



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Sviluppo e caratterizzazione di anodi per celle a combustibile a carbonati fusi resistenti all'avvelenamento da idrogeno solforato presente nel gas di alimentazione

E. Simonetti, H. Devianto, F. Zaza

SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI ANODI PER CELLE A COMBUSTIBILE A CARBONATI FUSI
RESISTENTI ALL'AVVELENAMENTO DA IDROGENO SOLFORATO PRESENTE NEL GAS DI
ALIMENTAZIONE

E. Simonetti, H. Devianto, F. Zaza (ENEA)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse e scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA

INDICE

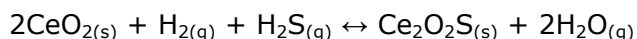
1.	I
	INTRODUZIONE.....	4
1.1	Risultati ottenuti nel precedente Accordo di Programma	
1.2	Obiettivi del nuovo Accordo di Programma	
2.	A
	ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI.....	5
2.1	P
	arte sperimentale	
2.2	S
	studio dei trattamenti termici necessari alla formazione di ossidi stabili di ceria e zirconia.	
2.3	S
	stabilità del rivestimento di ceria, ceria-zirconia nelle condizioni di esercizio di una cella MCFC.	
2.4	C
	caratterizzazione degli anodi di Ni-Cr rivestiti con ceria, ceria zirconia in cella simmetrica attraverso misure di impedenza elettrochimica (EIS).	
2.5	C
	caratterizzazione degli anodi di Ni-Cr rivestiti con ceria in cella completa attraverso misure di impedenza elettrochimica (EIS).	
2.6	C
	confronto con anodo tradizionale attraverso curve di polarizzazione.	
2.7	A
	analisi post test.	
2.8	Conclusioni	
3.	PRINCIPALI SOGGETTI ESTERNI COINVOLTI.....	25
4.	DIFFUSIONE DEI RISULTATI.....	25
5.	ELENCO DEI RAPPORTI TECNICI E DEI PRODOTTI REALIZZATI.....	25
6.	BIBLIOGRAFIA.....	26

1. INTRODUZIONE

1.1 Risultati ottenuti nel precedente Accordo di Programma

Nel precedente Accordo di Programma sono stati studiati i meccanismi di avvelenamento della cella a combustibile a carbonati fusi (MCFC) in presenza di idrogeno solforato nel gas di alimentazione anodico simulante quello proveniente da biomassa.

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- 5% Cr ricoprendolo con un sottile strato di ossido di cerio CeO_2 . E' infatti noto [1] che CeO_2 ha la capacità di rimuovere H_2S , 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. La reversibilità della reazione scritta in precedenza, consente di rigenerare l'anodo di una cella MCFC alimentandolo per tempi opportuni con un flusso di idrogeno privo di inquinanti e contenente acqua.

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. La tecnica migliore per tale processo di ricopertura si è dimostrata il metodo sol-gel. 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, è stato preparato, 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. 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.

1.2 Obiettivi del nuovo Accordo di Programma

Sulla base dei buoni risultati ottenuti nel precedente Accordo di Programma si è stabilito di procedere nell'ottimizzazione della preparazione degli anodi rivestiti tenendo particolarmente presente la necessità di ottenere, con opportuni trattamenti termici, uno strato di ricopertura di ceria o ceria-zirconia, molto aderente al substrato. I nuovi anodi così ottenuti dovranno essere confrontati con i tradizionali allo scopo di evidenziarne l'effetto positivo sulle prestazioni di cella.

Da studi di letteratura si è individuata inoltre una seconda possibilità di realizzazione di anodi resistenti allo zolfo basata sull'utilizzo del rame che può essere usato come strato protettivo o inserito come drogante durante la preparazione dell'anodo di nichel-cromo.

Anche il rame forma solfuri con l'idrogeno solforato in bulk e sulla superficie per adsorbimento. Dai valori di variazione di energia libera relativi alla reazione, si deduce che la formazione di solfuri sia superficiali che di bulk avviene più facilmente sul nichel che sul rame. Per ambedue i metalli la formazione di solfuri superficiali è favorita e, per il rame, avviene a concentrazioni di idrogeno solforato quasi uguali a quelle necessarie per la formazione sul nichel di solfuri in bulk.

L'uso di elettrodi di nichel ricoperti con uno strato superficiale di rame potrebbe dare luogo, nelle condizioni di esercizio di una cella a combustibile a carbonati fusi ed in presenza di zolfo,

ad una diminuzione delle sovratensioni anodiche: la formazione di solfuri superficiali di rame che sono circa 800 volte meno stabili di quelli del nichel, consentirebbe di lavorare con le stesse prestazioni di cella in presenza di una quantità di idrogeno solforato molto più elevata.

La preparazione di anodi di nichel-cromo rivestiti con un sottile strato di rame è stato il secondo obiettivo oggetto del presente contratto.

2. ATTIVITÀ SVOLTA E RISULTATI OTTENUTI

Sono stati preparati dall'Università di Tor Vergata Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, anodi di nichel-cromo rivestiti con ceria e ceria-zirconia. Su tali anodi sono stati messi a punto trattamenti termici atti a fissare lo strato di ricopertura superficiale. La stabilità del rivestimento è stata studiata sia fuori cella che dopo aver utilizzato gli anodi per alcuni giorni in una cella a carbonati fusi.

Messo a punto il trattamento termico più indicato alla stabilizzazione dello strato di ricopertura, si è proceduto alla caratterizzazione dei nuovi anodi in una cella da 3 cm²: sono state individuate le condizioni operative ottimali per avere delle misure elettrochimiche significative, sono state effettuate misure di impedenza elettrochimica su una cella simmetrica e su una cella completa, sono state eseguite curve tensione corrente.

Per evidenziare l'effetto positivo della ricopertura, le medesime misure sono state eseguite anche con celle assemblate con anodo tradizionale di nichel-cromo.

Infine l'Università di Tor Vergata ha proceduto alla preparazione di anodi di nichel-cromo rivestiti con un sottile strato di rame. La caratterizzazione in cella di questi ultimi elettrodi deve essere ancora effettuata.

2.1 Parte sperimentale

Per eseguire le prove sperimentali oggetto di questo rapporto, sono state utilizzate celle con elettrodi di superficie da 3 cm². I componenti di cella, forniti da Ansaldo Fuel Cell, sono stati:

- catodo tradizionale di ossido di nichel litiato
- anodo di nichel cromo 5% in peso
- tre matrici di γ -alluminato di litio
- 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 sono le seguenti:

- temperatura 650°C
- pressione 1 atm
- gas catodico $\text{O}_2:\text{N}_2:\text{CO}_2=14.4:54.2:31.4\text{vol}\%$
- gas anodico $\text{H}_2=16\div 28\text{vol}\%$ - $\text{CO}_2=2\div 10\text{vol}\%$ - $\text{H}_2\text{S}=2\div 95\text{ppm}$ - $\text{H}_2\text{O}=5\div 40\text{vol}\%$ - N_2

Le curve di polarizzazione sono state eseguite con l'interfaccia elettrochimica Solartron SI 1287

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.

2.2 Studio dei trattamenti termici necessari alla formazione di ossidi stabili di ceria e zirconia.

Rapporto Tecnico relativo all'Accordo di Collaborazione tra ENEA e Università di Roma Tor Vergata, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dal titolo:

"Preparazione e caratterizzazione di materiali compositi resistenti all'avvelenamento da H₂S da utilizzare come anodi per celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) alimentate con gas proveniente da biomassa"

L'attività è stata indirizzata all'individuazione dei trattamenti termici necessari alla formazione di ossidi CeZrO₄ a partire dai precursori depositati mediante tecnica di deep coating in quanto tali precursori portavano a campioni con ricopertura omogeneamente distribuita all'interno dei substrati anodici porosi forniti da ENEA (vedi Rapporto Tecnico 2010).

I precursori esaminati sono stati CeZrO₄ colloidale (CZ50 coll) e CeZrO₄ sol (CZ50 sol2).

La scelta è ricaduta su questi due precursori in quanto morfologicamente privi di fratture. La nomenclatura dei campioni si riferisce a quella utilizzata nel Rapporto Tecnico 2010 e indica i metodi utilizzati per la preparazione dei campioni (deposizione da sospensione colloidale e sol-gel). Per evitare l'eventuale ossidazione del Ni contenuto nei substrati anodici, la temperatura di calcinazione del rivestimento è stata fissata a 350 °C sulla base di dati TGA.

CZ50 coll

In figura 1 è riportata l'analisi TG-DTA di CZ50 coll eseguita in aria fino alla temperatura di 700 °C. I due picchi rilevati nella DTA a 206 °C e 264 °C sono picchi endotermici attribuibili alla perdita di H₂O degli idrossidi presenti nel colloide. La perdita in peso è conclusa per T > 450 °C.

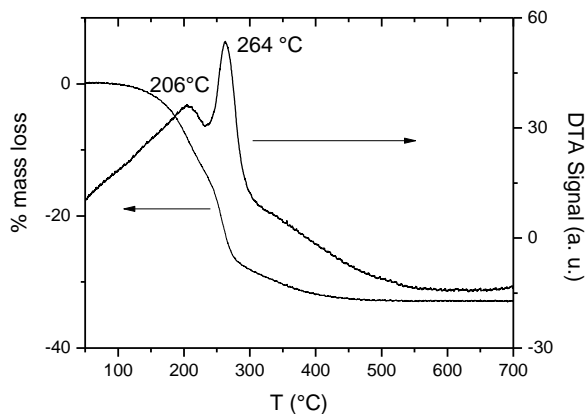


Figura 1 TG-DTA di CZ50 coll eseguita in aria fino a 700 °C

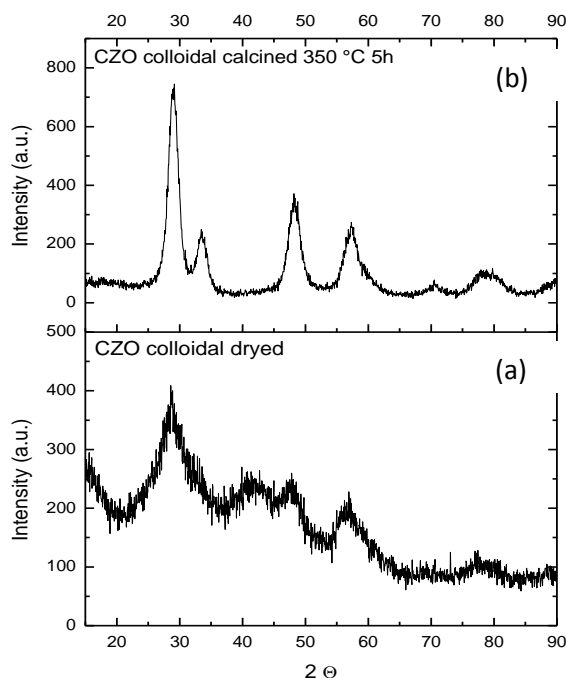


Figura 2 Diffrattogramma a raggi X del precursore CZ50 coll: asciugato a 110°C (a) e dopo calcinazione a 350°C per 5 ore (b)

In figura 2 sono riportati i diffattogrammi del precursore CZ50 coll asciugato a 110 °C e dello stesso dopo calcinazione a 350 °C per 5 ore. Il lungo tempo di calcinazione è stato scelto per garantire la completa formazione dell'ossido. Prima del trattamento termico il campione è poco cristallino, si osservano picchi poco intensi ed allargati attribuibili agli idrossidi. Dopo calcinazione si osserva la presenza della sola fase cubica di tipo fluorite, tipica di CeZrO₄, con cristalliti di dimensioni nanometriche.

In figura 3 è riportata la micrografia del substrato anodico ricoperto con il precursore CZ50 coll calcinato a 350 °C per 5 ore. Il rivestimento è costituito da uno strato uniforme di ossido. In alcuni punti è evidenziabile un distacco parziale dal substrato sottostante.

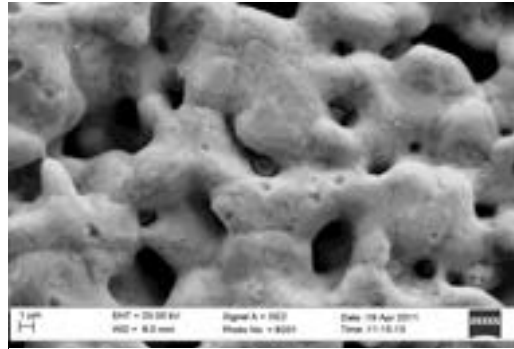


Figura 3 Micrografia SEM del substrato anodico rivestito con il precursore *CZ50 coll* calcinato a 350°C per 5 ore

CZ50 Sol 2

In figura 4 è riportata l'analisi TG-DTA del precursore *CZ50 Sol 2* eseguita in aria fino a 700°C. Il profilo DTA è caratterizzato da diversi picchi, in particolare due picchi esotermici a 300 °C e 367 °C sono attribuibili alla decomposizione dei composti organici (acetati) contenuti nel sol.

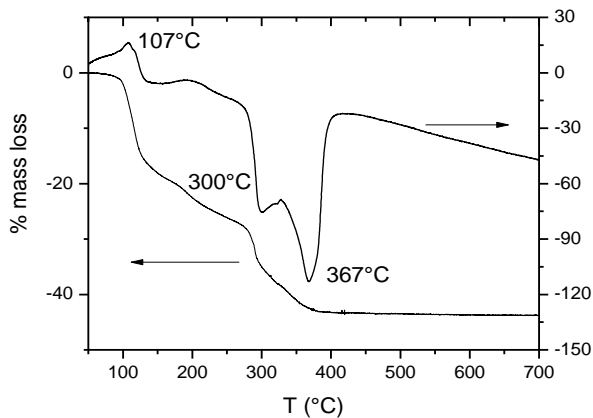


Figura 4 TG-DTA di *CZ50 sol2* eseguita in aria fino a 700°C

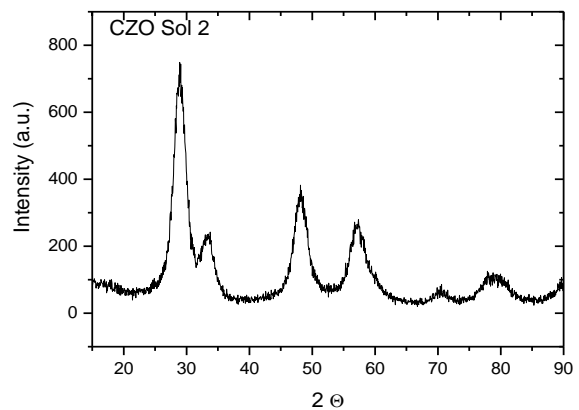


Figura 5 Diffrattogramma a raggi X del precursore *CZ50 sol2* calcinato a 350°C per 5 ore

La perdita in peso è conclusa per $T > 450$ °C. In figura 5 è riportato il diffrattogramma del precursore *CZ50 Sol2* calcinato a 350 °C per 5 ore. Il campione è costituito dalla sola fase cubica di tipo fluorite con cristalliti di dimensioni nanometriche.

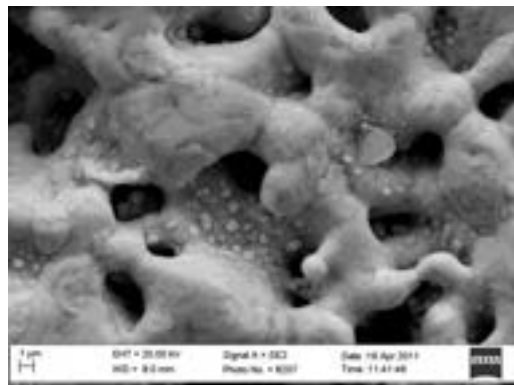


Figura 6 Micrografia SEM del substrato anodico rivestito con precursore *CZ50 sol2* calcinato a 350°C per 5 ore

In figura 6 è riportata la micrografia del substrato anodico rivestito con il precursore CZ50 Sol2 dopo trattamento termico a 350 °C per 5 ore. L'ossido è omogeneamente disperso sulla superficie del substrato e forma particelle sferiche di dimensioni polidisperse.

Conclusioni

- Il trattamento termico di 5 ore a 350°C garantisce la formazione della fase cubica CeZrO_4 per entrambi i precursori. E' da mettere in luce comunque che l'analisi TG mostra una perdita in peso fino a circa 450 °C per entrambi i precursori.
- La morfologia del rivestimento dipende dal tipo di precursore utilizzato, in particolare precursore CZ50 Sol2 porta a particelle discrete di ossido.
- Ulteriore sistematica analisi dei possibili trattamenti termici è in corso.

2.3 Stabilità del rivestimento di ceria, ceria-zirconia nelle condizioni di esercizio di una cella MCFC

Allo scopo di valutare la stabilità dello strato di copertura dell'elettrodo durante l'esercizio della cella sono state effettuate delle analisi pre e post-test con la tecnica della fluorescenza. Tali analisi hanno evidenziato, nella maggior parte dei casi, la perdita del materiale di ricopertura che quindi necessita, dopo la deposizione dei precursori con la tecnica del sol-gel, di un ulteriore trattamento termico per la formazione di un "cermet" con il substrato di nichel. Sono stati sperimentati due diversi trattamenti termici del substrato rivestito: il primo consiste in un solo step in cui si raggiunge lentamente la temperatura di 750°C in N_2 e H_2 5% che viene mantenuta per 2 ore; il secondo è suddiviso in due step di 350°C per 1 ora in aria per bruciare tutte le sostanze organiche già analizzato nel precedente paragrafo, e di 650°C in N_2 , H_2 5% per un'ulteriore ora (figura 7).

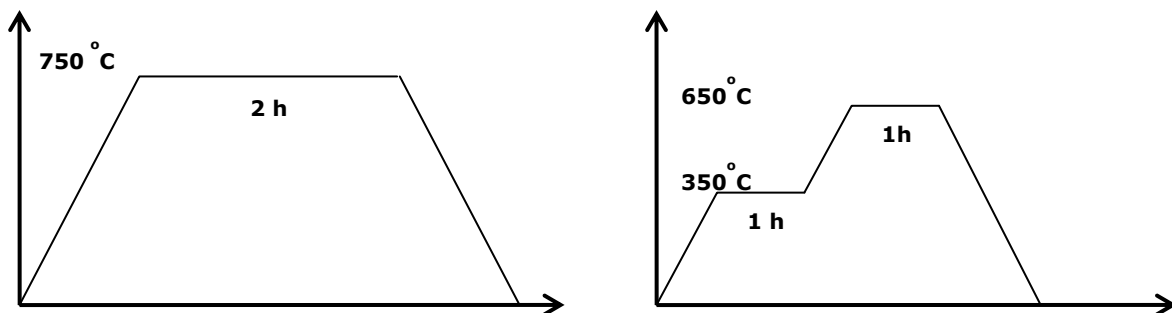


Fig. 7- Trattamenti termici per la formazione di uno strato di ricopertura dell'anodo di nichel-cromo stabile nel tempo. a) uno step; b) due steps.

I campioni di anodi rivestiti sono stati sottoposti ai due trattamenti termici e successivamente analizzati con analisi a raggi x. L'analisi XRD (figura 8) non mostra particolari differenze, tranne che picchi più elevati nei campioni sottoposti ad un trattamento termico di 750°C. Gli elettrodi di ceria (CZ100) e di ceria zirconia (CZ50) pre-trattati con la modalità di riscaldamento ad un unico step fino alla temperatura di 750°C, presentano picchi più elevati rispetto ai corrispondenti materiali pre-trattati con 2 steps di riscaldamento. Tale fenomeno suggerisce la presenza di una fase cristallina più abbondante ad alta temperatura; i picchi più nitidi sono infatti inversamente proporzionali alla dimensione dei cristalli.

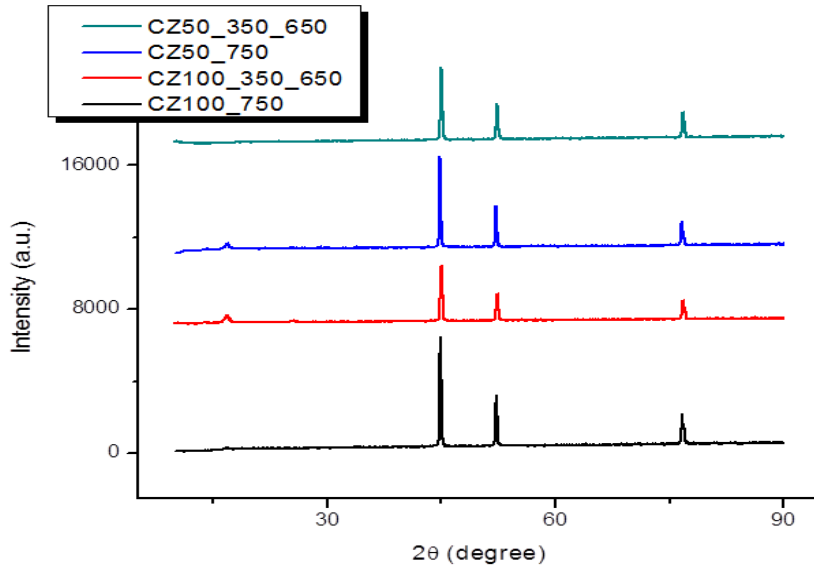


Fig.8 - Spettri XRD di ceria e ceria-zirconia trattati a differenti temperature.

Successivamente è stata effettuata una analisi di fluorescenza (XRF) che permette, rispetto alla XRD, di individuare i differenti elementi contenuti sugli anodi (tabella I), ricavando così i contenuti di ceria e ceria-zirconia.

Ex situ	Ce	Zr	Cr	Ni	Trace
CZ100_750	1.46	–	19.36	944.71	–
CZ50_750	1.86	0.66	17.88	949.59	–
CZ100_350_650	0.35	–	19.19	905.43	–
In situ	Ce	Zr	Cr	Ni	Trace
CZ100_750	1.80	–	12.19	777.06	K
CZ50_750	0.84	0.59	8.32	697.21	K

Tabella I - Analisi XRF dopo il trattamento di riscaldamento a varie temperature

In tabella I sono riportati i risultati delle analisi XRF per entrambi i trattamenti termici, ex situ e in situ (direttamente in cella). Le temperature più elevate hanno mostrato una migliore interazione come si può osservare confrontando l'elettrodo con ceria (CZ100) e ceria-zirconia (CZ50) pre-trattati con unico step, con i rispettivi elettrodi pre-trattati con riscaldamento a 2 step. I valori della concentrazione di Ce e Zr rimasti sull'anodo risultano essere maggiori nel primo caso per quanto concerne la ceria, e pressappoco identici per la zirconia.

Inoltre, dal confronto tra i valori ex situ e in situ i risultati ricavati ci indicano che, con opportune modifiche, vi è la possibilità di effettuare la procedura di trattamento termico direttamente all'interno della cella durante la procedura di start-up.

Dopo un test in cella di 3 settimane la concentrazione di Ce è circa di 1.30 contro gli 1.46 iniziali.

2.4 Caratterizzazione degli anodi di Ni-Cr rivestiti con ceria, ceria zirconia in cella simmetrica attraverso misure di impedenza elettrochimica (EIS).

Una prima caratterizzazione elettrochimica degli anodi di Ni-Cr preparati con rivestimenti di ceria è stata eseguita in una cella da 3 cm² *simmetrica* e cioè una cella assemblata con due anodi (figura 9). Tale configurazione non consente di valutare le prestazioni della cella, ma permette di confrontare i materiali attraverso i parametri elettrochimici ottenuti con la spettroscopia di impedenza, anche in funzione della presenza di H₂S. In caso di singola cella standard, gli effetti di polarizzazione del catodo sono molto significativi ed influenzano pesantemente il diagramma di Nyquist.

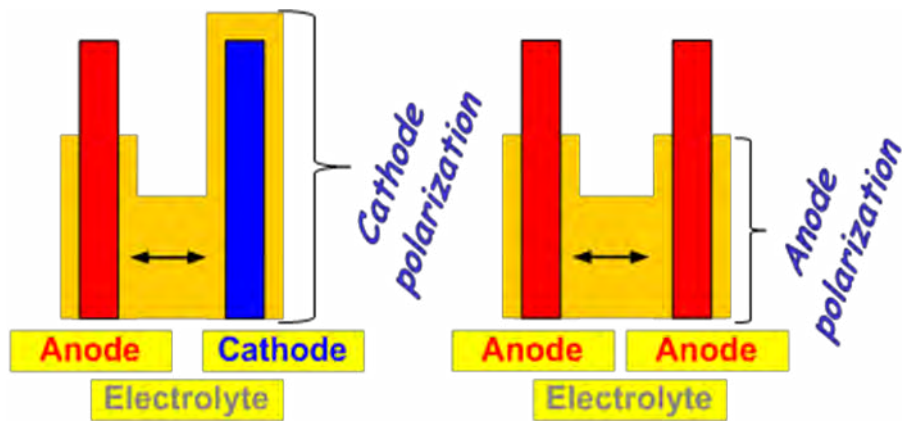
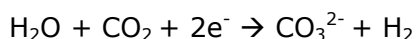


Fig.9 - Schema di una (a) cella completa e (b) una cella simmetrica.

Al fine di studiare l'effetto dell'avvelenamento, sono stati per prima cosa stabiliti i protocolli di misura che individuano le composizioni gassose del gas di alimentazione, i tempi necessari all'avvelenamento ed alla rigenerazione, i parametri della misura elettrochimica di impedenza.

Per la misura di l'impedenza elettrochimica (EIS) è stato utilizzato un intervallo di frequenza tra 0,01 Hz a 10 kHz. La misura di impedenza è stata effettuata a bassissima corrente, vicino al valore di tensione (OCV) circuito aperto e anche a 100 mA/cm² che è il carico massimo che la cella può gestire senza alcuna diminuzione significativa in termini di prestazioni. L'avvelenamento con H₂S è stato effettuato a varie concentrazioni (2, 6, 12 e 24 ppm): per ciascuna concentrazione si è controllato il raggiungimento dello stato di equilibrio e stabilito un tempo di avvelenamento, registrando il diagramma di Nyquist fino a quando lo stesso non si manteneva su valori costanti. Successivamente la procedura di avvelenamento ha avuto inizio con l'introduzione di H₂S seguita dall'applicazione del carico elettrico alla cella di 75 mA/cm² per 1,5 h. Alla fine dell'esposizione, misure EIS sono state effettuate sia a OCV che a 100 mA/cm², seguite dalla esecuzione di una curva I-V. Simile procedura è stata applicata anche durante la rigenerazione della cella che si effettua con l'introduzione di gas pulito, successiva applicazione del carico a 75 mA/cm² per 1,5 h.

La composizione del gas fornito al lato anodico e catodico è la medesima. Quando viene applicata corrente alla cella le reazioni che avvengono agli elettrodi sono le seguenti:



Sono state provate tre diverse composizioni di gas per studiare l'effetto dell'acqua sulla cella. La prima composizione detta Ref B, è fondamentalmente quella più simile al biogas prodotto da un digestore anaerobico e consiste di H₂, CO₂ e H₂O rispettivamente al 25%, 4% e 25% più azoto. La portata totale è 12,1 NI/h. La seconda composizione del gas detta CC1, ha come fondamentale differenza un contenuto di H₂O del 40% mentre la terza (optimum gas), un contenuto del 5%.

Solo con una concentrazione del 5% è stato possibile ottenere uno spettro di impedenza privo di scattering alle basse frequenze. Con concentrazioni di acqua più elevate è stato infatti evidenziato (fig.10) un costante aumento della resistenza ohmica della cella con uno spostamento a valori più elevati dell'intersezione del diagramma di Nyquist ad alte frequenze con l'asse reale dell'impedenza.

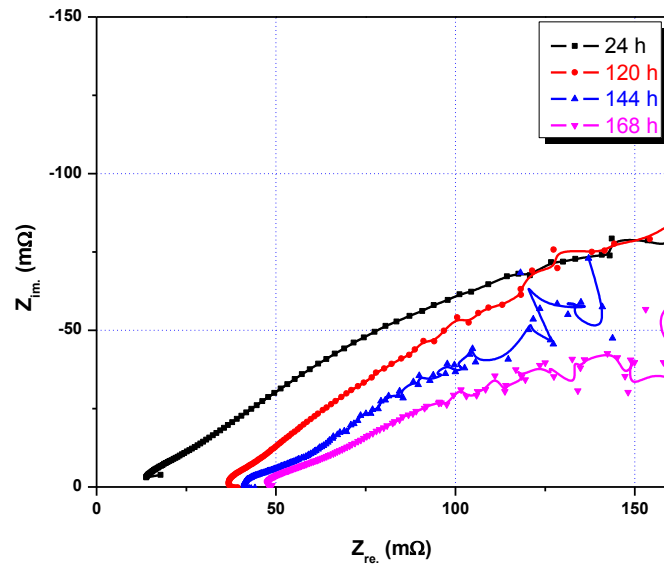


Fig.10 - Diagramma di Nyquist per l'anodo di Ni-Cr convenzionale con H₂O 40% (CC1) a 100 mA/cm².

Tale fenomeno è stato spiegato analizzando i componenti di cella dopo lo spegnimento: come si osserva dalla fig.11, i collettori di corrente con concentrazioni di H₂O di 25 e 40% sono fortemente corrosi e danneggiati.



(a)



(b)

(c)

Fig.11 - Corrosione dei collettori di corrente anodici e catodici dopo esposizione a diverse concentrazioni di acqua : (a) 40%, (b) 25%, and (c) 5%.

Si è quindi stabilito di utilizzare un gas contenente una concentrazione di acqua del 5% con la quale viene evitata la formazione di carbone all'anodo, ma anche la corrosione dei collettori di corrente.

Risultati dei test con cella simmetrica

La cella simmetrica è stata utilizzata allo scopo di eliminare il contributo del catodo al diagramma di Nyquist e di amplificare gli effetti dovuti alla polarizzazione dell'anodo. La Fig. 12 mostra il diagramma di Nyquist a 100 mA/cm^2 con 48 ppm di H_2S dopo 3 ore di avvelenamento per un anodo tradizionale di NiCr e per un anodo rivestito con ceria e zirconia. La minore polarizzazione ohmica dell'anodo rivestito è dovuta a differenze nell'assemblaggio della cella. Non ci sono invece differenze significative nel diametro del primo semicerchio che indica che la resistenza di polarizzazione al trasferimento di carica è simile nei due materiali. Il secondo semicerchio nella regione delle basse frequenze, mostra che l'anodo rivestito, definito come CZ100, ha un diametro del semicerchio dovuto alla diffusione dei reagenti inferiore di quello dell'anodo di Ni-Cr convenzionale. Questo fenomeno sembra dovuto al fatto che, quando il nichel è completamente ricoperto di zolfo, l'idrogeno riesce con difficoltà a penetrare il confine della tripla fase per completare la reazione elettrochimica [2, 3].

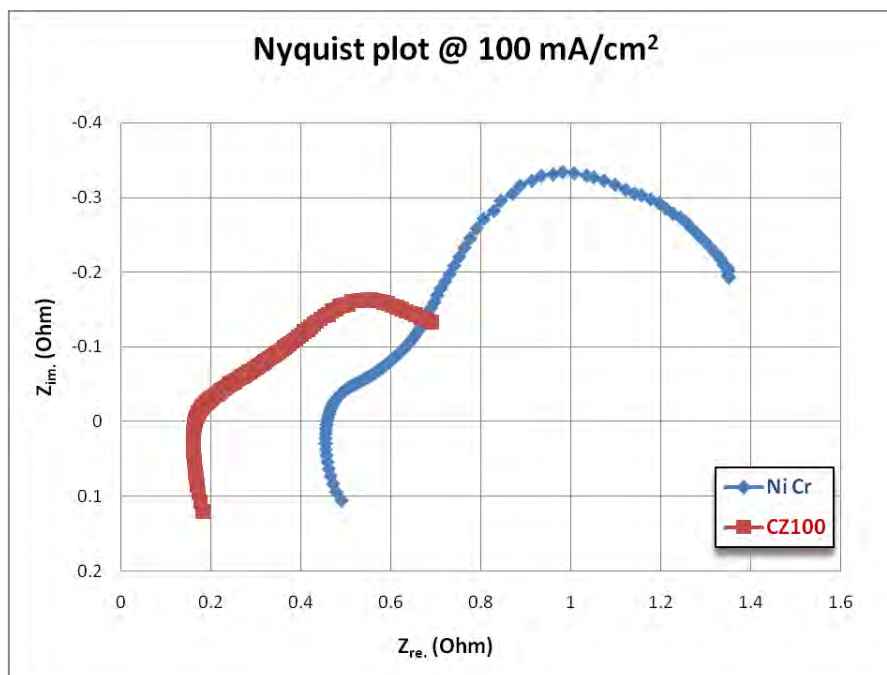


Fig.12 - Diagramma di Nyquist a 100 mA/cm^2 in cella simmetrica con 48 ppm di H_2S .

D'altra parte, nell'anodo rivestito con ceria, lo zolfo viene preferenzialmente bloccato da quest'ultimo ed i siti attivi del nichel possono ospitare la reazione elettrochimica [4]. L'analisi EIS sulla cella simmetrica sembra essere uno strumento affidabile per valutare gli anodi modificati.

2.5 Caratterizzazione degli anodi di Ni-Cr rivestiti con ceria in cella completa attraverso misure di EIS.

La caratterizzazione elettrochimica in cella completa degli elettrodi con il rivestimento di ceria è stata eseguita dopo aver sottoposto l'elettrodo al trattamento termico prima dell'inserimento in cella. Sono state acquisite curve di polarizzazione e misure di impedenza.

Cinetica di avvelenamento e rigenerazione

Come passo successivo alla cella simmetrica, per comprendere i meccanismi dell'avvelenamento prima dell'utilizzo degli elettrodi in un impianto di prova, i materiali messi a punto sono stati caratterizzati in una cella completa da 3 cm². La cella è stata assemblata con anodo innovativo e un catodo tradizionale.

Per completare la procedura di prova della cella, si è studiata la cinetica di avvelenamento e rigenerazione effettuando misure di impedenza elettrochimica ad intervalli di tempo molto brevi, durante l'avvelenamento dell'anodo con H₂S 24 ppm e durante la rigenerazione con gas pulito. La figura 13 mostra i diagrammi di Nyquist in funzione del tempo con anodo rivestito di ceria. E' stato applicato alla cella un carico elettrico di 75 mA/cm² in quanto, da studi precedenti, si è dimostrato che l' H₂S è adsorbito solo quando il carico è applicato. Un carico superiore può danneggiare la cella mentre un carico inferiore non può garantire che l'avvelenamento elettrochimico sia avvenuto [5,6].

Osservando i grafici sovrapposti si evidenzia che non c'è alcuna differenza nell'intercetta con l'asse dell'impedenza reale (polarizzazione ohmica) e nel diametro del primo semicerchio (resistenza di polarizzazione al trasferimento di carica) per le prime due ore di tempo. Al contrario il diametro del secondo semicerchio (resistenza di polarizzazione al trasferimento di massa) varia in maniera notevole, dopo 1 ora dall'inserimento di H₂S.

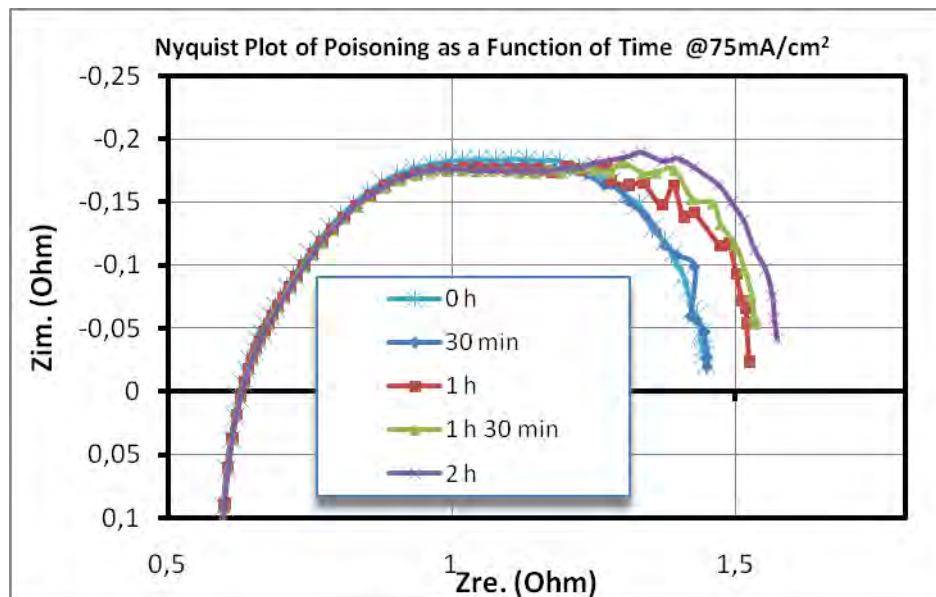


Fig.13 - Diagramma di Nyquist con 24 ppm di H₂S in funzione del tempo.

Un esperimento simile è stato effettuato anche per capire la velocità della rigenerazione dell'elettrodo. Anche la rigenerazione è stata effettuata sotto carico in quanto il più elevato contenuto di acqua formata dalla reazione, accelera il processo di rigenerazione [7]. Come per i diagrammi ottenuti durante l'avvelenamento, non si evidenzia alcun cambiamento significativo per la resistenza ohmica della cella e per la resistenza di polarizzazione dovuta al trasferimento di carica.

Al contrario, già dopo 30 minuti di esposizione al gas pulito, il diametro del secondo semicerchio dovuto alla diffusione si riduce per mantenersi poi costante (fig.14). Secondo questi dati si può supporre che la rigenerazione può essere raggiunta dopo 30 minuti di esposizione in atmosfera di gas pulito a 75 mA/cm².

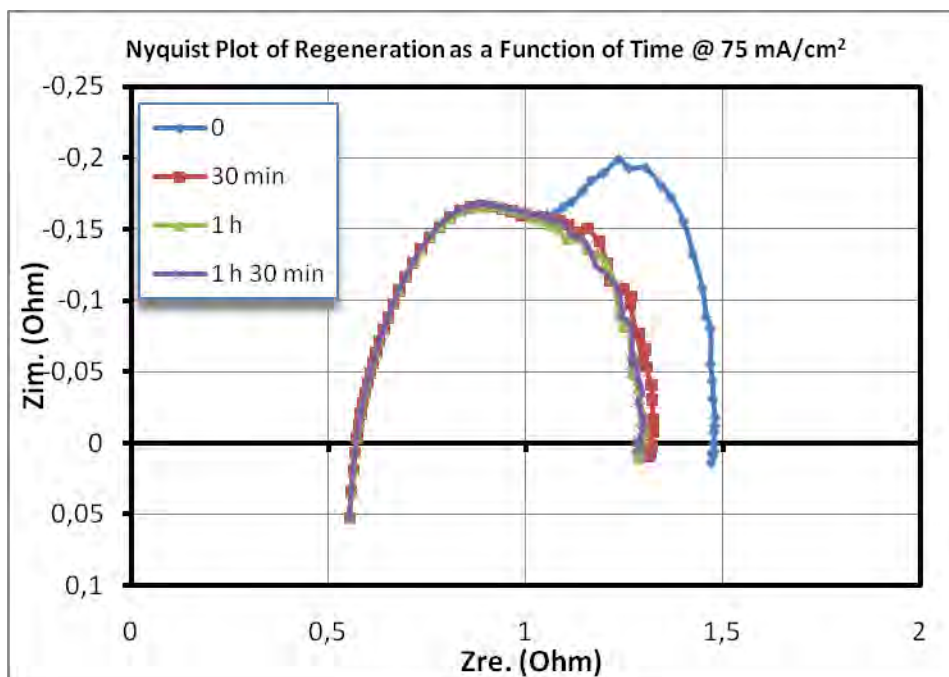


Fig.14 - Diagramma di Nyquist dopo avvelenamento con 24 ppm of di H_2S in funzione del tempo.

Sulla base delle prove effettuate sulla cella simmetrica e su quella completa si è definita la composizione ottimale del gas che evita eccessivi problemi di corrosione e consente misure di impedenza prive di dati troppo scatterati (optimum gas H_2O 5%), il tempo necessario per l'avvelenamento e per la rigenerazione della cella fissato in 1h e 30m, il carico elettrico a cui deve essere sottoposta 75-100 mA/cm^2 .

Confronto anodo tradizionale anodo nichel-ceria

Usando il protocollo messo precedentemente a punto, sono state confrontate le prestazioni di un anodo Ni-Cr convenzionale con un anodo rivestito di ceria: in figura 15 sono riportati i diagrammi di Nyquist ad OCV per diverse concentrazioni di idrogeno solforato. Per ambedue gli elettrodi non ci sono grandi differenze della resistenza ohmica della cella o di quella al trasferimento di carica; questo sta ad indicare che l'avvelenamento dovuto alla reazione con l'elettrolita non è significativo dopo 1h e 30 min di esposizione all' H_2S .

Nel caso dell' anodo Ni-Cr, dopo l'avvelenamento, il diametro del secondo semicerchio aumenta fino a 6 ppm e diminuisce in seguito (fig. 15a). L'aumento della resistenza di polarizzazione al trasferimento di massa è dovuto alla reazione competitiva tra H_2 e H_2S per i siti attivi del nichel. Quando il livello di avvelenamento ha raggiunto i 12 ppm, la polarizzazione al trasferimento di massa diminuisce; questo fenomeno può essere spiegato con il fatto che a questa elevata concentrazione di idrogeno solforato, anche in assenza di corrente, si possono formare dei solfuri sulla superficie dell'elettrodo molto stabili ed in modo irreversibile [8]. La presenza dei solfuri cambia la natura dell'elettrodo e, molto probabilmente ne aumenta la bagnabilità.

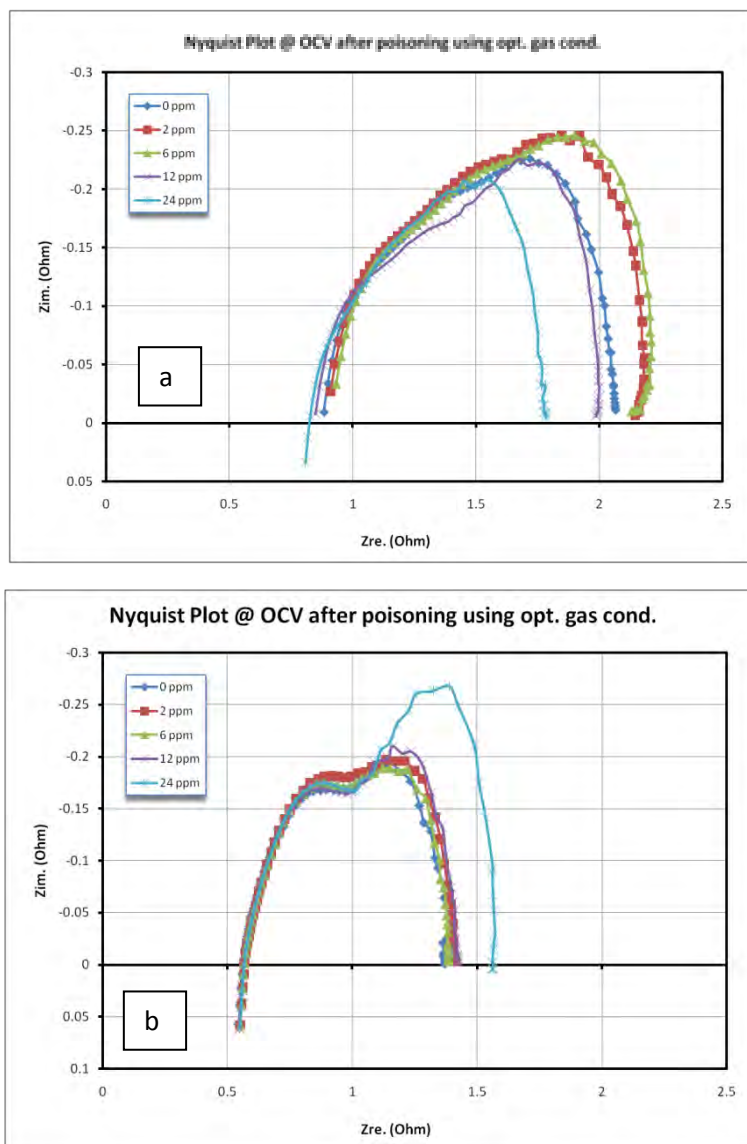


Fig.15 - Diagramma di Nyquist di anodi (a) Ni-Cr e (b) Ni-ceria a OCV durante avvelenamento con 2,6,12,24 ppm di H₂S.

Un diverso comportamento viene evidenziato per l'anodo rivestito di ceria come mostrato in fig. 15b. La polarizzazione ohmica e quella al trasferimento di carica dell'anodo con ceria non sono stati modificati dall'aggiunta di H₂S come per l'anodo convenzionale anche se la polarizzazione al trasferimento di carica dell'anodo rivestito è leggermente superiore a quella di uno convenzionale avendo l'ossido di cerio una conducibilità minore del Ni-Cr.

La polarizzazione dovuta al trasferimento di massa rimane costante fino a 12 ppm di idrogeno solforato, suggerendo che l'assorbimento di H₂S sulla superficie di ceria è effettivamente avvenuto. In altre parole, il rivestimento di ceria sembra agire come un elettrodo sacrificale che impedisce ai siti attivi del Ni di essere avvelenati. A 24 ppm è stata osservata l'aumento della polarizzazione al trasferimento di massa, a significare che la concorrenza tra H₂ e H₂S è stata avviata a causa della saturazione della ceria [9-13].

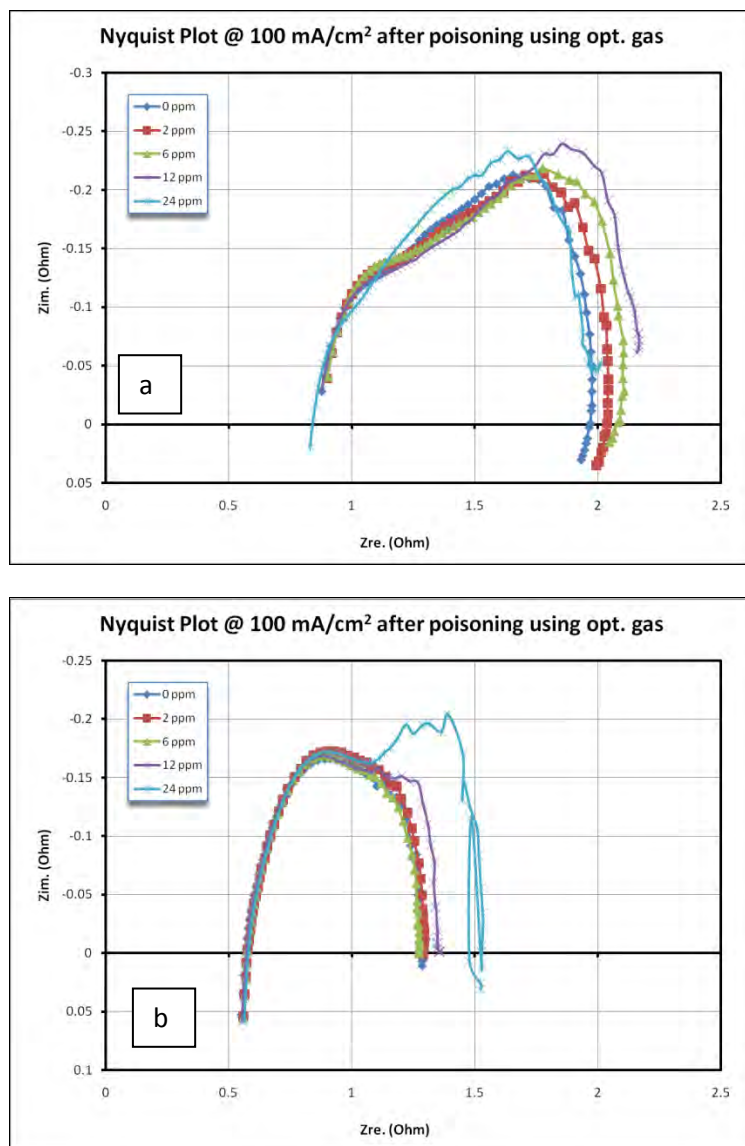


Fig.16 - Diagramma di Nyquist di anodi (a) Ni-Cr e (b) Ni-ceria a 100 mA/cm^2 durante avvelenamento con 2,6,12,24 ppm di H_2S .

Diagrammi di Nyquist per l'elettrodo tradizionale e rivestito sono stati registrati anche sottoponendo la cella ad un carico elettrico di 100 mA/cm^2 al fine di identificare i fenomeni che avvengono quando oltre alle reazioni chimiche hanno luogo anche quelle elettrochimiche (Fig.16).

Non ci sono anche a 100 mA/cm^2 elevate variazioni di resistenza ohmica ed al trasferimento di carica per ambedue gli elettrodi; diversamente da quanto visto in precedenza, quando l'anodo di Ni-Cr è sottoposto ad un carico elettrico, la polarizzazione al trasferimento di massa aumenta fino a 12 ppm e diminuisce in seguito. La differenza più evidente con il grafico ottenuto in OCV è quindi che il punto di inversione della tendenza all'aumento del semicerchio dovuto alla diffusione, sotto carico passa dai 6 ai 12 ppm di idrogeno solforato. Questo fatto può essere spiegato con la produzione di H_2O durante la reazione elettrochimica: maggiore è il contenuto di acqua minore l'effetto di avvelenamento.

La figura 16b mostra il diagramma di Nyquist per l'anodo rivestito con ceria a 100 mA/cm^2 . Come per la misura effettuata con la cella in OCV, non ci sono variazioni di resistenza ohmica ed al trasferimento di carica all'aumentare della concentrazione dell'inquinante. La resistenza

di polarizzazione al trasferimento di massa si mantiene costante fino a 6 ppm e inizia ad aumentare a 12 ppm. In questo caso l'acqua formata nella reazione elettrochimica tra idrogeno ed ossigeno, ha mostrato effetti negativi sull'anodo rivestito dal momento che essa può essere adsorbita sulla ceria in competizione con l' H_2S [14,15].

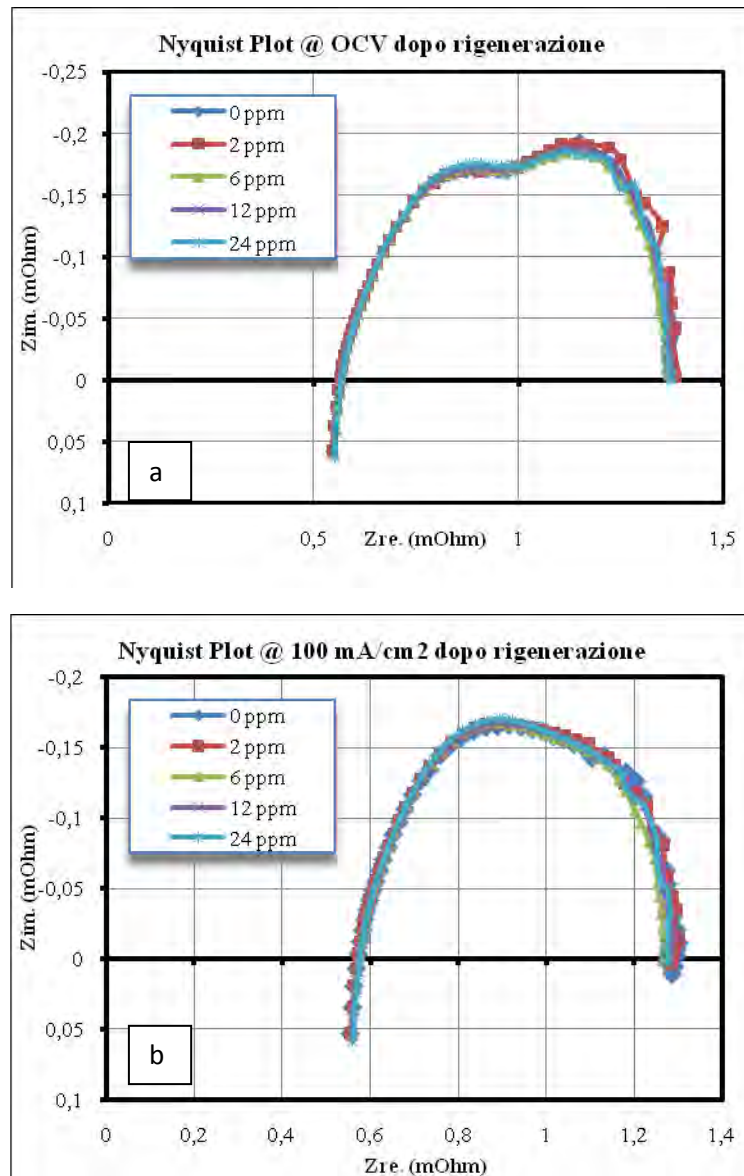


Fig.17 -Diagrammi di Nyquist dopo l'aggiunta di H_2S e la rigenerazione ad OCV e $100mA/cm^2$ per una cella completa da 3 cm^2 ed anodo rivestito con ceria.

Infine nella figura 17 sono riportati i diagrammi di Nyquist a OCV e 100 mA/cm^2 ottenuti dopo avvelenamento con diverse concentrazioni di acido solfidrico e rigenerazione con un gas privo di inquinante. Come si può osservare dalle figure, la cella non mostra alcun effetto residuo della presenza di H_2S ed i diagrammi di Nyquist prima e dopo avvelenamento sono perfettamente coincidenti.

2.6 Confronto con anodo tradizionale attraverso curve di polarizzazione.

Un ulteriore confronto delle prestazioni dei due anodi in esame è stato effettuato registrando le curve di polarizzazione a diverse concentrazioni di inquinante. Il confronto dei dati delle curve tensione corrente può essere effettuato osservando la figura 18.

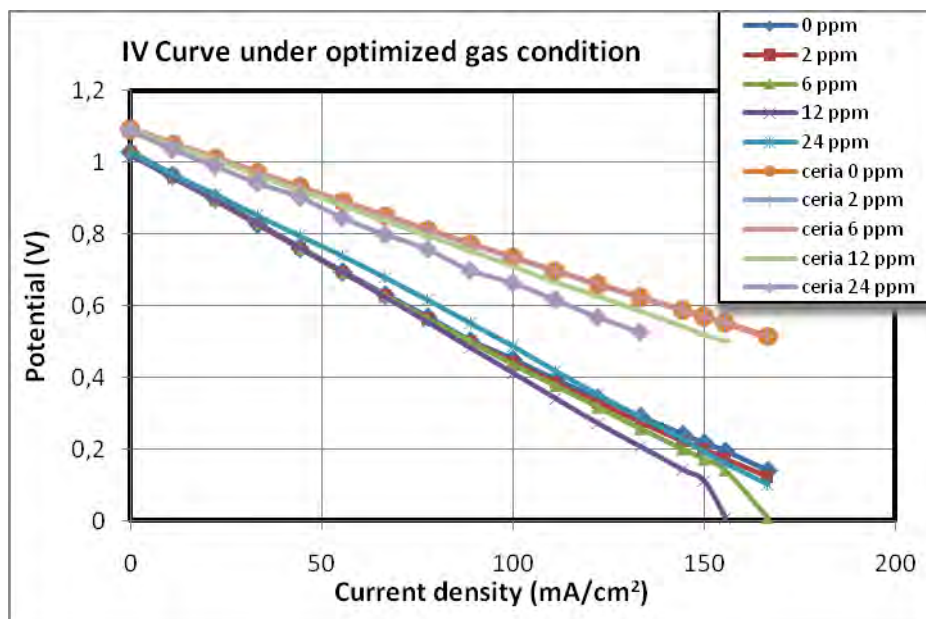


Fig18 - . Curve tensione-corrente di anodi Ni-Cr e Ni-ceria a diverse concentrazioni di H_2S .

Per l'anodo Ni-Cr, è stato osservato un calo delle prestazioni in particolare ad elevate densità di corrente fino a 12 ppm di H_2S . In buon accordo con le misure di impedenza elettrochimica, si evidenzia un miglioramento delle prestazioni di cella ad una concentrazione di 24 ppm di H_2S . Ulteriori indagini devono essere effettuate per valutare l'effetto di 24 ppm di H_2S alimentato all'anodo per tempi più lunghi.

Nel complesso l'anodo rivestito con ceria mostra prestazioni migliori di quello tradizionale: l'effetto dell'avvelenamento con idrogeno solforato si evidenzia intorno ad una concentrazione di 12ppm di H_2S ed aumenta in modo contenuto anche a 24 ppm. Si può inoltre osservare dalla figura che l'anodo rivestito con ceria presenta una OCV maggiore di quella dell'anodo tradizionale: questo fenomeno è dovuto alla presenza in superficie dell'ossido che rende l'elettrodo più facilmente bagnabile dai carbonati.

Curve di polarizzazione in funzione della temperatura

In figura 19 sono riportate le curve di polarizzazione per l'elettrodo rivestito con ceria, a diverse concentrazioni di H_2S e tre diverse temperature: 650, 675 e 700°C. L'aumento della temperatura ha un effetto positivo sulle prestazioni di cella anche in presenza di idrogeno solforato: le reazioni dell' H_2S con l'elettrodo di nichel o con l'elettrolita sono infatti reazioni esotermiche e quindi termodinamicamente sfavorite da un aumento della temperatura.

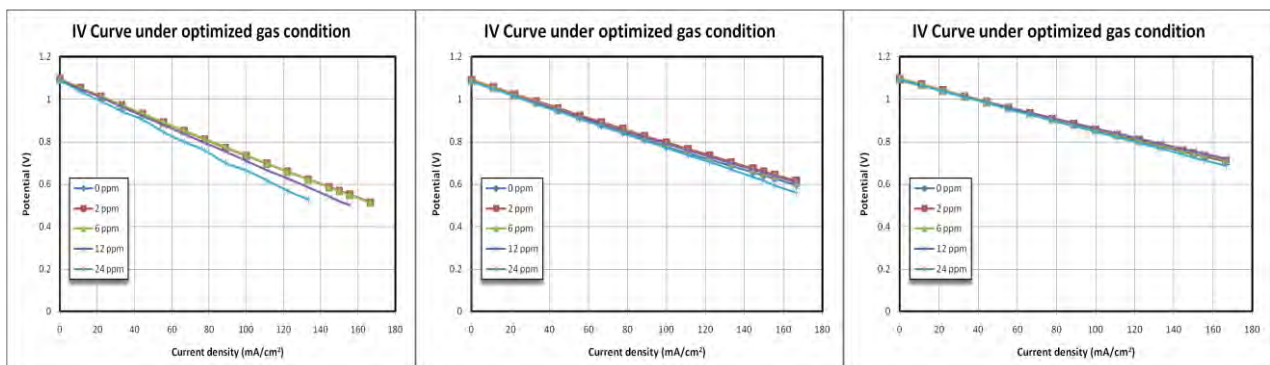


Fig.19 - Curve tensione-corrente a diverse concentrazioni di H_2S e tre diverse temperature: 650, 675 e 700°C.

2.7 Analisi post test

Per evidenziare eventuali cambiamenti nella morfologia degli elettrodi dopo l'esposizione a 12 ppm di H₂S per 24 h sono state effettuate fotografie al microscopio elettronico a 1000 e 5000 ingrandimenti (fig.20,21).

In figura 20 sono riportate le immagini SEM dell'elettrodo tradizionale a) e ricoperto di ceria b). L'ossido di cerio è uniformemente disperso sulla superficie dell'anodo di Ni e forma una struttura simile a isole (fig. 20b). La fig. 21 mostra la morfologia degli elettrodi dopo avvelenamento con 12 ppm di H₂S per 24 h. Dalle immagini si può osservare che non ci sono evidenti modifiche della porosità dell'anodo dopo il processo di avvelenamento.

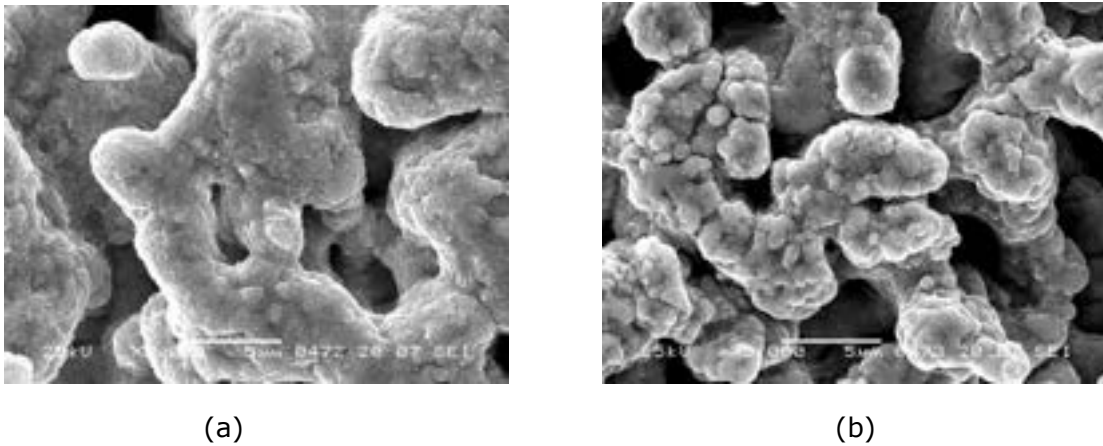


Fig.20 - Micrografie SEM di (a) Ni-Cr e (b) Ni-ceria prima dell'avvelenamento con H₂S.

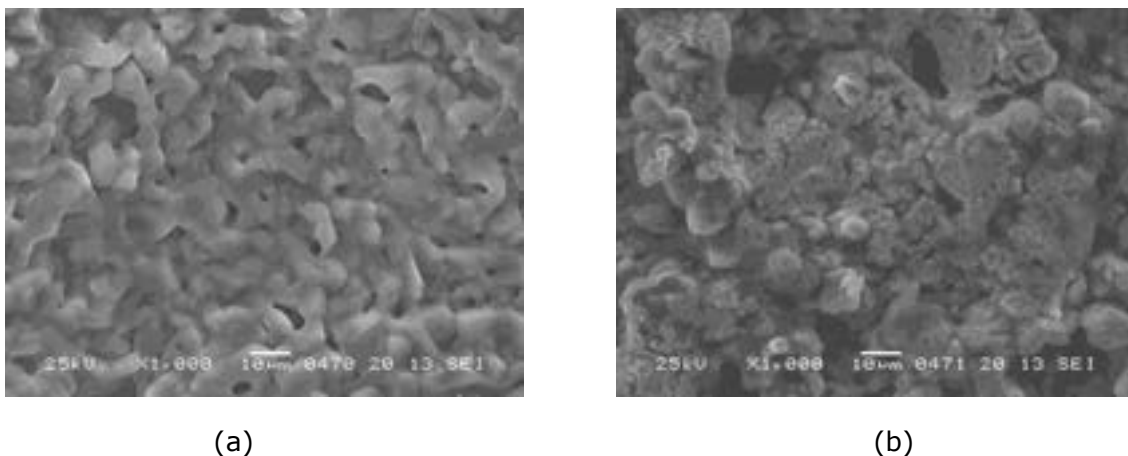


Fig.21 - Micrografie SEM degli elettrodi di (a) Ni-Cr e (b) Ni.ceria dopo avvelenamento per 24h con 12 ppm di H₂S.

2.8 Conclusioni

Come già visto nel precedente Accordo di Programma sono stati preparati dall'Università di Tor Vergata, degli elettrodi di nichel-cromo rivestiti con un sottile strato di ceria o ceria-zirconia per risolvere il problema dell'avvelenamento da H₂S presente nel gas di alimentazione di una cella a combustibile a carbonati fusi proveniente da biodigestore.

Come previsto nel presente Accordo di Programma si è ottimizzata la preparazione degli elettrodi rivestiti che sono stati sottoposti ad un trattamento termico prima dell'utilizzo in cella allo scopo di fissare lo strato di ceria o ceria-zirconia al substrato in modo permanente.

Sono stati anche preparati elettrodi di nichel-cromo contenenti rame che devono essere ancora caratterizzati in cella.

Utilizzando una cella con superficie degli elettrodi di 3 cm² e due diversi tipi di assemblaggio dei componenti (cella simmetrica e cella completa) , sono state messe a punto le procedure per la caratterizzazione elettrochimica di tali anodi. La composizione del gas anodico è stata scelta in modo da evitare eccessivi problemi di corrosione ai collettori di corrente diminuendo la concentrazione di acqua ad un valore che comunque impedisce la formazione di carbone all'anodo. La composizione del gas anodico utilizzato (detta optimum gas) è quindi la seguente:

$$\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{O} = 25/4/66/5 \%$$

Misure di impedenza elettrochimica, misure di polarizzazione e analisi post test mostrano che gli elettrodi ricoperti hanno prestazioni più elevate del tradizionale e risultano essere efficaci nel ridurre gli effetti dell'avvelenamento, soprattutto a basse concentrazioni di idrogeno solforato. Tale condizione dovrebbe essere assicurata dalla fase di clean up che viene prevista all'uscita del biodigestore e che riduce la concentrazione dell'inquinante a valori inferiori al ppm.

Lo strato di rivestimento con ceria e ceria-zirconia è dunque una potenziale soluzione per ridurre l'avvelenamento di una MCFC alimentata con gas proveniente da digestore.

DEPOSIZIONE IN SOLUZIONE ALCALINA DI RAME (CHEMICAL BATH DEPOSITION CBD)

Rapporto Tecnico relativo all'Accordo di Collaborazione tra ENEA e Università di Roma Tor Vergata, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

L'attività di ricerca svolta è finalizzata all'individuazione di protocolli di sintesi per il rivestimento di substrati anodici in Ni forniti da ENEA con Cu metallico, ovvero con opportuni precursori che, in seguito a trattamento termico in atmosfera riducente, possano essere facilmente convertiti in Cu metallico.

La deposizione di CuO su substrati anodici porosi di Ni è stata eseguita con il metodo CBD. Questo metodo è largamente impiegato per la formazione di film sottili di diversi materiali (ossidi, calcogeniti, etc.) a bassa temperatura (300 - 350 K), impiegando precursori inorganici e attrezzature di facile industrializzazione [1].

Sintesi

Il metodo di deposizione consiste nel trattare termicamente i supporti anodici immersi in un bagno alcalino di un sale di rame. Il bagno alcalino è costituito da una soluzione 0.1 M di CuSO₄ alcalinizzata a pH 12 con NH₃ al 30 vol %. Il precipitato di Cu(OH)₂ inizialmente formato è gradualmente solubilizzato per successive aggiunte di NH₃ secondo le seguenti reazioni:

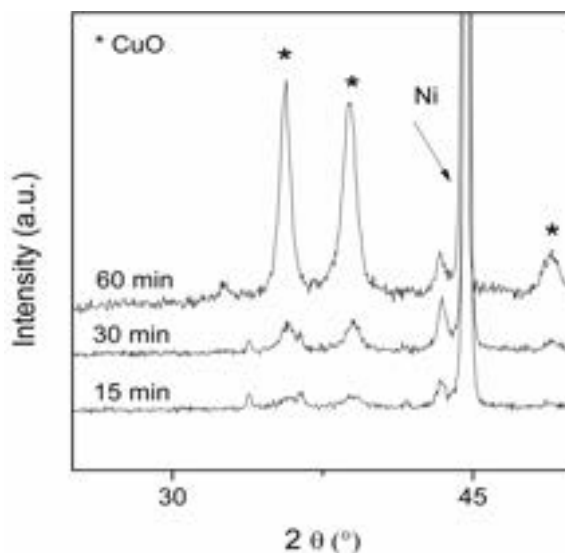
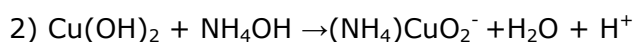
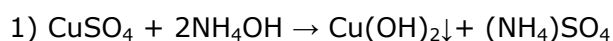
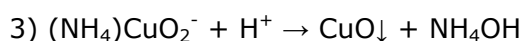


Fig 1. Diffrattogramma a raggi X del rivestimento di CuO depositato su substrato anodico mediante metodo CBD a diversi tempi di immersione.

I supporti anodici sono quindi immersi nella soluzione e la temperatura è aumentata fino a 345 ± 5 K.

A questa temperatura iniziano a formarsi nuclei di CuO sulla superficie metallica dei substrati anodici e nella soluzione secondo la reazione:



La quantità di CuO che si deposita sulla superficie è determinata dal tempo di immersione nella soluzione.

Caratterizzazione strutturale e morfologica

L'analisi XRD dei supporti anodici rivestiti è mostrata in Figura 1. Si osserva la presenza della fase Ni del substrato e di picchi meno intensi di CuO. I picchi assegnati a CuO crescono di intensità e si restringono all'aumentare del tempo di trattamento. Questo risultato è dovuto all'accrescimento dei nuclei di CuO e ad un miglioramento della cristallinità del deposito. L'analisi morfologica eseguita mediante micrografia SEM dei rivestimenti è mostrata in Figura 2. Il deposito è costituito da strutture lamellari di dimensioni nanometriche ben adese alla superficie metallica di Ni. Queste lamelle formano dei grani altamente porosi. Come evidenziato per il campione trattato per 60 min, l'accrescimento delle lamelle è tale da provocare la formazione di fratture nel film depositato e l'ostruzione dei pori del substrato anodico. Viceversa i campioni trattati per tempi minori mostrano un film distribuito omogeneamente e microporoso, inoltre la macroporosità del substrato anodico è preservata.

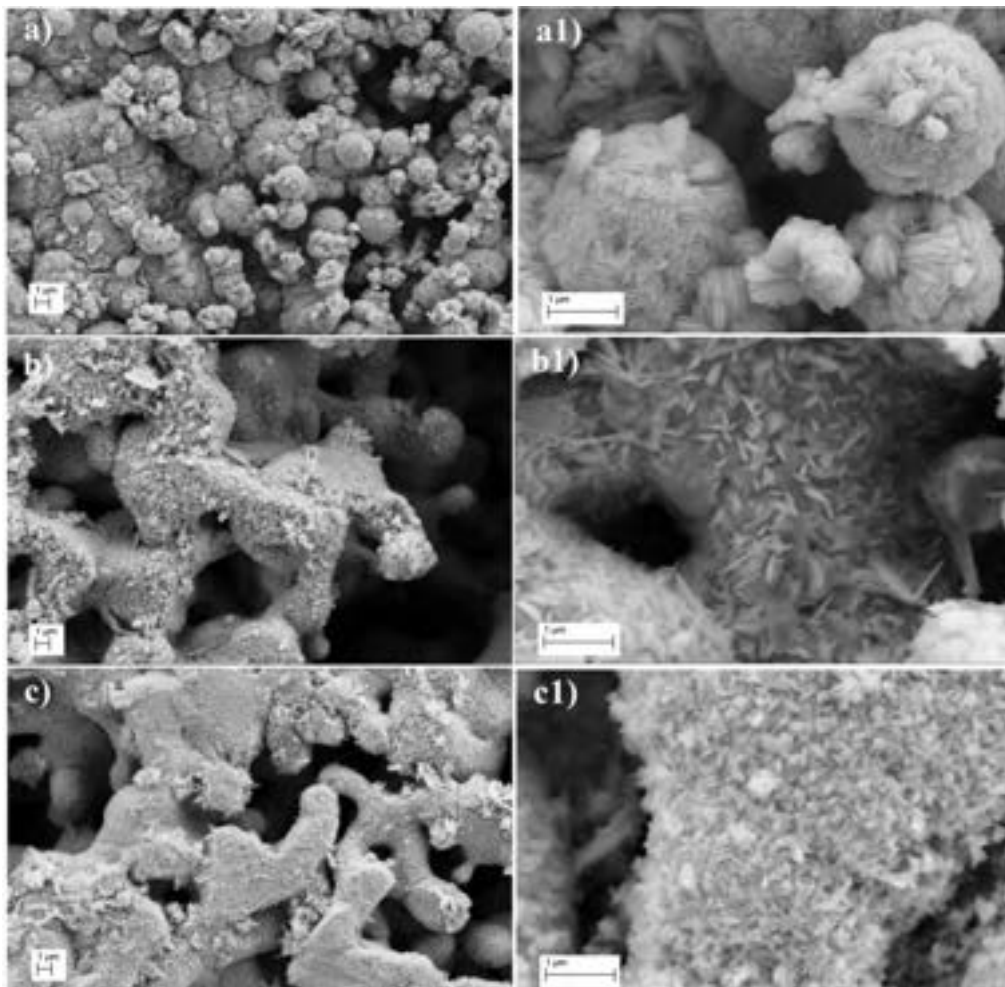


Fig 2. Micrografia SEM dei substrati anodici rivestiti di CuO a diversi tempi di immersione a bassi ed altri ingrandimenti: 60 min (a,a1); 30 min (b, b1); 15 min (c, c1).

Deposizione elettrolitica

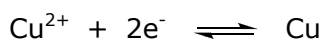
La deposizione di Cu metallico su substrati porosi di Ni è stata eseguita mediante elettrolisi pulsata.

Sintesi

Il bagno elettrolitico è costituito da una soluzione 0.05 M di CuSO₄ e 0.25 M di H₂SO₄. L'elettrolisi è eseguita con una configurazione a tre elettrodi in cui l'elettrodo di riferimento è l'elettrodo a calomelano (SCE), il controelettrodo è un filo di Pt, e l'elettrodo di lavoro è il substrato anodico di Ni. I parametri sperimentali sono controllati da un potenziostato/galvanostato. La deposizione è stata eseguita con impulsi di 25 ms a - 400 mV e intervallo di 25 ms a potenziale 0 mV. Il tempo totale di deposizione è di 10 min. Il comportamento redox del Cu²⁺ è analizzato mediante voltammetria ciclica con elettrodi di Pt e con elettrodo di lavoro costituito dal substrato di Ni.

Caratterizzazione

La ciclovoltammetria (CV) del bagno elettrolitico con elettrodi di Pt è mostrata in Figura 3. La scansione è stata eseguita da +0.40V vs SCE a - 0.45V vs SCE. Quando il potenziale è minore di -0.100V inizia la generazione di corrente in seguito alla scarica di Cu²⁺ secondo la reazione



L'intensità del picco catodico dipende linearmente dalla velocità quadratica di scansione (inserto in Fig.3); tale risultato indica che il processo di riduzione è controllato principalmente dal trasferimento di massa. Inoltre si osserva un graduale spostamento a potenziali più negativi della posizione del picco anodico all'aumentare della velocità di scansione. Tale fenomeno è attribuibile all'irreversibilità del processo. Il picco anodico corrisponde all'ossidazione del Cu metallico. Le sovratensioni di riduzione e ossidazione ottenute sono nettamente diverse, di conseguenza si osserva una sovrapposizione dei tratti catodici e anodici del voltammogramma, caratteristica della formazione di nuclei agli elettrodi [2].

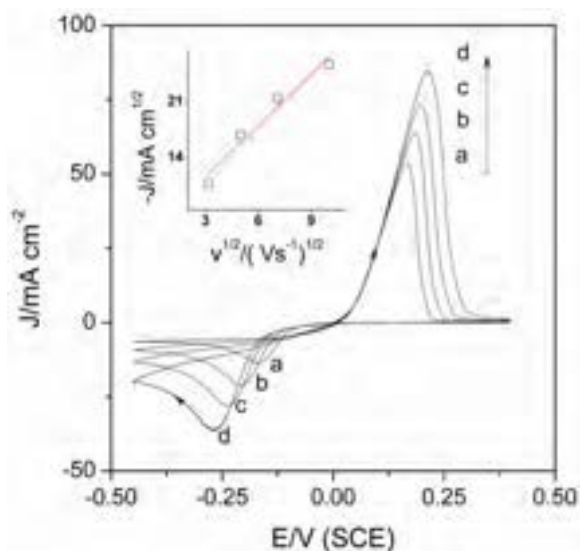


Fig 3. Ciclovoltammetria della soluzione 0.05 M di CuSO_4 e 0.25 M di H_2SO_4 con elettrodi di Pt a diverse velocità di scansione: 10 mV s^{-1} a); 25 mV s^{-1} b); 50 mV s^{-1} c); 100 mV s^{-1} d). L'inserto in figura mostra l'andamento dell'intensità del picco catodico in funzione del reciproco della velocità quadratica di scansione $v^{1/2}$.

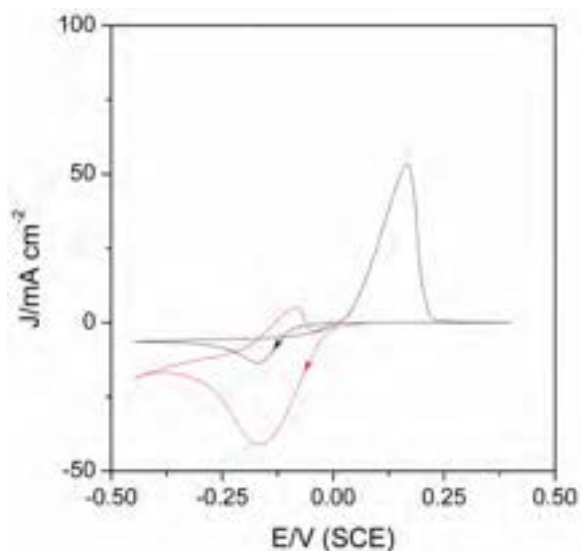


Fig 4. Ciclovoltammetria della soluzione 0.05 M di CuSO_4 e 0.25M di H_2SO_4 con elettrodi di Ni (linea rossa) e di Pt (linea nera) con velocità di scansione 10 mV s^{-1}

La ciclovoltammetria del bagno elettrolitico con elettrodo di lavoro costituito dal substrato anodico è mostrata in Figura 4. In questo caso la scansione è stata eseguita da +0.10V vs SCE a - 0.45V vs SCE e ritorno a 0 V vs SCE con velocità 10 mV s^{-1} . Il potenziale di riduzione di Cu^{2+} a Cu metallico su elettrodo di Ni, a parità di velocità di scansione, non si discosta molto da quello ottenuto con elettrodo di Pt, indicando che le sovratensioni di scarica sono paragonabili. A potenziali più negativi inizia la scarica di H_3O^+ sull'elettrodo di Ni. Questo fenomeno è molto più marcato rispetto all'elettrodo di Pt, probabilmente a causa della maggiore area attiva dell'elettrodo di Ni poroso.

Sulla base della caratterizzazione CV, la deposizione di Cu è stata eseguita con impulsi di intensità -400 mV per un tempo di 10 minuti. La micrografia SEM del deposito è mostrata in Figura 5. Si osservano particelle discrete di dimensione submicrometrica di Cu che appare depositato omogeneamente sul substrato anodico senza ostruirne i pori. La morfologia delle particelle è eterogena, infatti sono presenti particelle di forma sferica o allungata.

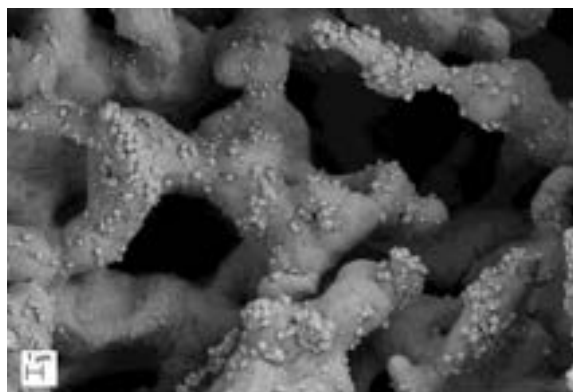


Fig 5. Micrografia SEM del substrato di Ni dopo deposizione elettrolitica pulsata di Cu

Conclusioni

Il metodo di CBD è stato impiegato con successo per la deposizione di film nanostrutturati di CuO su substrati anodici di Ni. Scegliendo opportunamente le condizioni sperimentali, quali la concentrazione della soluzione e i tempi di deposizione, è possibile ottenere film di determinato spessore. Il CuO depositato può essere facilmente trasformato in Cu metallico con un trattamento termico in atmosfera riducente.

La deposizione elettrolitica pulsata è stata impiegata per il rivestimento con particelle submicrometriche di Cu. In questo caso non è necessario alcun trattamento termico dei substrati per formare la fase metallica di Cu. Inoltre rispetto al metodo CBD si producono meno materiali di scarto.

Riferimenti bibliografici

- [1] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, Oh-Shim Joo, C.D. Lokhande, *Curr. Appl. Physics*, 11 (2011) 117
- [2] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2901

3 PRINCIPALI SOGGETTI ESTERNI COINVOLTI

Il soggetto esterno coinvolto nello svolgimento del lavoro oggetto di questo rapporto è l'Università di Tor Vergata, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, responsabile la professoressa Silvia Licocchia alla quale è stato affidato un contratto di 30.000 euro. Oggetto del contratto con l'Università di Tor Vergata è stato lo sviluppo e la caratterizzazione di anodi per celle a combustibile a carbonati fusi resistenti all'avvelenamento da idrogeno solforato presente nel gas di alimentazione

La preparazione degli elettrodi studiati nell'ambito del primo Accordo di Programma è stata ottimizzata effettuando opportuni trattamenti termici dell'elettrodo che assicurano una maggiore aderenza e stabilità della ricopertura nelle condizioni di esercizio della cella.

Sono stati preparati ma non ancora caratterizzati in cella, anche gli elettrodi contenenti rame.

4 DIFFUSIONE DEI RISULTATI

Fabio Zaza, Claudia Paoletti, Roberto LoPresti, Elisabetta Simonetti, Mauro Pasquali, "Multiple regression analysis of hydrogen sulphide poisoning in molten carbonate fuel cells used for waste to energy conversions", *International Journal of Hydrogen Energy* 36, pag.8119-8125 (2011)

H. Devianto, F. Zaza, C. Paoletti, E. Simonetti, V. Cigolotti, S.J. McPhail, and A. Moreno "Electrochemical Impedance Study of the Poisoning Behaviour of Ni-based Anodes at Low Concentrations of H₂S in an MCFC" IWMC 2011, Paris, 21-22 March 2011

H. Devianto, E. Simonetti, F. Zaza, I. Luisetto, D. Fabbri, "Impact of H₂S on molten carbonate fuel cell fed with biogas: effect of ceria and zirconia addition to Ni-Cr traditional anode.", European Fuel Cell Piero Lunghi Conference, Rome December 2011

Hary Devianto, Fabio Zaza, Elisabetta Simonetti, and Aurelio La Barbera, "Surface characterization of Ni-based anode after poisoning with low concentration of H₂S in MCFC" European Fuel Cell Forum 2011, 28 June -1 July 2011, Lucerne Switzerland

R. Lo Presti, F. Leccese, E. Simonetti, S. Giarnetti, L. Giorgi, "Evaluation Software For Fuel Cell Performance Tests" *EEEIC International Conference on Environment and Electrical Engineering Roma 2011*

R. Coppola, L. Laversenne, A. Moreno, V. Nassif, J. Rodriguez-Carvajal, E. Simonetti, "Neutron diffraction study of NiCr/CeO₂ electrodes for innovative fuel cell systems" Draft for EFC11 Conference, Roma

Fabio Zaza, Daniele Fabbri, Elisabetta Simonetti, Mauro Pasquali, "Technical and economical analysis of bioenergy conversion by fuel cell systems" EFC11 Conference, Dicembre 2011 Roma

Hary Devianto, Fabio Zaza, Elisabetta Simonetti, Stephen J. McPhail, Angelo Moreno, Aurelio La Barbera, Igor Luisetto, "Advanced Surface Analysis of the Poisoning Behaviour of Ni-based Anodes at Low Concentrations of H₂S in a MCFC", 2011 Degradation workshop in Thessaloniki

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 H₂S da utilizzare come anodi per celle a combustibile a carbonati fusi (MCFC) alimentate con gas proveniente da biomassa" Rapporto intermedio 5/2011, Rapporto finale 9/2011.

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" ENEA, Settembre 2010, Report Ricerca di Sistema Elettrico, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico

6

BIBLIOGRAFIA

1. Zaza, F., Paoletti, C., LoPresti, R., Simonetti, E. and Pasquali, M. Studies on sulfur poisoning and

- development of advanced anodic materials for waste-to-energy fuel cells applications. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(13), 4043-4050.
2. Kawase, M., Mugikura, Y., Izaki, Y. and Watanabe, T. Effects of H₂S on the Performance of MCFC. II. Behavior of Sulfur in the Cell. *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 1999, 67(4), 364-371.
 3. Remick, R.J. Effects of H₂S on molten carbonate fuel cells. *Progress Report*. Institute of Gas Technology, Chicago, IL, 1985.
 4. Devianto, H., Yoon, S.P., Nam, S.W., Han, J. and Lim, T.-H. The effect of a ceria coating on the H₂S tolerance of a molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(2), 1147-1152.
 5. Zaza, F., Paoletti, C., LoPresti, R., Simonetti, E. and Pasquali, M. Bioenergy from fuel cell: Effects of hydrogen sulfide impurities on performance of MCFC fed with biogas. *Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference – FDFC2008*, Nancy, France, 2008.
 6. Zaza, F., Paoletti, C., LoPresti, R., Simonetti, E. and Pasquali, M. Multiple regression analysis of hydrogen sulphide poisoning in molten carbonate fuel cells used for waste-to-energy conversions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011.
 7. Copeland, R.J. High temperature regenerable hydrogen sulfide removal agents, 1993.
 8. Uchida, I., Ohuchi, S. and Nishina, T. Kinetic studies of the effects of H₂S impurity on hydrogen oxidation in molten (Li+K)₂CO₃. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1994, 369(1-2), 161-168.
 9. Mirfakhraei, B., Birss, V.I., Thangadurai, V., Paulson, S., Bere, K.E. and Gitzhofer, F. Electrochemical Performance and H₂S Poisoning Study of Mo-Doped Ceria (CMO) SOFC Anodes. *ECS Transactions*, 2011, 35(1), 1727-1734.
 10. Fullerton, D.J., Westwood, A.V.K., Brydson, R., Twigg, M.V. and Jones, J.M. Deactivation and regeneration of Pt/[gamma]-alumina and Pt/ceria-alumina catalysts for methane combustion in the presence of H₂S. *Catalysis today*, 2003, 81(4), 659-671.
 11. Luo, T. and Gorte, R.J. A mechanistic study of sulfur poisoning of the water-gas-shift reaction over Pd/ceria. *Catalysis letters*, 2003, 85(3), 139-146.
 12. Laosiripojana, N., Charojrochkul, S., Kim-Lohsoontorn, P. and Assabumrungrat, S. Role and advantages of H₂S in catalytic steam reforming over nanoscale CeO₂-based catalysts. *Journal of Catalysis*, 2010.
 13. Mullins, D.R. and McDonald, T.S. Adsorption and reaction of hydrogen sulfide on thin-film cerium oxide. *Surface Science*, 2007, 601(21), 4931-4938.
 14. Kempegowda, R.S., Laosiripojana, N. and Assabumrungrat, S. High temperature desulfurization over nano-scale high surface area ceria for application in SOFC. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2008, 25(2), 223-230.
 15. Arosio, F., Colussi, S., Groppi, G. and Trovarelli, A. Regeneration of S-poisoned Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane. *Topics in Catalysis*, 2007, 1(4), 405-408.