



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Effetto delle composizioni del gas anodico sulle prestazioni di cella  
MCFC e sviluppo di nuovi anodi alternativi

*E. Simonetti, R. Lo Presti, C. Paoletti, F. Zaza*

EFFETTO DELLE COMPOSIZIONI DEL GAS ANODICO SULLE PRESTAZIONI DI CELLA MCFC E  
SVILUPPO DI NUOVI ANODI ALTERNATIVI

E. Simonetti, R. Lo Presti, C. Paoletti, F. Zaza, ENEA

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

## INDICE

1. INTRODUZIONE.....	4
1.1 Composizione del biogas.....	4
1.2 Cella a combustibile a carbonati fusi.....	6
2. ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI.....	7
2.1 PARTE SPERIMENTALE.....	7
2.2 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	7
2.2.1 EFFETTO DELLA COMPOSIZIONE DEL GAS ANODICO SULLE PRESTAZIONI DI CELLA.....	7
2.2.1.1 Reazioni anodiche.....	8
2.2.1.2 Effetto dell'aggiunta di CO.....	9
2.2.1.3 Effetto dell'aggiunta di CO all'OCV con diversi rapporti H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> .....	10
2.2.1.4 Effetto dell'aggiunta di CO all'OCV e diverse correnti di polarizzazione di cella.....	11
2.2.1.5 Conclusioni.....	11
2.2.2 ANALISI MULTI FATTORIALE.....	11
2.2.2.1 Effetto dell'aggiunta di H <sub>2</sub> S.....	11
2.2.2.2 Effetto dell'aggiunta di CO.....	16
2.2.2.3 Interazioni acido solfidrico – monossido di carbonio.....	17
2.2.2.4 Conclusioni.....	18
2.2.3 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI ELETTRODI IN NICHEL-CROMO RICOPERTI CON OSSIDO DI CERIO E OSSIDO DI ZIRCONIO.....	18
2.2.3.1 Preparazione e caratterizzazione di anodi ricoperti con ceria: Istituto di Chimica e Tecnologie Nucleari INCTh.....	19
2.2.3.2 Microscopia elettronica e analisi EDS.....	20
2.2.3.3 Raggi x.....	22
2.2.3.4 Analisi termica.....	22
2.2.3.5 Misure di conducibilità.....	24
2.2.3.6 Preparazione e caratterizzazione di anodi ricoperti con ceria-zirconia: Università di Roma “Tor Vergata”, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche.....	25
2.2.3.7 Spray deposition.....	26
2.2.3.8 Deep coating.....	27
2.2.4 TEST IN CELLA CON ELETTRODI DI SUPERFICIE 100 CM <sup>2</sup> .....	29
2.2.4.1 Curve di polarizzazione in presenza di H <sub>2</sub> S.....	29
2.2.4.2 Rigenerazione dell'anodo avvelenato da H <sub>2</sub> S.....	30
2.2.4.3 Analisi post test.....	31
2.2.4.4 Conclusioni.....	32
2.2.5 MISURE DI IMPEDENZA.....	33
2.2.5.1 Circuiti equivalenti.....	33

2.2.5.2 Dipendenza della misura di impedenza dai fattori di utilizzo del gas anodico.....	35
2.2.5.3 Effetto dell'avvelenamento da H <sub>2</sub> S sulle misure di impedenza.....	36
2.2.5.4 Conclusioni.....	39
3. PRINCIPALI SOGGETTI ESTERNI COINVOLTI.....	40
4. DIFFUSIONE DEI RISULTATI.....	40
5.1 Elenco congressi.....	40
5.2 Elenco pubblicazioni.....	42
5. ELENCO DEI RAPPORTI TECNICI E DEI PRODOTTI REALIZZATI.....	42
6. BIBLIOGRAFIA.....	42

## **1. INTRODUZIONE**

In questi ultimi decenni la crescente consapevolezza del problema del "global warning", ha incrementato l'interesse nei confronti dello sviluppo di metodi per la mitigazione delle emissioni di gas serra tra i quali il più abbondante è l'anidride carbonica. Le emissioni di anidride carbonica sono principalmente causate da processi di combustione dei combustibili fossili, sia in larga scala, come nella produzione di energia elettrica, sia in processi a scala inferiore, come quelli legati ai motori delle automobili e al riscaldamento in unità residenziali e domestiche.

L'utilizzo delle biomasse in parziale sostituzione dei combustibili fossili, può dare un valido contributo al settore energetico garantendo effetti contenuti in termini di emissioni di gas serra. Si tratta infatti di una risorsa energetica rinnovabile sempre disponibile in cui l'apporto di CO<sub>2</sub> all'atmosfera è complessivamente nullo, dato che la quantità di anidride carbonica liberata con la combustione o con altri processi che ne scompongono la struttura, è la stessa impiegata per la crescita della pianta [1].

Oggi, accanto agli approcci tradizionali per la valorizzazione della biomassa (produzione di calore per il riscaldamento dei digestori e/o di ambienti civili; produzione di energia tramite motori a combustione interna; produzione di metano puro), si sta esplorando la possibilità di utilizzare il biogas per l'alimentazione di impianti con celle a combustibile e, in particolare, con celle a carbonati fusi (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC), operanti ad alta temperatura.

Le celle a combustibile a carbonati fusi sono una tecnologia di elevato pregio tecnico, economico ed ambientale che permette di ottenere, allo stesso tempo, energia elettrica e calore con un'efficienza di conversione energetica molto elevata. Da queste considerazioni emerge chiaramente il proposito di unire sinergicamente i vantaggi della tecnologia delle celle a combustibile a carbonati fusi, contraddistinta da un'efficienza elevata e da emissioni inquinanti praticamente nulle, e delle fonti di energia rinnovabili quali biogas [2,3].

Per l'intera filiera agricola inoltre, la tecnologia del biogas non rappresenta esclusivamente una diversificazione dell'attività ma anche, in alcuni casi, una soluzione allo smaltimento di scarti e residui e delle deiezioni zootecniche.

### **1.1 Composizione del biogas**

La tecnologia di produzione di biogas da biomassa agricola e agroindustriale è realizzabile per mezzo di un processo biochimico di digestione anaerobica che, attraverso l'attività metabolica di batteri, degrada i substrati complessi con l'ottenimento di composti chimicamente più semplici e il biogas.

Il biogas ottenuto è composto principalmente da metano, anidride carbonica e da composti secondari. La composizione del biogas dipende fortemente dalla natura della materia prima che viene utilizzata per alimentare il digestore; nel caso di deiezioni animali un esempio di composizione rappresentativa è quello riportato in tabella I.

Metano	52% vol.
Anidride carbonica	44% vol.
Acqua	3% vol.
Idrogeno	0.1 % vol.
Zolfo e composti solforati	0.2% vol. come H <sub>2</sub> S e COS
Ammoniaca	Tracce
Ossido di carbonio	Tracce

Tabella I – Composizione media del biogas proveniente da deiezioni animali.



Fig. 1 – Schema di utilizzo di scarti urbani o agricoli per l'alimentazione con biogas di uno stack di celle a combustibile ad alta temperatura.

Per alimentare una cella a combustibile a carbonati fusi con biogas è necessario trasformare il metano in idrogeno attraverso un processo di reforming ed eliminare le impurezze presenti con una fase intermedia di clean up (figura 1). Nel biogas sono infatti presenti piccole concentrazioni di sostanze che possono avvelenare sia il catalizzatore del reformer, sia gli elettrodi della fuel cell. Il principale inquinante presente nel biogas che può danneggiare gravemente l'anodo della MCFC è l'idrogeno solforato H<sub>2</sub>S. Lo zolfo è un costituente delle proteine che compongono il substrato organico del biodigestore e che vengono degradate in ambiente anaerobico con formazione di solfati convertiti infine in S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>S.

La riduzione della concentrazione di idrogeno solforato può essere realizzata prima di tutto ottimizzando il processo di fermentazione con lo studio di opportune condizioni di temperatura, acidità, aggiunta di additivi al digestore e un controllo accurato dei microrganismi.

Successivamente si procede alla fase di clean up che rimuove la maggior parte dello zolfo ancora prodotto attraverso l'uso di letti contenenti sostanze adsorbenti quali zeoliti, carboni attivi, ferriti di zinco, o catalizzatori.

Il biogas dopo il trattamento di clean up, contiene concentrazioni di zolfo dai ppb a pochi ppm. Lo studio dei meccanismi di avvelenamento dell'anodo può suggerire le condizioni migliori per limitare la caduta di prestazione della cella e per favorire l'eventuale rigenerazione dell'elettrodo. Un'ulteriore possibilità è lo studio e la preparazione di anodi alternativi trattati per essere refrattari all'avvelenamento o più facilmente rigenerabili sia in termini di velocità che di grado di reversibilità della reazione.

## 1.2 Celle a combustibile a carbonati fusi

La scelta delle celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) come parte finale della catena biodigestore, clean-up, reformer, è essenzialmente dovuta alla possibilità di usare il biogas per l'alimentazione della cella nonostante l'elevato contenuto di anidride carbonica e la presenza di monossido di carbonio che viene, in questo caso, usato come combustibile. Inoltre, l'alta temperatura di funzionamento delle MCFC, consente di recuperare il calore cogenerato e la sua elevata efficienza compensa il basso contenuto energetico della biomassa.

La composizione media del gas derivante da deiezioni animali, dopo il processo di reforming per la conversione di metano in idrogeno e di ossido di carbonio in anidride carbonica è quella indicata in tabella II [4].

Idrogeno	30 – 40 % vol.
Anidride carbonica	20 – 30 % vol.
Acqua	20 - 30 % vol.
Metano	0.1 - 0.3 % vol.
Ossido di carbonio	5 – 10 % vol.
Zolfo e composti solforati	< 2 ppm
Ammoniaca	Tracce

*Tab.II - Composizione media del gas derivante da deiezioni animali, dopo il processo di reforming.*

## 2. ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI

Secondo quanto stabilito nell'Accordo di Programma la sperimentazione è stata suddivisa in due fasi: nella prima sono state eseguite prove in cella con elettrodi da 100 cm<sup>2</sup> e componenti tradizionali studiando la risposta della cella alla variazione dei gas anodici, nella seconda sono stati preparati e provati in cella anodi rivestiti con composti in grado di fissare lo zolfo.

Le composizioni provate sono derivate dalla simulazione di gas provenienti dalla catena biodigestore re-clean up-reformer, e sono state calcolate tenendo conto della variabilità della composizione del gas in ingresso all'anodo dovuta alle differenti fonti biologiche che possono alimentare il biodigestore.

Il flusso del gas catodico è stato quindi mantenuto costante mentre i gas anodici sono stati studiati in un opportuno range di concentrazioni.

### 2.1 PARTE SPERIMENTALE

Per eseguire le prove sperimentali oggetto di questo rapporto, sono state utilizzate 3 monocelle con area attiva di 55 cm<sup>2</sup>. I componenti di cella sono stati forniti da Ansaldo Fuel Cell e sono stati: il catodo tradizionale di ossido di nichel litiato, l'anodo di nichel cromo 5% ed una matrice di  $\gamma$ -alluminato di litio, impregnata di una miscela di carbonati di litio e potassio alla composizione eutettica  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3=62:38\text{mol}\%$ .

Le condizioni di esercizio delle celle, provate per un periodo di tempo che va dalle 1500 alle 2000 ore, sono le seguenti: temperatura 650°C, pressione 1atm, gas catodico  $\text{O}_2:\text{N}_2:\text{CO}_2=14.4:54.2:31.4\text{vol}\%$ , gas anodico  $\text{H}_2=16\div 28\text{vol}\%$  -  $\text{CO}_2=2\div 10\text{vol}\%$  -  $\text{CO}=2\div 6\text{vol}\%$ ,  $\text{H}_2\text{S}=2\div 95\text{ppm}$ ,  $\text{H}_2\text{O}=25\text{vol}\%$  e  $\text{N}_2$  per la parte rimanente.

Le curve di polarizzazione sono state eseguite con un carico elettronico N333 Agilent effettuando una scansione di corrente e registrando il potenziale corrispondente. Un programma in Labview, compilato nei nostri laboratori, è stato usato per il controllo degli strumenti, l'esecuzione delle misure e l'acquisizione dei dati sperimentali. I calcoli con regressioni multiple sono stati eseguiti con il programma Matlab (The Mathworks, Natick, MA).

Le misure di impedenza sono state effettuate a due elettrodi, con un analizzatore di risposta in frequenza SI 1260 ed una interfaccia elettrochimica SI 1287 Solartron. Per effettuare le misure di impedenza durante erogazione di corrente della cella è stato utilizzato un Booster 1470 Solartron da 20 A.

### 2.2 RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 2.2.1 EFFETTO DELLA COMPOSIZIONE DEL GAS ANODICO SULLE PRESTAZIONI DI CELLA

La tensione di una MCFC varia con la composizione dei gas in ingresso; al catodo si ha il consumo di  $\text{O}_2$  e di  $\text{CO}_2$  mentre all'anodo si verificano numerose reazioni oltre a quella di ossidazione dell'idrogeno.

I gas presenti nel flusso anodico quando la cella viene alimentata con biogas sono: l'idrogeno, l'anidride carbonica, l'ossido di carbonio, in tracce il metano, l'idrogeno solforato e l'acqua. Viene di seguito descritto l'effetto della composizione del gas anodico sulle prestazioni di una cella a combustibile a carbonati fusi con componenti tradizionali focalizzando l'attenzione su quelle composizioni che, pur con un elevato range di variabilità, simulano il gas proveniente dalla catena digestore, clean-up, reformer.

### 2.2.1.1 Reazioni anodiche

La riduzione dell'ossigeno al catodo di una cella a combustibile a carbonati fusi avviene secondo la reazione:



La reazione di ossidazione dell'idrogeno all'anodo avviene secondo la reazione:



L'equazione di Nernst per la cella completa è la seguente:

$$E = E_0 + RT/nF \ln P(\text{H}_2)P(\text{O}_2)^{0.5}P(\text{CO}_2)_{\text{ca}}/P(\text{CO}_2)_{\text{an}}P(\text{H}_2\text{O}) \quad (3)$$

dove  $E_0$  è il potenziale standard.

Il potenziale anodico dipende dalla composizione del gas combustibile e dall'equilibrio chimico dei composti nel compartimento anodico; la sua variazione è funzione del rapporto  $[\text{H}_2]/[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}_2]$ , più questo è alto, maggiore è il potenziale. La variazione di tensione all'anodo al variare della composizione, è espressa dalla seguente equazione in cui i pedici 1 e 2 indicano due diverse composizioni di gas :

$$(P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2})_2$$

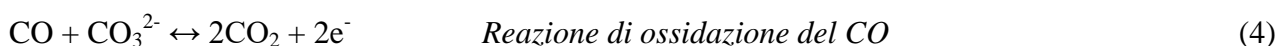
$$\Delta V_{\text{anodo}} = 173 \log \frac{\text{-----}}{(P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2})_1}$$

$$(P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2})_1$$

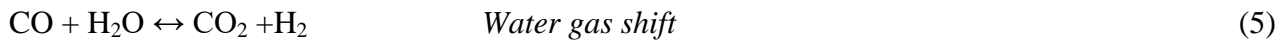
con  $P_{\text{H}_2}$ ,  $P_{\text{CO}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  pressioni parziali rispettivamente di  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Un aumento della concentrazione di idrogeno, al numeratore nell'equazione di Nernst, porta quindi ad un aumento della tensione di cella, mentre un aumento di anidride carbonica, necessaria all'anodo per evitare la perdita per evaporazione dei carbonati, ha un effetto negativo sulla tensione di cella essendo presente al denominatore dell'equazione (3).

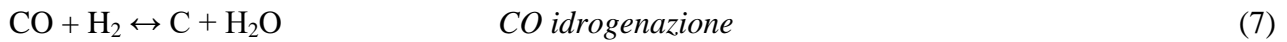
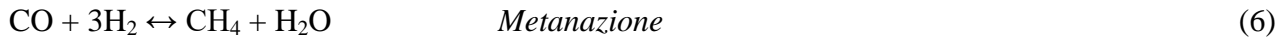
L'uso di un elettrolita composto da una miscela di carbonati, permette di utilizzare il CO come combustibile secondo la seguente reazione:



La reazione diretta di ossidazione del CO è molto lenta [5] e può generare una sovratensione notevole. La conversione di CO a  $\text{H}_2$  avviene quindi preferenzialmente attraverso la water gas shift reaction (wgs):



Una MCFC viene alimentata all'anodo con una miscela contenente  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  ed  $\text{H}_2\text{O}$  per prevenire la decomposizione dei carbonati e la formazione di carbone, nel comparto anodico possono quindi avere luogo anche le seguenti reazioni:



L'effetto dell'aggiunta di  $\text{CO}_2$  sulla tensione a circuito aperto (OCV) della cella è negativo sia per l'equazione di Nernst di cui già detto, sia perché la reazione (5) di wgs viene retrocessa all'aumentare della pressione parziale dell'anidride carbonica con conseguente diminuzione della concentrazione di idrogeno.

### 2.2.1.2 Effetto dell'aggiunta di CO

Aggiungendo ossido di carbonio alla cella si osserva una variazione negativa della sua OCV. Contrariamente a quanto accade per la  $\text{CO}_2$ , la variazione di potenziale è lenta sia all'aggiunta che all'interruzione del flusso del gas contenente CO con un salto negativo all'aggiunta ed uno positivo dopo l'interruzione (figura 2).

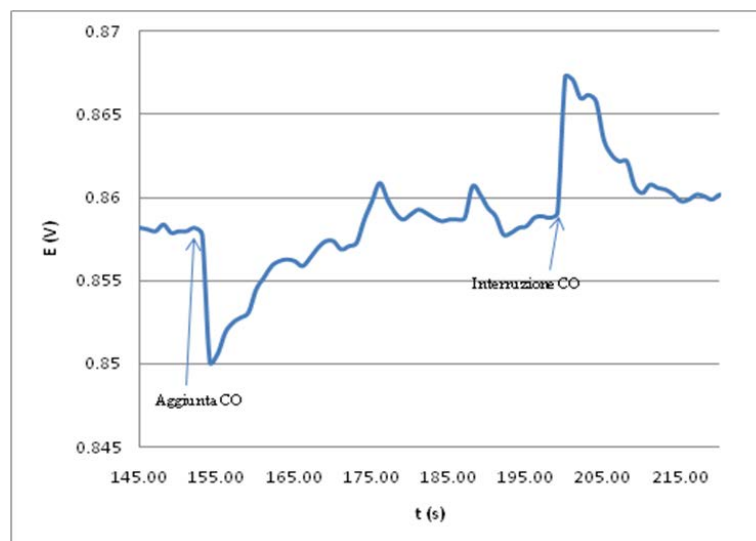


Fig. 2 – Variazione della tensione di cella in funzione del tempo prima, durante e dopo aggiunta di ossido di carbonio.

Questo comportamento è dovuto al fatto che il CO è coinvolto in numerose reazioni che avvengono in fase gassosa. Secondo l'equazione di Nernst, il picco negativo può essere dovuto ad una diminuzione della concentrazione di idrogeno o ad un aumento nella concentrazione di  $\text{CO}_2$  e di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Le reazioni che coinvolgono il CO, come mostrato prima, sono la water gas shift (5), la reazione di metanazione (6), di idrogenazione (7) e di Boudouard (8). Tra queste solo l'idrogenazione, che

consumo idrogeno, e la Boudouard che produce anidride carbonica, possono provocare uno shift negativo del potenziale di cella.

Uno shift positivo può essere al contrario provocato dalla wgs nella quale viene consumata acqua e vengono prodotti idrogeno e anidride carbonica. Lo shift negativo del potenziale mostrato in figura suggerisce che la reazione di wgs non è predominante all'aggiunta di CO come non molto probabile è la reazione di metanazione che ha una bassa costante di equilibrio.

Dopo il picco negativo, in pochi secondi dall'aggiunta di CO, la tensione di cella inizia a salire e raggiunge un valore di equilibrio conseguente ad una composizione costante dei gas anodici; la reazione prevalente in questa fase dovrebbe essere quella di wgs. Infine all'interruzione dell'aggiunta di CO si osserva un picco positivo della tensione di cella dovuto alle reazioni inverse di quelle che provocano lo shift negativo (idrogenazione e Boudouard).

### 2.2.1.3 Effetto dell'aggiunta di CO all'OCV con diversi rapporti $H_2/CO_2$

Si è studiato l'effetto dell'aggiunta di CO sulla tensione di cella a circuito aperto (OCV) con diversi rapporti  $H_2/CO_2$ . Nella figura 3 sono riportati i valori della tensione di cella all'aggiunta ed interruzione di un flusso di CO nel tempo con basso contenuto di  $CO_2$  ( $H_2/CO_2 = 13.4\%$ ), un contenuto intermedio ( $H_2/CO_2 = 6.7\%$ ) ed un alto contenuto di  $CO_2$  ( $H_2/CO_2 = 1.7\%$ ).

L'aggiunta di CO per alti rapporti tra idrogeno ed anidride carbonica, ha un effetto negativo sulla tensione di cella a circuito aperto. Al diminuire del rapporto e quindi all'aumentare della concentrazione di anidride carbonica, l'effetto è prima nullo e poi positivo. E' possibile spiegare questo andamento ritornando alle reazioni descritte precedentemente nel rapporto: quando la concentrazione di  $CO_2$  è bassa la reazione di Boudouard all'aggiunta di CO prevale ed aumenta la concentrazione di  $CO_2$ . L'aumento di anidride carbonica, secondo l'equazione di Nernst, ha un effetto negativo sulla OCV di cella. Al contrario, aumentando la concentrazione di  $CO_2$  e quindi diminuendo il rapporto  $H_2/CO_2$ , la reazione di wgs predomina sulla Boudouard (minore costante di equilibrio) e l'aggiunta di CO aumenta la concentrazione di idrogeno e riduce quella dell'acqua con conseguente effetto positivo sulla tensione di cella.

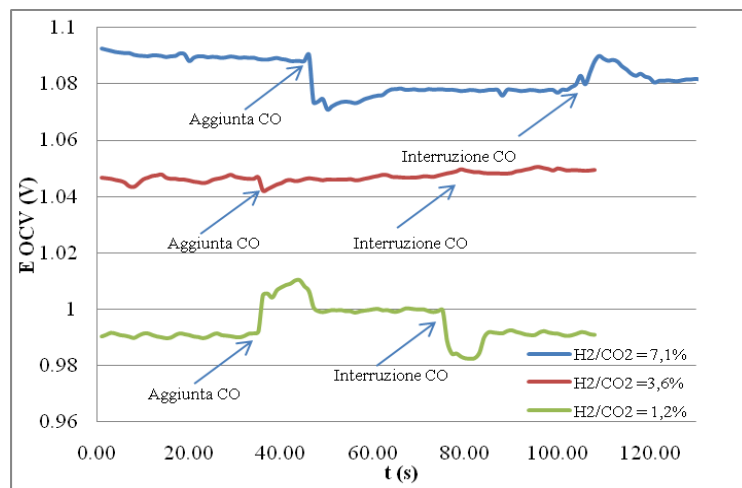


Fig. 3 - Tensione di cella in funzione del tempo, con diversi rapporti idrogeno/anidride carbonica prima durante e dopo aggiunta di ossido di carbonio ( $H_2/CO_2 = 7,1\%$ ,  $H_2/CO_2 = 3,6\%$ ,  $H_2/CO_2 = 1,25\%$ ).

### 2.2.1.4 Effetto dell'aggiunta di CO all'OCV e diverse correnti di polarizzazione della cella

In figura 4 è riportata la tensione di cella ad OCV, 100 e 160 mA/cm<sup>2</sup> prima durante e dopo aggiunta di CO. Alla tensione di circuito aperto l'effetto dell'aggiunta del monossido di carbonio è negativo e l'interruzione del flusso di CO provoca invece uno shift positivo della tensione di cella come già spiegato in precedenza. A correnti più elevate l'effetto negativo diminuisce fino ad annullarsi del tutto; infatti, durante la polarizzazione della cella, si produce CO<sub>2</sub> che fa retrocedere la reazione (8) in misura maggiore di quanto non faccia con la reazione (5). In questa reazione, il contemporaneo consumo di idrogeno, sposta l'equilibrio verso destra mitigando l'effetto negativo dovuto all'aumento di CO<sub>2</sub>.

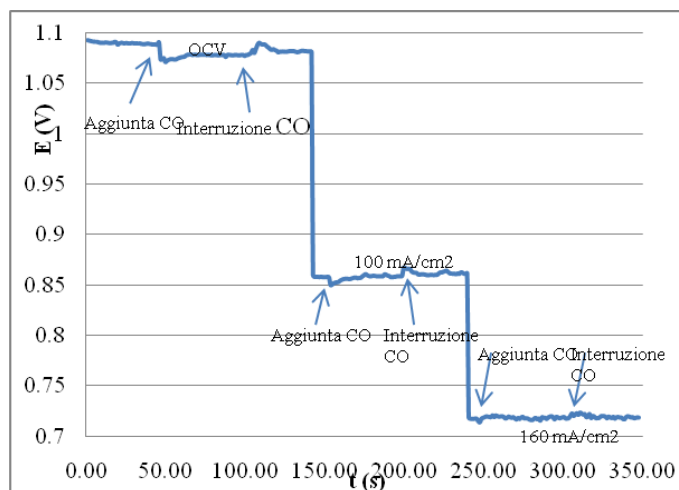


Fig. 4 - Tensione di cella in funzione del tempo, ad OCV, 100 e 160 mA/cm<sup>2</sup> prima durante e dopo aggiunta di ossido di carbonio.

### 2.2.1.5 Conclusioni

Dall'analisi dei dati ottenuti all'aggiunta di CO all'anodo di una cella combustibile a carbonati fusi con diverse concentrazioni di CO<sub>2</sub> e diverse correnti di polarizzazione, è possibile trarre le seguenti conclusioni:

- 1- La reazione anodica in fase gassosa dominante all'aggiunta di CO dipende dalla concentrazione di anidride carbonica;
- 2- Con rapporti H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> elevati, quindi una bassa concentrazione di anidride carbonica, prevale la reazione di Boudouard e si osserva un'effetto negativo sulla tensione di cella;
- 3- Con bassi rapporti H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, quindi un'elevata concentrazione di anidride carbonica, prevale la reazione di wgs e l'aggiunta di CO ha un effetto positivo sulla tensione di cella;
- 4- Quando la cella è in stato di polarizzazione, la reazione di wgs prevale anche a basse concentrazioni di CO<sub>2</sub> a causa dell'aumentata pressione parziale di questo gas prodotto nella reazione anodica.

## 2.2.2 ANALISI MULTI FATTORIALE

### 2.2.2.1 Effetto dell'aggiunta di H<sub>2</sub>S

Bassi livelli di acido solfidrico influiscono sulle prestazioni di cella compromettendo sia la quantità di corrente erogata che la durata della vita della cella. Nel precedente anno di questo accordo di

programma, è stato studiato il meccanismo di avvelenamento e rigenerazione dell'anodo tradizionale di nichel – cromo.

La reazione di H<sub>2</sub>S può avvenire tramite diversi meccanismi di reazione come: assorbimento fisico e chimico, reazioni chimiche con l'elettrodo e l'elettrolita che sono indicate successivamente con i numeri (9), (10), (11) e (12) rispettivamente.



Il meccanismo di avvelenamento dell' idrogeno solforato dipende dalle condizioni operative in cui è esercita la cella e più precisamente da: densità di corrente, composizione del gas anodico, temperatura e pressione [6]. Lo studio effettuato fino ad ora ha previsto il mantenimento costante di tutte le variabili eccetto quella in esame. In una cella a combustibile reale diversi parametri possono mutare contemporaneamente e quindi si è affrontato lo studio del meccanismo di avvelenamento con un metodo matematico multi variabile che tiene conto non solo dell'effetto sulla risposta, in questo caso la tensione di cella, di ciascuna variabile, ma anche delle interazioni di ogni variabile con le altre. Sperimentalmente sono stati modificati più parametri contemporaneamente ed effettuate le misure di polarizzazione. In questo modo è stato possibile definire il principale meccanismo di avvelenamento dello zolfo nelle condizioni operative di una MCFC, quantificare l'effetto delle densità di corrente, della concentrazione dell'idrogeno e dell'acido solfidrico sullo avvelenamento e identificare l'interazione tra questi parametri. Inoltre è possibile formulare un modello multivariato per predire l'avvelenamento [7].

Sono stati studiati gli effetti della densità di corrente da 50 mA/cm<sup>2</sup> (l'effetto dell' avvelenamento da H<sub>2</sub>S zolfo non è significativo per valori più bassi) a 160 mA/cm<sup>2</sup> (la tensione di cella scende sotto la soglia di sicurezza di 500 mV a valori di corrente più alti). Sono stati studiati gli effetti della concentrazione di idrogeno da 33.3 vol% (a concentrazioni più basse il rapporto H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> è inferiore al valore stechiometrico, quindi l'effetto sulla tensione di cella è dovuto anche alla reazione catodica) a 47, 6 vol %. La concentrazione di solfuro di idrogeno è stata variata da 2 ppm a 95 ppm.

Una regressione multipla non lineare ha fornito la seguente espressione:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$

dove X<sub>1</sub> X<sub>2</sub> e X<sub>3</sub> sono variabili surrogate il cui valore è tra -1 e +1. Esse sono correlate alla concentrazione di H<sub>2</sub>S espressa in ppm, alla densità di corrente in mA/cm<sup>2</sup> ed alla concentrazione di idrogeno in vol%. La funzione polinomiale include altri termini (b<sub>i</sub>) correlati direttamente o indirettamente alle variabili. Il primo valore b<sub>0</sub> è una costante, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>, b<sub>11</sub>, b<sub>22</sub>, e b<sub>33</sub> sono coefficienti correlati direttamente agli effetti della concentrazione di idrogeno solforato, della densità di corrente e alla concentrazione di idrogeno rispettivamente; b<sub>12</sub>, b<sub>13</sub>, e b<sub>23</sub> sono coefficienti correlati alle interazioni incrociate tra coppie di variabili.

L'influenza di tutti i fattori sulla variabile misurata è visualizzata in un grafico a barre con intervalli di confidenza chiaramente indicati. In seguito sono riportati i grafici ottenuti con questo tipo di approccio sperimentale.

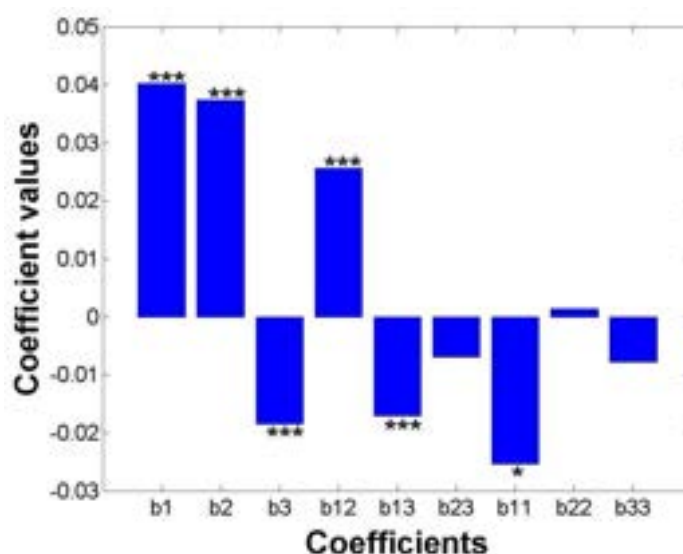


Fig 5- Effetti della variazione della concentrazione di idrogeno solforato (b1) della densità di corrente (b2) della concentrazione di idrogeno (b3), sulla caduta della tensione di cella dovuta all'avvelenamento da zolfo. Grafico dei coefficienti scalati e centrati rispetto allo zero con una regressione multipla non lineare. I livelli di significatività sono indicati con il simbolo asterisco: "un asterisco"  $p < 0.05$ , "due asterischi"  $p < 0.01$ , "tre asterischi"  $p < 0.001$ .

Nella figura 5, in cui ci si riferisce alla caduta di tensione della cella, si può osservare che b1, b2 e b3 sono statisticamente significativi; questo vuol dire che la concentrazione di idrogeno solforato, la densità di corrente, la concentrazione di idrogeno influenzano il livello di avvelenamento. In particolare è alto il valore del coefficiente b2 correlato all'effetto diretto della densità di corrente. Questo significa che la reazione elettrodica (12) ha un ruolo molto importante nel processo di avvelenamento.

Il coefficiente b1 correlato all'effetto diretto della concentrazione di idrogeno solforato, è leggermente più elevato di b2 in quanto  $H_2S$  non solo prende parte alla reazione elettrodica (12) ma è anche coinvolto nella reazione chimica di bulk con il nichel, (11), nella reazione chimica di adsorbimento superficiale (10), nell'adsorbimento fisico sull'elettrodo (9). La differenza tra b1 e b2 è comunque molto piccola e questo sta ad indicare che la reazione preponderante nell'avvelenamento è quella elettrochimica.

Il coefficiente b3, correlato alla concentrazione di idrogeno, è più piccolo di b1 e b2 e questo vuol dire che la concentrazione di idrogeno è un parametro che influenza sicuramente il meccanismo di avvelenamento ma in misura minore della densità di corrente e della concentrazione di idrogeno solforato. In effetti  $H_2$  può prendere parte al processo di avvelenamento solo attraverso la reazione chimica (11) ed il chemiadsorbimento (10) che si suppone abbiano un peso minore.

Il coefficiente b12 è statisticamente significativo ed è correlato all'interazione tra concentrazione di idrogeno solforato e densità di corrente in quanto l' $H_2S$  partecipa alla reazione (12) in cui c'è scambio di elettroni. Una correlazione tra concentrazione di idrogeno solforato e concentrazione di idrogeno è evidenziata dal coefficiente b13 che è statisticamente significativo. L'interazione tra le

due variabili è dovuta al fatto che ambedue i reagenti partecipano alla reazione anodica secondo la (12) e la reazione  $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ . Inoltre anche gli equilibri 10 e 11 dipendono dalla concentrazione di ambedue i gas.

Un'ulteriore conferma che l'avvelenamento ha luogo soprattutto attraverso un meccanismo basato su una reazione elettrochimica, è data dal fatto che il coefficiente b12 è più elevato di b13.

Il coefficiente b23 legato all'interazione tra densità di corrente e concentrazione di idrogeno, non è statisticamente significativo ed in effetti il trasferimento di carica della reazione (2) di ossidazione dell'idrogeno non rientra nella reazione di avvelenamento.

Infine nella figura 5 si può vedere che l'unico coefficiente significativo legato ad una variabile elevata al quadrato è b11. Questo significa che mentre sia la densità di corrente che la concentrazione di idrogeno influenzano la caduta di tensione in modo lineare, la dipendenza della caduta di tensione di cella dalla concentrazione di idrogeno solforato è quadratica.

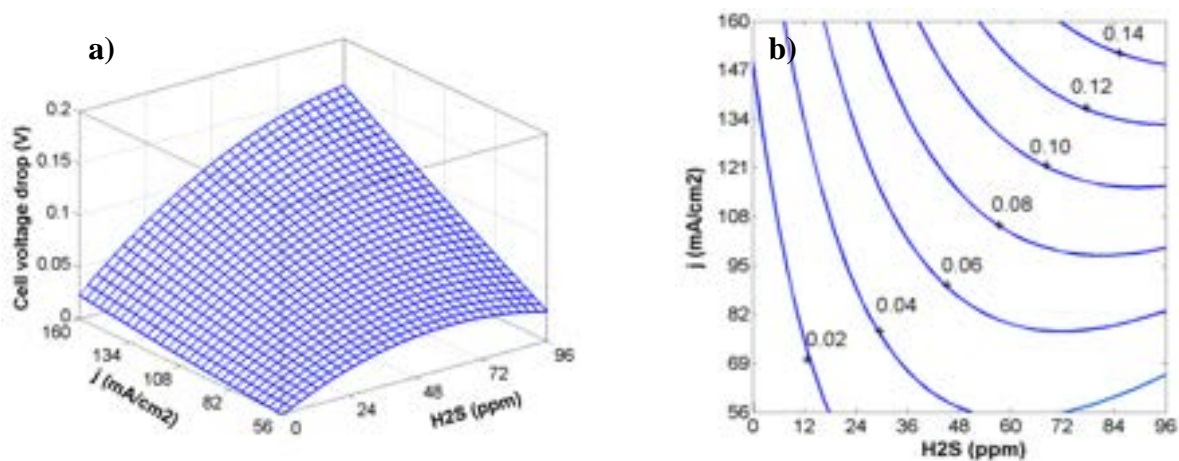


Fig. 6 - Grafico di superficie e contour plot per l'effetto di H<sub>2</sub>S e della densità di corrente sulla caduta di tensione della cella. La concentrazione di idrogeno per questi grafici è stata fissata al 40.5%.

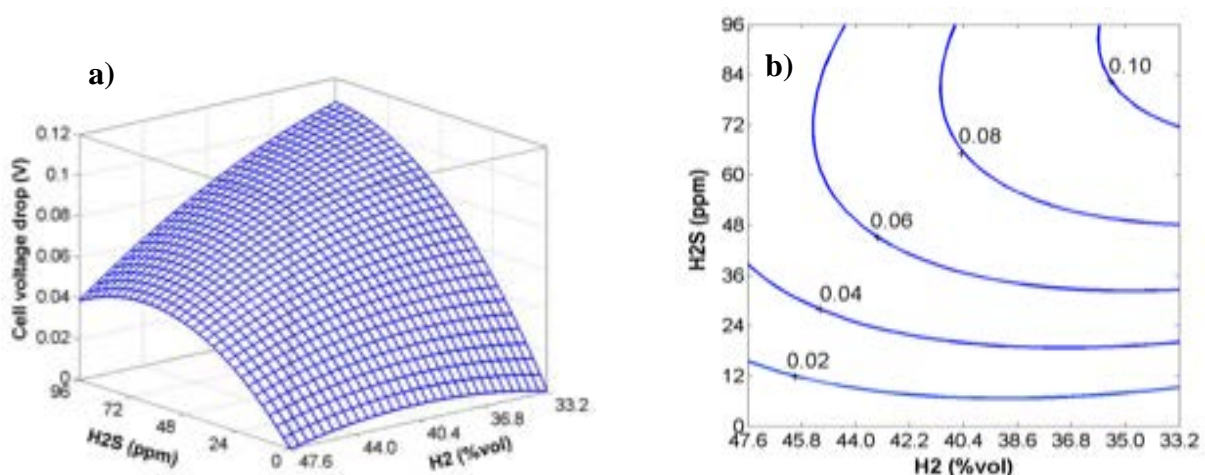


Fig. 7 - Grafico di superficie e contour plot per l'effetto di H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub> sulla caduta di tensione della cella. La densità di corrente per questi grafici è stata fissata a 100mA/cm<sup>2</sup>.

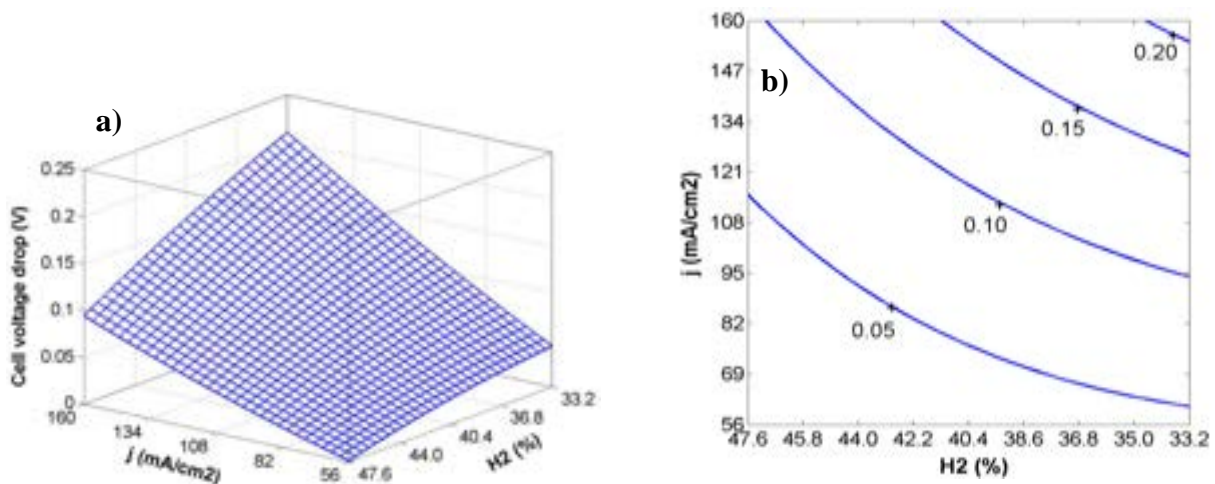


Fig. 8 - Grafico di superficie e contour plot per l'effetto di H<sub>2</sub> e densità di corrente sulla caduta di tensione della cella. La concentrazione di H<sub>2</sub>S per questi grafici è stata fissata a 95 ppm.

In figura 6a, 7a, 8a viene riportata in un grafico a tre dimensioni, la caduta di tensione di cella in funzione della concentrazione di H<sub>2</sub>S e della densità di corrente, della concentrazione di H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>, della densità di corrente e della concentrazione di H<sub>2</sub> rispettivamente.

Da queste figure si può dedurre che la perdita di prestazioni della cella dovuta all'idrogeno solforato aumenta all'aumentare della concentrazione di H<sub>2</sub>S e della densità di corrente. Al contrario diminuisce all'aumentare della concentrazione di idrogeno.

Dalla figura 8b si conferma la mancanza di interazione tra concentrazione di idrogeno e densità di corrente in quanto le linee del contour plot sono parallele; al contrario le figure 6b e 7b mostrano l'interazione tra idrogeno solforato e densità di corrente e tra idrogeno solforato e idrogeno rispettivamente.

Le curve sopra mostrate possono essere utilizzate, nelle condizioni specifiche in cui è stato calcolato il modello, per conoscere in anticipo la caduta di tensione a cui va incontro la cella in presenza di H<sub>2</sub>S. La bontà del modello è confermata dalla correlazione dei valori sperimentali con quelli calcolati mostrata in figura 9.

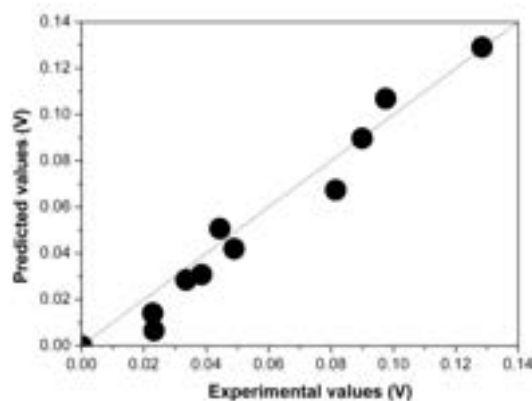


Fig. 9 - Confronto dei valori calcolati della caduta di tensione della cella con quelli sperimentali ottenuti.

### 2.2.2.2 Effetto dell'aggiunta di CO

Come per lo studio dell'avvelenamento da idrogeno solforato, l'analisi multi fattoriale è stata applicata per studiare la dipendenza della tensione di cella dalla concentrazione di ossido di carbonio, contenuto in quantità elevate nel gas di alimentazione della cella proveniente da biogas.

La figure 10 è il risultato dell'applicazione della tecnica sopra descritta alle variabili concentrazione di H<sub>2</sub> (b1), CO<sub>2</sub> (b2) e CO (b3). Il parametro di risposta Y è in questo caso la tensione di cella. La scelta delle concentrazioni dei gas in esame è stata fatta sulla base di una composizione media del biogas di alimentazione.

I coefficienti b1, b2 e b3 sono statisticamente significativi: b1 ha un valore elevato e positivo indicando l'effetto positivo sulla tensione di cella, di un aumento della concentrazione di idrogeno come segue dall'equazione di Nernst. Il coefficiente b2, elevato e negativo, conferma l'effetto negativo sulla tensione di cella di un aumento della concentrazione di anidride carbonica, la cui pressione parziale compare al denominatore dell'equazione di Nernst.

Il coefficiente b3 è basso e positivo: questo significa che un aumento della concentrazione di CO influenza positivamente la tensione di cella sia indirettamente agendo come fornitore di idrogeno attraverso la water gas shift reaction (5), sia direttamente agendo come un combustibile (4).

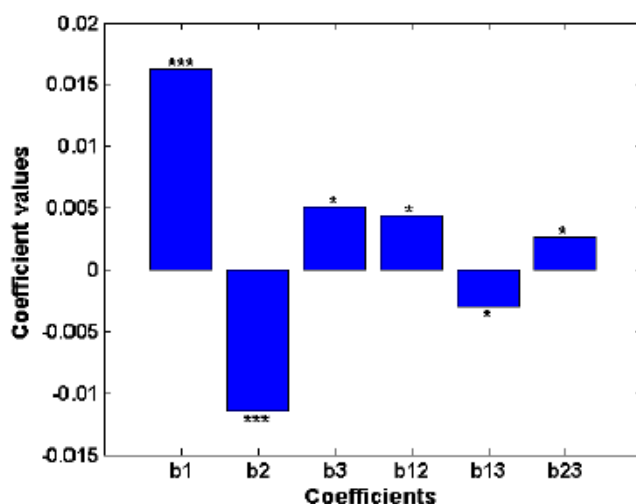


Fig 10 - Effetti della variazione della concentrazione di idrogeno, di anidride carbonica, dell'ossido di carbonio sulla tensione di cella. Grafico dei coefficienti scalati e centrati rispetto allo zero con una regressione multipla non lineare. I livelli di significatività sono indicati con il simbolo asterisco: "un asterisco"  $p < 0.05$ , "due asterischi"  $p < 0.01$ , "tre asterischi"  $p < 0.001$ .

Il coefficiente b12 è significativo e sta ad indicare che esiste interazione tra H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> che prendono parte alle stesse reazioni di water gas shift e ossidazione dell'idrogeno. Il coefficiente b13 è significativo perché prodotto dall'interazione tra H<sub>2</sub> e CO che prendono parte alla stessa reazione di water gas shift. Il coefficiente b23 è significativo perché c'è interazione tra CO<sub>2</sub> e CO che partecipano alle reazioni di water gas shift ed ossidazione del CO.

Il coefficiente b12 è più elevato di quello b23 in quanto la reazione anodica è dovuta principalmente all'ossidazione dell'idrogeno piuttosto che all'ossidazione dell'ossido di carbonio. Il coefficiente

b13 ed il coefficiente b23 hanno valori molto simili in quanto l'ossidazione del CO è trascurabile e questo gas agisce soprattutto come fornitore di idrogeno attraverso la reazione di water gas shift.

### 2.2.2.3 Interazioni acido solfidrico – monossido di carbonio

Con la tecnica multifattoriale è stata valutata anche l'interazione tra acido solfidrico e ossido di carbonio (figura 11).

I coefficienti b1, b2 e b3 sono direttamente correlati agli effetti della densità di corrente, della concentrazione di CO e della concentrazione di H<sub>2</sub>S rispettivamente sulla tensione di cella. Il coefficiente b1 ha un valore negativo molto elevato e questo è dovuto alle sovratensioni che si generano nella cella all'aumento della densità di corrente. Il coefficiente b2 con un valore positivo piccolo è dovuto agli effetti indiretto del CO che fornisce H<sub>2</sub> alla cella attraverso la reazione di wgs e diretto del CO utilizzato come combustibile. Il coefficiente b3 è fortemente negativo perché dovuto all'avvelenamento dell'anodo da parte di H<sub>2</sub>S.

Il coefficiente b12 non è significativo perché la reazione di ossidazione diretta del CO avviene molto lentamente, mentre il coefficiente b13 è significativo, negativo ed abbastanza elevato perché la reazione di avvelenamento da zolfo avviene attraverso la reazione elettrochimica (12).

Il coefficiente b23 è molto piccolo perché CO e H<sub>2</sub>S prendono parte allo stesso equilibrio per formare solfuro di carbonile (COS), dannoso per l'anodo, ma anche idrogeno come si vede dalla reazione:

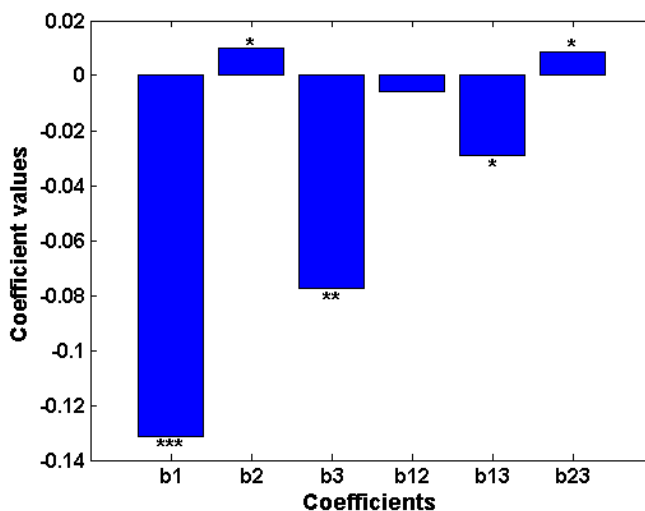


Fig 11- Effetti della variazione della densità di corrente, della concentrazione di ossido di carbonio e della concentrazione di idrogeno solforato sulla caduta della tensione di cella. Grafico dei coefficienti scalati e centrati rispetto allo zero con una regressione multipla non lineare. I livelli di significatività sono indicati con il simbolo asterisco: “un asterisco”  $p < 0.05$ , “due asterischi”  $p < 0.01$ , “tre asterischi”  $p < 0.001$ .

#### 2.2.2.4 Conclusioni

In accordo con le conclusioni tratte nel paragrafo precedente dall'analisi multifattoriale della variazione della composizione dei gas anodici è possibile trarre le seguenti conclusioni:

1. L'effetto della presenza di ossido di carbonio sulla tensione di cella è positivo ed ha luogo essenzialmente attraverso la reazione di water gas shift .
2. L'avvelenamento da zolfo ha luogo principalmente attraverso la reazione elettrochimica in quanto nelle condizioni operative di una cella, le reazioni chimiche non sono termodinamicamente consentite a basse concentrazioni di idrogeno solforato.
3. Ad elevate densità di corrente la reazione elettrochimica di avvelenamento dell'anodo viene permessa per il raggiungimento di potenziali che consentono la formazione di solfuri di nichel.
4. L'effetto negativo dell'idrogeno solforato è parzialmente mitigato dalla presenza di ossido di carbonio che reagisce per formare solfuro di carbonile ed idrogeno.

#### 2.2.3 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI ELETTRODI IN NICHEL-CROMO RICOPERTI CON OSSIDO DI CERIO E OSSIDO DI ZIRCONIO

Per migliorare le prestazioni dell'anodo in termini di tolleranza allo zolfo, si è progettato di modificare le caratteristiche superficiali di un anodo convenzionale di Ni- 5wt% Cr ricoprendolo con un sottile strato di ossido di cerio  $\text{CeO}_2$ . E' infatti noto [8] che  $\text{CeO}_2$  ha la capacità di rimuovere  $\text{H}_2\text{S}$ , soprattutto in atmosfera riducente ( $\text{H}_2 - \text{N}_2$ ) e ad alte temperature, secondo la seguente equazione:



L'ossido di cerio sull'anodo si comporta come un adsorbente di zolfo attraverso la formazione di ossisolfuro di cerio ( $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ ). Lo strato di ricopertura è poroso e consente comunque all'idrogeno di arrivare alla superficie dell'elettrodo per la reazione di ossidazione. La cella con anodo ricoperto, dovrebbe mostrare un'aumentata tolleranza allo zolfo ed una maggiore reversibilità del processo di avvelenamento di una cella con anodo classico.

In letteratura [9] è riportato la reazione (14) che può essere spostata verso sinistra in ambiente ossidante ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) a causa della presenza della coppia redox  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . La reversibilità della reazione consente di rigenerare l'anodo di una cella MCFC alimentandolo per tempi opportuni con un flusso di idrogeno privo di inquinanti.

La preparazione dell'anodo ricoperto deve tenere conto della necessità di ottenere uno strato uniforme e sottile di ossido di cerio anche all'interno dei pori dell'elettrodo. Le tecniche migliori per tale processo di ricopertura sono: il metodo sol-gel, il metodo "nitrato/citrato/autocombustione", la "coprecipitazione in presenza di tensioattivo" e la peptizzazione.

Le particelle del sol di cerio hanno piccole dimensioni e possono penetrare all'interno dei pori più piccoli senza provocarne l'ostruzione. Il sol di cerio (IV) depositato sull'anodo, viene asciugato e messo in cella dove, nella fase di start up, si trasforma in ossido.

Oltre agli elettrodi ricoperti con ossido di cerio sono stati preparati elettrodi ricoperti con una miscela di ceria e zirconia dall'Università di Roma Tor Vergata, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche.

L'utilizzo di soluzioni solide ceria-zirconia è preferito rispetto alla ricopertura con la sola ceria, perché la superficie degli ossidi è maggiormente porosa, mostra caratteristiche redox superiori e modulabili variando il rapporto Ce/Zr. Inoltre l'aggiunta di  $ZrO_2$  a  $CeO_2$  aumenta la resistenza al sintering e favorisce la capacità di rigenerazione dell'anodo per l'elevata oxygen storage capacity.

### 2.2.3.1 Preparazione e caratterizzazione di anodi ricoperti con ceria: Istituto di Chimica e Tecnologie Nucleari INCT

Durante il primo anno dell'Accordo di Programma sono state preparate dall'Istituto di Chimica e Tecnologie Nucleari di Varsavia, soluzioni contenenti cerio (IV) da  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  aggiungendo acido ascorbico (ASC) ed idrossido di ammonio fino a pH=7 (Molar Ratio ASC/Ce=0.3).

Dopo essiccazione della soluzione a 50°C sono stati effettuati trattamenti termici e analisi ai raggi x in ambiente riducente per studiare il comportamento del composto in condizioni molto simili a quelle che si verificano durante lo start up di una cella a combustibile a carbonati fusi.

Usando questa soluzione sono stati ricoperti i substrati di nichel-cromo forniti da Ansaldo Fuel Cell e tradizionalmente utilizzati negli stacks di celle a combustibile a carbonati fusi. I substrati utilizzati sono stati di due tipi: non preossidati e preossidati in ambiente riducente per l'ossidazione del cromo.

La ricopertura dei substrati non preossidati non ha dato buoni risultati in quanto il gel non rimaneva all'interno dell'elettrodo per bassa bagnabilità di quest'ultimo. Al contrario i substrati ossidati (il trattamento di preossidazione del cromo è effettuato normalmente prima dell'uso in cella dell'anodo) hanno mostrato una buona bagnabilità e ritenzione del gel all'interno della porosità (figura 12).

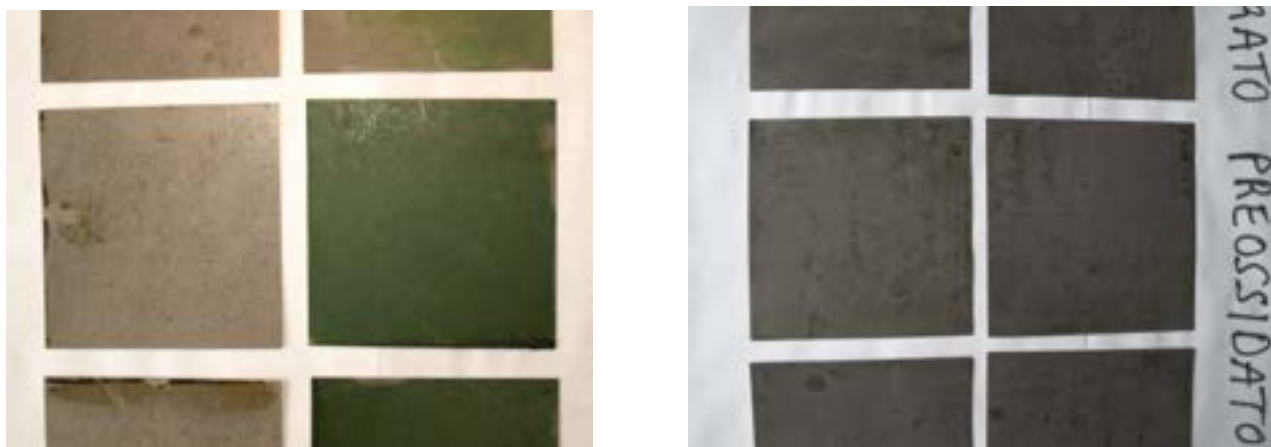


Fig. 12 - Substrato di nichel-cromo a) non preossidato, b) preossidato, impregnato con i precursori dell'ossido di cerio.

Quindici lastre 120x120 mm di Ni-Cr preossidato fornite da Ansaldo, sono state ricoperte per consentire i test in cella. I campioni 120x120 mm sono stati lavati con ultrasuoni in una soluzione contenente PERYL (componente principale il tetracloroetilene). La ricopertura è stata effettuata usando un motorino regolabile in velocità. Durante il secondo anno dell'Accordo di Programma, gli

anodi preparati sono stati sottoposti a caratterizzazioni chimico fisiche ed ai test in cella senza ulteriori trattamenti termici.

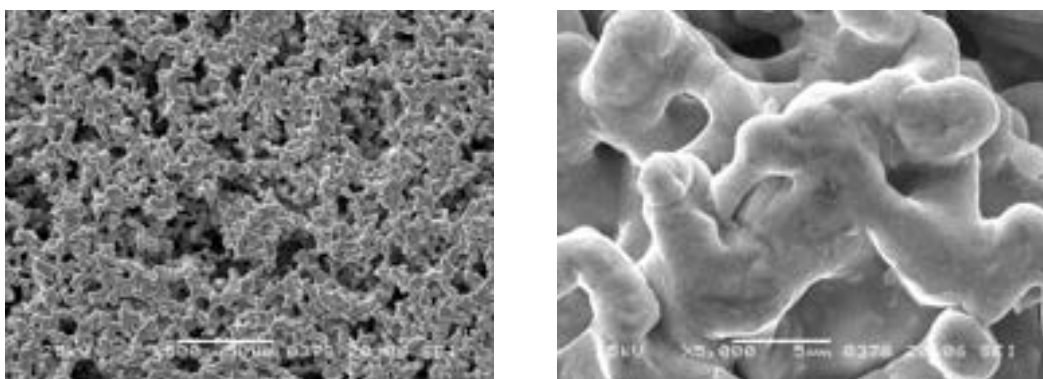
Per verificare l'omogeneità della ricopertura, la sua morfologia, la stechiometria dell'ossido di cerio che si forma dopo il trattamento termico a 650°C durante lo start up della cella e la conducibilità dell'elettrodo rispetto al nichel-cromo, sono state utilizzate le seguenti tecniche: microscopia elettronica e analisi EDS, diffrazione a raggi x, analisi termica, misure di conducibilità con la tecnica a quattro punte di Van Der Pauw.

Le tecniche sopra esposte sono state applicate al campione dopo impregnazione, dove necessario dopo trattamento termico in forno in atmosfera riducente, alle polveri del sol essiccate e trattate termicamente in atmosfera riducente.

### 2.2.3.2 Microscopia elettronica e analisi EDS

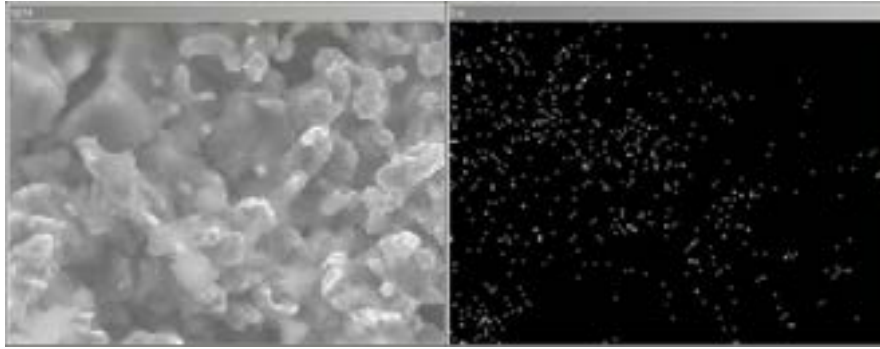
Nella figura 13 è riportata la fotografia al microscopio elettronico del substrato di nichel-cromo 5% in peso, preossidato a 500 e 5000 ingrandimenti senza ulteriori trattamenti termici.

Come precedentemente spiegato, si è scelto il campione preossidato perché questo ha dimostrato una migliore bagnabilità nella soluzione di impregnazione. E' chiaramente visibile la macroporosità dell'elettrodo.

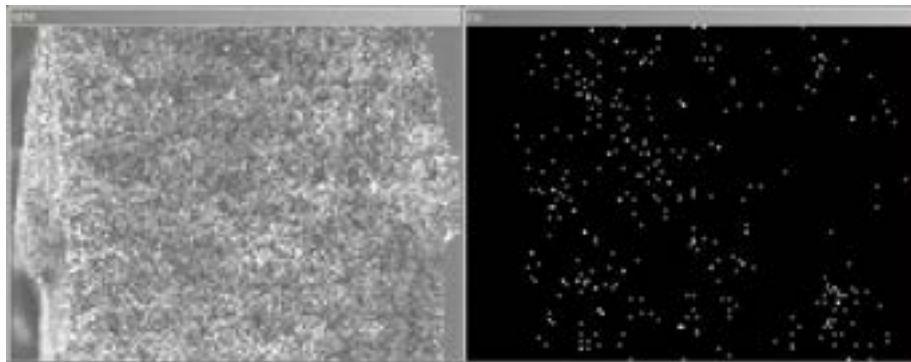


*Fig. 13 - Anodo nichel-cromo preossidato*

Il substrato è stato impregnato con una soluzione contenente i precursori dell'ossido di cerio (nitrati) e, per verificare l'omogeneità della ricopertura, è stata eseguita un'analisi EDX sia sulla superficie (Fig. 14) che sulla cross section dell'elettrodo (Fig. 15). Come si può osservare dalle figure, il cerio è omogeneamente distribuito sulla superficie ed è stato anche depositato in modo uniforme attraverso tutta la sezione dell'elettrodo.

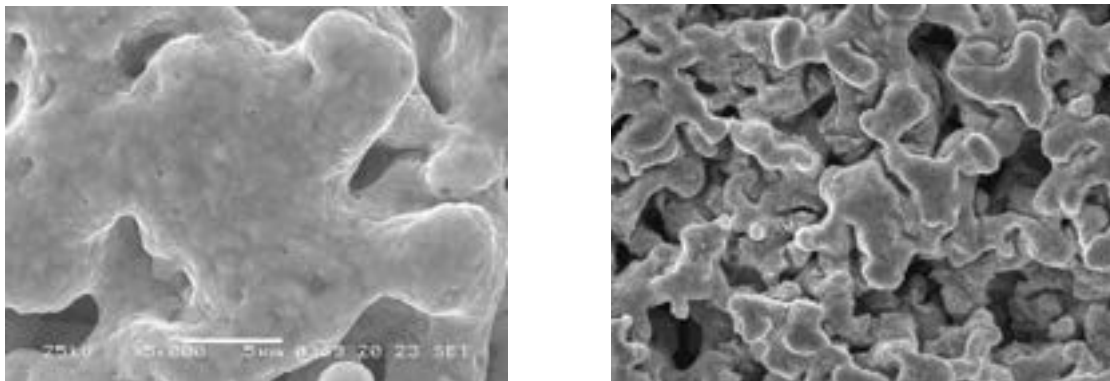


*Fig. 14.- Substrato preossidato impregnato dei precursori dell'ossido di cerio senza trattamenti termici.*



*Fig. 15 - Anodo preossidato ricoperto con precursori di ceria (cross section)*

Nella figura 16 è riportata l'immagine SEM dell'elettrodo rivestito dopo un trattamento termico in ambiente riducente a 650°C. Sulla superficie si può osservare la crescita di particelle di ossido di cerio. L'analisi EDX (fig. 17) del cerio effettuata in diversi punti dell'elettrodo ha mostrato una concentrazione variabile da un minimo dello 0,6 % in peso, ad un massimo del 2.4 % in peso.



*Fig. 16 – R III gel dopo trattamento termico a 650 °C /1h/2°C/min in atmosfera riducente.*

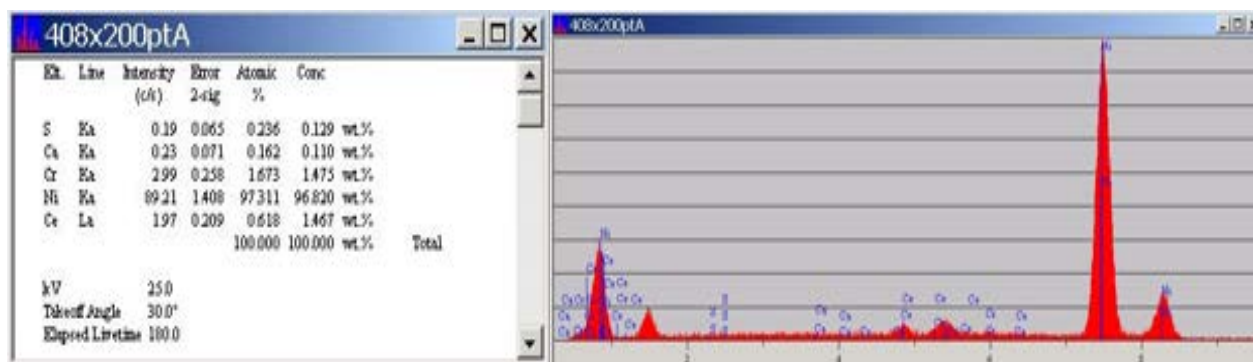


Fig. 17.- Anodo substrato preossidato, preimpregnato, trattato 650°C, avvelenato H<sub>2</sub>S

### 2.2.3.3 Raggi x

L'analisi con i raggi x per la determinazione dello stato di ossidazione dell'ossido di cerio, è stata effettuata su un campione costituito dalla polvere di precursori (nitrati di cerio IV) forniti dall' Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Varsavia, Polonia. Il diffrattometro in nostro possesso non consente infatti la rivelazione dello strato molto sottile di ossido presente sulla superficie dell'elettrodo ma, sottoponendo la polvere allo stesso trattamento termico che il campione subisce in una cella, è possibile ottenere ugualmente informazioni.

Il campione è stato trattato termicamente a 650 °C in atmosfera controllata (N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=97:3 % vol) ed è stato analizzato con la tecnica XRD utilizzando il diffrattometro Rigaku Miniflex e sorgente Cu-Kα. È stata eseguita una scansione da 2θ=3grad a 2θ=90grad (passo 0.02grad e velocità 2grad/min).

Si riscontra la presenza di solo ossido di cerio IV dovuto all'auto combustione dei nitrati. Il grafico di figura 18 riporta l'analisi XRD del campione in nero e lo spettro di letteratura in rosso relativo a CeO<sub>2</sub>.

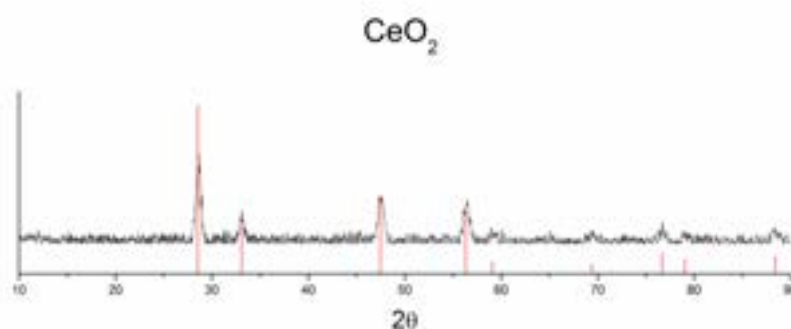


Fig. 18 - Analisi XRD della soluzione contenente nitrato di cerio essiccata e trattata termicamente a 650°C in atmosfera riducente.

### 2.2.3.4 Analisi termica

In figura 19 sono confrontate le curve TGA (la variazione di peso in funzione della temperatura) dei campioni di gel in condizioni di salita di temperatura simili a quelle seguite durante lo start up di una cella.

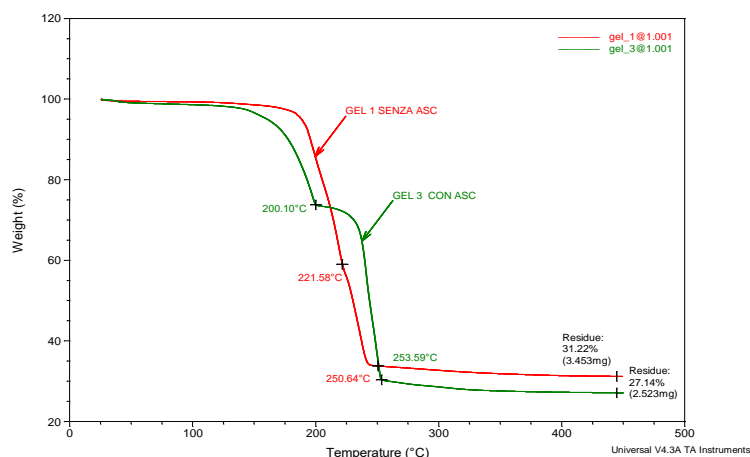


Fig. 19 - Curve TGA in funzione della temperatura dei gel (sol essiccati) in condizioni che simulano la procedura di condizionamento di una cella MCFC

I due campioni differiscono per la presenza o meno dell'acido ascorbico. In tutti e due i campioni la perdita di peso è a due stadi ma, nel campione con acido ascorbico (ASC), inizia a temperatura più bassa (circa 130°C rispetto ai 180°C). In entrambi i casi la perdita di peso finisce intorno a 250 °C. Il residuo è 31.22% per il gel I e 27.14% per il gel III.

Allo scopo di controllare lo stato di ossidazione del cerio, alcuni campioni, dopo la prima analisi in ambiente riducente, sono stati ulteriormente analizzati in atmosfera ossidante.

Non è stato osservato nessun aumento di peso durante la scansione di temperatura e questo indica che nel campione è presente solo CeO<sub>2</sub>.

Infine i gel sono stati analizzati con una velocità di salita di 10°C/min in atmosfera ossidante e neutra. In ambedue le atmosfere le differenze sono trascurabili (figura 20) e ciò conferma un meccanismo di decomposizione indipendente dall'ambiente gassoso.

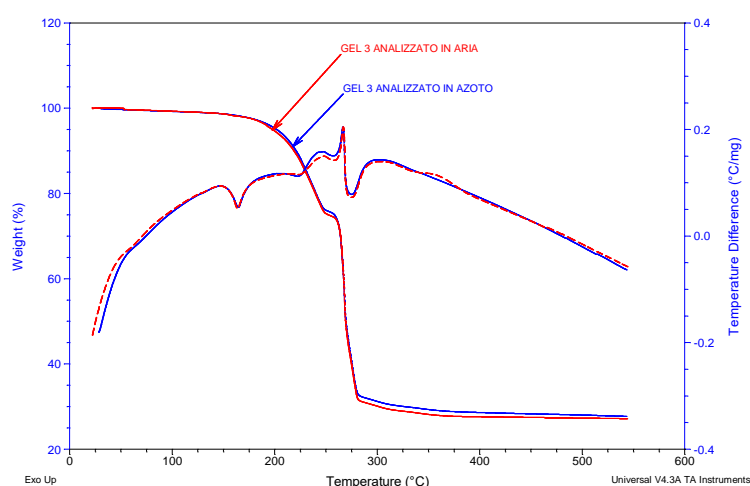


Fig. 20 - Curve termogravimetriche TGA/DTA ottenute in aria (rosso) e in azoto (blu) a velocità di riscaldamento di 10°C/min del sol preparato presso ICHTJ (PI).

### 2.2.3.5 Misure di conducibilità

I campioni ricoperti con i precursori della ceria sono stati sottoposti a misure di conducibilità a 650°C con la tecnica a quattro punte di Van Der Pauw per controllare che lo strato di ossido formato in superficie non aumenti troppo la resistenza dell'elettrodo. La temperatura impostata viene raggiunta con una rampa di 39 °C/ora, come nella fase di start up della cella, ed in atmosfera riducente di N<sub>2</sub> con H<sub>2</sub> al 3%.

Nella figura 21 è stata riportata la resistenza in funzione del tempo di tre diversi campioni: l'anodo tradizionale di nichel - cromo, un anodo di nichel-alluminio e l'anodo di nichel-cromo rivestito di ceria.

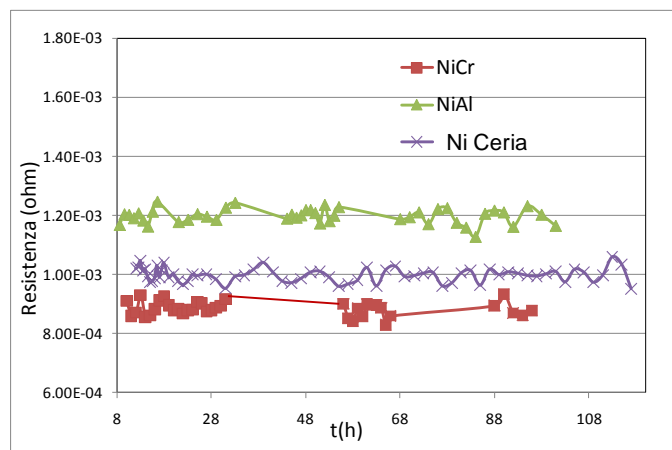


Fig. 21 - Andamento della resistenza elettrica in funzione del tempo a 650°C in atmosfera di N<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub> al 3% per anodi di: NiCr, NiAl e NiCr ricoperto di ceria.

Per tutti i campioni il valore medio della resistenza del materiale rimane costante nel tempo, l'anodo di nichel-cromo rivestito di ceria presenta una resistenza leggermente più alta dell'anodo di nichel-cromo, ma più bassa dell'anodo di nichel-alluminio. La resistenza dell'anodo rivestito si mantiene comunque su valori accettabili per l'impiego in cella.

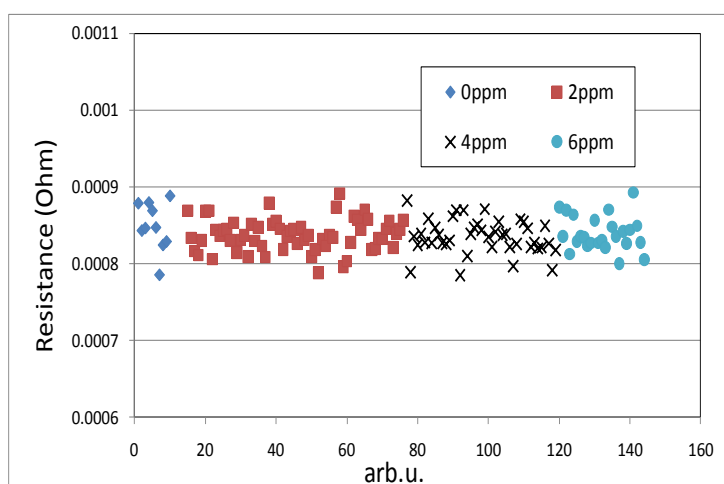


Fig. 22- Andamento della resistenza elettrica in funzione del tempo a 650°C in atmosfera di N<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub> al 3% e quantità diverse di H<sub>2</sub>S per l'anodo di NiCr ricoperto di Ceria.

L'influenza dell'H<sub>2</sub>S sulla resistenza elettrica dell'anodo di NiCr ricoperto di ceria è stata studiata aggiungendo in successione quantità crescenti di H<sub>2</sub>S (2, 4 e 6 ppm) e registrando le variazioni della resistenza. Come è evidente dalla figura 22, l'aggiunta di H<sub>2</sub>S non comporta alcuno effetto sulla resistenza elettrica del materiale.

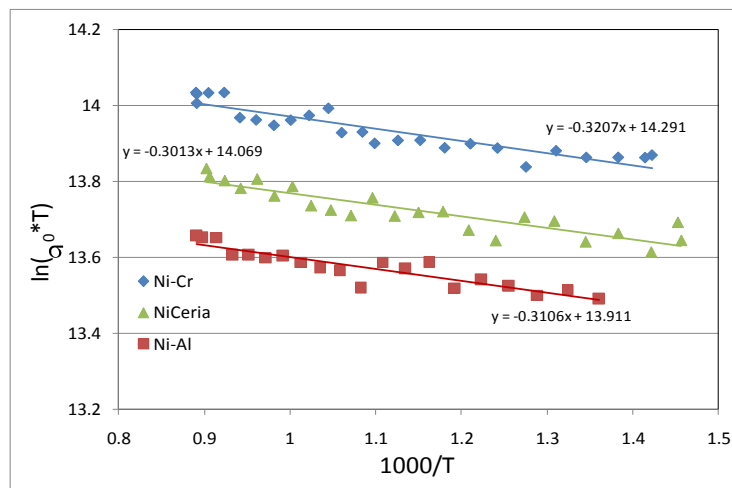


Fig. 23 – Grafico di Arrhenius per la conducibilità elettrica per anodi di: NiCr, NiAl e NiCr ricoperto di ceria

In figura 23 sono riportati i grafici di Arrhenius calcolati dalle misure di conducibilità a diversa temperatura effettuate sui campioni in esame. Dalla pendenza della retta è possibile ricavare l'energia di attivazione ( $E_a$ ) del processo di conduzione tramite la relazione:

$$\ln \sigma T = \ln \sigma_0 - 1/T * E_a/k$$

I valori di  $E_a$  per i campioni di NiCr, NiAl e NiCr ricoperto di ceria sono riportati nella seguente tabella. Le energie di attivazione dei tre elettrodi presentano dei valori molto simili.

Campione	a	a*1000	Ea (J)	Ea (eV)
<b>Ni-Cr</b>	0.3207	320.7	4.43E-21	<b>0.02766</b>
<b>Ni-Al</b>	0.3106	310.6	4.29E-21	<b>0.026789</b>
<b>Ni-Cr-CeO2</b>	0.3013	301.3	4.16E-21	<b>0.025987</b>

Tab III- Valori dell'energia di attivazione  $E_a$  per i campioni di NiCr, NiAl e NiCr ricoperto di ceria.

### 2.2.3.6 Preparazione e caratterizzazione di anodi ricoperti con ceria-zirconia: Università di Roma "Tor Vergata", Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

L'attività è stata indirizzata allo sviluppo di protocolli di sintesi di polveri di  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  (CZX) e all'esame di possibili protocolli di deposizione delle stesse sui substrati anodici forniti da Ansaldo.

I protocolli di sintesi sono stati ottimizzati per adattarsi al metodo di deposizione ovvero “spray deposition” e “deep coating”.

### 2.2.3.7 Spray deposition

Soluzioni solide cubiche con cristalliti nanometrici di  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  sono state sintetizzate mediante il metodo “nitrato/citrato/autocombustione” e di “coprecipitazione in presenza di tensioattivo”. Mediante il metodo “nitrato/citrato/autocombustione” è stato possibile ottenere polveri di CZO cubiche con cristalliti nanometrici. Le polveri erano costituite da aggregati con strutture porose e “coral-like”.

La successiva deposizione è stata effettuata mediante la tecnica di filtrazione. Il coating era uniformemente distribuito sulla superficie e caratterizzato da una struttura non densa con cluster di agglomerati che riproducevano la morfologia della polvere di partenza. Di conseguenza era presente un marcato effetto “pore blocking” che poteva pregiudicare il funzionamento dell’anodo (figura24).

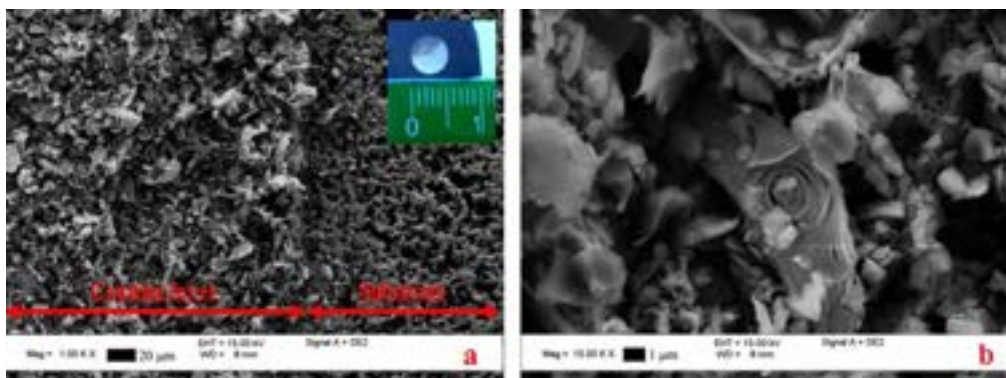


Fig 24 - Immagini SEM del substrato NiCr\_PX ricoperto utilizzando la sospensione alcolica di CZ50 dopo trattamento termico a 600°C per 1 h; vista superiore che mostra lo strato di CZ50 accanto al substrato poroso privo di ricopertura, l’insero in figura mostra come appare il rivestimento (a), alti ingrandimenti del rivestimento che mette in evidenza la presenza di strutture “coral-like” analoghe a quelle delle polveri (b).

L’effetto “pore blocking” è stato attribuito alla morfologia della polvere di partenza ed al metodo di deposizione. Per tali motivi sono stati esaminati metodi alternativi di sintesi.

E’ stato quindi sviluppato un protocollo di sintesi per coprecipitazione che ha permesso di ottenere polveri monodisperse e disgregate. Inoltre è stato adottato il metodo di deposizione “spray” che permette di depositare strati di ossido di spessore controllato.

- **Sintesi [10]:**  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  e  $ZrO(NO_3)_2$  idrato in rapporto stechiometrico sono stati disciolti in  $H_2O$  per formare una soluzione 0.75 M. Quindi è stato aggiunto il tensioattivo bromuro di cetiltrimetilammonio (CTAB) nel rapporto  $[Ce]/[CTAB] = 0.8$ . La temperatura è stata portata ad 85 °C ed a questo punto è stata rapidamente aggiunta trietilammina (TEA) fino a pH=10. Il precipitato è stato “invecchiato” per circa 24 ore, quindi lavato ripetutamente con  $H_2O$  ed etanolo, seccato in stufa a 120 °C e calcinato a 550 °C per 2 ore.
- **Ricopertura:** la deposizione spray è stata eseguita mediante un air brush alla pressione di 1.5 bar posizionato a circa 10 cm dal substrato. La dispersione nebulizzata di concentrazione 10 g/L è stata preparata disperdendo la polvere in 2-propanolo in un bagno ad ultrasuoni per circa 30 minuti. Il substrato anodico ricoperto è stato seccato in forno a 100 °C per 2 ore, poi

trattato in flusso di H<sub>2</sub> a 600 °C per 1 h, ed infine raffreddato fino a temperatura ambiente in flusso di Argon per impedire l'ossidazione del substrato.

L'analisi XRD delle polveri mostrava la presenza della sola fase cubica di tipo fluorite con cristalliti di dimensioni nanometriche (figura25 a).

Come evidenziato dall'analisi morfologica SEM le particelle di ossido erano aggregate in cluster di dimensioni micrometriche (figura25 b).

L'analisi morfologica di un tipico strato catalitico depositato mediante spray è riportato come immagine SEM in figura 26 che evidenzia come sia stato possibile depositare più strati omogenei di dimensioni micrometriche. E' tuttavia necessario evidenziare come la ricopertura sia presente essenzialmente sulla faccia esterna del substrato metallico non coinvolgendo affatto la struttura porosa sottostante.

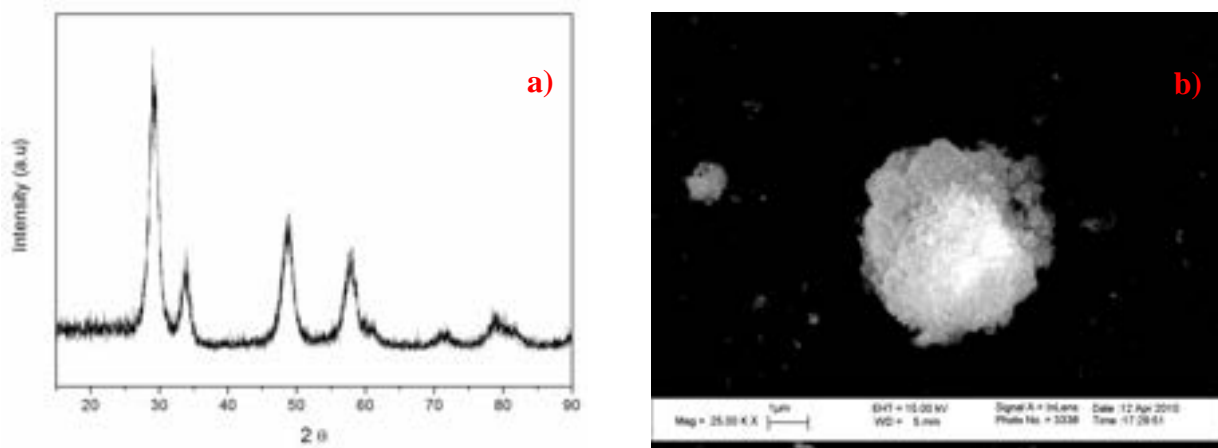


Fig25 - Diffratogramma dell'ossido CZ50 calcinato a 550 °C per due ore (a); immagine SEM della polvere (b)

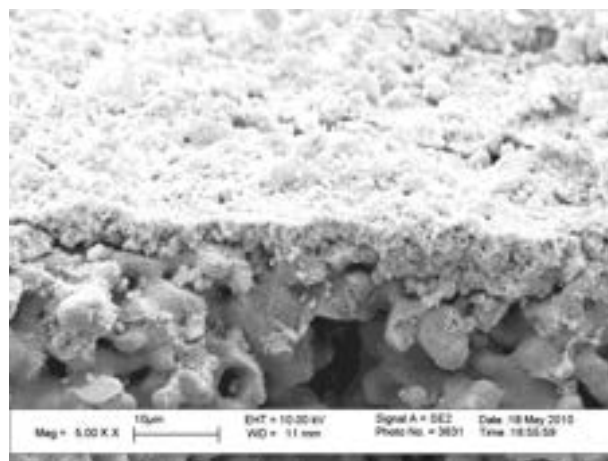


Fig.26 - Sezione del substrato anodico NiCr\_PX rivestito di CZ50 dopo trattamento termico a 600°C per 1 h.

### 2.2.3.8 Deep coating

Per ottenere la ricopertura omogenea del substrato poroso è stato impiegato il metodo deep coating

con precursori basati su sol o colloidi opportuni, preparati mediante i seguenti metodi:

- Preparazione di  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  colloidale [11,12] (CZX *coll*):  
Una soluzione acquosa 0.5 M di  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  e  $(CH_3CO_2)_xZr(OH)_y$  ( $x+y \sim 4$ ) nel corretto rapporto stechiometrico è stata alcalinizzata per aggiunta di  $NH_3$  al 30 vol % fino a  $pH > 10$ . Il precipitato è stato quindi centrifugato e lavato ripetutamente con  $H_2O$  fino a pH neutro.  $Ce(OH)_4$  e  $Zr(OH)_4$  sono stati quindi peptizzati in un bagno ad ultrasuoni a  $60\text{ }^\circ C$  aggiungendo una soluzione  $H_2O$ -etanolo- $HNO_3$  preparata fissando il rapporto volumetrico  $H_2O$ :etanolo a 1:1, e con un contenuto di  $HNO_3$  corrispondente al rapporto molare  $NO_3^- : (Ce^{4+} + Zr^{4+})$  di 1:1. La concentrazione di  $Ce^{4+} + Zr^{4+}$  era 0.25 M.
- Preparazione di  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  sol:  
metodo 1 [13] (CZX *sol1*):  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  e  $ZrO(NO_3)_2$  idrato in quantità stechiometriche sono stati sciolti in una soluzione etanolica di acido citrico. La concentrazione totale di ioni metallici era 1M ed il rapporto ioni metallici:CA =1:2.  
metodo 2 (CZX *sol2*): Una soluzione 0.5M è stata preparata sciogliendo quantità stechiometriche di  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  e  $(CH_3CO_2)_xZr(OH)_y$  ( $x+y \sim 4$ ) in etanolo. Acido acetico è stato aggiunto per evitare l'idrolisi dello zirconio.

Si è scelto di impiegare sol o colloidi basati su precursori inorganici di Ce e Zr, rispetto ai metodi sol-gel derivati da alcossidi, perchè questi ultimi hanno costi notevolmente superiori e richiedono inoltre accurato controllo dell'umidità dell'ambiente che comporterebbe ulteriori costi [14].

Prima della deposizione mediante deep coating i substrati anodici sono stati lavati in acetone e sono stati seccati in stufa a  $100\text{ }^\circ C$ . I substrati così puliti sono stati immersi nelle soluzioni dei precursori per circa 3 min. Quindi sono stati asciugati a temperatura ambiente per circa 1 ora e seccati in stufa ad  $80\text{ }^\circ C$  per circa 2 ore, infine calcinati a  $350\text{ }^\circ C$  per 2 ore.

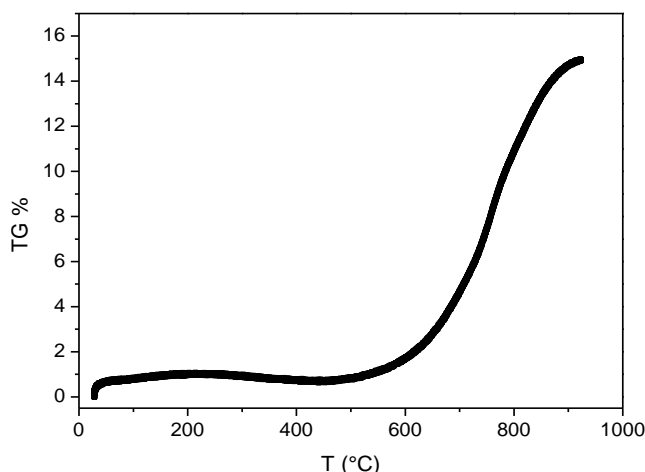


Fig.27 - TGA del substrato anodico NiCr\_PX in aria (80L/h)

La temperatura di calcinazione è stata scelta in modo da evitare l'ossidazione del substrato di nichel determinata mediante una precedente analisi TGA del substrato in aria (figura 27).

Per entrambi i substrati l'ossidazione inizia a temperatura maggiore di  $450\text{ }^\circ C$ . Il trattamento di ossidazione è servito per consolidare il rivestimento catalitico.

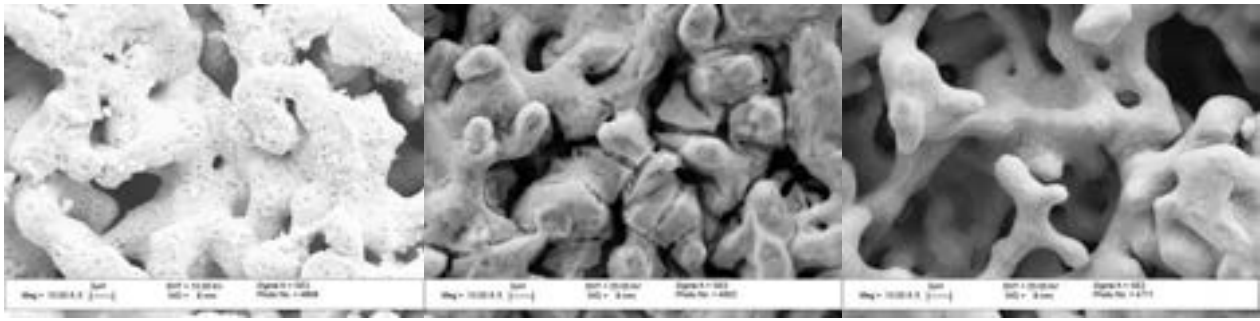


Fig. 28- Immagine SEM dei substrati NiCr\_PX rivestiti di ossidi dopo trattamento termico a 350°C: CZ100 Coll (a), CZ100 Sol1 (b), CZ50 Sol2 (c)

La caratterizzazione SEM dei campioni (figura 28) ha messo in luce una notevole dipendenza della morfologia del rivestimento dal tipo di precursore impiegato nel processo di deep coating.

Con il metodo colloidale sono stati depositati strati di ossido poroso e ben distribuito sul substrato. I metodi sol erano caratterizzati da strati fratturati; tale fenomeno era particolarmente evidente nei campioni *sol 1* che presentavano il quantitativo di ossido maggiore.

Entrambi i metodi di preparazione (colloidale e sol) portano a campioni in cui la ricopertura è omogeneamente distribuita all'interno del substrato poroso. Il loading dello strato catalitico può essere modulato variando alcuni parametri di preparazione delle sospensioni o mediante deposizioni successive.

## 2.2.4 TEST IN CELLA CON ELETTRODI DI SUPERFICIE 100 CM<sup>2</sup>

Una cella con catodo tradizionale ed anodo di nichel rivestito con ceria preparato dall'Istituto di Chimica e Tecnologie Nucleari di Varsavia è stata assemblata per studiare l'effetto della ricopertura anodica sulla tensione di cella durante l'avvelenamento. L'anodo è stato utilizzato senza alcun trattamento termico dopo la fase di ricopertura ed asciugatura.

### 2.2.4.1 Curve di polarizzazione in presenza di H<sub>2</sub>S

In figura 29 sono riportate le curve di polarizzazione in funzione della concentrazione di acido solfidrico nel gas di alimentazione anodico. Nonostante la ricopertura dell'elettrodo con ceria, l'effetto dell'idrogeno solforato è evidente soprattutto alle alte concentrazioni.

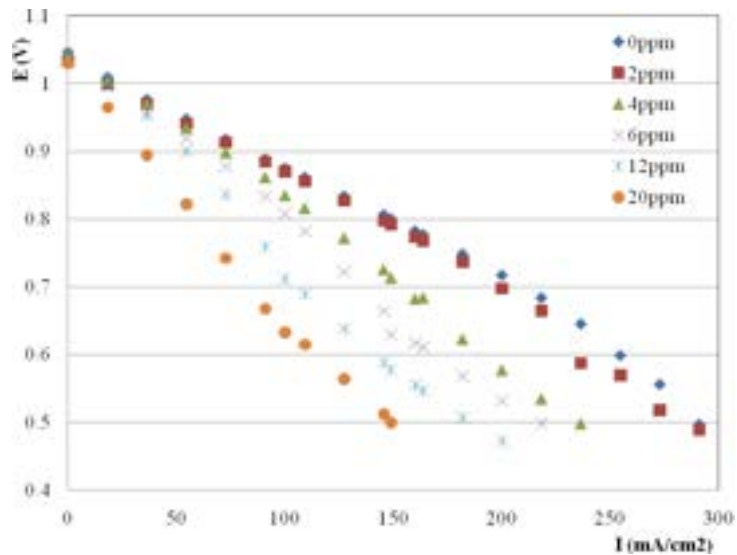


Fig.29 - Curve di polarizzazione a diverse concentrazioni di  $H_2S$ .

### 2.2.4.2 Rigenerazione dell'anodo avvelenato da $H_2S$

La rigenerazione della cella viene effettuata inviando all'anodo gas privo di idrogeno solforato. Il tempo necessario al ripristino della tensione di cella è dell'ordine di poche ore come mostrato in figura 30. Dalla figura 31 è possibile vedere che, nel tempo, ad elevate concentrazioni dell' $H_2S$ , non vengono recuperate al 100% le prestazioni della cella.

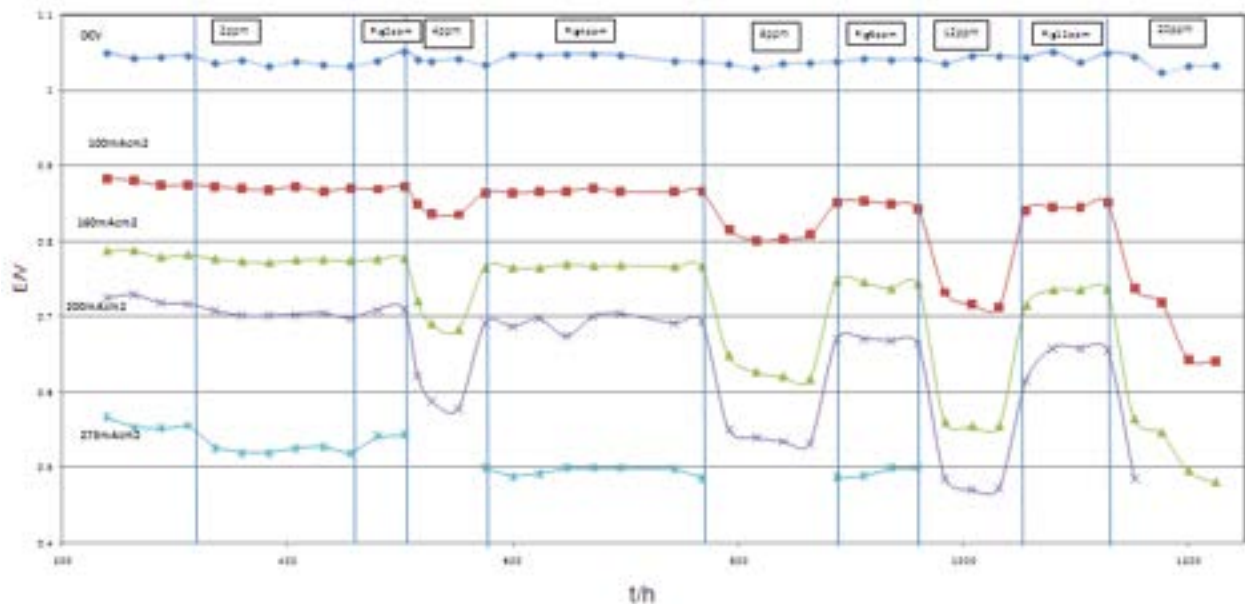


Fig.30 - Variazione della tensione di cella ad OCV e diverse densità di corrente durante avvelenamento con  $H_2S$  e successiva rigenerazione della cella.

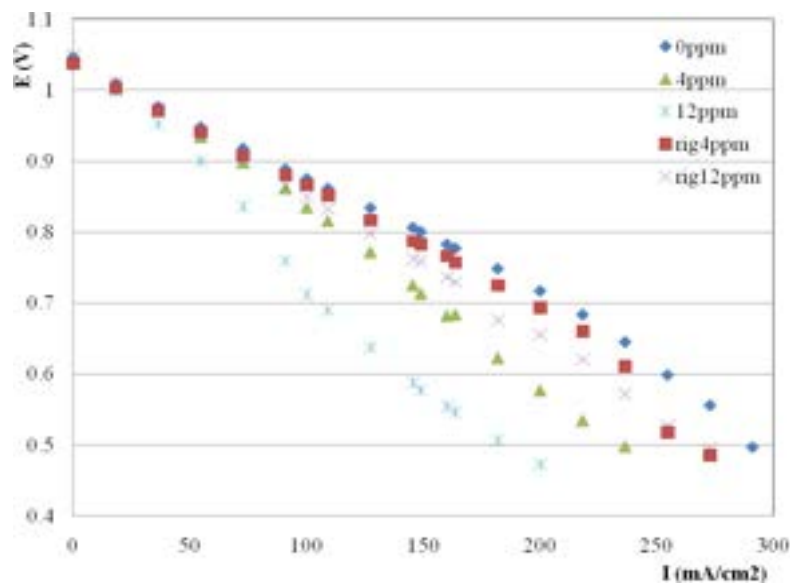


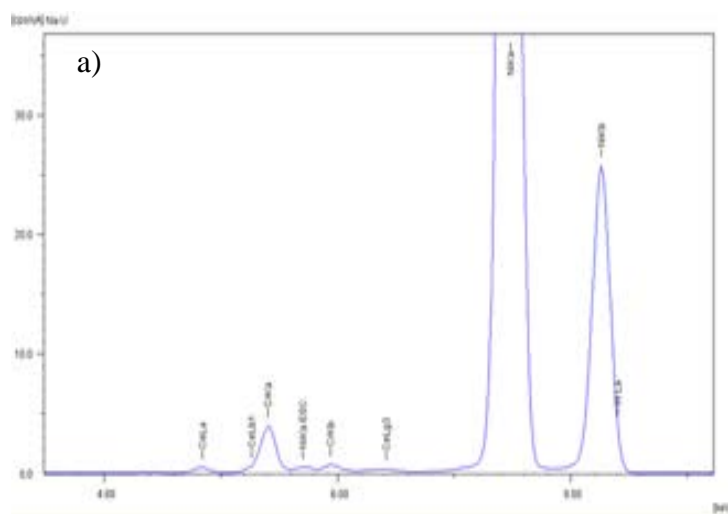
Fig.31.- Curve di polarizzazione con gas anodico contenente 4 e 12 ppm di idrogeno solforato e successiva rigenerazione.

La diminuzione delle prestazioni di cella nel tempo è in parte dovuta all'aumento della resistenza interna della cella legata alla perdita di carbonati ( figura 39). In ogni caso l'effetto della copertura con ceria non è visibile.

### 2.2.4.3 Analisi post test

Allo spegnimento della cella l'anodo rivestito è stato sottoposto ad analisi con fluorescenza raggi x (fig. 32). In figura sono mostrati gli spettri ottenuti e l'analisi quantitativa degli elementi che compongono l'anodo prima e dopo l'utilizzo in cella.

Analyte	Result	(Std. Dev.)	Proc. Calc.	Line	Intensity
Ni	97.187 %	( 0.071)	Quant.-FP	NiKa	1515.8380
Ct	2.024 %	( 0.011)	Quant.-FP	CtKa	30.3858
Ce	0.644 %	( 0.011)	Quant.-FP	CeLa	3.4631
W	0.145 %	( 0.131)	Quant.-FP	W La	0.4282



Element	Result	(Std. Dev.)	Proc. Calc.	Line	Intensity
Ni	91.930 %	( 0.066)	Quant.-FP	NiKa	910.0377
K	5.361 %	( 0.026)	Quant.-FP	K Ka	2.0365
Cr	2.028 %	( 0.011)	Quant.-FP	CrKa	17.6135
S	0.526 %	( 0.018)	Quant.-FP	S Ka	0.0825
Fe	0.096 %	( 0.003)	Quant.-FP	FeKa	1.4510
Si	0.059 %	( 0.005)	Quant.-FP	SiLa	0.1812

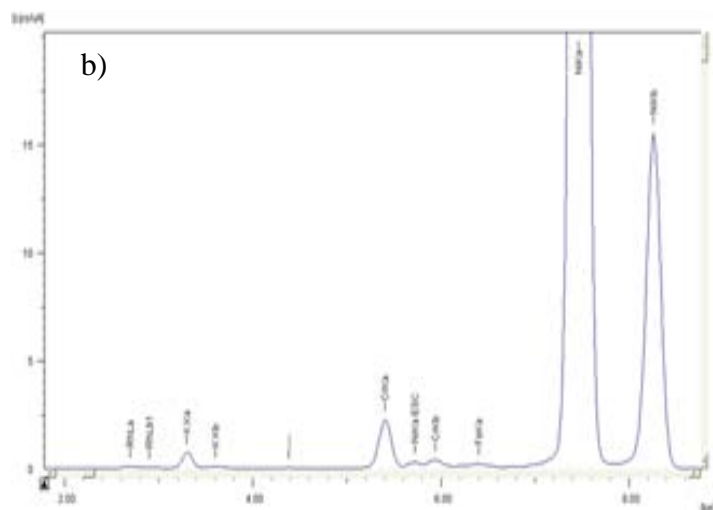


Fig.32 - Fluorescenza ai raggi x dell'anodo rivestito con ceria (ICTN) prima a) e dopo utilizzo in cella b) per 1300 ore.

L'anodo rivestito di ceria prima dell'utilizzo in cella, mostra il picco relativo al cerio ad un'energia di 4,84 keV. Nello stesso anodo dopo l'esercizio in cella il picco non è più visibile. L'ossido di cerio depositato con il metodo sol-gel descritto precedentemente, non è quindi fissato in modo irreversibile sull'elettrodo.

#### 2.2.4.4 Conclusioni

- 1 La cella con anodo rivestito non ha mostrato rispetto ad una precedente con anodo tradizionale, un miglioramento di prestazioni in presenza di idrogeno solforato.
- 2 L'analisi post test ha evidenziato l'assenza dello strato di ricopertura dopo 1300 ore di esercizio della cella; la metodologia di preparazione dell'anodo rivestito con ossido di cerio deve essere quindi modificata per ottenere una maggiore adesione dello stesso. Probabilmente è necessario ottenere prima dell'inserimento in cella, la formazione da parte dei precursori, dell'ossido di cerio III-IV con un trattamento termico in ambiente fortemente riducente.
- 3 Gli anodi di nichel-cromo rivestiti di ceria/zirconia messi a punto dall'Università di Tor Vergata, al termine della preparazione subiscono un trattamento di calcinazione a 350 °C per 2 ore. Come già detto, il trattamento di calcinazione è necessario per consolidare il rivestimento catalitico che si presenta aderente ed omogeneo. Sono in preparazione test in cella con tali anodi.

## 2.2.5 MISURE DI IMPEDENZA

Il meccanismo di avvelenamento di una cella a carbonati fusi da parte dell'acido solfidrico presente nel gas di alimentazione proveniente da biogas, è stato seguito anche con la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) [15,16]. La spettroscopia di impedenza consiste nel far passare una corrente a frequenza variabile attraverso la cella, misurare la tensione e calcolare l'impedenza del circuito. Il comportamento della cella è modellizzato facendo ricorso a circuiti equivalenti contenenti resistenze (R), induttanze (L), capacità (C), elementi che tengono conto della porosità degli elettrodi e della distribuzione dell'elettrolita all'interno dei pori (Q,O).

Visualizzando su un grafico l'impedenza reale in funzione della parte immaginaria, diagramma di Nyquist, è possibile determinare i valori dei componenti del circuito equivalente che meglio riproducono il comportamento della cella. Il metodo può consentire di distinguere fra le diverse cause di caduta delle prestazioni della cella a combustibile e può essere utilizzato come uno strumento diagnostico. Il fitting dei diagrammi di impedenza ottenuti è stato eseguito tramite il programma ZSimpWin 3.0.

### 2.2.5.1 Circuiti equivalenti

Di seguito in figura 33. e 34. sono riportati i fitting effettuati su due anodi differenti; il primo è il tradizionale di nichel cromo, mentre il secondo è quello rivestito con uno strato sottile di ceria ( $CeO_2$ ). Le misure di impedenza sono state fatte in uguali condizioni operative ossia stesso gas di alimentazione, fattore di utilizzo, tensione di cella (OCV), concentrazione di zolfo di 4ppm e parametri della misura di impedenza.

Come si può vedere dalle figure, il diagramma di Nyquist dell'anodo tradizionale può essere simulato con un circuito LR(QR)(QR) composto da un'induttanza L dovuta anche ai cavi di misura, una resistenza legata alla resistenza interna di cella, in serie a due combinazioni di un elemento Q ed una resistenza R in parallelo tra di loro.

I due RQ in parallelo corrispondono rispettivamente all'arco ad alte frequenze legato alle cinetiche di reazione, ed a quello a basse frequenze (destra) influenzato dai fenomeni di diffusione.

LR(QR)(QR).par  
3.185e-04 = chi squared

index	symbol	start	end	% error
1	L	1.092E-7	1.092E-7	3.275
2	R	0.01065	0.01065	1.131
3	Q	0.1649	4.46	21.19
4	n	0.9308	0.5985	5.829
5	R	0.01537	0.01133	11.31
6	Q	4.458	16.49	7.635
7	n	0.5985	0.9309	4.504
8	R	0.01133	0.01537	9.175

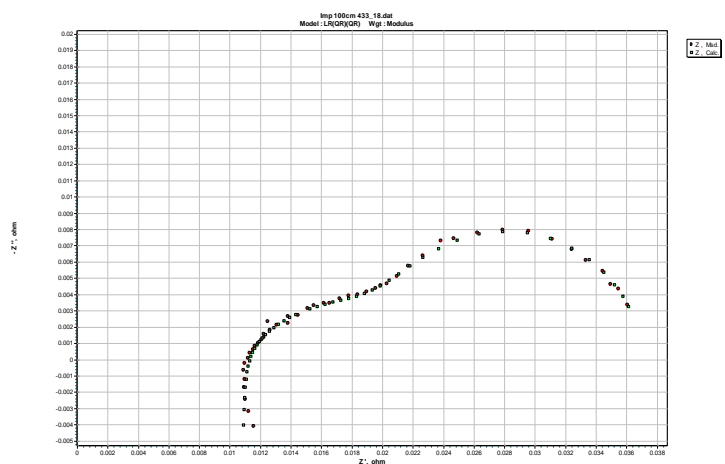


Fig.33- Diagramma di Nyquist e risultati del fitting con un circuito equivalente LR(RQ)(RQ) per la cella con anodo di nichel cromo.

Nella figura 34 che mostra il diagramma di Nyquist per l'elettrodo rivestito, si può rilevare la presenza di tre archi che sono stati simulati con un circuito equivalente LR(QR)(QR)(QR). L'errore del fitting è piuttosto elevato e arriva anche al 25%. Al contrario sostituendo un elemento Q con una capacità C, si ottiene un fitting con errore molto più basso (figura35). La presenza di un elemento capacitivo può essere dovuta alla ricopertura con l'ossido di cerio che introduce in effetti un altro condensatore.

LR(QR)(QR)(QR).par  
1.591e-04 = chi squared

index	symbol	start	end	% error
1	L	7E-8	6.249E-8	7.143
2	R	0.01	0.005164	18.09
3	Q	2.912	3.399	16.27
4	n	0.7232	0.6674	6.304
5	R	0.008129	0.009423	11.3
6	Q	0.1218	0.05944	53.48
7	n	0.6196	0.7763	11.57
8	R	0.001	0.004833	25.94
9	Q	22.2	23.55	6.838
10	n	0.8	0.8026	2.948
11	R	0.01522	0.01454	5.927

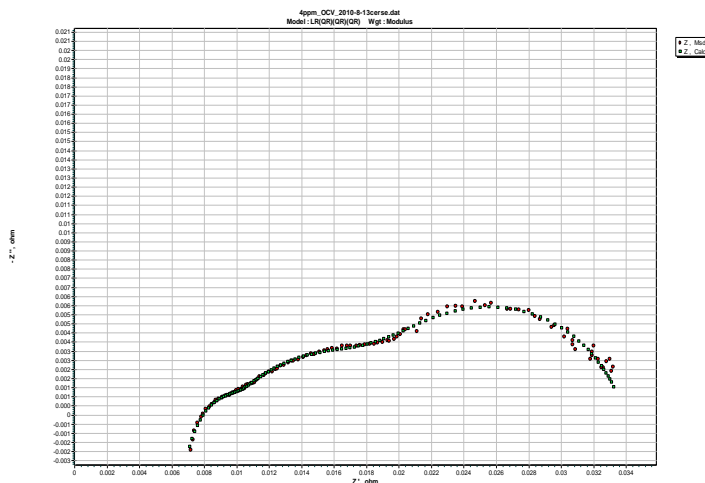


Fig.34- Diagramma di Nyquist e risultato del fitting di un circuito equivalente LR(RQ)(RQ)(RQ) per la cella con anodo di nichel cromo rivestito di ceria.

LR(QR)(QR)(CR).par  
1.594e-04 = chi squared

index	symbol	start	end	% error
1	L	5.616E-8	5.616E-8	3.348
2	R	0.006375	0.006376	2.19
3	Q	25.89	25.89	6.901
4	n	0.8228	0.8228	3.022
5	R	0.01334	0.01334	6.451
6	Q	4.392	4.393	13.29
7	n	0.5874	0.5875	4.263
8	R	0.01143	0.01143	7.74
9	C	0.01299	0.013	9.208
10	R	0.01	0.002783	4.321

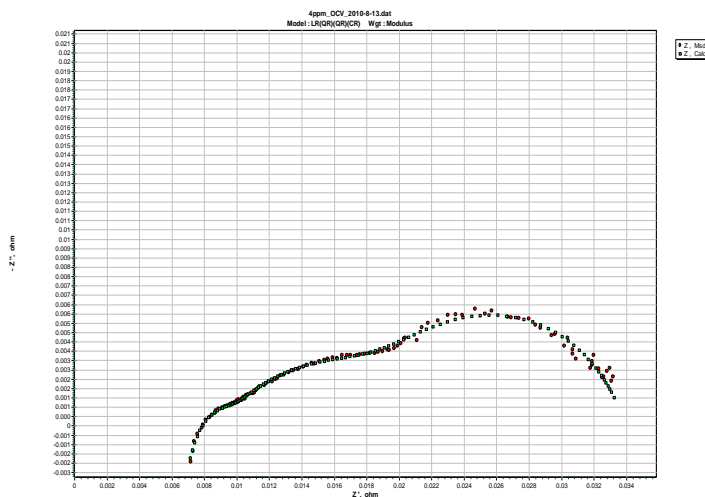


Fig.35- Diagramma di Nyquist e risultato del fitting di un circuito equivalente LR(RQ)(RQ)(RC) per la cella con anodo di nichel cromo rivestito di ceria.

### 2.2.5.2 Dipendenza della misura di impedenza dai fattori di utilizzo del gas anodico

Allo scopo di trovare corrispondenza tra le varie parti dello spettro di impedenza ed i processi chimico-fisici ed elettrochimici che avvengono all'interno di una cella, sono stati variati alcuni parametri di esercizio della cella osservando l'effetto prodotto sul diagramma di Nyquist.

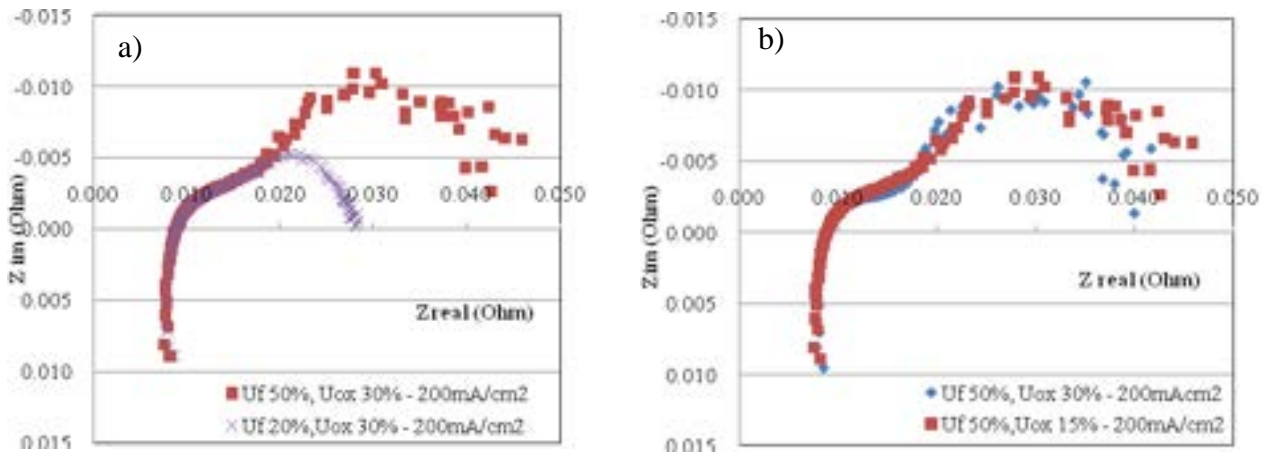


Fig.36 – Diagramma di Nyquist a  $200 \text{ mA/cm}^2$  per diversi fattori di utilizzo del gas anodico e catodico.

La figura 36 mostra la risposta dello spettro di impedenza in funzione della variazione del flusso anodico che passa da un fattore di utilizzo del 20% ad uno del 50% (a), e del flusso catodico che varia dal 15 al 30% (b).

I diagrammi di Nyquist sono registrati mentre la cella eroga una corrente di  $200 \text{ mA/cm}^2$ . La larghezza dell'arco a basse frequenze della figura (a), aumenta al diminuire del flusso anodico e quindi all'aumentare del fattore di utilizzo. La variazione del fattore di utilizzo del gas catodico da 15 a 30%, non provoca nessuna variazione del semicerchio a basse frequenze (b).

Le relazioni tra il flusso di gas ( $l$ ) espresso in  $\text{cm}^3/\text{s}$  a 1 atm e  $25^\circ\text{C}$  di temperatura ed il fattore di utilizzo anodico e catodico sono le seguenti:

$$l_a = 24.8 \times 10^3 \frac{iS}{2F} \frac{1}{U_f C_{\text{H}_2, \text{in}}} \propto U_f^{-1}$$

$$l_c = 24.8 \times 10^3 \frac{iS}{4F} \frac{1}{U_{\text{ox}} C_{\text{O}_2, \text{in}}}$$

dove  $S$  è la superficie dell'elettrodo e  $C$  le concentrazioni dei gas.

Dai dati sopra presentati risulta che la larghezza del semicerchio a basse frequenze è dovuta essenzialmente al fattore di utilizzo del gas anodico.

### 2.2.5.3 Effetto dell'avvelenamento da H<sub>2</sub>S sulle misure di impedenza

Le misure di impedenza elettrochimica sono state effettuate sulla cella a circuito aperto OCV e durante erogazione di corrente. E' infatti già stato verificato, nello studio portato avanti per il primo Accordo di Programma, che il meccanismo di avvelenamento da idrogeno solforato può essere diverso e dipende dal potenziale a cui si trova l'elettrodo.

In figura 37 (a) sono riportati i diagrammi di Nyquist ottenuti a OCV, 100, 160 e 200 mA/cm<sup>2</sup>. L'intercetta sull'asse reale del primo semicerchio resta invariata all'aumentare della corrente ed indica che la resistenza interna della cella non si modifica durante la misura che viene terminata in poche ore. Anche il primo semicerchio legato alle cinetiche di reazione, resta costante mentre il secondo aumenta di diametro al crescere della densità di corrente, dovendo arrivare una maggiore concentrazione di reagenti all'elettrodo; la reazione risente quindi della diffusione di questi ultimi attraverso i pori e l'elettrolita.

Da notare è il fatto che il diametro del semicerchio a basse frequenze per OCV ha un valore più elevato di quelli a 100 e 160 mA/cm<sup>2</sup>. Il fenomeno può essere spiegato con il fatto che l'applicazione della corrente "forza" la reazione elettrodica rendendo più veloce il movimento degli ioni nello strato diffusivo. Ad elevati valori di densità di corrente prevale invece il fenomeno legato alla diffusione. L'aumento del diametro dell'arco a basse frequenze con l'aumento della corrente non è indipendente dalla concentrazione di H<sub>2</sub>S; infatti a concentrazioni di inquinante superiori a 6 ppm, ad alte correnti (160 mA/cm<sup>2</sup>) si ha un'inversione di tendenza ed una notevole riduzione del secondo semicerchio (figura 37 b).

Riportando in un grafico (figura 38) la concentrazione di idrogeno solforato in funzione della densità di corrente alla quale avviene l'inversione della tendenza all'aumento del semicerchio con l'aumento della densità di corrente, si ottiene una relazione lineare.

Come visto in precedenza il meccanismo di avvelenamento dell'anodo da idrogeno solforato dipende sia dalla concentrazione dell'inquinante, che dal potenziale dell'elettrodo e quindi dalla corrente erogata dalla cella. E' probabile che sulla superficie dell'elettrodo a correnti e concentrazioni di idrogeno solforato opportune, si formi un solfuro di nichel con stechiometria diversa e porosità maggiore.

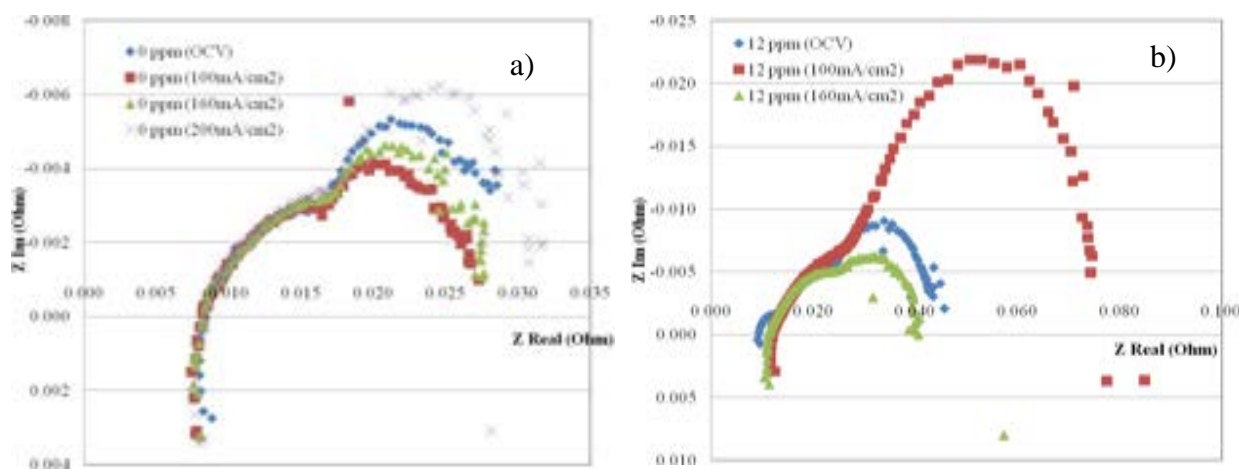


Fig. 37 – Diagramma di Nyquist in funzione della densità di corrente a 0 ppm di H<sub>2</sub>S a) a 12 ppm di H<sub>2</sub>S b).

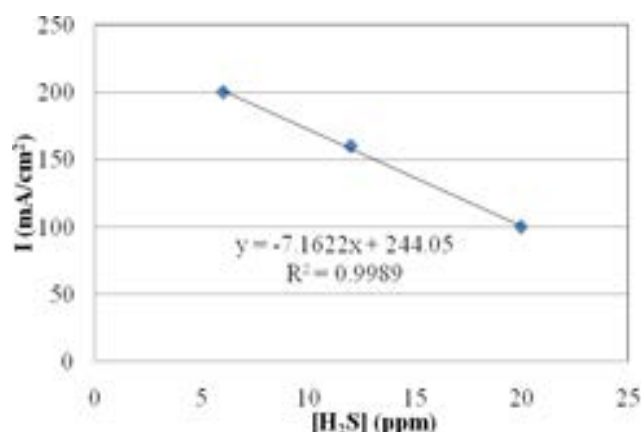


Fig. 38 – Variazione della densità di corrente alla quale avviene l'inversione di tendenza all'aumento del semicerchio con l'aumento della densità di corrente, in funzione della concentrazione di idrogeno solforato.

Le misure di impedenza in presenza di H<sub>2</sub>S sono state effettuate per circa 1500 ore per permettere alla cella di equilibrarsi e, dopo sospensione dell'aggiunta dell'acido solfidrico, di rigenerarsi. Durante questo periodo di tempo la resistenza interna della cella, inizialmente pari a 8 mΩ, è leggermente aumentata come dimostra la figura 39 in cui si riporta la resistenza interna di cella misurata con la tecnica dell'interruzione di corrente, in funzione del tempo.

Causa dell'aumento della resistenza è la lenta ma continua perdita di carbonati per evaporazione ma anche per la reazione dell'elettrolita con l'acido solfidrico che porta alla formazione di solfati di litio e potassio.

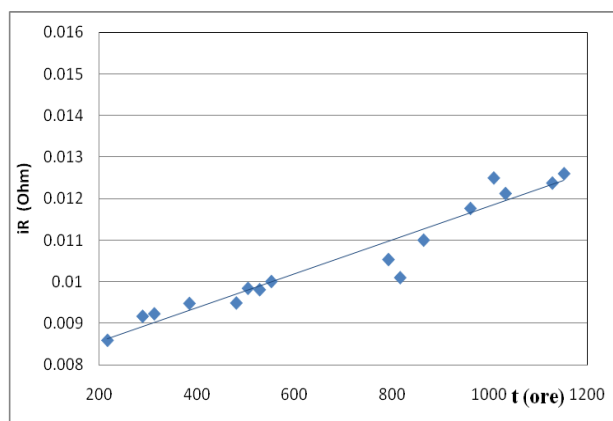


Fig. 39. – Aumento della resistenza interna di cella in funzione del tempo.

In figura 40 sono riportati i diagrammi di Nyquist per diverse concentrazioni di idrogeno solforato a OCV ed a 100mA/cm<sup>2</sup>. In entrambe le condizioni, il semiarco a alte frequenze non varia, mentre quello a basse frequenze aumenta molto di diametro con l'aumento della concentrazione dell'inquinante. Il lieve spostamento dell'intercetta della curva ad alte frequenze con l'asse reale, è da imputarsi alla variazione della resistenza interna della cella nel tempo come visto nella figura precedente.

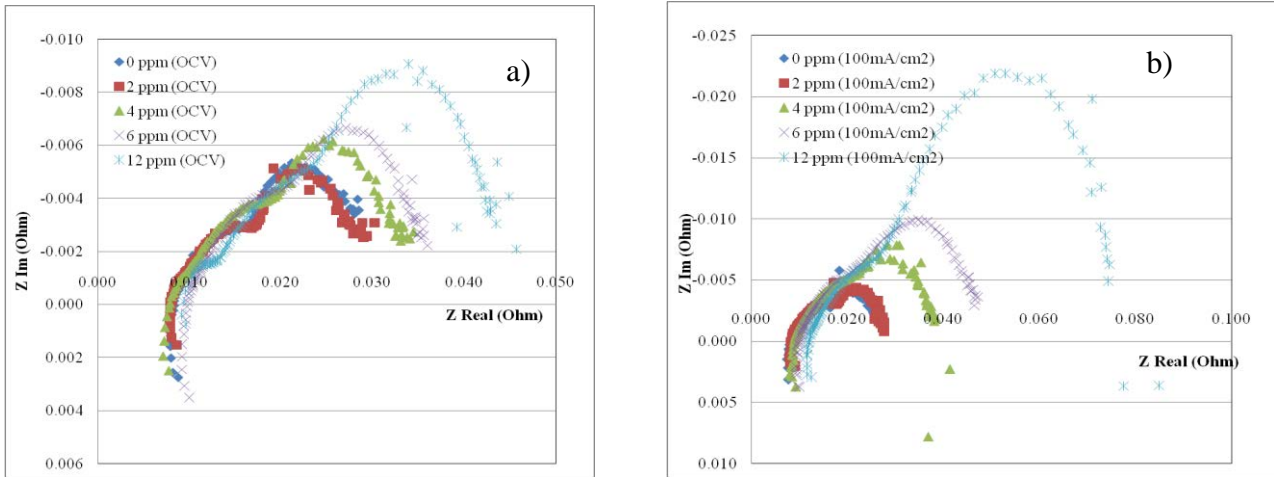


Fig. 40 – Diagramma di Nyquist per diversi valori della concentrazione di H<sub>2</sub>S a OCV a) e 100 mA/cm<sup>2</sup> b).

La presenza di idrogeno solforato sulla superficie dell'elettrodo, sia adsorbito che reagito come NixSy, provoca un aumento della resistenza di polarizzazione dovuta non tanto ad un rallentamento della cinetica di reazione, quanto a problematiche connesse alla diffusione del gas nell'elettrodo.

Nella figura 41 a) e b) si possono osservare i diagrammi di Nyquist durante l'avvelenamento dell'elettrodo con 6 e 12 ppm di H<sub>2</sub>S e dopo la rigenerazione dell'elettrodo con gas privo di inquinante, a 100 mA/cm<sup>2</sup> ed a OCV.

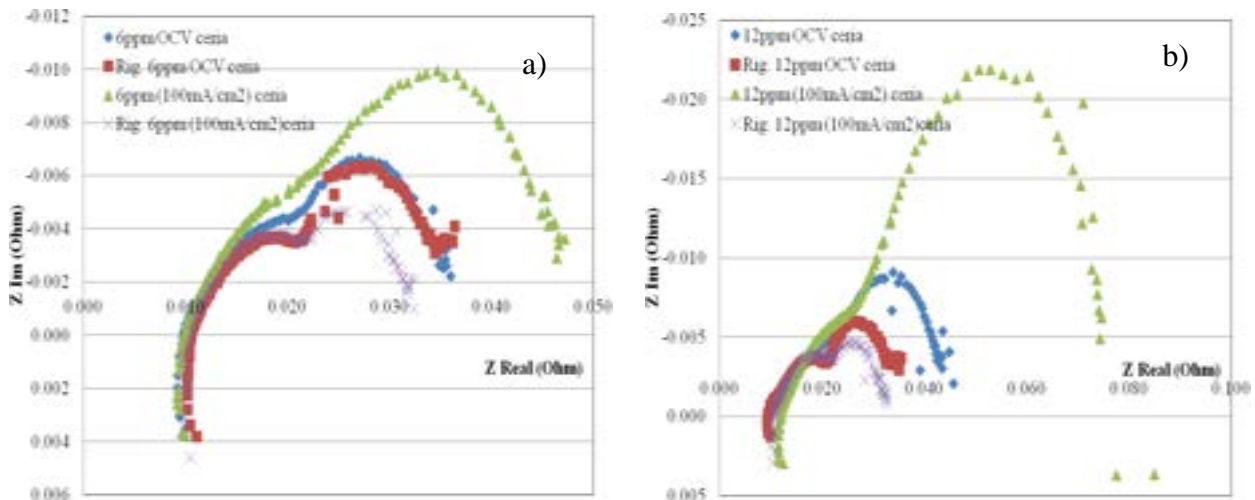


Fig 41 – Diagramma di Nyquist a OCV e 100 mA/cm<sup>2</sup> per due diversi valori della concentrazione di H<sub>2</sub>S (6, 12 ppm) durante avvelenamento e dopo rigenerazione.

La rigenerazione, come si può osservare dalla forte riduzione dell'arco a basse frequenze, è molto efficace e l'effetto è visibile soprattutto alla concentrazione più elevata dell'inquinante. Come visto nel capitolo precedente, la cella non recupera però totalmente le sue prestazioni.

#### **2.2.5.4 Conclusioni**

- 1 La spettroscopia di impedenza è un metodo di indagine molto efficace per valutare l'effetto della variazione dei gas di alimentazione anodica sulle prestazioni di cella.
- 2 Il diagramma di Nyquist ad OCV degli elettrodi tradizionali e di quelli ricoperti con ceria, è stato simulato con un circuito equivalente che evidenzia la presenza su questi ultimi, dello strato di ricopertura capacitivo.
- 3 La variazione dei fattori di utilizzo del gas di alimentazione anodico della cella modifica in modo evidente il secondo semiarco del diagramma di Nyquist.
- 4 Il processo di avvelenamento e rigenerazione può essere seguito nel tempo effettuando in continuo misure di impedenza sulla cella.

### 3 PRINCIPALI SOGGETTI ESTERNI COINVOLTI

Il soggetto esterno coinvolto nello svolgimento del tema di ricerca 5.2.5.11 “*Celle a combustibile per applicazioni stazionarie cogenerative*” dell’Accordo di Programma è l’Università di Tor Vergata, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, responsabile la professoressa Silvia Licoccia alla quale è stato affidato un contratto di 20.000 euro.

Oggetto del contratto con l’Università di Tor Vergata è stata la preparazione di anodi per celle a combustibile a carbonati fusi resistenti all’avvelenamento da H<sub>2</sub>S o più facilmente rigenerabili dell’anodo tradizionale.

La ricopertura con metodi semplici e facilmente applicabili in un processo industriale come lo spray deposition ed il deep coating, sono stati scelti per la ricopertura di anodi tradizionali in nichel cromo con uno strato protettivo di ceria-zirconia porosa. Soluzioni solide ceria-zirconia mostrano, rispetto alla ceria, caratteristiche redox superiori e modulabili variando il rapporto Ce/Zr ed il trattamento termico adottato. Inoltre l’aggiunta di ZrO<sub>2</sub> a CeO<sub>2</sub> aumenta la resistenza al sintering e favorisce la capacità di rigenerazione dell’anodo per l’elevata oxygen storage capacity.

### 4 DIFFUSIONE DEI RISULTATI

#### 4.1 Elenco congressi

1. F. Zaza, C. Paoletti, V. Cigolotti, R. LoPresti, S. Mc Phail, E. Simonetti, M. Pasquali “Sulphur tolerant anode for MCFC fed with biogas”, *Third European Fuel Cell Technology and Applications Conference*, Rome (Italy), 15-18 December 2009. **POSTER**
2. F. Zaza, C. Paoletti, R. LoPresti, E. Simonetti, M. Pasquali “Molten Carbonate Fuel Cell fed with biogas” 18<sup>th</sup> European Biomass Conference and Exhibition, Lyon (France) 3-7 May 2010. **POSTER**
3. V. Cigolotti, E. Massi, R. Lo Presti, S. Mc Phail, A. Moreno, C. Paoletti, E. Simonetti, F. Zaza, “Molten Carbonate Fuel Cell fed with biogas from anaerobic digestion: investigation of the fate of H<sub>2</sub>S”, *17th European Biomass Conference & Exhibition*, 29 June - 3 July 2009, Hamburg (Germany) **ORALE**
4. V. Cigolotti, R. Lo Presti, S.J. McPhail, A. Moreno, C. Paoletti, E. Simonetti, F. Zaza “The effect of H<sub>2</sub>S on the molten carbonate fuel cell (MCFC)”, *International workshop on fuel and air quality issues in fuel cells*, 9-11 September 2009, Berlin (Germany) **ORALE**
5. F. Zaza, C. Paoletti, R. Lo Presti, E. Simonetti, M. Pasquali, “Investigation on hydrogen sulphide poisoning in molten carbonate fuel cells used for waste-to-energy conversion”, *HYSYDAYS – 3<sup>rd</sup> World congress of young scientists on hydrogen energy systems*, 7-9 ottobre 2009 Torino **ORALE**
6. V. Cigolotti, R. Lo Presti, S.J. McPhail, A. Moreno, C. Paoletti, E. Simonetti, F. Zaza, Sung Pil Yoon, Suk Woo Nam, Tae-Hoon Lim “All-Round experimental analysis of H<sub>2</sub>S effects on a single MCFC in laboratory conditions” *Third European Fuel Cell Technology and Applications Conference*, Rome (Italy), 15-18 December 2009. **ORALE**

7. C. Paoletti, F. Zaza, R. Lo Presti, E. Simonetti, M. Pasquali “Challenges in electrochemical bio-energy conversion: effects of biogas impurities on fuel cell performance”, *European Energy Conference*, Barcellona (Spagna) 20-23 April 2010. **ORALE**
8. V. Cigolotti, R. Lo Presti, S.J. McPhail, C. Paoletti, E. Simonetti, F. Zaza “High-efficiency sustainable CHP generation using Molten Carbonate Fuel Cells fed with biogas from anaerobic digestion: effects of CO and H<sub>2</sub>S”, *ASME-ATI-UIT 2010 Conference on Thermal and Environmental Issues in Energy Systems*, 16-19 Maggio 2010, Sorrento (Italia). **ORALE**
9. Studio dell'avvelenamento da zolfo e sviluppo di materiali anodici alternativi per celle a combustibile alimentate con biogas, F.Zaza (Full Paper), *New Energy Frontiers II*, Congresso internazionale sull'energia, 17-19 Giugno 2009, Gaeta, Italia. **POSTER**
10. Ricerca e sviluppo di materiali alternativi per celle a combustibile a carbonati fusi, F.Zaza, M.Carewska, R.LoPresti, S.McPhail, C.Paoletti and E.Simonetti (Full Paper), *New Energy Frontiers II*, Congresso internazionale sull'energia, 17-19 Giugno 2009, Gaeta, Italia. **ORALE**

#### **4.2 Elenco pubblicazioni**

- 1 F. Zaza, C. Paoletti, R. LoPresti, E. Simonetti, M. Pasquali “Studies on Sulfur Poisoning and Development of Advanced Anodic Materials for Waste-to-Energy Fuel Cells Applications”, *J. Power Sources* 195 (2010) 4043–4050
- 2 F. Zaza, C. Paoletti, R. LoPresti, E. Simonetti, M. Pasquali “Multiple regression analysis of hydrogen sulphide poisoning in molten carbonate fuel cells used for waste-to-energy conversion” submitted to *Int. J. of Hydrogen Energy*.
- 3 V. Cigolotti, R. Ciccoli, E. Massi, V. Naticchioni, G. Monteleone, S. J. McPhail, A. Moreno, C. Paoletti, E. Simonetti, F. Zaza, “Molten carbonate fuel cells fed with biogas: combating H<sub>2</sub>S” *Journal of Waste Management* 30 (2010) 1018-1024.
- 4 “Multiple regression analysis of Molten Carbonate Fuel Cells Fed with Biogas”, F.Zaza, C.Paoletti, R.LoPresti, E.Simonetti and M.Pasquali; *Journal Power Sources* (submitted)

## 5 ELENCO DEI RAPPORTI TECNICI E DEI PRODOTTI REALIZZATI

Università di Roma Tor Vergata, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche:

“Preparazione e caratterizzazione di materiali compositi resistenti all'avvelenamento da H<sub>2</sub>S da utilizzare come anodi per celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) alimentate con gas proveniente da biomassa”

Rapporto intermedio 5/5/2010

Rapporto finale 10/9/2010.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] Tilche A, Galatola M., 2008. The potential of bio-methane as bio-fuel/bio-energy for reducing greenhouse gas emissions: a qualitative assessment for Europe in a life cycle perspective, *Water Science and Technology*, 57 (11), 1683-1692.
- [2] Chynoweth, D.P., Owens, J.M., Legrand, R.L., 2001. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. *Renewable Energy* 22, 1–8
- [3] Cigolotti, V., Massi, E., Moreno, A., Poletti, A., Reale, F., 2008. Biofuels as opportunity for MCFC niche market application. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 1999–2003.
- [4] R. Bove, P. Lunghi, Experimental comparison of MCFC performance using three different biogas types and methane, *Journal of Power Sources* 145 (2005) 588–593
- [5] C.-G. Lee, K.-S. Ahn, H.-C. Lim, J.-M. Oh, Effect of carbon monoxide addition to the anode of a molten carbonate fuel cell, *Journal of Power Sources* 125 (2004) 166–171
- [6] F. Zaza, C. Paoletti, R. LoPresti, E. Simonetti, M. Pasquali “Studies on Sulfur Poisoning and Development of Advanced Anodic Materials for Waste-to-Energy Fuel Cells Applications”, *J. Power Sources* 195 (2010) 4043–4050
- [7] F. Zaza, C. Paoletti, R. LoPresti, E. Simonetti, M. Pasquali “Multiple regression analysis of hydrogen sulphide poisoning in molten carbonate fuel cells used for waste-to-energy conversion” submitted to *Int. J. of Hydrogen Energy*.
- [8] Devianto, H., Yoon, S.P., Nam, S.W., Han, J., Lim, T.-H., 2006. The effect of ceria coating on the H<sub>2</sub>S tolerance of a molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources* 159, 1147–1152.
- [9] Mingyang Gong, Xingbo Liu, Jason Trembly, Christopher Johnson, Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application, *Journal of Power Sources* 168 (2007) 289–298
- [10] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, *Applied Catalysis B: Environmental* 60 (2005) 107–116
- [11] C.T. Nguyen, H. Buscail, R. Cuffe, C. Issartel, F. Riffard, S. Perrier, O. Poble, *Applied Surface Science* 255 (2009) 9480–9486
- [12] A. S. Deshpande, N. Pinna, P. Beato, M. Antonietti, M. Niederberger, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2599-2604
- [13] J. P. Gomilšek, I. K. Škofic, N. Bukovec, A. Kodre, *Thin Solid Films* 446 (2004) 117–123

- [14] R. L. Nelson, J. D. F. Ramsay, J. L. Woodhead, J. A. Cairns, J. A. A. Crossley, Thin Solid Films 81 (1981) 329-337
- [15] H. Morita, H. Nakano, Y. Mugikura, Y. Izaki, T. Watanabe, I. Uchida, EIS as a Tool to Determine Fuel Flow Distribution in Molten Carbonate Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 ,1693-1698, 2003
- [16] Zhe Cheng, Shaowu Zha, Meilin Liu, Influence of cell voltage and current on sulfur poisoning behavior of solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 688–693