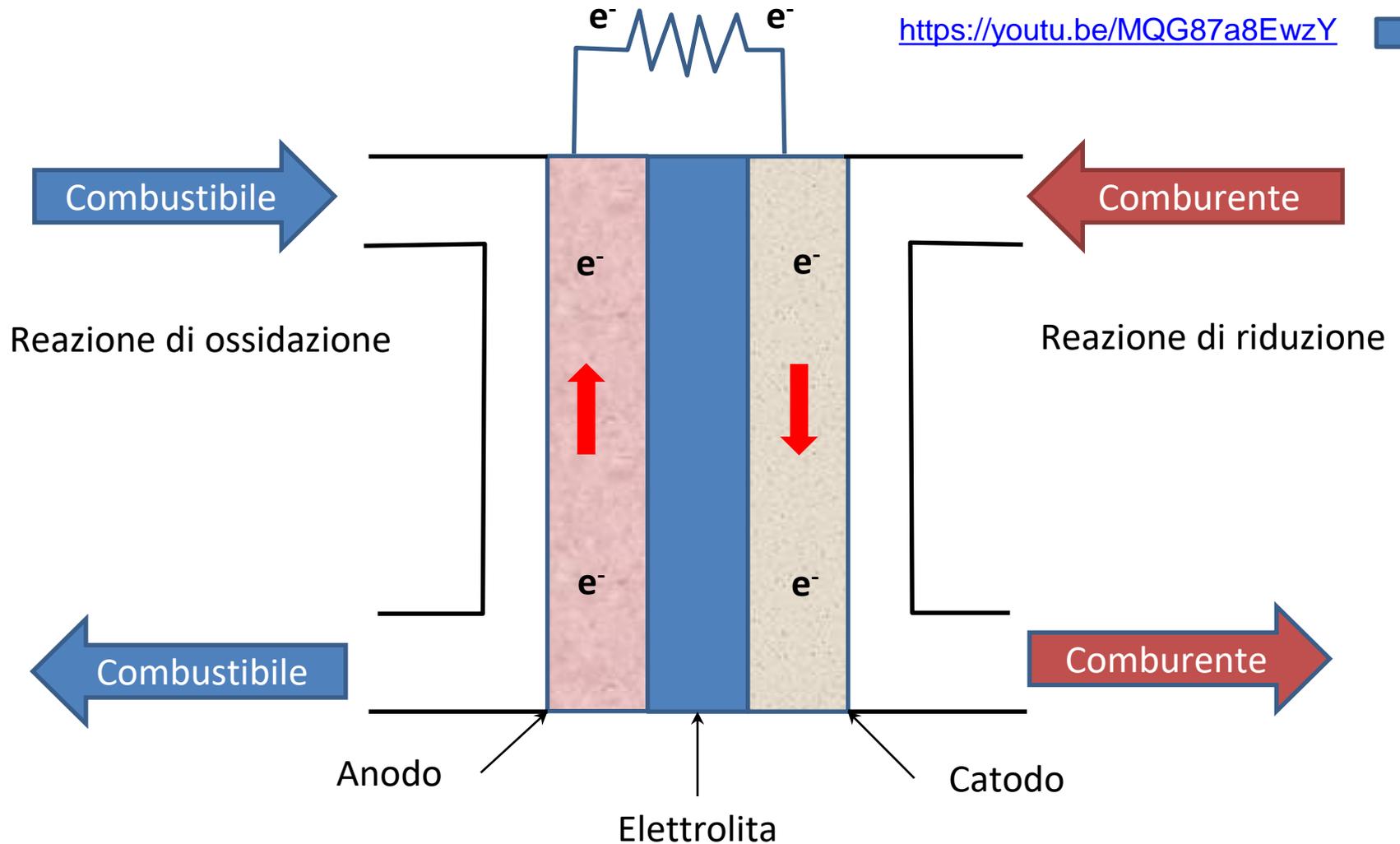
<https://youtu.be/kIGGCtoxYc>

# Celle a combustibile

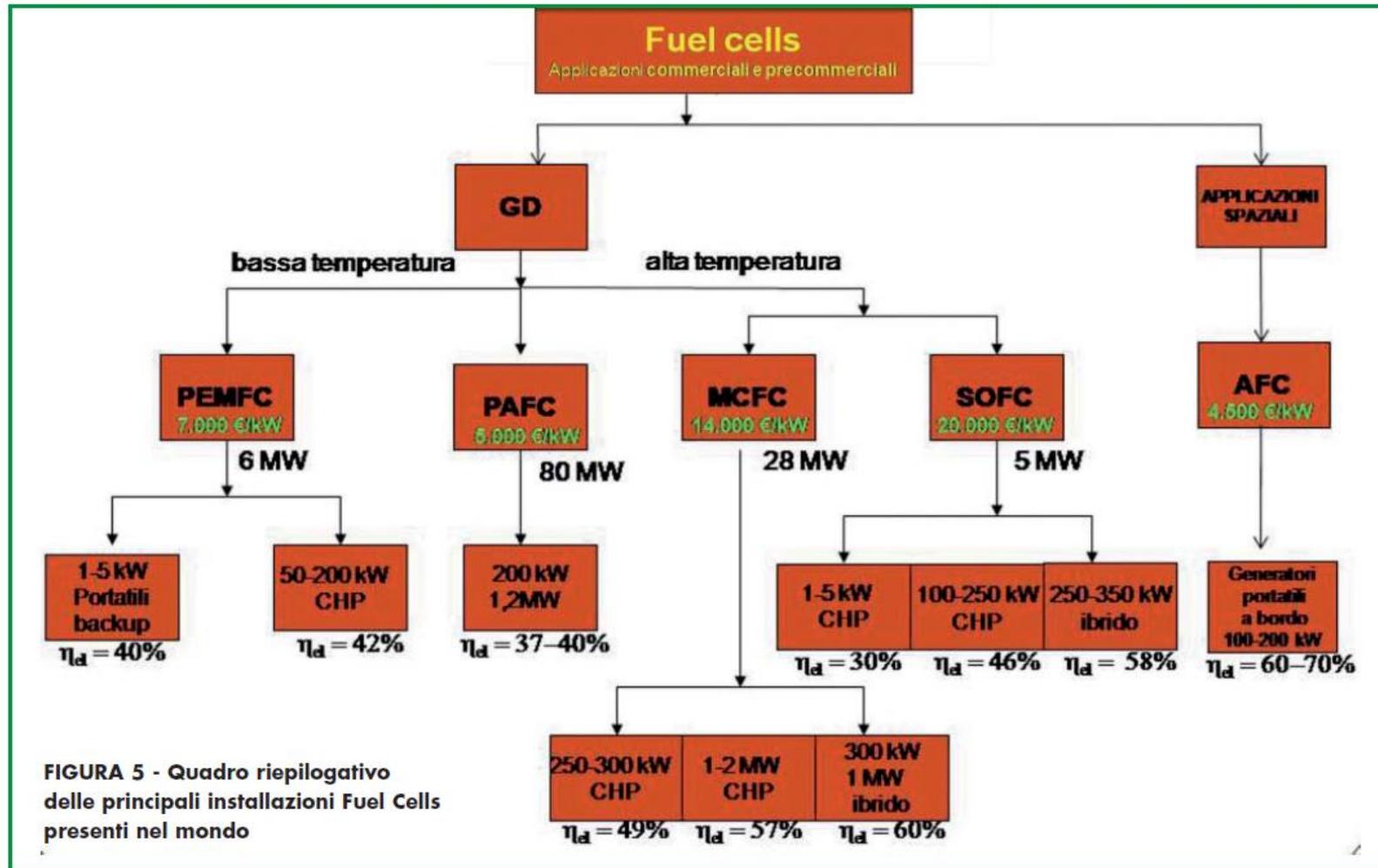
- Le celle a combustibile (Fuel cells) sono dispositivi capaci di convertire reversibilmente l'energia chimica contenuta nel combustibile, in energia elettrica, energia termica e prodotti di reazione.
- Differiscono dalle *batterie e dagli accumulatori perchè:*
  - *usano reagenti liquidi o gassosi, invece di reagenti solidi (metalli e ossidi metallici).*
  - Non richiedono tempi di ricarica. Teoricamente possono funzionare continuamente se riforniti di combustibile.

# Struttura generale di una cella a combustibile

<https://youtu.be/MQG87a8EwzY>



# Tipologie di celle a combustibile



# Tipologie di celle a combustibile

## Classificazione in base alla temperatura di esercizio

<b>Basse temperature (Max 120-150°C)</b>	<b>Medie temperature (Max 150-250°C)</b>	<b>Alte temperature (Max 900°C)</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Alkaline Fuel Cell (AFC)</li><li>• Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)</li><li>• Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Solid oxide Fuel Cell (SOFC)</li><li>• Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)</li></ul>

# Tipologie di celle a combustibile

## Basse temperature

- Minori problemi di materiali e corrosione
  - Alta densità di potenza
  - Resistenza a CO<sub>2</sub>
  - Bassi tempi di avviamento
- 
- Bassa tolleranza a CO
  - Problemi di gestione dell'H<sub>2</sub>O
  - Estrema purezza gas di alimentazione
  - Costo del catalizzatore
  - Tempi di vita meno elevati

# Tipologie di celle a combustibile

## Medie e alte temperature

- Le reazioni elettrochimiche procedono più rapidamente, con perdite di tensione di attivazione inferiori.
- Spesso non sono necessari catalizzatori di metalli nobili.
- L'alta temperatura della cella e dei gas di uscita permette di avere calore disponibile dalla cella a temperature abbastanza elevate da facilitare l'estrazione dell'idrogeno da altri combustibili più facilmente disponibili, come il gas naturale.
  - I gas di uscita ad alta temperatura e i fluidi di raffreddamento sono una preziosa fonte di calore per edifici, processi e strutture vicino alla cella a combustibile (sistemi combinati di calore ed elettricità (CHP)).
  - I gas di uscita ad alta temperatura e i fluidi di raffreddamento possono essere utilizzati per azionare le turbine che possono pilotare i generatori, producendo ulteriore elettricità.

# Tipologie di celle a combustibile

## Classificazione in base ai reagenti

### Combustibile

- Idrogeno ( $H_2$ )
- Metanolo ( $CH_3OH$ ), Etanolo ( $C_2H_5OH$ )
- Metano ( $CH_4$ )
- Monossido di carbonio (CO) e altre sostanze organiche
- Boroidruro di sodio ( $NaBH_4$ )

### Comburente

- Ossigeno puro ( $O_2$ )
- Ossigeno dell'aria
- Perossido di idrogeno ( $H_2O_2$ )
- Cloro ( $Cl_2$ )

# Tipologie di celle a combustibile

## Classificazione in base all'elettrolita

- Membrane polimeriche
- Soluzioni basiche ( $\text{KOH}$ )
- Soluzioni acide ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )
- Carbonati fusi ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )
- Ossidi ceramici ( $\text{YSZ-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ )

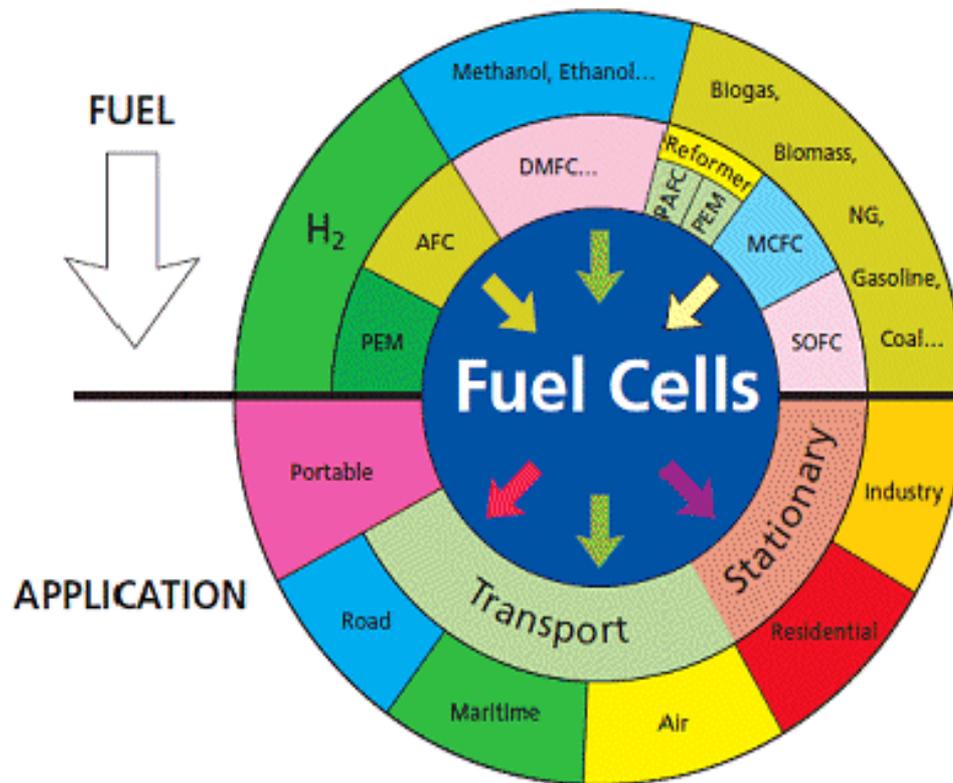
# Tipologie di celle a combustibile

## Classificazione in base all'elettrolita

**Tab. 1** Classificazione e caratteristiche fondamentali delle pile a combustibile

TIPO DI CELLA	ELETTROLITA	PROCESSO ANODICO	PROCESSO CATODICO	T °C
alcalina AFC	soluzione 35-50 % KOH	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	80-100
acido fosforico PAFC	$H_3PO_4$ concentrato	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	200
elettrolita polimerico PEMFC	membrana perfluorosolfonica	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	60-90
metanolo diretto DMFC	membrana perfluorosolfonica	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	80
carbonati fusi MCFC	miscela $Li_2CO_3$ - $Na_2CO_3$ fusa	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	650
ossido solido SOFC	zirconia stabilizzata con ittria	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	1000

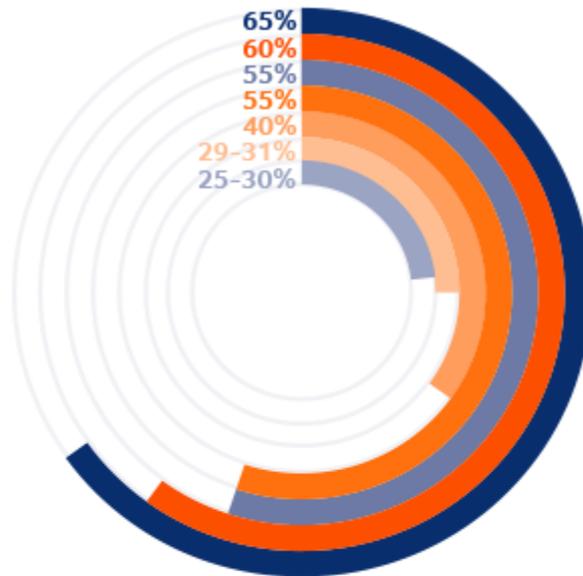
# Tipologie di celle a combustibile



## Abbreviations

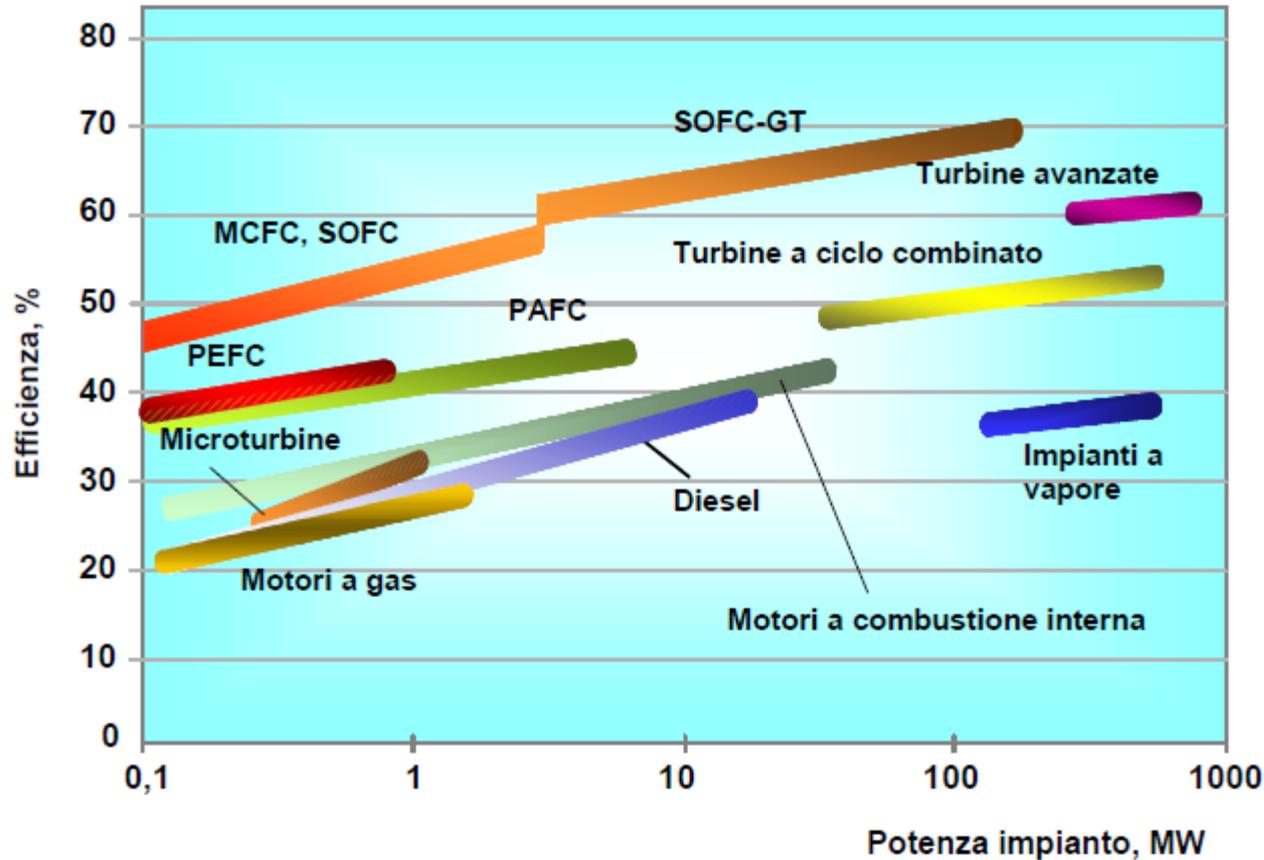
<b>AFC</b>	Alkaline Fuel Cell
<b>DMFC</b>	Direct Methanol Fuel Cell
<b>HT PEMFC</b>	High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell
<b>MCFC</b>	Molten Carbonate Fuel Cell
<b>PAFC</b>	Phosphoric Acid Fuel Cell
<b>PEMFC</b>	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
<b>SOFC</b>	Solid Oxide Fuel Cell

# Efficienza delle diverse tipologie di celle a combustibile



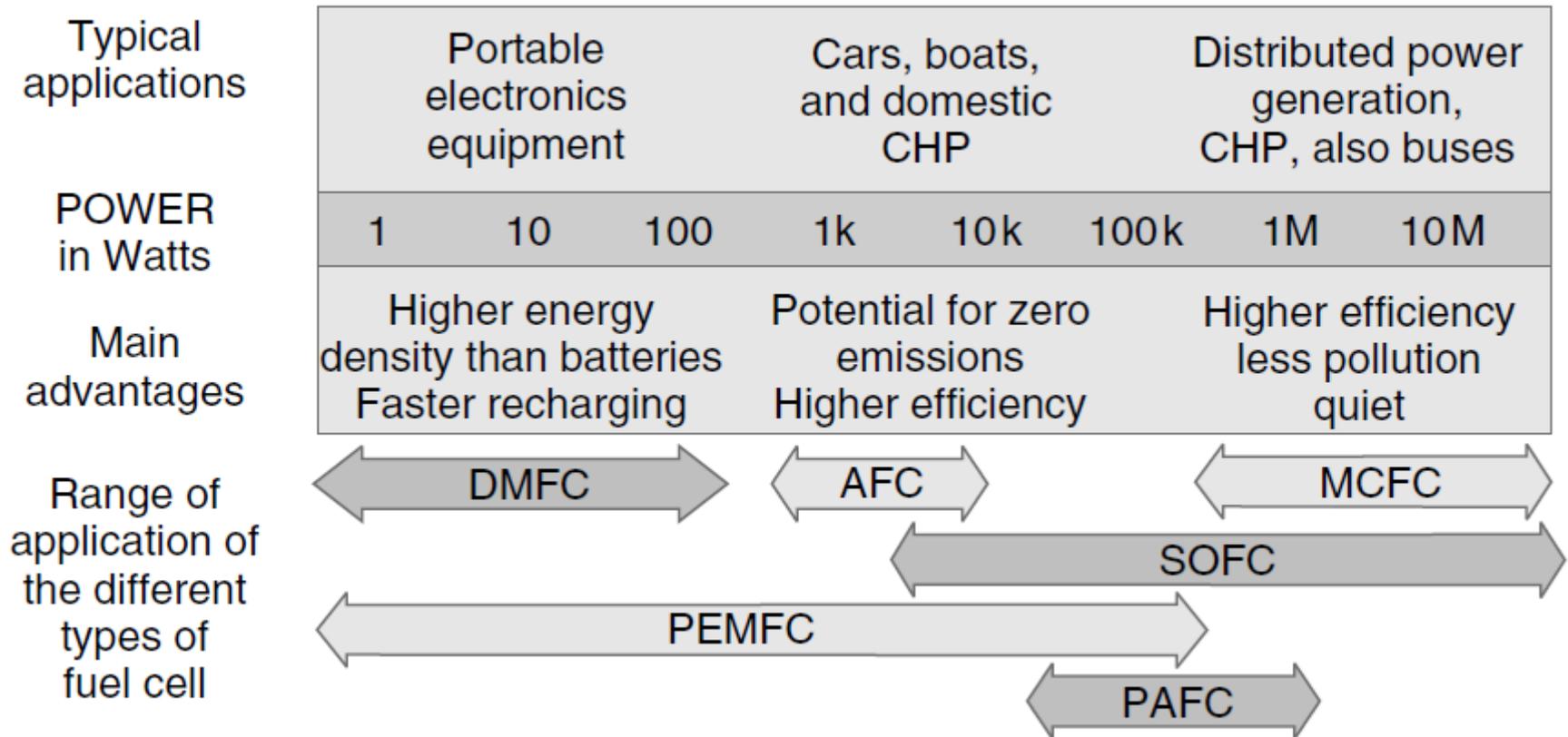
65%	ALKALINE
UP TO 60%	SOLID OXIDE
UP TO 55%	POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE
UP TO 55%	MOLTEN CARBONATE
40%	PHOSPHORIC ACID
29-31%	DIESEL GENERATORS
25-30%	GAS TURBINE (SIMPLE CYCLE)

# Efficienza delle diverse tipologie di celle a combustibile



*Confronto delle efficienze tra celle a combustibile e generatori convenzionali*

# Potenza delle diverse tipologie di celle a combustibile



# Confronto tra sistemi

$$\text{Power density} = \frac{\text{Power}}{\text{Volume}}$$

kW/m<sup>3</sup> o kW/ L

kW/Kg

$$\text{Specific Power} = \frac{\text{Power}}{\text{Mass}}$$

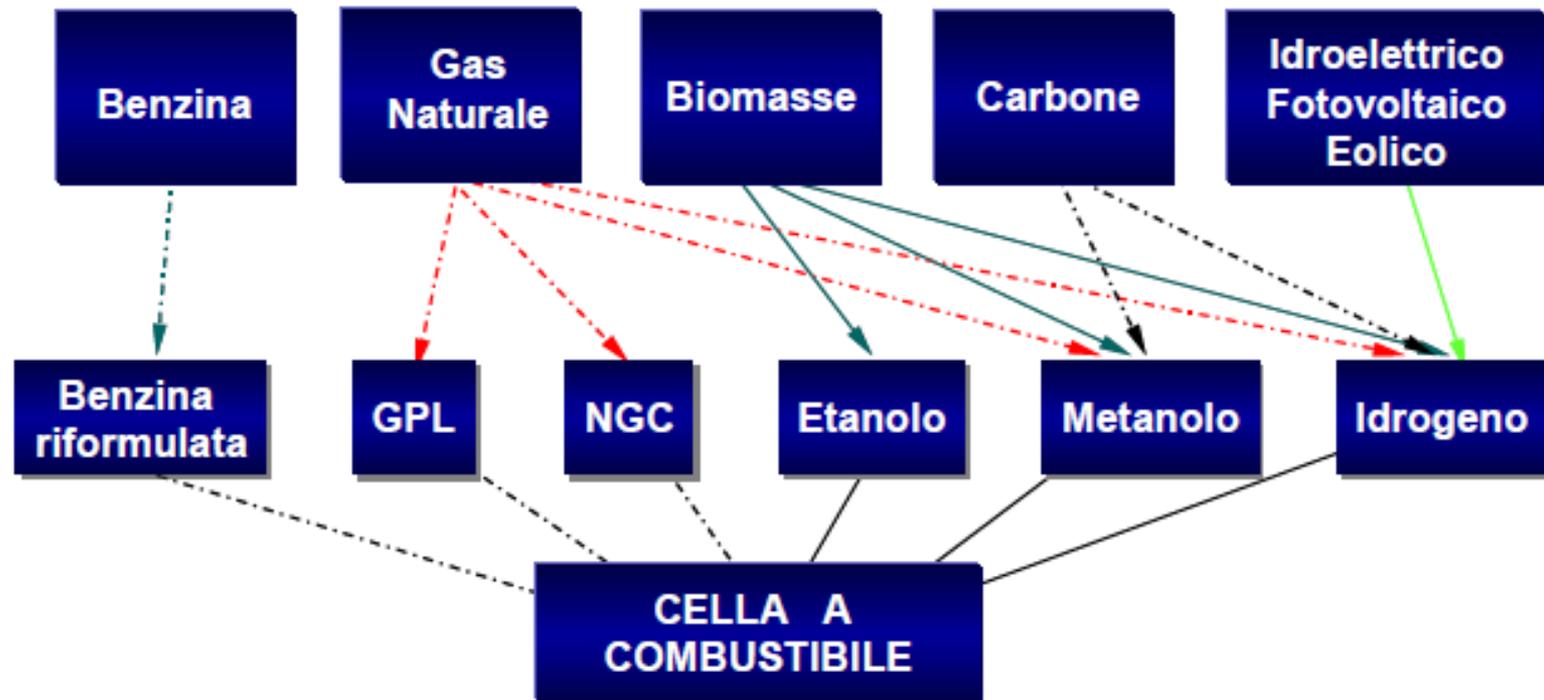
$$\text{Specific Cost} = \frac{\text{Cost}}{\text{Kw}}$$

\$/Kw

Variazione di potenziale  
per 1000h di uso

$$\text{Lifetime} = \frac{\Delta V}{1000h}$$

# Combustibili



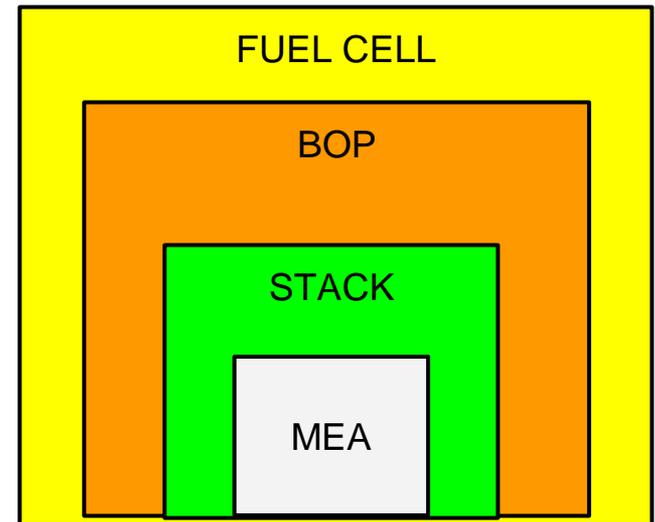
***Combustibili utilizzabili in impianti con celle a combustibile***

# Le celle a combustibile

La singola cella lavora con voltaggi reali minori di 1 V. Se si vogliono voltaggi superiori occorre collegare in serie più celle fino a raggiungere i valori di f.e.m. desiderati.

Un sistema è composto generalmente da qualche decina di celle a formare quello che viene chiamato “stack”.

A sua volta lo stack prende posto nel BoP (Balance of Plant) che costituisce il completamento del sistema “Cella a combustibile”.



# Impianto generale

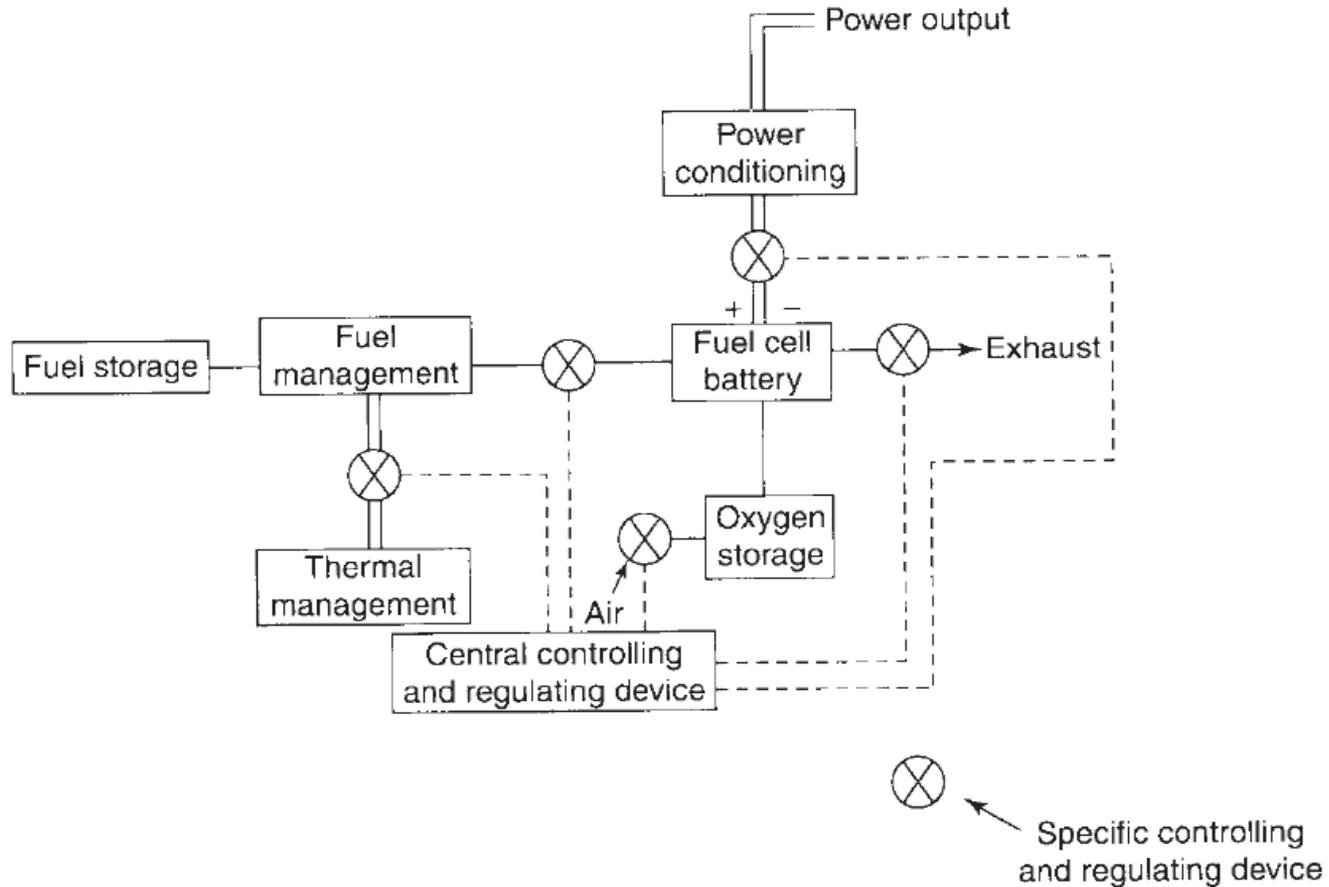


Figure 1.4 Overall schematic of a power plant.

# Effetto della Pressione

Alte pressioni dei gas aumentano le prestazioni della cella

- alte pressioni parziali dei reagenti vicino agli elettrodi
- migliorano i fenomeni di trasporto e la solubilità dei gas nell'elettrolita.

Riduzione della polarizzazione per concentrazione

# Effetto della Pressione

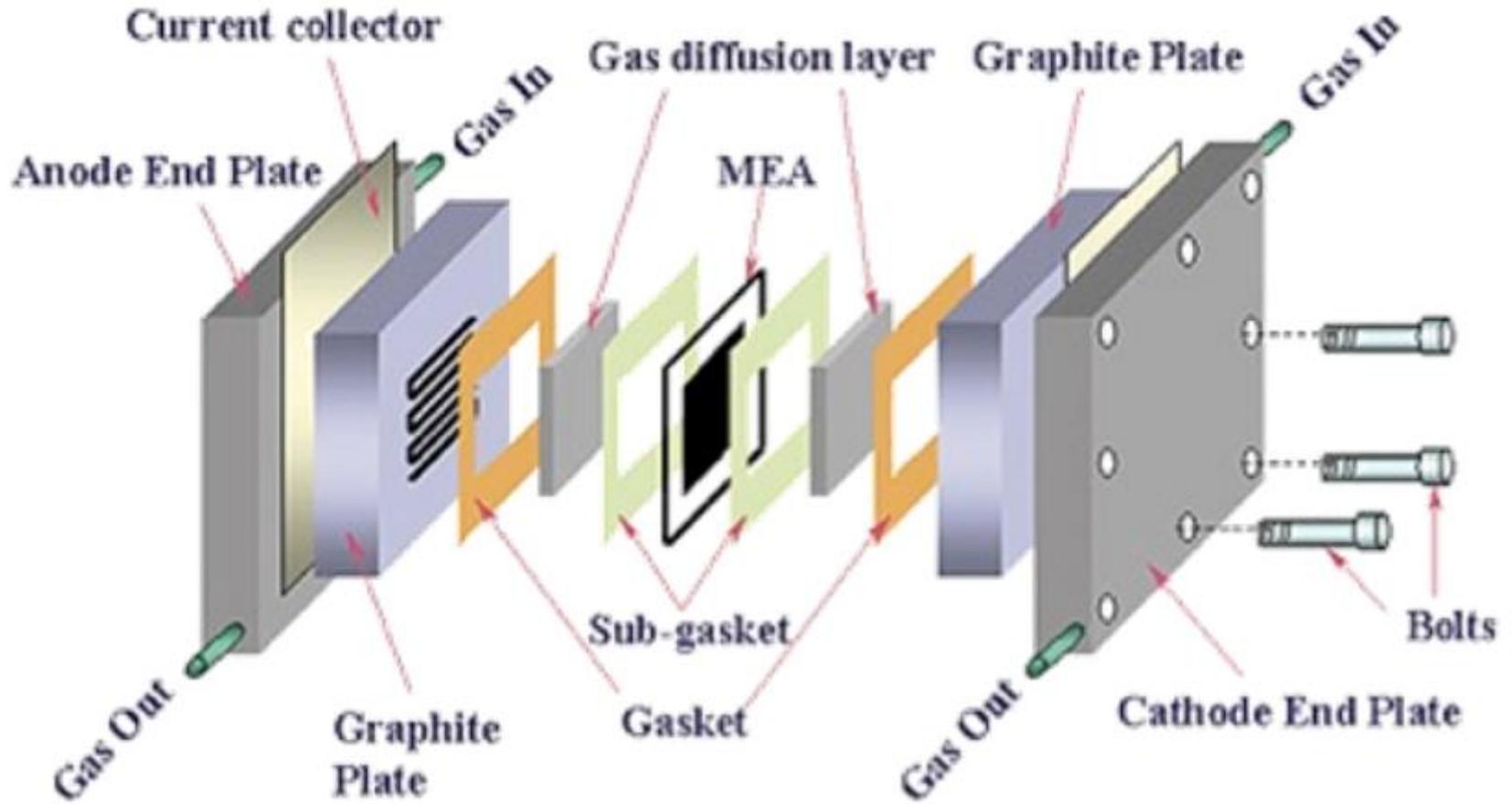
- Pressioni più alte creano maggiori tensioni sui materiali di cella (membrana, sigillanti) e richiedono un più stringente controllo delle pressioni differenziali
- Maggiore controllo della gestione di pressioni dei gas ad anodo e catodo.

# Effetto delle impurezze nei gas

- Impurezze presenti nei gas di alimentazioni riducono le prestazioni di cella;
- quantità e specie tollerabili variano con il tipo di cella.

TIPOLOGIA DI CELLA	LIMITI DI TOLLERABILITÀ
AFC	0% CO <sub>2</sub> , 0% H <sub>2</sub> S
PEFC	CO < 10 ppm
PAFC	CO < 1% <sub>v</sub> H <sub>2</sub> S + COS < 50 ppm
MCFC	H <sub>2</sub> S, COS < 1 ppm HCl < 1 ppm, NH <sub>3</sub> < 1% <sub>v</sub>
SOFC	H <sub>2</sub> S < 1 ppm, HCl < 1 ppm NH <sub>3</sub> < 1000 ppm

# PEMFC



# PEMFC

- La proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), anche nota come *solid polymer fuel cell* (SPFC), fu sviluppata dalla General Electric nel 1960 per la NASA per usi spaziali.
- Cella che lavora a bassa temperatura (70-100°C)
- Presenta un elettrolita costituito da una speciale membrana plastica (membrana solforica perfluorurata ad elevata conducibilità protonica)

# Applicazioni Trasporti

Unità che forniscono  
energia a un propulsore  
o range extender



[https://fuelcellworks.com/content/uploads/20160314\\_01\\_02.jpg](https://fuelcellworks.com/content/uploads/20160314_01_02.jpg)



<https://hydrogeneurope.eu/sites/default/files/inline-images/flug.png>



<https://hydrogeneurope.eu/sites/default/files/inline-images/Alstom.png>



<https://hydrogeneurope.eu/sites/default/files/inline-images/Mirai.png>



[https://www.wired.com/images\\_blog/photos/uncategorized/2007/10/16/fuel\\_cell\\_bike.jpg](https://www.wired.com/images_blog/photos/uncategorized/2007/10/16/fuel_cell_bike.jpg)



<https://www.rampini.it/upload/copertina-prodotti-small-102.jpg>



<https://www.youtube.com/watch?v=A8aDmlSA9Xg>



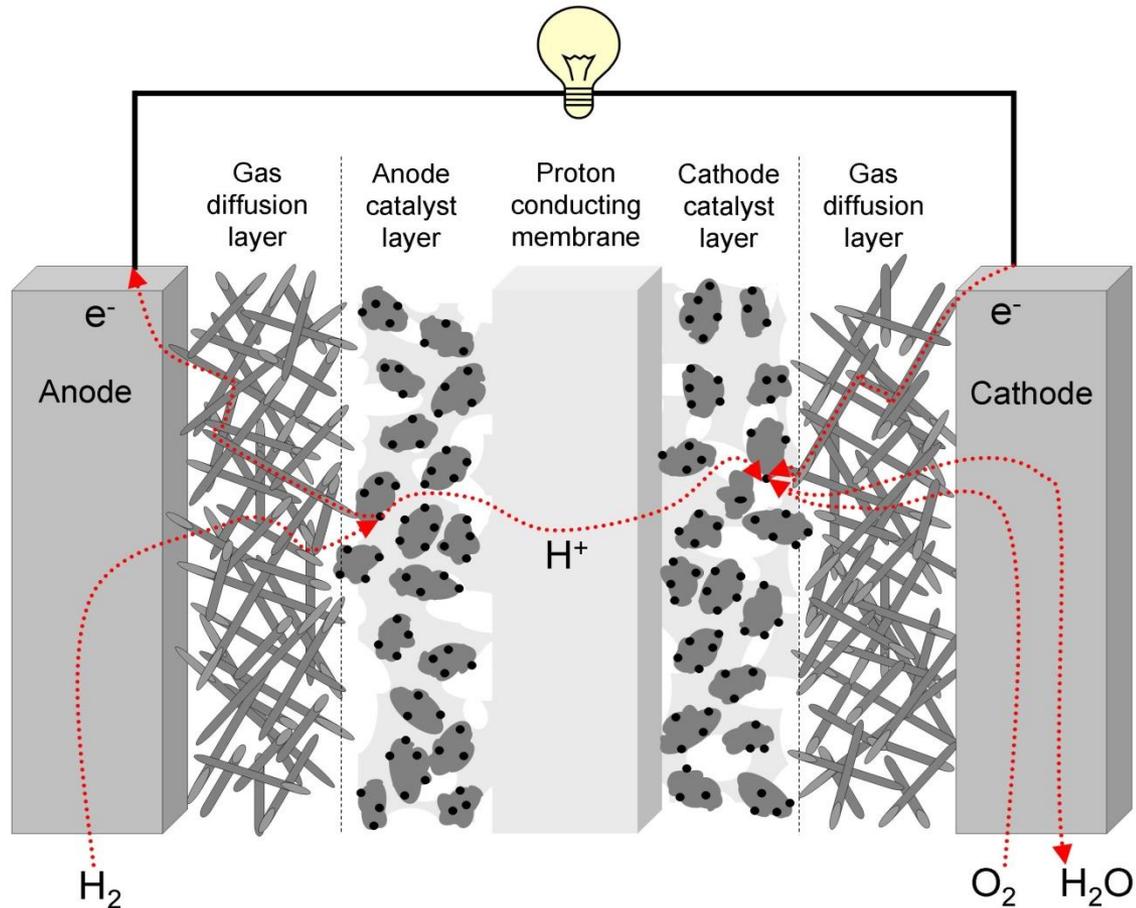
<https://media.treehugger.com/assets/images/2011/10/Blau.jpg>

# PEMFC

## Basse temperature



<https://www.youtube.com/watch?v=MsG9REFN3s>



# PEMFC

## Basse temperature

- Reazione anodica:  $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- Reazione catodica:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



- L'acqua prodotta viene espulsa al catodo, con l'eccesso di aria.
- Se l'idrogeno è prodotto da idrocarburi o biomasse ed è presente CO, quest'ultimo deve essere < 10 ppm a causa del rischio di avvelenamento del catalizzatore

# PEMFC

## Basse temperature

- Vantaggi
  - La basse temperatura di lavoro permettono un rapido avvio a freddo (qualche minuto)
  - elevata densità di potenza dello stack (attualmente  $> 1 \text{ kW/l}$ ,  $> 1 \text{ kW/kg}$ );
  - Minori di problemi di corrosione tipici di altri tipi di celle con elettrolita liquido;
  - relativa semplicità costruttiva;

# PEMFC

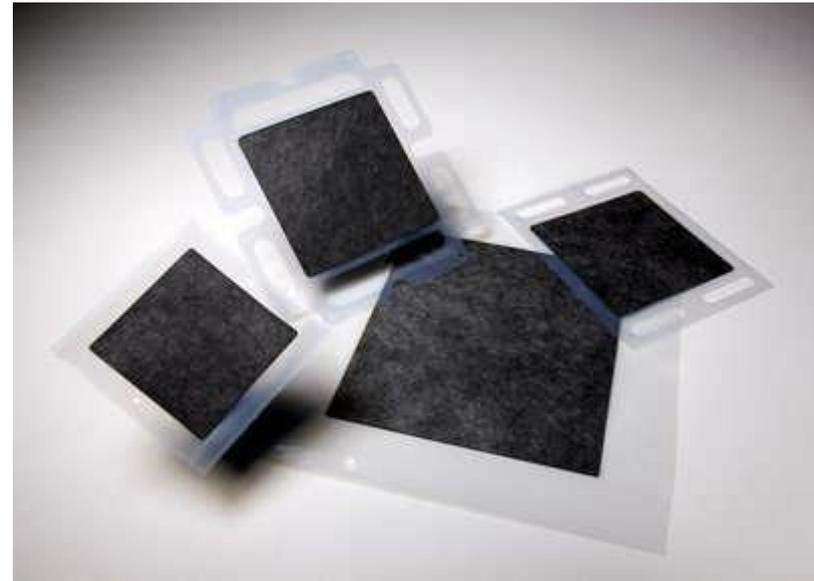
## Basse temperature

- Svantaggi
  - Le basse temperature di esercizio producono una scarsa tolleranza alla presenza del CO nel combustibile (avvelenamento del catalizzatore Pt). Esistono ricerche su celle simili che lavorano a più alte temperature grazie allo sviluppo di membrane in grado di lavorare a temperature più elevate (fino a 200 °C).
  - Una più difficile integrazione termica fra sistema di trattamento del combustibile e stack.

# PEMFC

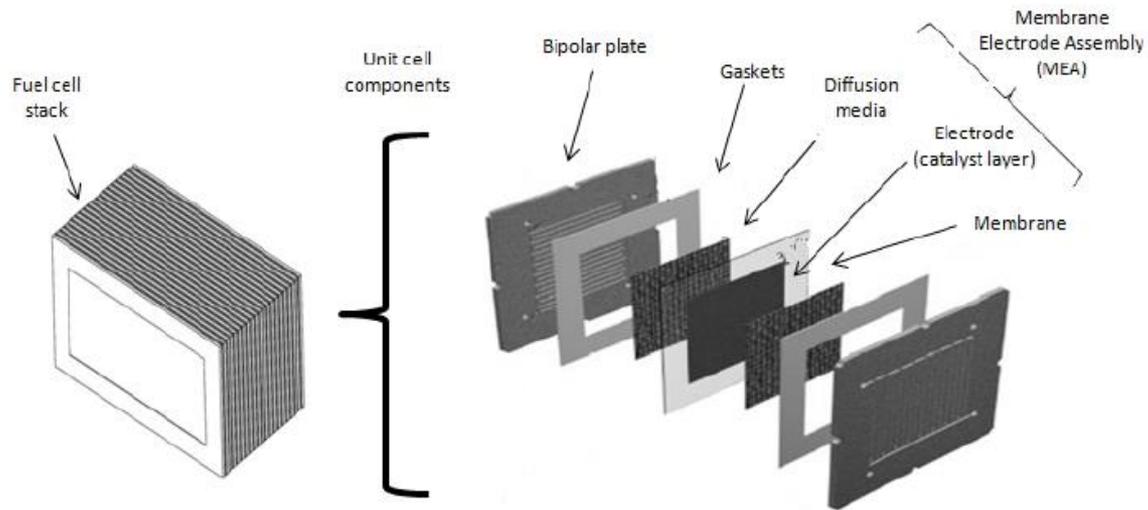
## Basse temperature

- L'insieme anodo-elettrolita-catodo è un "pezzo unico" molto sottile.
- E' detto "membrane electrode assemblies" (o MEA). Più MEAs vengono connesse in serie per raggiungere il voltaggio necessario.
- Tra MEA e MEA vengono frapposti i piatti bipolari (o Bipolar Plates).



<https://multimedia.3m.com/mws/media/1238538P/3m-membrane-electrode-assembly-group-image.jpg>

# Il MEA



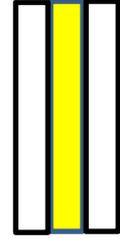
Rappresentazione di uno stack

[https://www.youtube.com/watch?v=w5E\\_MAZdO-k](https://www.youtube.com/watch?v=w5E_MAZdO-k)

# La cella

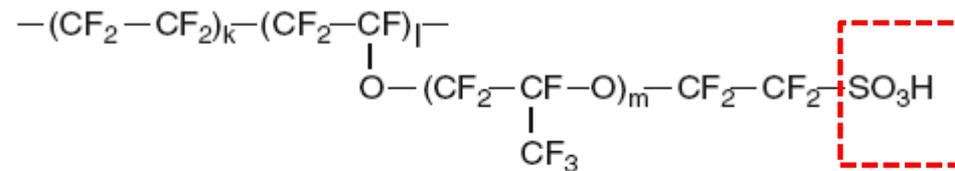
MATERIALI DEI COMPONENTI DI CELLA	
Anodo Catodo	Elettrodi a diffusione gassosa costituiti da uno strato diffusivo (carbone + PTFE) ed uno strato catalitico (C/PTFE-catalizzatore) su supporto di carbon paper o carbon cloth Catalizzatore: platino o una sua lega (Pt-Ru, Pt-Sn) supportato su carbone Carico di Pt: 0,2-0,4 mg/cm <sup>2</sup>
Elettrolita	Membrana solfonica perfluorurata (del tipo Nafion) Spessore: 50-200 μm
Piatti bipolari	Grafite o in qualche caso materiale metallico; in prospettiva polimeri conduttori

# Il MEA: la membrana



La membrana è l'elettrolita della cella

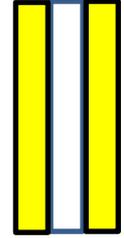
- Nelle PEM la membrana è generalmente un acido perfluorosolfonico (PSA).



**Fig. 5.9** Generalized structure formula of Nafion® type membranes (DuPont) with  $m = 1$ ,  $l = 1$ ,  $k = 5-7$

- In alcuni casi, la membrana viene meccanicamente rinforzata con politetrafluoroetilene (PTFE) (W.L. Gore & Associates).
- Altri materiali vengono studiati per migliorare le prestazioni

# Il MEA: il catalizzatore



- Lo strato catalizzante è costituito da particelle carboniose che supportano metalli preziosi
  - Anodo: Platino o una lega Platino-Rutenio.
  - Catodo: Platino o una lega Platino-Cobalto.
  - I supporti carboniosi più comunemente usati sono: Ketjenblack EC300; Vulcan XC-72

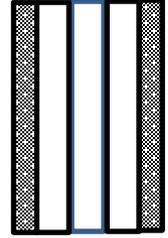


20% Platinum on Vulcan XC-72R

<http://www.fuelcellstore.com/20-platinum-carbon-xc-72r>

# PEMFC

## Basse temperature

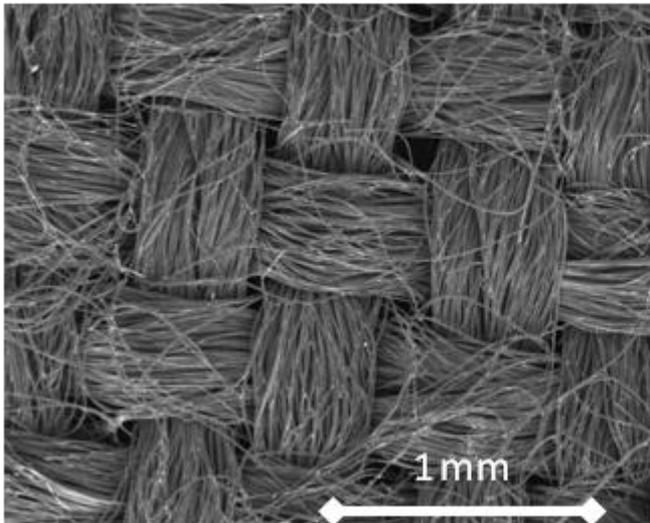


- **Gas diffusion layer (GDL)**

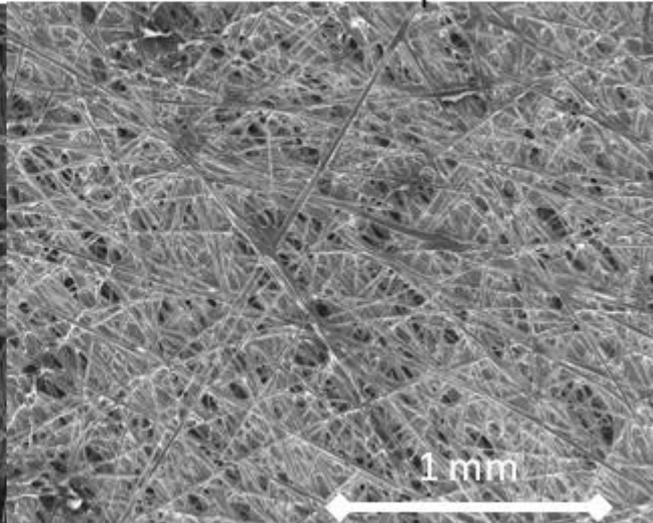
- Il GDL è un supporto poroso multifunzione:

- trasporta il gas reagente, distribuendolo uniformemente sui siti del catalizzatore
- permette un corretto afflusso degli elettroni nel circuito esterno.

Carbon Cloth

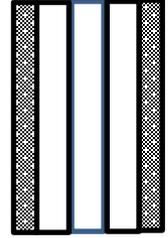


Carbon Paper

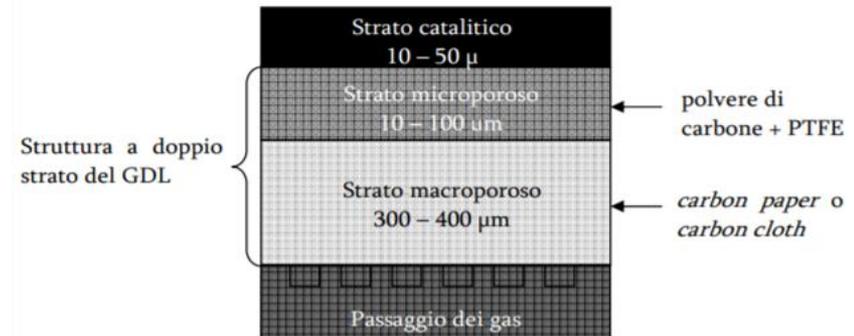


# PEMFC

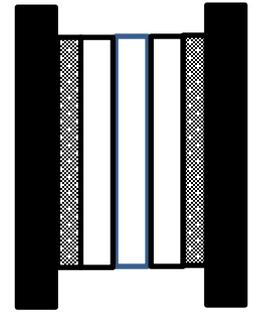
## Basse temperature



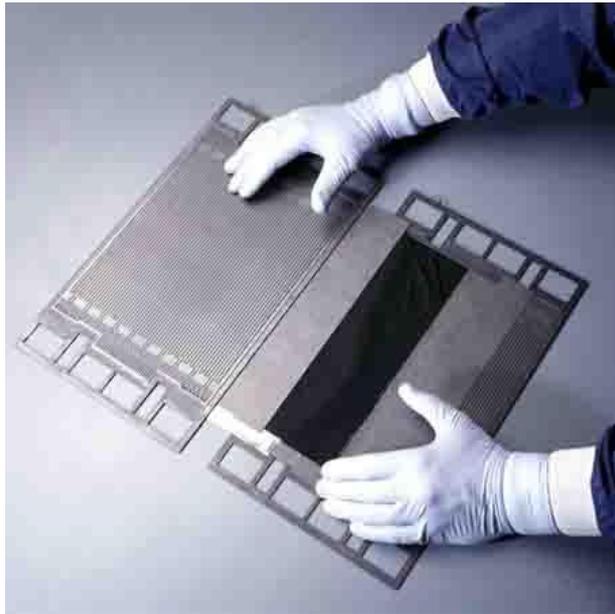
- **Gas diffusion layer (GDL)**
  - È formato da:
    - uno **strato macroporoso** costituito da un foglio o tessuto di carbone di spessore 300-400  $\mu\text{m}$  trattato con un agente idrofobico come il politetrafluoroetilene (PTFE) per impedire l'inondazione dei canali con acqua;
    - uno strato microporoso di spessore 10-100  $\mu\text{m}$  che è realizzato rivestendo lo strato macroporoso con una miscela di carbon black (polvere di carbone) e PTFE.
    - Il PTFE influenza direttamente la porosità e l'idrofobicità dello strato di diffusione che a sua volta condiziona il trasporto del gas reagente sui siti del catalizzatore.



# Piatti bipolari



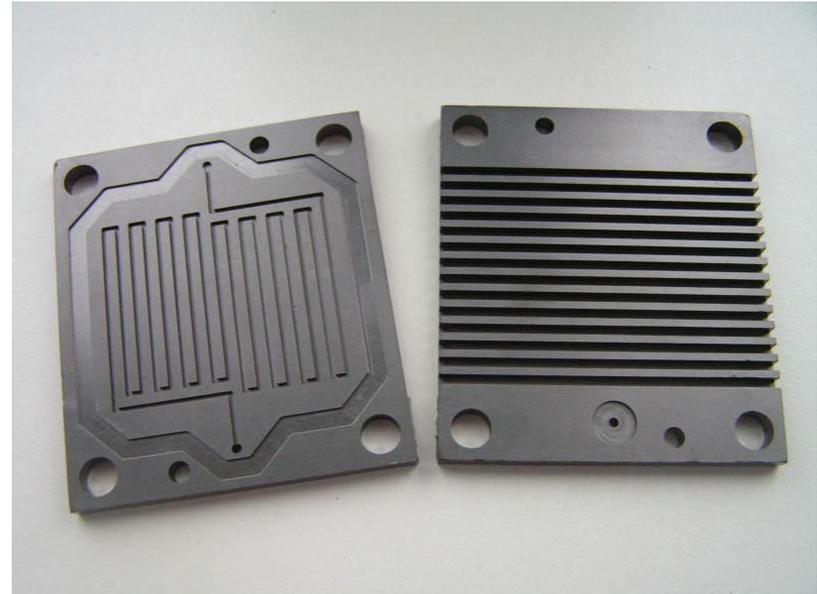
I piatti bipolari (Bipolar Plate - BPP) è un componente chiave delle PEM sia dal punto di vista del costo sia dell'efficienza.



# PEMFC

## Basse temperature

- **Piatti bipolari (Bipolar Plate)**
  - Connettono celle adiacenti nello stack. Una parte del piatto rappresenta la zona anodica, l'altra quella catodica.
  - Idealmente i BP dovrebbero essere elettricamente neutri, in realtà essi introducono una piccola resistenza.
  - I piatti presentano scanalature da entrambe i lati: una serie per indirizzare i gas; l'altra per il raffreddamento.



[http://www.bombayharbor.com/productImage/0650820001242577502/Graphite\\_Bipolar\\_Plate.jpg](http://www.bombayharbor.com/productImage/0650820001242577502/Graphite_Bipolar_Plate.jpg)

# Piatti bipolari

Il PB ha diverse funzioni:

1. Distribuzione dei reagenti
2. Eliminazione dei gas esausti e dei liquidi
3. Raccolta degli elettroni all'anodo e fornitura al catodo
4. Supporto meccanico del MEA
5. Separazione delle varie celle
6. Raffreddamento del MEA

# Piatti bipolari

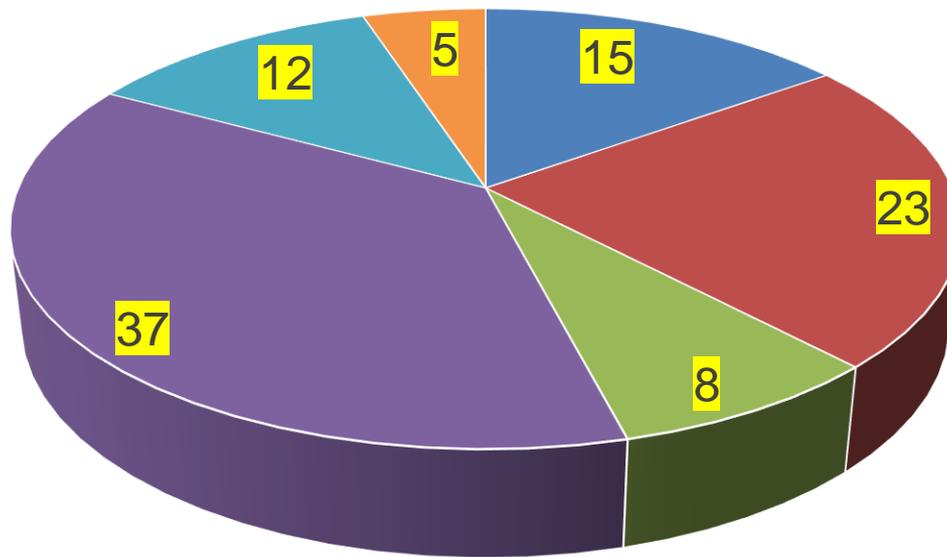
Caratteristiche che devono avere i BP:

- Stabilità meccanica
- Impermeabilità all'idrogeno
- Resistenza alla corrosione (long life)
- Materiali a basso costo
- Facilità di produzione

# PEMFC

## Basse temperature

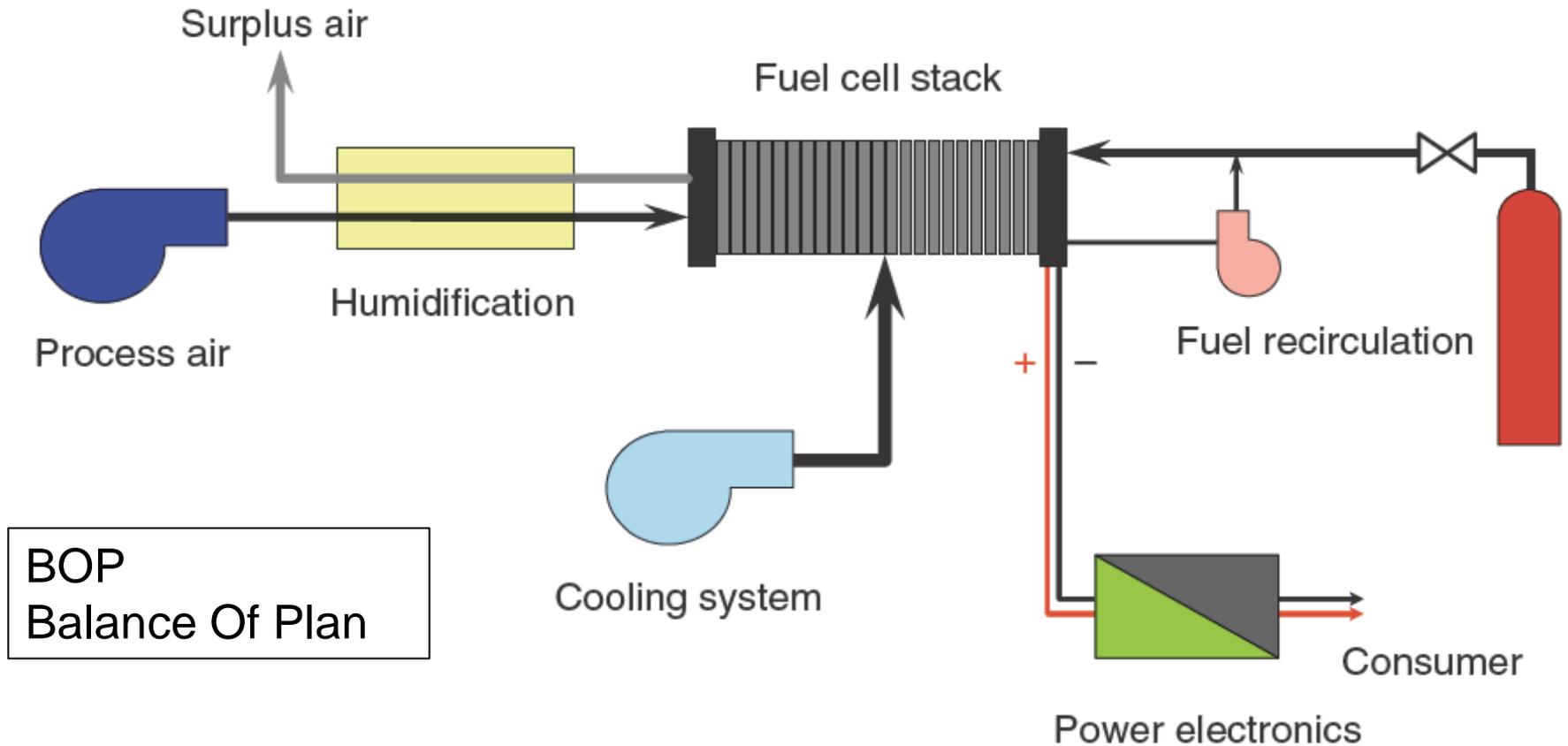
Costo%



- Membrana
- GDL
- Catalizzatore
- BP
- Lavorazioni
- Altro

# PEMFC

## Basse temperature

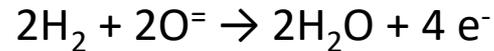


BOP  
Balance Of Plan

Fig. 5.5 Simplified scheme of a fuel cell system (Adapted from L. Gubler, Paul Scherrer Institut)

# Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

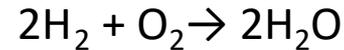
Anodic reaction



Cathodic reaction



Total



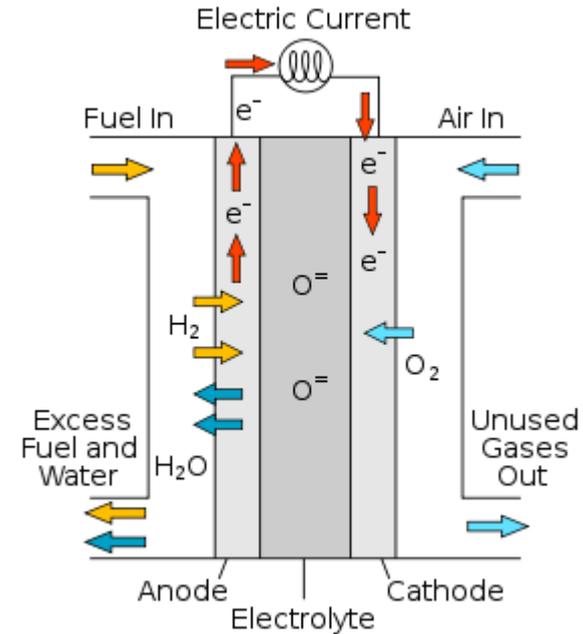
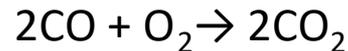
Anodic reaction



Cathodic reaction

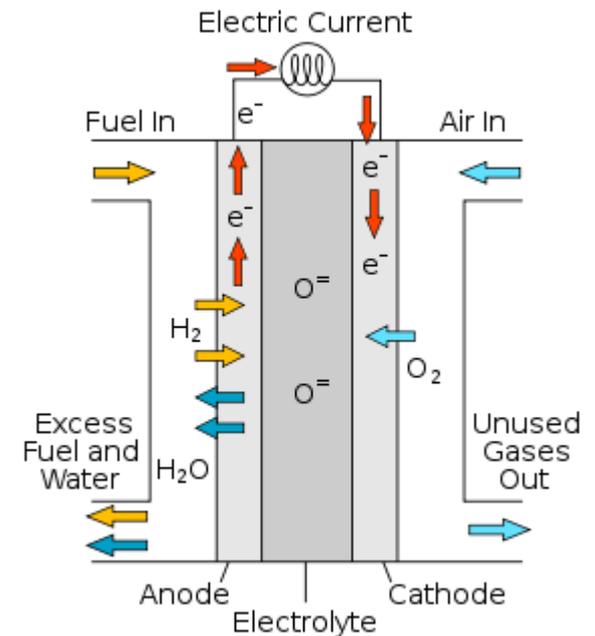


Total



# Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Cell component	Materials and characteristics
Anode	Zirconia ( $ZrO_2$ ) cermet (composite material composed of ceramic (cer) and metal (met) materials, mainly Ni).
Cathode	Strontium-doped lanthanum manganite ( $La_{0.84}Sr_{0.16})MnO_3$
Electrolyte	Zirconia ( $ZrO_2$ ) doped Ytria ( $Y_2O_3$ )



# Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

## Elettrolita

- Elettrolita costituito da Zirconia ( $ZrO_2$ ) stabilizzata con piccole quantità di Yttria ( $Y_2O_3$ ) 8 - 10mole % yttria (YSZ)
- Sopra agli  $800^\circ C$ , la Zirconia diventa un conduttore di ioni di ossigeno ( $O^=$ )
- Le temperature di esercizio sono comprese tra  $800-1100^\circ C$ .
- La conducibilità ionica della YSZ è paragonabile a quella degli elettroliti liquidi ( $0.02 S cm^{-1}$  a  $800^\circ C$  e  $0.1 S cm^{-1}$  at  $1000^\circ C$ )
- L'elettrolita deve essere molto sottile ( $25-50 \mu m$ ) riducendo così la resistenza ohmica.

# Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

## Anodo

- Cermet costituito da Nickel metallico e uno scheletro poroso di YSZ
- Alta conducibilità elettrica e stabilità chimica, favorisce il reforming interno
- La YSZ inibisce la sinterizzazione del metallo e ha una espansione termica simile all'elettrolita
- La porosità è abbastanza elevata (20–40%) così da favorire il trasporto dei gas
- Alcune perdite ohmiche di polarizzazione si generano all'interfaccia anodo-elettrolita
- Piccole quantità di Ceria sono aggiunte per aumentare la tolleranza dell'anodo ai cicli termici

# Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

## Catodo

- Struttura porosa di manganite di lantanio drogata con stronzio  $(\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16})\text{MnO}_3$
- La porosità è abbastanza elevata (20–40%) così da favorire il trasporto dei gas
- Sono allo studio anche materiali quali perovskite, lantanio stronzio ferrite, lantanio stronzio cobalite

# Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

- Il calore di scarto è ad alta temperatura quindi può essere usato in cascata in un ciclo combinato gas-vapore permettendo di raggiungere rendimenti elettrici superiori al 70%.
- Alta tolleranze alle impurità: la CO<sub>2</sub> non ha effetti degradanti; i composti dello zolfo sono tollerati in concentrazioni più che doppie rispetto le MCFC.
- L'alta temperatura di esercizio incide sulla stabilità chimica dei materiali, sulla compatibilità termomeccanica delle varie parti (stress meccanici)

# Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

- La ricerca si concentra su:
- sviluppo di materiali con buone prestazioni elettriche e meccaniche
- Miglioramenti nella progettazione della cella che permettano l'uso di componenti già esistenti alla temperatura di 1000°C;
- Sviluppo di materiali alternativi per temperature fra 600 e 800°C (minori stress meccanici).

# Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

- Advantages
  - Fast reaction kinetics which eliminate costly catalysts
  - Possibility to feed the cell directly with natural gas or light distillates
  - Possibility of cogeneration at temperatures of industrial interest
  - Efficiencies  $> 50\%$ , with possibility to reach 60-70% in cycles combined with turbine

# Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

- Disadvantages
  - Not suitable for frequent switching on and off cycles