

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II**



SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E
AMBIENTALE**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE
IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO**

TESI DI LAUREA

Experimental analysis of Direct Borohydride Fuel Cell

RELATORE

Ch.mo Prof.

Ing. Francesco Calise

CANDIDATO

Carmine Sessa

Matr. M67000319

CORRELATORE

Dr Carlos Ponce De Léon

Anno Accademico 2017/2018

ABSTRACT

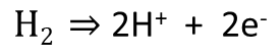
Il presente lavoro di tesi nasce da una collaborazione tra l'Università di Napoli Federico II e l'Università di Southampton, presso cui ho avuto modo di condurre analisi sperimentali all'interno di un laboratorio di elettrochimica.

Problemi attuali come le emissioni di gas serra ed il cambiamento climatico spingono i diversi Paesi nel mondo verso soluzioni energetiche alternative al fine di ridurre l'impatto ambientale del settore energetico. Nonostante negli ultimi anni la produzione di energia primaria proveniente da fonti energetiche rinnovabili sia notevolmente aumentata, è possibile constatare che al giorno d'oggi solo pochi Paesi ancora come Giappone, Turchia, Brasile, ed UE producono un'importante aliquota dell'energia primaria totale attraverso fonti rinnovabili. Per fronteggiare il problema legato all'impatto ambientale del settore energetico, la Commissione Europea ha così lanciato nel 2015 un piano strategico "European Energy Union" volto al raggiungimento da parte dei Paesi membri (entro il 2020, il 2030 ed infine il 2050) di target energetici-ambientali.

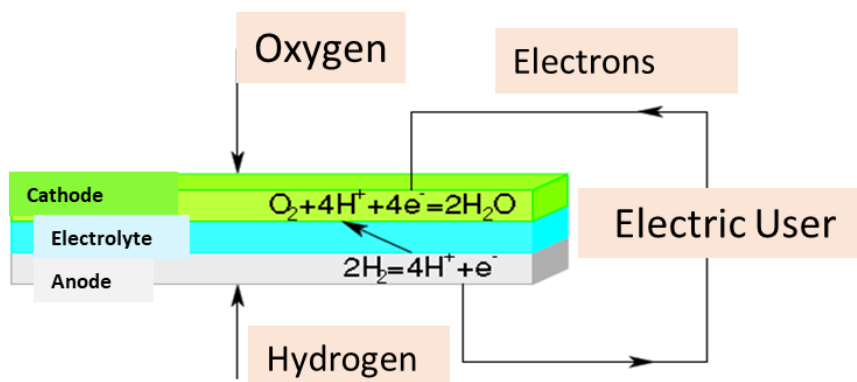
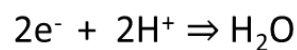
In questo contesto, le celle a combustibile svolgeranno un ruolo predominante nello scenario dei futuri sistemi di conversione dell'energia in quanto rappresentano una classe di energie alternative molto accattivante rispetto alle fonti energetiche convenzionali. Pertanto, la ricerca mondiale si è concentrata su diversi campi di applicazione che includono sia impianti per la generazione di potenza stazionaria che impianti di bassa potenza destinati principalmente ad applicazioni nel trasporto. Le motivazioni fondamentali che spingono industrie e centri di ricerca a sviluppare celle a combustibile dipendono da benefici sia ambientali che energetici-produttivi rispetto ai tradizionali metodi di generazione dell'energia.

Le celle a combustibile sono fondamentalmente delle celle primarie nelle quali l'agente riducente (combustibile) e quello ossidante (comburente) vengono rispettivamente immessi di continuo nel comparto anodico e catodico. Queste celle convertono l'energia chimica posseduta dal combustibile in ingresso in energia elettrica e si differenziano dagli altri tipi di pile e accumulatori in quanto hanno la teorica capacità di generare energia elettrica fino a quando combustibile e comburente vengono forniti alla cella. Tipicamente le celle a combustibile sono costituite da un elettrolita interposto tra due elettrodi, generalmente porosi e noti come anodo e catodo. Questi

elettrodi tridimensionali sono a diffusione di gas e risultano spesso associati ad un opportuno materiale catalizzatore disposto proprio nei pori, al fine di accelerare il processo di ossido-riduzione (reazione redox). Il combustibile, comunemente l'idrogeno, viene inviato all'anodo dove a contatto con questo subisce la seguente semi reazione:



Gli elettroni prodotti da tale reazione vengono convogliati su un circuito esterno che collega i due elettrodi, invece gli ioni H^+ migrano dall'anodo verso il catodo attraverso l'elettrolita, il cui ruolo è proprio quello di consentire questo passaggio di ioni dall'anodo verso il catodo. Nel comparto catodico gli elettroni provenienti dal circuito esterno, gli ioni provenienti dall'elettrolita e l'ossigeno vengono in contatto, determinando la seconda semi reazione:



Da tale semplificazione di cella a combustibile ne risulta:

- ✓ Una produzione di corrente elettrica continua dovuta al passaggio degli elettroni nel circuito esterno
- ✓ Una produzione di energia termica generata dalle due suddette reazioni elettrochimiche, globalmente esotermiche (produzione di acqua al catodo).

In linea generale, la reazione elettrochimica può essere diversa e dipende dal tipo di cella, dal combustibile e dal tipo di elettrolita utilizzato. Inoltre pur essendo termodinamicamente possibile per l'idrogeno, in assenza di opportuni catalizzatori avverrebbe in tempi praticamente infiniti.

Per ottenere però una potenza in uscita apprezzabile, le singole celle devono essere collegate in serie o in parallelo. Il collegamento avviene attraverso dei connettori,

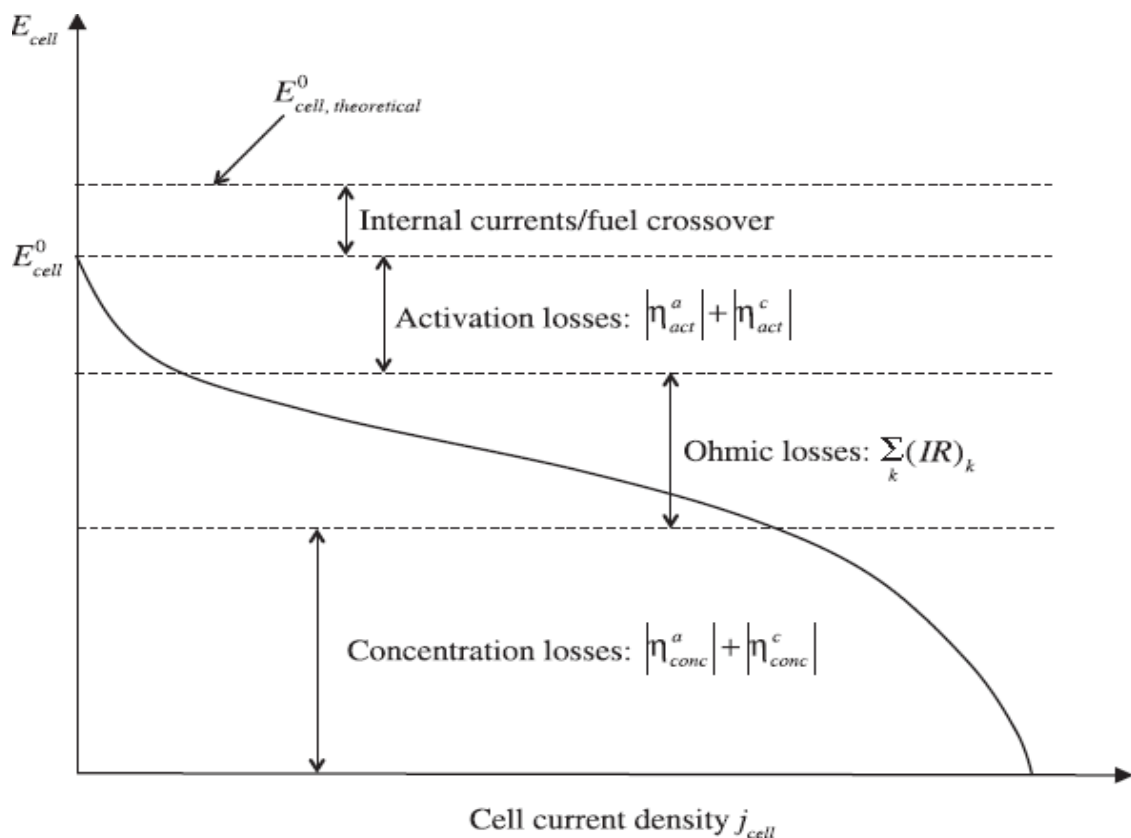
comunemente noti come piastre bipolari. Queste piastre, realizzate con materiali ad alta conduttività elettrica, sono interposte tra l'anodo di una cella e il catodo della successiva, assicurando il contatto elettrico e servendo anche da separatori per i reagenti.

Lo studio del principio di funzionamento di una cella a combustibile si basa su alcune considerazioni chimiche e termodinamiche. La tensione reale della cella può essere calcolata come la differenza tra la tensione ideale e tutte le perdite all'interno della cella stessa. Il potenziale effettivo delle celle è quindi ridotto a causa di diversi tipi di perdite irreversibili, spesso indicate anche come polarizzazioni.

Il potenziale di cella può essere espresso secondo la seguente equazione:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - |\eta_{\text{act}}^a| - |\eta_{\text{act}}^c| - |\eta_{\text{conc}}^a| - |\eta_{\text{conc}}^c| - \sum_k (IR)_k$$

dove E_{cell} è il potenziale di cella, mentre E_{cell}^0 è il potenziale a circuito aperto.



Pertanto, il potenziale effettivo di una cella a combustibile si discosta dal valore teorico a causa di:

1. polarizzazioni per attivazione (η_{act}) agli elettrodi, che rappresentano le barriere energetiche per le reazioni di trasferimento di carica

2. polarizzazioni ohmiche (IR_k) per il trasporto di carica attraverso i componenti della cella
3. polarizzazioni di concentrazione (η_{conc}), che derivano da limitazioni nel trasporto di massa dei reagenti ai siti di reazione
4. perdite per crossover del combustibile tra gli elettrodi e correnti interne.

La classificazione tradizionale delle celle a combustibile si basa sul tipo di elettrolita utilizzato e la scelta ne determina la temperatura operativa della cella a combustibile. Considerando il principio di funzionamento precedentemente descritto, è possibile ottenere lo stesso risultato, in termini di produzione di elettricità e calore, utilizzando diverse combinazioni di anodo, catodo, combustibile ed elettrolita. Tipicamente, esistono sei categorie principali di celle a combustibile:

- PEMFC o PEM (Proton Exchange Membrane Fuel Cell): cella a combustibile a membrana scambiatrice di protoni;
- PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell): cella a combustibile ad acido fosforico
- MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell): cella a combustibile a carbonati fusi
- SOFC (Solid Oxide Fuel Cell): cella a combustibile ad ossidi solidi
- AFC (Alkaline Fuel Cell): cella a combustibile alcalina
- DMFC (Direct Methanol Fuel Cell): cella a metanolo diretto.

Occorre tener presente però che elettroliti liquidi sono limitati a temperature di circa 200 °C a causa della loro pressione di vapore e della rapida degradazione a temperature più elevate. Anche la temperatura di esercizio svolge quindi un ruolo importante, pertanto un'ulteriore classificazione delle celle a combustibile può essere fatta a seconda che queste lavorino a bassa o ad elevata temperatura.

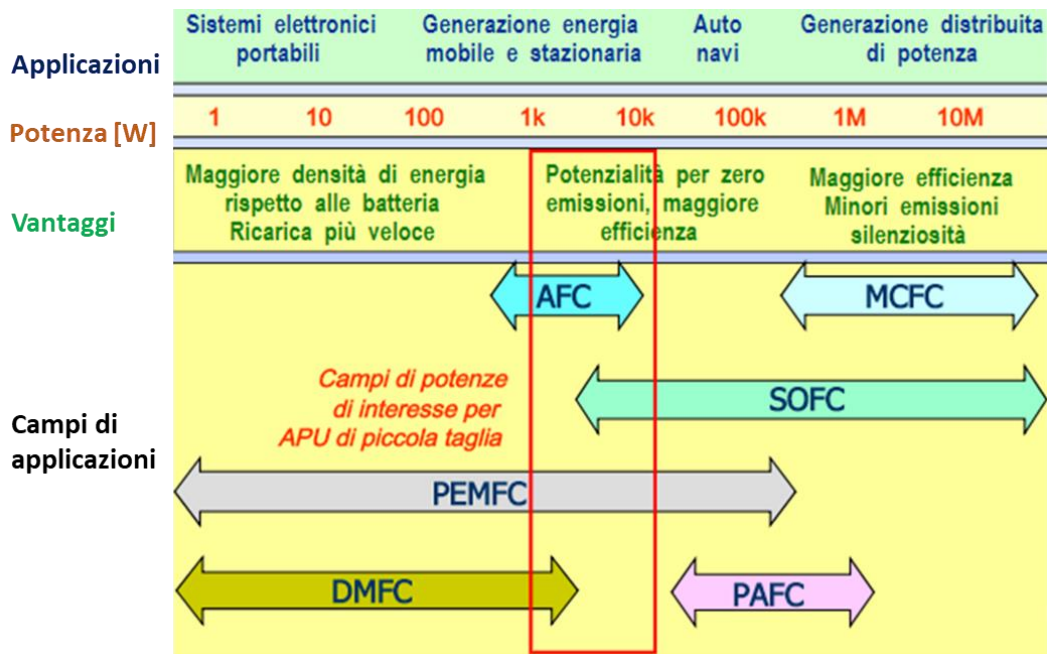
In ogni caso risulta chiaro che una temperatura operativa più alta all'interno della cella determina:

- un'efficienza elettrica della cella maggiore
- inferiore qualità e contenuto dei catalizzatori presenti negli elettrodi
- processi di produzione più costosi e complessi
- una maggiore tolleranza alle impurità
- maggiori dimensioni degli impianti.

Nella Tabella in basso si riporta dunque una classificazione per le diverse tipologie di celle, elettrolita utilizzato, reazioni redox previste e temperature di funzionamento previste:

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 $Li_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ 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

In questo altro schema di sintesi invece si riporta una suddivisione per applicazioni pratiche, potenze ottenibili, vantaggi e campi di applicabilità dei tipi di celle menzionati:



Obiettivo del lavoro di tesi è però lo studio e l'approfondimento di una nuova ed emergente tipologia di cella a combustibile che utilizza come combustibile direttamente il boroidruro di sodio (DBFC).

La cella a boroidruro diretto è quindi un dispositivo che trasforma l'energia chimica degli ioni boroidruro (BH_4^-) e di un ossidante (O_2 o H_2O_2) direttamente in elettricità mediante reazioni redox. Essa presenta alcune caratteristiche interessanti come un elevato potenziale a circuito aperto, la facilità del BH_4^- di elettro-ossidarsi su metalli anche poveri, bassa temperatura operativa ed alta densità di potenza. Questi motivi rendono la DBFC uno fra i sistemi di alimentazione più promettenti per le applicazioni portatili.

Il problema più grande per questa tecnologia è rappresentato dall'idrolisi degli ioni boroidruro, che dà luogo alla formazione di idrogeno che riduce così l'efficienza energetica e la densità di potenza. La generazione di idrogeno può causare infatti fluttuazioni di pressione nella cella, che inducono ad un funzionamento instabile del sistema, oltre a comportare anche problemi legati all'alimentazione del combustibile. L'idrogeno generato infatti blocca l'accesso del combustibile all'anodo, riduce la conduttività ionica dell'elettrolita e i reali coefficienti di diffusione dei reagenti, influenzando negativamente le prestazioni della cella, specialmente a basse portate di alimentazione del combustibile.

Durante l'ossidazione del boroidruro, la differenza di potenziale, la potenza e gli elettroni rilasciati sono fortemente influenzati dal materiale costituente l'anodo e il catodo, dall'elettrolita utilizzato e dalle esigenze di lavoro. Le principali sfide da superare risultano dunque l'individuazione di un catalizzatore selettivo in grado di mitigare l'evoluzione dell'idrogeno e la delucidazione del meccanismo di ossidazione

degli ioni boroidruro, mentre la progettazione della cella e la sua configurazione sono già in una fase avanzata.

La DBFC risulta così un'opzione interessante per superare le difficoltà associate all'approvvigionamento, allo stoccaggio e alla manipolazione sicura dell'idrogeno, attraverso l'utilizzo di un vettore energetico liquido.

Il boroidruro di sodio è un composto bianco inorganico con una struttura microcristallina, solubile in solventi protici e in alcoli. È un agente riducente utilizzato in molti processi industriali e non esiste in natura, infatti è stato sintetizzato per la prima volta nel 1943 attraverso una reazione tra idruro di sodio e metile borato.

L'uso di sodio boroidruro in una cella a combustibile presenta diversi vantaggi:

- ✓ È stabile in soluzioni alcaline forti con una vita media di circa 430 giorni.
- ✓ È teoricamente in grado di rilasciare 8 elettroni per ione di boroidruro per valori del potenziale molto bassi ed è in grado di generare una potenza elevata utilizzando anche piccole quantità di sostanza.
- ✓ Non produce anidride carbonica se utilizzato nelle celle a combustibile (a differenza dell'etanolo o del metanolo) o se utilizzato per la produzione di idrogeno.
- ✓ Il suo prodotto di ossidazione, il metaborato, è accettabile da un punto di vista ambientale e può potenzialmente essere riciclato nuovamente in sodio boroidruro.
- ✓ È in grado di alimentare le celle in condizioni ambientali e la sicurezza dei reagenti e dei prodotti lo rende un combustibile perfettamente idoneo per le applicazioni portatili.

Per quanto riguarda i principali componenti di una DBFC, sono utilizzati come elettrodi anodici materiali come oro, nichel, platino e palladio in quanto hanno una buona attività catalitica come elettrocatalizzatori verso la reazione di ossidazione elettrochimica e la reazione di idrolisi. Come materiale catodico, uno dei migliori elementi risulta essere il platino, grazie alla sua elevata attività di riduzione dell'ossigeno, l'alta conduttività elettrica e la buona stabilità chimica.

Inoltre, per migliorare le prestazioni di un elettrodo, è fondamentale un materiale catalizzatore di supporto, identificato per questo tipo di cella nel carbonio. Un altro fattore importante per migliorare le prestazioni della DBFC è rappresentato dal carico del catalizzatore. Un aumento di quest'ultimo ha dimostrato sperimentalmente di migliorare le prestazioni della cella nonostante notevoli quantità possano condurre ad un ispessimento dell'intero strato influenzando negativamente il rendimento della cella.

Per evitare il passaggio del combustibile nel comparto catodico, pur consentendo il trasporto di ioni si utilizzano tipicamente membrane di tipo Nafion, che differiscono per molte caratteristiche come conduttività, composizione, spessore, resistenza meccanica, contenuto di acqua all'equilibrio e capacità di scambio ionico.

Ovviamente l'introduzione di un ulteriore componente nella cella complica ancor più gli aspetti ingegneristici, pertanto la ricerca attuale in questo campo è indirizzata nell'individuazione di catodi che risultano inattivi verso l'elettro-ossidazione e l'idrolisi chimica del boroidruro.

Le prestazioni della singola DBFC cella dipendono quindi da molti aspetti come i materiali utilizzati per l'anodo e il catodo, l'elettrolita, il tipo di membrana e il campo

di flusso del combustibile. Il rendimento è anche influenzato da parametri operativi come la composizione e il pH dell'analita, l'umidità dell'ossigeno e la temperatura. La DBFC risulta dunque una fonte di energia potenzialmente sostenibile, pulita, sicura ed efficiente da utilizzare per applicazioni portatili.

La sperimentazione è iniziata con la preparazione di una soluzione di NaBH_4 , NaOH e acqua distillata a date concentrazioni, mantenendo il volume fisso. E' stata assemblata una cella elettrochimica a tre elettrodi al fine di:

- 1) valutare la variazione di pressione indotta in seguito all'applicazione di una differenza di potenziale
- 2) misurare la quantità di idrogeno gassoso generato dalla reazione di idrolisi del boroidruro
- 3) studiare la cinetica della reazione di elettro-ossidazione del boroidruro per i diversi casi di analisi proposti, grazie a tecniche di voltammetria a scansione lineare.

Particolare attenzione è stata dedicata al design della cella, il cui requisito principale imponeva di resistere meccanicamente agli sforzi indotti da eventuali pressioni interne. Pertanto per il corpo principale è stato utilizzato un vetro spesso 1.5 cm avente forma emisferica, ricoperto da una piastra circolare in PVC di spessore pari a 2 cm all'interno della quale sono stati realizzati 4 fori per la disposizione dei tre elettrodi e di un manometro. Tutti i punti di contatto fra i diversi elementi assemblati della cella sono stati ricoperti da strati di Teflon (PTFE) in maniera tale da assicurare una chiusura ermetica di questi. Per quanto riguarda gli elettrodi si è deciso di utilizzare:

- Oro come elettrodo di lavoro (WE), sul quale si verifica praticamente la reazione di ossidazione del boroidruro
- Tantalo come elettrodo ausiliario (CE): il suo scopo è di garantire che la corrente non circoli attraverso l'elettrodo di riferimento, il che influenzerebbe i valori del potenziale
- Cloruro di Argento come elettrodo di riferimento (RE): è un elettrodo che ha un potenziale ben determinato e stabile anche ad elevate pressioni, indipendentemente dall'intensità di corrente che passa attraverso la cella elettrochimica.

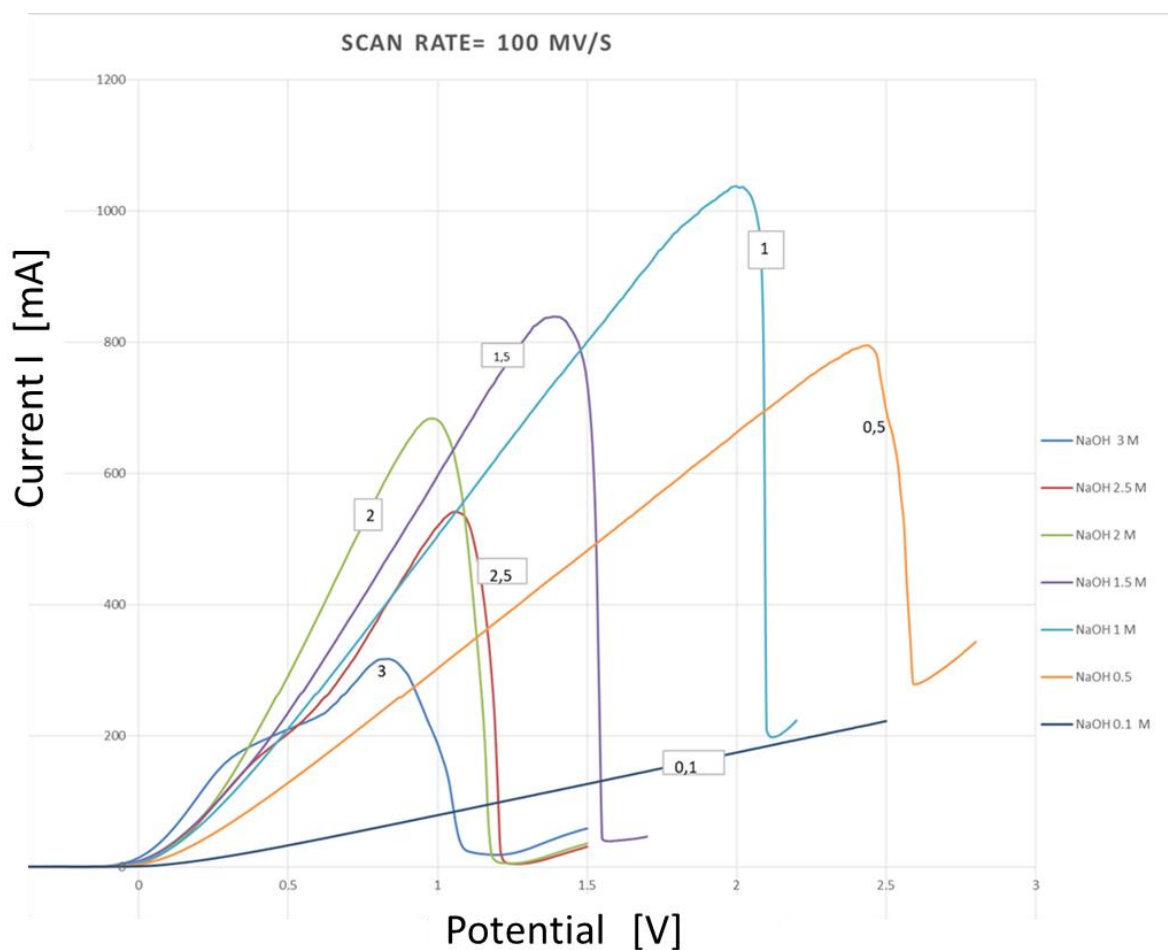
I tre elettrodi sono stati fissati rispettivamente a tre barre di acciaio inossidabile (1 cm spesse) che inserite nella cella hanno mostrato buone caratteristiche in termini di corrosività verso la soluzione usata.

Dunque, le tre barre di acciaio sono state collegate attraverso pinze amperometriche ad un potenziostato (Ivium Potentiostat Technology), per valutare le eventuali variazioni di pressioni all'interno della cella e quindi, la successiva idrolisi del boroidruro ed la relativa cinetica della reazione di elettro-ossidazione sull'elettrodo di lavoro utilizzato nel caso specifico.

Da notare inoltre che per ciascun test effettuato sono state seguite alcune istruzioni operative:

- gli elettrodi sono stati immersi nella soluzione per la stessa lunghezza per mantenere costante l'area reattiva
- l'intervallo temporale tra la preparazione della soluzione ed il test è stato mantenuto costante così come la temperatura
- gli elettrodi sono stati puliti in una soluzione di acido cloridrico (0,4 M) quindi risciacquati con acqua deionizzata.

Per i diversi casi di analisi (effettuati lasciando costante la concentrazione di NaBH_4 ma variando quella di NaOH), le variazioni di pressione all'interno della cella sono risultate prossime a zero fin dai primi risultati. Di conseguenza la quantità di idrogeno gassoso sviluppata è risultata trascurabile, merito di una bassa concentrazione utilizzata per il sodio boroidruro ed all'uso di idrossido di sodio usato come mezzo alcalino che ha ostacolato l'idrolisi del BH_4^- , senza comportare un aumento della viscosità della soluzione riducendo la mobilità degli ioni boroidruro. Inoltre, una bassa concentrazione di boroidruro in una DBFC eviterebbe anche complicazioni legate al crossover del boroidruro, con conseguente riduzione delle prestazioni del catodo. Per comprendere la reazione di ossidazione del boroidruro sull'elettrodo di lavoro usato, sono stati condotti studi voltammetrici a scansione lineare (LVS). Per ogni caso di analisi, sono state ottenute dieci curve di ossidazione del boroidruro, poiché ogni test è stato eseguito modificando la velocità di scansione da valori di 10 mV/s a 100 mV/s con un passo pari a 10 mV/s. Nella Figura in basso si riportano le diverse curve ottenute a seconda del caso di analisi con una velocità di scansione pari a 100 mV/s:

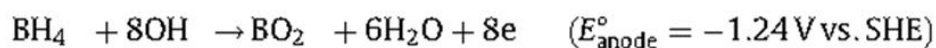


Il miglior risultato in termini di corrente elettrica generata (circa 800 mA) si è registrato per due soluzioni, praticamente quando la molarità dell'idrossido di sodio è stata assunta pari a 2 e 1,5 M. Sebbene gli ultimi due test (molarità di NaOH pari a 0,5 e 1M) mostrassero valori di corrente più elevati, queste prove non sono state prese in considerazione perché il range di valori del potenziale di interesse oscilla tra 0 e 2 Volt approssimativamente.

Successivamente è stato valutato analiticamente il numero di elettroni rilasciati durante la reazione di elettro ossidazione del boroidruro attraverso l'individuazione della "reale" pendenza di Tafel:

$$ba = \pm \frac{2,3 * R * T}{\alpha * n * F}$$

Diagrammando la densità di corrente e il rispettivo potenziale applicato in un campo di valori dove è ritenuta valida la prima legge di Fick (Charge transfer controlled zone). I risultati numerici hanno mostrato un rilascio di 7.8 elettroni per ione di BH₄- utilizzando un elettrodo di lavoro come l'Oro, confermando che il boroidruro reagisce secondo il seguente percorso:



senza la generazione di ioni metaborati intermedi, confermando i risultati ottenuti nella prima parte della sperimentazione, ovvero che la reazione di ossidazione procede senza l'idrolisi chimica del BH₄-.

I valori della densità di potenza, della tensione e della densità di corrente ottenuti per questo tipo di tecnologia, risultano molto incoraggianti rispetto ad altri tipi di celle a combustibile che lavorano a bassa temperatura:

Fuel	Oxidant	Theoretical cell energy charge/ kW h kg ⁻¹
NaBH ₄	H ₂ O ₂	17
NaBH ₄	O ₂	9.3
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	O ₂	8.04
Methanol (CH ₃ OH)	O ₂	6.08
H ₂	O ₂	3.28

Inoltre la cella a boroidruro diretto condivide con la PEFC e la DMFC molte caratteristiche in termini di metodi di preparazione degli elettrodi e progettazione dello stack di celle, pertanto le ultime due tecnologie, avendo maggiore affidabilità e maturità, possono sicuramente supportare lo sviluppo futuro della DBFC.

La DBFC rappresenta una fonte di produzione di energia elettrica promettente, ma diversi aspetti costruttivi e operativi devono essere migliorati per conferire una maggiore efficienza ed affidabilità al sistema, come:

- Trovare un materiale anodico catalizzatore alternativo e sicuramente più economico dell'oro, in grado di rilasciare un numero quanto più elevato possibile di elettroni per ione di BH₄;
- Riduzione al minimo del crossover dei reagenti mediante l'adozione di catalizzatori catodici che non siano attivi per l'ossidazione del boroidruro in combinazione magari alla rimozione della membrana.

- Prevedere un sistema di reforming per il BH4- ed i suoi eventuali prodotti di reazione
- Abbattere i costi della cella in generale in aggiunta a processi di sintesi del combustibile economicamente più accessibili.

Concludendo, le celle a combustibile in generale presentano diversi vantaggi rispetto alle fonti di energia convenzionali. La tecnologia delle celle a combustibile è in grado di raggiungere efficienze energetiche di circa il 50 - 75%, presenta un funzionamento silenzioso e necessita di minor manutenzione a causa dell'assenza di parti mobili. D'altra parte, la dinamica più lenta, il profilo di bassa tensione nei confronti della densità di corrente e la necessità di essere accoppiate ad un sistema di accumulo di energia per fornire una produzione stabile, restano pur sempre limiti importanti.